

**ANDERSON KURUNCZI DOMINGOS**

**OTIMIZAÇÃO DA ETANÓLISE DE ÓLEO DE *Raphanus sativus*  
L. E AVALIAÇÃO DE SUA ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre pelo Curso de Pós-Graduação em Química – Área de Química Orgânica, do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos  
Co-orientadora: Dr<sup>a</sup>. Helena Maria Wilhelm

**CURITIBA  
2005**

Aos meus pais, Luiz Carlos Domingos e Ana Maria K. Domingos

À minha irmã Flavia Kurunczi Domingos

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	v
LISTA DE ABREVIATURAS .....	v
LISTA DE ABREVIATURAS .....	vi
LISTA DE SIGLAS .....	vii
LISTA DE FIGURAS .....	viii
LISTA DE TABELAS .....	x
RESUMO .....	xii
ABSTRACT .....	xii
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. ÓLEOS VEGETAIS COMO FONTE DE ENERGIA RENOVÁVEL .....	3
1.2. O BIODIESEL COMO ALTERNATIVA PARA A MATRIZ ENERGÉTICA NACIONAL .	5
1.3. ASPECTOS AMBIENTAIS RELACIONADOS AO USO DO BIODIESEL .....	9
1.4. PRINCIPAIS MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL .....	12
1.5. ÓLEO BRUTO DE NABO-FORRAGEIRO ( <i>Raphanus sativus</i> L.) COMO MATÉRIA-PRIMA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL .....	14
1.6. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	16
1.7. USO DA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTAS (MSR) COMO FERRAMENTA PARA OTIMIZAÇÃO DA TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA EM MEIO ALCALINO .....	25
1.8. ASPECTOS RELACIONADOS À ESTABILIDADE DO BIODIESEL .....	26
1.8.1. Rancificação Hidrolítica .....	28
1.8.2. Rancificação Oxidativa .....	29
1.8.2.1. Autoxidação .....	29
1.8.2.2. Fotoxidação .....	32
1.8.2.3. Hidroperóxidos .....	33
1.9. ANTIOXIDANTES .....	34
1.9.1. Antioxidantes Primários e Secundários .....	35
1.10. ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO DO BIODIESEL .....	37
2. OBJETIVOS .....	42
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	44
3.1. OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA EM MEIO ALCALINO DO ÓLEO BRUTO DE NABO-FORRAGEIRO .....	44
3.1.1. Materiais .....	44
3.1.2. Caracterização Simplificada das Matérias-Primas em Estudo .....	45

3.1.3. Determinação da Composição Percentual dos Ácidos Graxos Presentes no Óleo de Nabo-Forageiro .....	45
3.1.4. Obtenção de Ésteres Etílicos de Óleo Bruto de Nabo-forrageiro.....	45
3.1.5. Aplicação da Metodologia de Superfície de Respostas para Otimização da Reação .....	48
3.1.6. Transesterificação Etílica em Duas Etapas Reacionais .....	49
3.1.7. Métodos Cromatográficos .....	50
3.1.7.1. Cromatografia a líquido de fase reversa quimicamente ligada (C18).....	50
3.1.7.2. Cromatografia de permeação em gel (CPG) .....	51
3.2. ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA DOS ÉSTERES ETÍLICOS .....	52
3.3. ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO .....	54
3.3.1. Determinação dos Períodos de Indução (PI) pelo Método Rancimat .....	54
3.3.2. Estabilidade à Oxidação dos Ésteres Etílicos de óleo de Nabo-Forageiro .....	55
3.3.3. Avaliação da Influência do BHA, BHT e TBHQ Sobre a Estabilidade à Oxidação dos Ésteres Etílicos de Óleo de Soja .....	55
3.3.4. Efeitos de Interação Entre o BHA, BHT e TBHQ .....	56
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	58
4.1. OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA EM MEIO ALCALINO DO ÓLEO BRUTO DE NABO-FORRAGEIRO .....	58
4.1.1. Análises das Matérias-Primas .....	58
4.1.2. Interpretação dos Resultados do Planejamento Fatorial 1 (PF1).....	60
4.1.3. Ajuste do PF1 ao Modelo Linear .....	68
4.1.4. Estratégias Consideradas para Expansão do Planejamento PF1.....	70
4.1.5. Estratégia 1: Planejamento 2 <sup>2</sup> em Estrela (PF2).....	71
4.1.6. Estratégia 2: Planejamento 2 <sup>3</sup> em Estrela (PF3).....	74
4.1.7. Determinação e Certificação do Ponto Ótimo .....	79
4.1.8. Transesterificação Etílica em Duas Etapas Reacionais .....	80
4.1.9. Análise dos Ésteres Etílicos de Óleo de Nabo-Forageiro ( <i>R. sativus</i> L.).....	83
4.1.9.1. Análise de teor de ésteres por cromatografia líquida de fase reversa quimicamente ligada (C-18).....	83
4.1.9.2. Análise de mono, di e triacilglicerídeos por cromatografia líquida de permeação em gel (GPC).....	85
4.1.9.3. Especificação dos ésteres etílicos de óleo de nabo-forrageiro.....	87
4.2. ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO .....	90
4.2.1. Estabilidade à Oxidação dos Ésteres Etílicos de Nabo-Forageiro .....	90

4.2.2. Influência do BHA, BHT e TBHQ Sobre a Estabilidade à Oxidação dos Ésteres Etílicos de Óleo de Soja .....	92
4.2.3. Efeito de Estabilização do BHA, BHT e TBHQ à 90°C.....	96
4.2.4. Efeitos de Interação Entre o BHA, BHT e TBHQ .....	97
5. CONCLUSÃO .....	101
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	104

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos, pela orientação, amizade, ensinamentos e pela inestimável atenção e dedicação dispensada durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Dr<sup>a</sup>. Helena Maria Wilhelm, pela co-orientação, amizade e indispensável colaboração.

Ao LACTEC, pela concessão da bolsa de estudos para a execução deste trabalho.

Aos colegas de laboratório, Danyella, Cecília, Leonardo, Daniel, Claudiney, Karla, Thiago e Emir, pelo apoio, amizade e companheirismo.

Ao Cerbio (TECPAR), em especial ao Dr. Bill Jorge Costa e ao Wellington Wagner Dias Vecchiatto, por nos terem permitido utilizar o Rancimat e pela realização de algumas análises imprescindíveis à conclusão deste trabalho.

À Ecomat, em especial ao Sr. Silvio Rangel e ao Eng. Giovani Kostetzer, pela amizade e pelo fornecimento da amostra de ésteres etílicos de óleo de soja.

Ao Sr. Univaldo Vedana, da WJC Armazéns Gerais (Biodiesel EcoÓleo), pela amizade e pelo fornecimento do óleo bruto de nabo-forrageiro.

À NutriCom, em especial à Mariana, pelo fornecimento dos antioxidantes.

A ALCOPAR, pelo fornecimento do etanol anidro.

A todos que contribuíram para este trabalho, direta e indiretamente, incluindo todos os colegas, professores e funcionários técnico-administrativos da UFPR e do Departamento de Química

## LISTA DE ABREVIATURAS

ANOVA	-	análise de variância
B2	-	mistura contendo 2% de biodiesel e 98% de petrodiesel
B5	-	mistura contendo 5% de biodiesel e 95% de petrodiesel
B20	-	mistura contendo 20% de biodiesel e 80% de petrodiesel
BHT	-	2,6-di-t-butil-4-metilfenol
BHA	-	2-t-butil-4-metoxifenol
DPR	-	desvio padrão relativo
MDL	-	mecanismo de desenvolvimento limpo
MSR	-	metodologia de superfície de respostas
PI	-	período de indução
R	-	percentual mássico de fase superior recuperado ao término de cada reação de transesterificação
TBHQ	-	t-butil-hidroxiquinona

**LISTA DE SIGLAS**

AEA	-	ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA AUTOMOTIVA
ABIOVE	-	ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE ÓLEOS VEGETAIS
ALCOPAR		ASSOCIAÇÃO DOS PRODUTORES DE AÇÚCAR E ÁLCOOL DO PARANÁ
ANFAVEA	-	ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE VEÍCULOS AUTOMOTORES
ANP	-	AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO
AOCS	-	AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY
ASTM	-	AMERICAN SOCIETY FOR TESTING METHODS
BIOSTAB	-	PROJETO ESTABILIDADE DO BIODIESEL
CE	-	COMISSÃO EUROPÉIA
CEN	-	EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
DIN	-	DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG
ECOMAT		ECOLÓGICA MATOGROSSENSE INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA
LACTEC	-	INSTITUTO DE TECNOLOGIA PARA O DESENVOLVIMENTO
MCT	-	MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PNPB	-	PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DE BIODIESEL
RBTN	-	REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL
SINDIPEÇAS	-	SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE COMPONENTES PARA VEÍCULOS AUTOMOTORES
TECPAR	-	INSITUTO DE TECNOLOGIA DO PARANÁ
UE	-	UNIÃO EUROPÉIA



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	ALCOÓLISE DE TRIACILGLICERÍDEOS PARA A PRODUÇÃO E ÉSTERES ALQUÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS (BIODIESEL).....	5
FIGURA 2 -	FLUXOGRAMA DE PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM BATELADA VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA EM MEIO ALCALINO.....	18
FIGURA 3 -	MECANISMO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO PROPOSTO POR SCHUCHARDT <i>et al</i> (1995).....	19
FIGURA 4 -	MECANISMO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO PROPOSTO POR MEHER <i>et al</i> (2006) .....	20
FIGURA 5 -	REAÇÕES SECUNDÁRIAS QUE OCORREM DURANTE A TRANSESTERIFICAÇÃO EM MEIO ALCALINO.....	21
FIGURA 6 -	REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS.....	21
FIGURA 7 -	AUTOXIDAÇÃO DE UMA OLEFINA. RH REPRESENTA UM COMPOSTO OLEFÍNICO NO QUAL O HIDROGÊNIO (H) APRESENTA-SE LIGADO A UM ÁTOMO DE CARBONO ALÍLICO (GUNSTONE, 2005).....	30
FIGURA 8 -	ETAPA DE INICIAÇÃO DA AUTOXIDAÇÃO DE UM ÉSTER DO ÁCIDO LINOLÉICO (SOLOMONS, 1996).....	30
FIGURA 9 -	REAÇÕES ENVOLVIDAS NA ETAPA DE PROPAGAÇÃO DA AUTOXIDAÇÃO DE UM ÉSTER DO ÁCIDO LINOLÉICO.....	31
FIGURA 10 -	HIDROPERÓXIDOS FORMADOS 1, 2, 3 E 4 ORIGINADOS A PARTIR DO OLEATO DE METILA, AMBOS <i>CIS</i> E <i>TRANS</i> .....	34
FIGURA 11 -	ANTIOXIDANTES PRIMÁRIOS SINTÉTICOS.....	36
FIGURA 12 -	MECANISMO DE AÇÃO DOS ANTIOXIDANTES PRIMÁRIOS SINTÉTICOS.....	36
FIGURA 13 -	MECANISMO DE AÇÃO DOS ANTIOXIDANTES PRIMÁRIOS NATURAIS.....	37
FIGURA 14 -	ESTEQUIOMETRIA E BALANÇO DE MASSAS DA REAÇÃO DE ETANÓLISE DO ÓLEO DE NABÓ-FORRAGEIRO.....	63
FIGURA 15 -	ESTIMATIVA DE R EM FUNÇÃO DO EFEITO PRINCIPAL DA RAZÃO MOLAR.....	64
FIGURA 16 -	ESTIMATIVA DE R EM FUNÇÃO DO EFEITO PRINCIPAL DO CATALISADOR.....	65
FIGURA 17 -	ESTIMATIVA DE R EM FUNÇÃO DO EFEITO PRINCIPAL DA	

	TEMPERATURA.....	65
FIGURA 18 -	ESTIMATIVA DE R EM FUNÇÃO DO EFEITO DE INTERAÇÃO ENTRE RM E C.....	66
FIGURA 19 -	ESTIMATIVA DE R EM FUNÇÃO DO EFEITO DE INTERAÇÃO ENTRE RM E T.....	67
FIGURA 20 -	ESTIMATIVA DE R EM FUNÇÃO DO EFEITO DE INTERAÇÃO ENTRE C E T.....	67
FIGURA 21 -	SUPERFÍCIE DE RESPOSTAS CORRESPONDENTE À EQUAÇÃO 5...	78
FIGURA 22 -	CURVAS DE NÍVEL CORRESPONDENTES À EQUAÇÃO 5.....	78
FIGURA 23 -	PROCEDIMENTO E CONDIÇÕES DE REAÇÃO EMPREGADAS PARA A OBTENÇÃO DE EE-F E EE-O.....	82
FIGURA 24 -	CROMATOGRAMA DOS ÉSTERES ETÍLICOS REFERENTE À AMOSTRA EE-O (1).....	84
FIGURA 25 -	CROMATOGRAMA DAS ANÁLISES POR GPC.....	86
FIGURA 26 -	PERCENTUAIS MÁSSICOS DE FASE SUPERIOR RECUPERADOS AO TÉRMINO DOS PROCEDIMENTOS PARA OBTENÇÃO DE EE-F E EE-O.....	90
FIGURA 27 -	CONCENTRAÇÕES DE BHA, BHT E TBHQ EM FUNÇÃO DOS PERÍODOS DE INDUÇÃO.....	95
FIGURA 28 -	EFEITOS DE ESTABILIZAÇÃO DO BHA, BHT E TBHQ À 100°C (A) E À 90°C (B).....	98

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	NÚMERO DE IODO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ALGUNS DOS PRINCIPAIS ÓLEOS VEGETAIS E GORDURAS ANIMAIS DISPONÍVEIS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	13
TABELA 2 -	ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES NOS ÓLEOS DE DUAS VARIEDADES DE CANOLA.....	15
TABELA 3 -	VELOCIDADES RELATIVAS DA AUTOXIDAÇÃO E FOTOXIDAÇÃO DO OLEATO, LINOLEATO E LINOLENATO.....	32
TABELA 4 -	MATRIZ DE PLANEJAMENTO 2 <sup>3</sup> PARA OS EXPERIMENTOS INICIAIS DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO BRUTO DE NABO-FORRAGEIRO.....	46
TABELA 5 -	CURVAS DE PADRONIZAÇÃO EMPREGADAS NA ANÁLISE DE C-18.....	51
TABELA 6 -	CURVAS DE CALIBRAÇÃO EMPREGADAS NA ANÁLISE DE GPC.....	52
TABELA 7 -	METODOLOGIAS EMPREGADAS PARA ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA DO BIODIESEL .....	53
TABELA 8 -	MATRIZ DE PLANEJAMENTO 2 <sup>3</sup> PARA AVALIAÇÃO DA OCORRÊNCIA DE EFEITOS DE SINERGISMO ENTRE O BHT, BHA E TBHQ.....	56
TABELA 9 -	COMPOSIÇÃO PERCENTUAL DOS ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES NA AMOSTRA DE ÉSTERES ETÍLICOS DE ÓLEO DE <i>R. sativus</i> L.....	59
TABELA 10 -	RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS CONFORME O PLANEJAMENTO FATORIAL 2 <sup>3</sup> (PF1) DESCRITO NA SEÇÃO 3.1.3.....	62
TABELA 11 -	EFEITOS PRINCIPAIS E DE INTERAÇÃO DO PLANEJAMENTO PF1.....	63
TABELA 12 -	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE AO MODELO LINEAR DOS RESULTADOS DO PLANEJAMENTO PF1 (TABELA 10).....	70
TABELA 13 -	MATRIZ DO PLANEJAMENTO 2 <sup>2</sup> EM ESTRELA (PF2) CONTENDO OS RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS.....	73
TABELA 14 -	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DO MODELO QUADRÁTICO ÀOS RESULTADOS DA TABELA 13.....	74
TABELA 15 -	MATRIZ DO PLANEJAMENTO 2 <sup>3</sup> EM ESTRELA (PF3) CONTENDO OS RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS.....	76

TABELA 16 -	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DO MODELO QUADRÁTICO AOS RESULTADOS DA TABELA 15.....	77
TABELA 17 -	TESTES DE SEGUNDA ETAPA DE ETANÓLISE DA AMOSTRA OBTIDA NAS CONDIÇÕES ESTABELECIDAS PARA O EXPERIMENTO 2 (PF1) E PARA O PONTO ÓTIMO DEFINIDO PELA EQUAÇÃO 4.....	81
TABELA 18 -	ANÁLISES DAS AMOSTRAS DOS ÉSTERES ETÍLICOS DE ÓLEO BRUTO DE NABO-FORRAGEIRO (EE-F E EE-O) E DE ÓLEO DE SOJA REFINADO (EE-S), DE ACORDO COM A RESOLUÇÃO NO. 42 DA ANP.....	88
TABELA 19 -	EFEITO DA ADIÇÃO DE BHA, BHT E TBHQ SOBRE A ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS DE ÓLEO DE SOJA REFINADO.....	93
TABELA 20 -	MATRIZ DE PLANEJAMENTO COM RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DE INTERAÇÃO ENVOLVENDO O BHA, BHT E O TBHQ.....	99

## RESUMO

O presente trabalho aborda o desenvolvimento de um estudo de otimização da etanolise em meio alcalino do óleo bruto de nabo-forrageiro, uma oleaginosa típica das regiões sul, sudeste e centro-oeste que apresenta um custo de produção relativamente baixo, teores de óleo superiores a 40% e que, até o momento, não havia sido investigada para a produção de biodiesel. Para este estudo, foram consideradas como variáveis a razão molar etanol:óleo (RM), a concentração de catalisador em relação à massa de óleo (C, % m/m) e a temperatura de reação (T, °C), assumindo-se como fator de resposta o percentual mássico de fase superior (R), recuperado ao término de cada reação após a evaporação do excesso de etanol e a separação entre as fases imiscíveis que se formam no processo. A otimização da reação foi conduzida através do emprego de planejamentos fatoriais, visando a geração de uma superfície de resposta que melhor descrevesse o comportamento das principais variáveis do sistema. Partindo-se da condição de melhor resposta dentre os planejamentos fatoriais testados (RM de 12:1, C em 0,4% e T em 45°C por 60 min, para um R de 100,8%), e da condição otimizada com base na regressão de melhor ajuste (RM de 12:1, C em 0,4% e T em 45°C por 60 min, para um R de 104,1%), foram produzidos ésteres etílicos que seguiram a uma seqüência de testes de segunda etapa de reação, cujos produtos de melhor resposta foram denominados EE-F (segunda etapa com RM de 6:1; C em 0,07%, T em 45°C por 30 min, para um R de 99,5%) e EE-O (segunda etapa com RM de 6:1; C em 0,03%, T em 45°C por 30 min, para um R de 94,5%), respectivamente.

É importante ressaltar que o processo proposto no presente trabalho, além de não exigir o uso de sistemas pressurizados para recuperação do excesso de etanol, empregou um procedimento de adsorção física com Magnesol<sup>®</sup> (2%, m/m), em substituição à etapa clássica de lavagem aquosa, para a purificação dos produtos finais. Comparado à lavagem aquosa, este procedimento de purificação se destaca por minimizar perdas de rendimento, associadas à formação de emulsões estáveis entre a água e sabões comumente presentes nestes produtos. Outras vantagens incluíram a remoção de contaminantes polares, como sabões e gliceróis não reagidos, e a eliminação da necessidade de operações de secagem do produto final.

A elevada qualidade destes produtos, atestada com base em análises cromatográficas e no atendimento aos principais parâmetros de qualidade estabelecidos pela Resolução nº 42 da ANP, comprovou que há viabilidade técnica para a produção de ésteres etílicos de óleo bruto de nabo-forrageiro, através de um processo para a transesterificação em meio alcalino perfeitamente transferível a pequenas unidades de produção, aos moldes da agricultura familiar defendido pelo governo brasileiro.

Dentre os parâmetros estabelecidos pela especificação, as amostras EE-F e EE-O apresentaram apenas uma ligeira desconformidade em relação à estabilidade à oxidação. No entanto, esta desconformidade pode ser corrigida através da adição de apenas 500 ppm de BHT, cujo efeito elevou os períodos de indução de EE-F e EE-O de 5,45 e 4,65 h para valores de 7,28 e 7,21 horas, respectivamente. Frente a estes resultados, optou-se por dar prosseguimento ao estudo de estabilidade à oxidação empregando-se uma amostra onde esta desconformidade fosse mais acentuada, a fim de se observar o comportamento de antioxidantes sintéticos em situações mais extremas. Dessa forma, foi utilizada no ensaio uma amostra de ésteres etílicos de óleo de soja, cujo período de indução pelo método Rancimat era de apenas 0,16 horas.

Dentre os antioxidantes sintéticos avaliados para o aumento da estabilidade dos ésteres etílicos de óleo de soja, o BHT apresentou maior eficácia na faixa de concentração compreendida entre 200 e 7000 ppm, o que o qualifica como um bom candidato à ésteres que apresentem estabilidade à oxidação não tão distante do limite estabelecido pela especificação. Por outro lado, o TBHQ apresenta uma tendência exatamente oposta, ou seja, um potencial estabilizador maior quando utilizado em concentrações mais elevadas, sendo, por isso, ideal para ésteres de menor estabilidade. Finalmente, o uso combinado destes antioxidantes, nos níveis testados neste estudo, não evidenciou qualquer efeito sinérgico que justifique o emprego destes aditivos em misturas binárias ou terciárias.

## ABSTRACT

*Raphanus sativus* (L. Var) is a perennial plant from the Brassicaceae (or Cruciferae) family whose vegetable oil has not been investigated in detail for the production of biodiesel. This culture has been extensively used in both southern and central areas of Brazil for protection in times between harvests, as a pasture for cattle feeding and as a natural green fertilizer. *R. sativus* oil seeds contain 40 to 54% of their weight of a vegetable oil that can be easily extracted by mechanical pressing.

The response surface methodology (RSM) was successfully used to determine the optimum condition for the ethanolysis of *R. sativus* crude oil. Three process variables were evaluated in two levels ( $2^3$  experimental design): the ethanol:oil molar ratio, the catalyst concentration (NaOH) and the reaction temperature. When the experimental results were tentatively adjusted by linear regression, only 58.15% of its total variance was explained. Therefore, a quadratic model was investigated to improve the rather poor predictability of the linear model. To apply the quadratic model, the  $2^3$  experimental design had to be expanded to a circumscribed central composite design and this allowed the development of a response surface that was able to predict 97.75% of the total variance of the system. Validation was obtained by performing one ethanolysis experiment at the conditions predicted by the model (38°C, ethanol:oil MR of 11.7:1 and 0.6% NaOH) and the resulting ester yield (104.10% or 99.10% of the theoretical yield of 105.04%) was shown to be the highest among all conditions tested in this study. The second ethanolysis stage of the best RSM product required 50% less ethanol and 90% less catalyst consumption. The amount of ethyl esters obtained after this procedure reached 94.5% of the reaction theoretical yield. The resulting ethyl esters were shown to comply with most biodiesel specification parameters, except for the oxidation stability, which was adjusted with 500 ppm of BHT to comply with the specification target of 6 h. The application of 2% (m/m) Magnesol<sup>®</sup> after the second ethanolysis stage eliminated the need for water washing and helped generating a final product with less contaminating unreacted glycerides.

The next step of this research was oriented to the characterization of the fuel properties of ethyl esters produced from *R. sativus* crude oil. Two samples underwent this procedure: one derived from the best condition (BC) among those tested in the

factorial design and another derived from the optimal conditions (OC) predicted by RSM. The ethanolysis yield for sample OC was nearly 2% lower than that obtained as a result of the procedure used to produce sample BC. However, the former sample displayed better fuel properties than the latter in many of the parameters found in technical specifications such as ANP 42 or ASTM 6751. These included a 7% lower kinematic viscosity, lower carbon residue and a slightly lower cold filter plugging point. Generally speaking, these results indicated that sample OC was less contaminated and had a better fuel quality than sample BC. However, sample OC had 15% lower oxidation stability (4.65 h) than sample BC (5.45 h) and this was so regardless of the lower temperature used for its production in lab scale. The reasons for this difference in oxidation stability are still unclear but they may have been a result of the higher catalyst concentration used to produce sample OC. Nevertheless, the use of only 500 ppm of BHT increased the oxidation stability of both samples to 7.28 and 7.21 h, respectively, which was enough to meet the specification requirements for this important fuel property.

This work also involved the evaluation of synthetic antioxidants for adjusting the oxidation stability of soybean oil ethyl esters with low oxidation stability. In this regard, the effect of BHT (butyl-hydroxytoluene), BHA (butyl-hydroxyanisole) and TBHQ (*t*-butyl-hydroxyquinone) was evaluated on the samples' induction time the Rancimat method (EN14112). Interaction effects were also investigated by employing a 2<sup>3</sup> factorial design, which had as minimum and maximum levels the concentrations of zero and 1500 ppm of each antioxidant. Among the synthetic antioxidants evaluated, BHT displayed the highest effectiveness in the concentration range from 200 to 7000 ppm. TBHQ displayed a greater stabilizing potential when used at higher concentrations (8000 ppm), while BHA was found to provide no noticeable increase in the induction time at concentrations greater than 2000 ppm. The combined use of these antioxidants, at the levels tested in this study, yielded no evidence of any positive synergic effect that would justify their use in binary or ternary mixtures.



## 1. INTRODUÇÃO

O uso de biodiesel em mistura ao diesel de petróleo foi recentemente regulamentado pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) através da lei 11097 de 13 de janeiro de 2005, que autorizou seu uso em misturas B2 (mistura contendo 2% v/v de biodiesel e 98% v/v de petrodiesel), passando a ser obrigatório a partir de 2008. Neste ano, o uso da mistura B5 (mistura contendo 5% v/v de biodiesel e 95% v/v de petrodiesel) passará a ser autorizada, tornando-se obrigatória apenas em 2013. A princípio, este plano deverá ser reavaliado periodicamente, e frente a um aumento qualitativo e quantitativo da produção nacional, novos percentuais poderão ser estabelecidos com a perspectiva de se alcançar o nível de 20% (B20) em médio prazo.

Mais que uma alternativa ambientalmente correta assumida pelo Brasil, a adição deste combustível à matriz energética nacional, que já possui cerca de 41% de sua matriz composta por fontes renováveis de energia (Ministério das Minas e Energia, 2003), constitui um considerável nicho de desenvolvimento sócio-econômico para o país, uma vez que além de fornecer um novo estímulo às cadeias produtivas de oleaginosas e da cana-de-açúcar, com a subsequente geração de milhões de empregos diretos e indiretos, proporcionará uma redução gradual dos níveis de importação de petrodiesel, favorecendo a nossa balança comercial.

Outro aspecto a ser considerado é que o Protocolo de Quioto, em vigor desde fevereiro deste ano, estabelece que até 2012 deve haver uma redução de cerca de 5% das emissões dos gases que provocam o efeito estufa, em relação aos níveis de 1990. Para o cumprimento desta meta, foi criado um mecanismo de flexibilização através do qual países ricos e/ou desenvolvidos podem promover a

redução fora de seu território. Esta alternativa ficou conhecida como Mecanismos de Desenvolvimento Limpo (MDL), sendo os créditos de carbono a sua forma transacional. Estima-se que negócios com créditos de carbono envolvendo projetos brasileiros já movimentam algo entre US\$ 300 milhões por ano, em diversos setores de nossa economia, como os da siderurgia, papel e celulose, agroindústria, reflorestamento, saneamento e recursos renováveis (Cardoso, 2005).

A combustão de cada litro de biodiesel libera cerca de 1,1 a 1,2 vezes a quantidade de CO<sub>2</sub> liberada na atmosfera por um litro de diesel convencional. Todavia, diferentemente do combustível fóssil, o CO<sub>2</sub> liberado na queima do biodiesel é reciclado por absorção durante o crescimento das oleaginosas (fotossíntese) (Sheehan *et al.*, 1998). Assim, a produção do biodiesel está inserida em um processo cíclico que auxilia na minimização do efeito estufa, pois há um certo equilíbrio entre a massa de carbono fixada e aquela liberada ou dispersa na atmosfera. Para cada quilograma de diesel não usado, um equivalente a 3,11 kg de CO<sub>2</sub>, mais um adicional de 15 a 20% referente a sua energia de produção, deixará de ser produzido (Peterson e Hustrulid, 1998). Foi também estimado que a redução máxima na produção de CO<sub>2</sub>, devido ao uso global de biodiesel, será de aproximadamente 113-136 bilhões de kg por ano, portanto, a negociação dos créditos de carbono gerados pelo uso de biodiesel poderá se constituir em mais um fator de desenvolvimento sócio-econômico para o país (Ramos *et al.*, 2004).

Neste contexto, a busca por tecnologias que viabilizem a produção deste biocombustível a preços mais acessíveis, como pelo emprego de matérias-primas de baixo valor agregado como os óleos vegetais brutos, constituirá argumento de fundamental importância à concretização do grande desafio que acaba de ser proposto em nosso país.

## 1.1. ÓLEOS VEGETAIS COMO FONTE DE ENERGIA RENOVÁVEL

Por se tratar de uma fonte de energia renovável e por seu uso sustentado não provocar danos ao meio ambiente, nos últimos tempos, a biomassa tem atraído muita atenção (Ministério da Indústria e do Comércio, 1985; Ministério da Ciência e Tecnologia, 2002; U.S. Department of Energy, 2005). Dentre as fontes de biomassa prontamente disponíveis, os óleos vegetais têm sido largamente investigados como candidatos a programas de energia renovável, pois possibilitam a geração descentralizada de energia e um forte apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas a problemas econômicos e sócio-ambientais de difícil solução.

A utilização de óleos vegetais *in natura* como combustível alternativo tem sido alvo de diversos estudos nas últimas décadas (Nag *et al.*, 1995; Piyaporn *et al.*, 1996). No Brasil, já foram realizadas pesquisas com uma grande variedade de óleos virgens (Ministério da Indústria e do Comércio, 1985) e, nos testes realizados com esses óleos em caminhões e máquinas agrícolas, foi ultrapassada a meta de um milhão de quilômetros rodados (Ministério da Indústria e do Comércio, 1985). No entanto, esses estudos demonstraram a existência de algumas desvantagens no uso direto de óleos virgens: (a) a ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor; (b) a obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores; (c) a diluição parcial do combustível no lubrificante; (d) o comprometimento da durabilidade do motor; e (e) um aumento considerável em seus custos de manutenção.

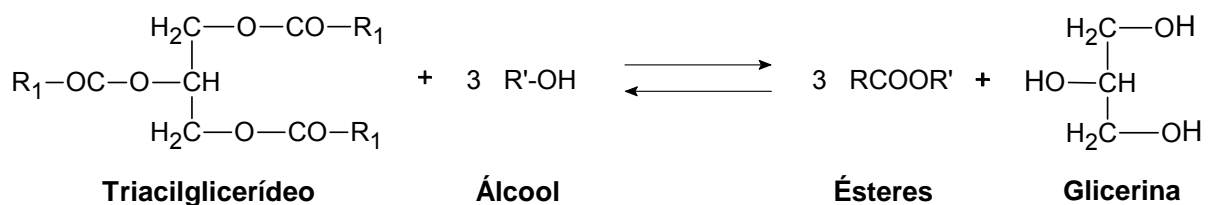
Outros autores (Goering e Fry, 1984; Kobmehl e Heinrich, 1998; Ghassan *et al.*, 2003) demonstraram que a alta viscosidade e a baixa volatilidade dos óleos vegetais *in natura* podem provocar sérios problemas ao bom funcionamento do motor. Dentre os problemas que geralmente aparecem após longos períodos de utilização, destacam-se a formação de depósitos de carbono por combustão incompleta, a diminuição da eficiência de lubrificação do óleo pela ocorrência de polimerização (no caso de óleos poli-insaturados) e a atomização ineficiente e/ou entupimento dos sistemas de injeção (Peterson *et al.*, 1983; Pryde, 1983).

Para resolver as desconformidades descritas acima, houve um considerável investimento na adaptação dos motores para que o uso de óleos vegetais *in natura* pudesse ser viabilizado, particularmente na produção de energia elétrica em geradores movidos por motores estacionários de grande porte. Nesses casos, o regime de operação do motor é constante e isso facilita o ajuste dos parâmetros para garantir uma combustão eficiente do óleo vegetal, podendo ser utilizada, inclusive, uma etapa de pré-aquecimento (pré-câmaras) para diminuir a sua viscosidade e facilitar a injeção na câmara de combustão. No entanto, para motores em que o regime de funcionamento é variável (*e.g.*, no setor de transportes), foi necessário desenvolver uma metodologia de transformação química do óleo para que suas propriedades se tornassem mais adequadas ao seu uso como combustível.

Dessa forma, desde meados do século XX, surgiram na literatura científica, várias propostas de modificação dos óleos vegetais, tais como a pirólise, transesterificação, o emprego de misturas binárias com o diesel de petróleo e microemulsões, todas objetivando, principalmente, a melhora da qualidade de ignição, a redução do ponto de fluidez e o ajuste dos índices de viscosidade e

densidade específica (Shay, 1993; Stournas *et al.*, 1995; Parente, 2003). Dentre estas opções, a transesterificação (Figura 1) foi o método que apresentou a maior viabilidade. Nesta reação, moléculas de triacilglicerídeos reagem com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) produzindo os ésteres correspondentes que, quando utilizados como combustível, passam a ser denominados de biodiesel.

FIGURA 1 – ALCOÓLISE DE TRIACILGLICERÍDEOS PARA A PRODUÇÃO E ÉSTERES ALQUÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS (BIODIESEL)



## 1.2. O BIODIESEL COMO ALTERNATIVA PARA A MATRIZ ENERGÉTICA NACIONAL

Por definição, biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo que pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados para cocção de alimentos (fritura). Quimicamente, é definido como alqui-ésteres de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzido, juntamente com a glicerina, através da reação de triacilglicerídeos com etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico (Schuchardt *et al.*, 1998; Zagonel e Ramos, 2001; Ramos, 1999, 2003).

Embora essa tenha sido a definição mais amplamente aceita desde os primeiros trabalhos relacionados com o tema, alguns autores preferem generalizar o termo e associá-lo a qualquer tipo de ação que promova a substituição do diesel na

matriz energética mundial, como nos casos do uso de: (a) óleos vegetais *in natura*, quer puros ou em mistura; (b) bioóleos, produzidos pela conversão catalítica de óleos vegetais (pirólise); e (c) microemulsões, que envolvem a injeção simultânea de dois ou mais combustíveis, geralmente imiscíveis, na câmara de combustão de motores do ciclo diesel (Ma e Hanna, 1999). Portanto, é importante frisar que, para os objetivos deste trabalho, biodiesel é tão-somente definido como o produto da transesterificação de óleos vegetais que atende aos parâmetros fixados pelas normas ASTM D6751 (American Society for Testing Methods, 2003) e DIN 14214 (Deutsches Institut für Normung, 2003), ou pela Resolução nº 42 da ANP (Agência Nacional do Petróleo, 2005), que estabelece os parâmetros de qualidade que este produto deve atender para ser comercializado no mercado brasileiro.

A grande compatibilidade do biodiesel com o diesel convencional o caracteriza como uma alternativa capaz de atender à maior parte da frota de veículos a diesel já existente no mercado, sem qualquer necessidade de investimentos tecnológicos no desenvolvimento dos motores. Por outro lado, o uso de outros combustíveis limpos, como os óleos *in natura*, as microemulsões ou o biogás, requerem uma adaptação considerável para que o desempenho exigido pelos motores seja mantido (Laurindo, 2003).

Do ponto de vista econômico, a viabilidade do biodiesel está relacionada ao estabelecimento de um equilíbrio favorável na balança comercial brasileira, visto que o diesel é o derivado de petróleo mais consumido no Brasil, e que uma fração crescente desse produto vem sendo importada anualmente (Nogueira e Pikman, 2003).

Em termos ambientais, a adoção do biodiesel, mesmo que de forma progressiva, resultará em uma redução significativa no padrão de emissões de

materiais particulados, óxidos de enxofre e gases que contribuem para o efeito estufa (Ministério da Ciência e Tecnologia, 2002; Mittelbach *et al.*, 1985). Sendo assim, sua difusão, em longo prazo, proporcionará maiores expectativas de vida à população e, como consequência, um declínio nos gastos com saúde pública, possibilitando o redirecionamento de verbas para outros setores, como educação e previdência. Cabe aqui ainda ressaltar que a adição de biodiesel ao petrodiesel, em termos gerais, melhora as características do combustível fóssil, pois possibilita a redução dos níveis de ruído e melhora a eficiência da combustão pelo aumento do número de cetano (Laurindo, 2003).

Na Europa, a utilização de biodiesel começou no ano de 1991, tendo como base, uma produção agrícola fortemente subsidiada. Como consequência, em 2004, a produção anual de biodiesel entre os países da União Européia (UE) ficou próxima de 2,0 milhões de toneladas. Comparando-se este dado com os dados de produção do ano de 2003 (1,2 milhões de toneladas), observa-se que houve um acréscimo de cerca de 35% que, de acordo com as perspectivas que vêm sendo geradas pelos governos daqueles países, estes índices deverão permanecer em ascensão devido à manutenção e constante reavaliação das políticas de incentivos à cadeia produtiva do biodiesel como um todo (European Biodiesel Board, 2006).

Dentre os países que integram a UE, a Alemanha apresenta-se como o maior produtor deste combustível. Em 2004, este país foi responsável pela produção de mais da metade de todo o biodiesel produzido pelo grupo (European Biodiesel Board, 2006). Na Alemanha, o biodiesel puro (B100) tem 100% de isenção de impostos e atualmente, o país conta com uma rede de distribuição composta por mais de 1900 postos de combustíveis que vendem o B100 com preços médios de

83,08 centavos de Euro por litro de petrodiesel, comparado com 63,08 centavos de Euro por litro de biodiesel, em abril de 2005 (UFOP, 2006).

Os Estados Unidos e vários países da Comunidade Européia já utilizam o biodiesel em larga escala, através de políticas ousadas de incentivos ambientais e econômicos (Raneses *et al.*, 1990). No entanto, no Brasil, desde as iniciativas realizadas na década de 80, pouco se investiu neste importante setor da economia. Porém, a reincidência de turbulências no mercado internacional do petróleo, aliada às pressões que o setor automotivo vem sofrendo dos órgãos ambientais, fez com que o Governo atual iniciasse um novo trabalho com vistas à utilizar óleos vegetais transesterificados na matriz energética nacional.

Em 02 de julho de 2003, foi instituído um Grupo de Trabalho Interministerial encarregado de apresentar estudos sobre a viabilidade de utilização de biodiesel como fonte alternativa de energia. Como resultado foi elaborado um relatório que deu embasamento para a criação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), com seu lançamento oficial em 06 de dezembro de 2004 (Ministério da Ciência e Tecnologia, 2005).

Objetivando a consolidação de um sistema gerencial de articulação dos diversos atores envolvidos na pesquisa, no desenvolvimento e na produção de biodiesel, bem como, a identificação e eliminação de gargalos tecnológicos que venham a surgir durante a evolução do PNPB, foi criada a Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel (RBTN – sigla não-oficial). Essa rede, que contou com a participação de representantes de 22 Estados, tem viabilizado a realização de um mapeamento da competência instalada no país, servindo como base para estruturação e implantação do programa (Ministério da Ciência e Tecnologia, 2005).



Em janeiro de 2005, com a aprovação da lei 11097, a adição de 2% de biodiesel ao petrodiesel (B2) passou a ser autorizativa, gerando uma demanda imediata por cerca de 800 milhões de litros por ano, que poderá chegar a cerca de 2,4 bilhões de litros em 2013, com a implementação do B10 (mistura contendo 10% de biodiesel e 90% de petrodiesel). Em nosso país, de forma geral, os incentivos fiscais estão vinculados a programas de agricultura familiar, de forma que benefícios desta natureza são concedidos somente aos fabricantes cuja procedência de pelo menos 50% da matéria-prima seja proveniente destes programas sociais.

### 1.3. ASPECTOS AMBIENTAIS RELACIONADOS AO USO DO BIODIESEL

Sabe-se que o aumento na concentração dos gases causadores do efeito estufa, como o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e o metano ( $\text{CH}_4$ ) têm acarretado sérias mudanças climáticas no planeta. Efeitos como o aumento da temperatura média global, alterações no perfil das precipitações pluviométricas e a elevação do nível dos oceanos poderão ser catastróficos frente à contínua tendência de aumento da população mundial (Peterson e Hustrulid, 1998; Shay, 1993). Nesse sentido, a inserção de combustíveis renováveis em nossa matriz energética precisa ser incentivada para reduzir as emissões causadas pelo uso continuado de combustíveis fósseis.

A utilização de biodiesel no transporte rodoviário e urbano oferece grandes vantagens para o meio ambiente, tendo em vista que a emissão de poluentes é menor que a do diesel de petróleo (Masjuk e Sapuan, 1995; Chang *et al*, 1996) demonstraram que as emissões de monóxido e dióxido de carbono e material

particulado foram inferiores às do diesel convencional, enquanto que os níveis de emissões de gases nitrogenados (NOx) foram ligeiramente maiores para o biodiesel. Por outro lado, a ausência de enxofre confere ao biodiesel uma grande vantagem, pois não há qualquer emissão de gases sulfurados (e.g., mercaptanas, dióxido de enxofre) normalmente detectados no escape de motores de ignição por compressão interna.

Diversos países, como os EUA e membros do UE, estão reduzindo os teores de enxofre do óleo diesel. Atualmente, nos EUA, o teor máximo de enxofre é de 500 ppm e, até 2010, este teor deverá ser reduzido para 15 ppm. Já na UE, o teor máximo de enxofre permitido no óleo diesel já é de 50 ppm e, deverá ser reduzido para de 10 ppm até o ano de 2009.

No Brasil, em 1997 o teor máximo de enxofre permitido no diesel metropolitano era de 5000 ppm. Hoje, na tentativa de acompanhar a tendência mundial no que se refere à redução dos teores de enxofre presentes no petrodiesel, o teor de enxofre no diesel metropolitano foi reduzido para 3500 ppm e, em maio de 2005, a Petrobrás fez o lançamento do Diesel S500, que apresenta um teor de enxofre da ordem de 500 ppm. Infelizmente, o diesel S500 ainda é comercializado apenas em algumas cidades dos Estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais (Portaria ANP N° 310, de 27 do 12 de 2001).

Sabe-se que a redução do teor de enxofre no petrodiesel também reduz a viscosidade do produto a níveis não compatíveis com a sua especificação, e que, para corrigir esse problema, faz-se necessária a incorporação de aditivos com poder lubrificante. Consumada a obrigatoriedade na redução dos níveis de emissão de compostos sulfurados a partir da combustão do diesel, a adição de biodiesel em

níveis de até 5% (B5) corrigirá esta deficiência viscosimétrica, que confere à mistura propriedades lubrificantes vantajosas para o motor (Knothe *et al*, 2005).

Na década de 80, testes de campo conduzidos no Brasil, empregando diversos tipos de óleos vegetais transesterificados, demonstraram bons resultados quando utilizados em motores de caminhões e tratores, tanto puros quanto em misturas do tipo B30 (Ministério da Indústria e do Comércio, 1985). Mais recentemente, foram realizados testes no transporte urbano da cidade de Curitiba com ésteres metílicos de óleo de soja (Laurindo, 2003). Cerca de 80 mil litros de biodiesel foram cedidos pela American Soybean Association (EUA) e testados na forma da mistura B20, apresentando resultados bastante satisfatórios em relação ao controle. Os testes foram realizados em 20 ônibus de diferentes marcas durante três meses consecutivos, no primeiro semestre de 1998. Ao final dos trabalhos, os resultados obtidos mostraram uma redução média da fumaça emitida pelos veículos de, no mínimo, 35%.

O caráter renovável do biodiesel está apoiado no fato de as matérias-primas utilizadas para a sua produção serem oriundas de fontes renováveis, isto é, de derivados de práticas agrícolas, ao contrário dos derivados de petróleo. Uma exceção a essa regra diz respeito à utilização do metanol derivado de petróleo como agente transesterificante, sendo esta a matéria-prima mais abundantemente utilizada na Europa e nos Estados Unidos. Isso significa que a prática adotada no Brasil, baseada na utilização do etanol derivado de biomassa, torna o biodiesel um produto que pode ser considerado como verdadeiramente renovável (Zagonel, 2000).

Assim, por envolver a participação de vários segmentos da sociedade, tais como as cadeias produtivas do etanol e das oleaginosas, a implementação do

biodiesel de natureza ética no mercado nacional abre oportunidades para grandes benefícios sociais decorrentes da geração de um grande número de empregos, culminando com a valorização do homem no campo e a promoção de comunidades rurais. Além disso, há ainda uma grande demanda por mão-de-obra qualificada para o processamento dos óleos vegetais, o que permitirá, quando necessária, a integração entre pequenos produtores e grandes empresas.

#### 1.4. PRINCIPAIS MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

De uma forma geral, pode-se afirmar que alquil-ésteres de ácidos graxos podem ser produzidos a partir de qualquer tipo de óleo vegetal (Tabela 1), mas nem todo óleo vegetal pode (ou deve) ser utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel. Isso porque alguns óleos vegetais apresentam propriedades não ideais, como alta viscosidade ou alto número de iodo, que são transferidas para o biocombustível e que o tornam inadequado para uso direto em motores. Portanto, a viabilidade de cada matéria-prima dependerá de suas respectivas competitividades técnica, econômica e sócio-ambiental.

Hoje, para o atendimento de uma eventual demanda de óleos vegetais voltados à produção de combustíveis alternativos, o óleo de soja é a opção mais imediata, pois já existe uma infra-estrutura instalada considerada adequada para a sua produção nos volumes exigidos à implementação de B5 na matriz energética nacional (ABIOVE, 2005). No entanto, novas fontes de óleos vegetais devem ser avaliadas quanto a suas propriedades e respectivos potenciais para produção deste biocombustível.

TABELA 1 - NÚMERO DE IODO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ALGUNS DOS PRINCIPAIS ÓLEOS VEGETAIS E GORDURAS ANIMAIS DISPONÍVEIS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL (Alsberg e Taylor, 1928; Gunstone, 2004)

FONTE	NÚMERO DE IODO	PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS					
		14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
Sebo bovino	38-46	2,0	29,0	24,5	44,5	-	-
Banha (Suínos)	46-70	-	24,6	15,0	50,4	10,0	-
Oliva	79-88	-	14,6	-	75,4	10,0	-
Amendoim	83-100	-	8,5	6,0	51,6	26,0	-
Algodão	108-110	-	23,4	-	31,6	45,0	-
Milho	111-130	-	6,0	2,0	44,0	48,0	-
Soja	120 -141	-	11,0	2,0	20,0	64,0	3,0
Girassol	128-134	-	6,4	3,6	23,2	65,2	0,2

Cabe aqui ainda ressaltar que a inserção do biodiesel na matriz energética nacional representa um poderoso elemento de sinergia para com o agronegócio da cana, cujo efeito será extremamente benéfico para a economia nacional (Ramos, 1999, 2003). A produção de etanol é expressiva em, praticamente, todas as regiões do país, e o novo programa somente terá a contribuir para o aumento da competitividade do setor, valendo-se, inclusive, da rede de distribuição já existente e do excelente desempenho das tecnologias desenvolvidas para a cadeia produtiva da cana. Nesse contexto, o Brasil se encontra em uma condição que país algum jamais esteve na história do mundo globalizado. Com a evidente decadência das fontes fósseis, nenhuma outra região tropical tem porte e condições tão favoráveis para

assumir a posição de um dos principais fornecedores de biocombustíveis e tecnologias limpas para o século XXI (Vidal, 2000).

#### 1.5. ÓLEO BRUTO DE NABO-FORRAGEIRO (*Raphanus sativus* L.) COMO MATÉRIA-PRIMA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O nabo-forrageiro é uma planta que pertence à família *Brassicaceae* (ou *Cruciferae*), e está entre as mais antigas espécies usadas para a produção de óleo vegetal, sendo cultivado principalmente na Ásia Oriental (Integrated Taxonomic Information System, 2005; Derpsch & Calegari, 1992). Por apresentar tolerância a baixas temperaturas (eg., geadas), elevada capacidade de reciclagem de nutrientes (principalmente nitrogênio e fósforo), rápido desenvolvimento (150 a 200 dias para o ciclo completo), apresentar a capacidade de se desenvolver em solos relativamente pobres e ácidos e, ainda, promover a descompactação e oxigenação do solo, esta cultura tem sido muito empregada nas regiões sul, sudeste e centro-oeste do Brasil, como adubo verde de inverno e como planta de cobertura, para proteger o solo contra erosões (Crusciol *et al.*, 2005; Tomm *et al.*, 2002).

As sementes de nabo-forrageiro apresentam teores de óleo da ordem de 40% a 54%, o que permite que a extração deste óleo seja realizada com bom rendimento por extração mecânica, dispensando a necessidade de complexos industriais para extração por solventes, como no caso da soja. A torta de nabo, “resíduo” do processo de extração por prensagem, apresenta um elevado valor de mercado, pois, além de ser isenta de resíduos de solvente, apresenta um elevado teor de proteínas e gordura (aproximadamente 8% de óleo residual).

TABELA 2 - ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES NOS ÓLEOS DE DUAS VARIEDADES DE CANOLA (Malcomsom e Vaisey-Genser, 2005)

ÁCIDO GRAXO		COLZA	CANOLA	BTL CANOLA <sup>(1)</sup>	ATO CANOLA <sup>(2)</sup>
Mirístico	14:0	-	0,1	0,1	0,1
Palmítico	16:0	4,0	3,5	3,9	3,4
Esteárico	18:0	1,0	1,5	1,2	2,5
Araquídico	20:0	1,0	0,6	0,6	0,9
Behênico	22:0	0,8	0,3	0,4	0,5
Palmitoléico	16:1	0,3	0,2	0,2	0,2
Oléico	18:1	15,0	60,1	61,1	76,8
Gadoleico	20:1	10,0	1,4	1,5	1,6
Erúcico	22:1	45,1	0,2	0,1	0,1
Linoléico	18:2	14,1	20,1	27,1	7,8
Linolênico	18:3	23,2	29,7	29,2	10,4

(1) Óleo de canola com baixo teor de ácido linolênico; (2) Óleo de canola com alto teor de ácido oléico

Apesar de apresentar uma produtividade de apenas 500 Kg de semente por hectare (Zanetta, 2005), por se tratar de uma oleaginosa de baixo valor agregado, e tendo em vista o aproveitamento de culturas regionais para produção de biodiesel, o óleo de nabo já integra o quadro nacional de matérias-primas que devem ser utilizadas para produção de biodiesel. Deve-se destacar ainda que, tanto o seu custo de produção, que é irrisório frente a culturas como a da soja ou girassol, quanto o seu elevado teor de óleo, favorecem o desenvolvimento de iniciativas descentralizadas para produção do biocombustível, as quais, desde que bem

orquestradas, podem contribuir à constituição de sistemas produtivos que se adequam perfeitamente a agricultura familiar, conforme proposto e notadamente defendido pelo governo federal.

Não há dados na literatura acerca da composição química do óleo de *R. sativus*. A maioria dos estudos realizados com oleaginosas da família Brassicaceae, envolvem a colza (*Brassica napus* e *B. campestris*), que dependendo da espécie ou variedade genética em questão, apresenta diferentes teores dos ácidos linoléico, linolênico, oléico, palmítico, esteárico, palmitoléico, gadoléico, erúcico e araquídico (Malcomsom e Vaisey-Genser, 2005). Na Tabela 2 estão expostas as composições percentuais médias dos ácidos graxos presentes no óleo de colza e de outras três variedades de canola.

## 1.6. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Como mencionado na seção 1.2, de forma geral, quatro métodos podem ser utilizados para promoverem a redução da viscosidade dos óleos vegetais, dentre os quais a transesterificação (Figura 1) é de longe o método mais comumente empregado para este objetivo (Van Gerpen, 2005). Entre estas opções, apenas a reação de transesterificação possibilita a obtenção de alquil-ésteres de óleos ou gorduras animais que, de acordo com os parâmetros de qualidade estabelecidos pela legislação vigente, podem ser chamados de biodiesel.

A transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, também denominada de alcoólise, pode ser conduzida por uma variedade de rotas tecnológicas em que diferentes tipos de catalisadores podem ser empregados, como



bases inorgânicas (hidróxidos de sódio e potássio e bases de Lewis), ácidos minerais (ácido sulfúrico), resinas de troca iônica (resinas catiônicas fortemente ácidas), argilominerais ativados, superácidos, superbases e enzimas lipolíticas (lipases) (Schuchardt *et al.*, 1998; Ramos, 2003). Não há dúvidas de que algumas dessas rotas tecnológicas, particularmente aquelas que empregam catalisadores heterogêneos, apresentam vantagens interessantes como a obtenção de uma fração glicerínica mais pura, que não exija grandes investimentos de capital para atingir um bom padrão de mercado. Porém, é também correta a afirmação de que a catálise homogênea em meio alcalino ainda prevalece como a opção mais imediata e economicamente viável para a transesterificação de óleos vegetais (Zagonel e Ramos, 2001; Ramos, 2003).

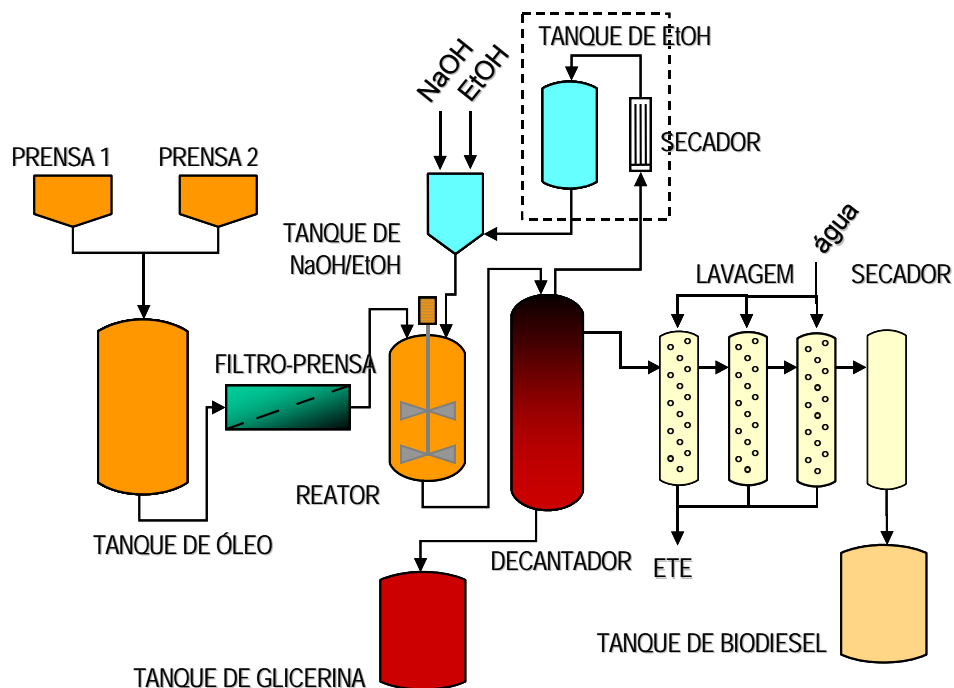
No Brasil, a maioria das iniciativas de produção de biodiesel faz uso da catálise alcalina, pois esta rota tecnológica apresenta maior rapidez, simplicidade e eficiência (Ramos *et al.*, 2003). Os processos que empregam esta via de reação são geralmente muito parecidos, diferindo-se basicamente no tipo de matérias-primas empregadas.

A Figura 2 expõe um resumo deste procedimento, considerado clássico, onde o óleo vegetal, após um tratamento prévio (filtração, neutralização e secagem), é enviado a um reator onde, na presença de uma solução de hidróxido de sódio ou potássio em (m)etanol, é transesterificado com a subsequente produção de ésteres (m)etílicos e co-produtos. Submetendo-se estes ésteres a operações seqüenciais de decantação, lavagem e secagem, pode-se então chegar ao biodiesel.

Existem duas propostas de mecanismos para esta reação (Schuchardt *et al.*, 1998, Figura 3; Meher *et al.*, 2006, Figura 4). Em ambos os casos a reação tem início com o ataque do íon alcóxido, formado pela reação da base com um álcool, ao

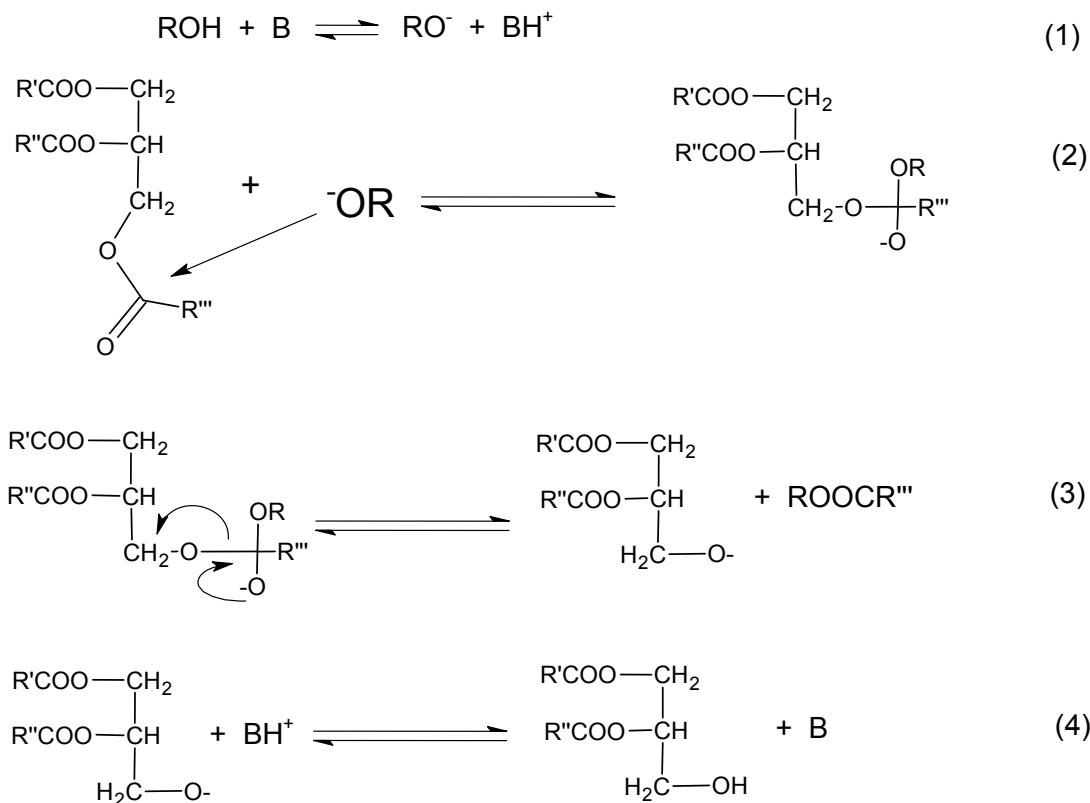
carbono da carbonila da molécula do triacilglicerídeo originando um intermediário tetraédrico.

FIGURA 2 - FLUXOGRAMA DE PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE BODIESEL EM BATELADA VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA EM MEIO ALCALINO



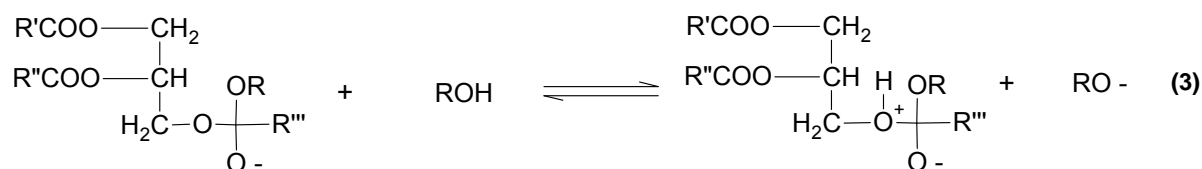
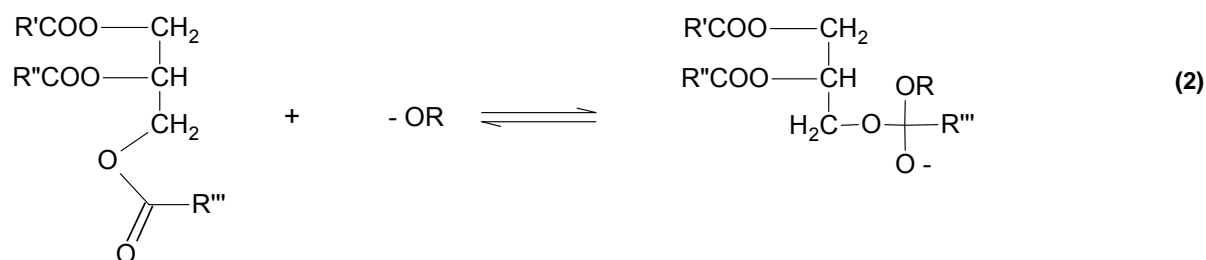
No mecanismo proposto por Schuchardt *et al.* (1998), as etapas subsequentes envolvem um rearranjo intramolecular que forma um éster alquílico e o correspondente ânion diacilglicerídico (Etapa 3, Figura 3). A partir daí, estes últimos desprotonam o catalisador, regenerando-o a uma espécie ativa novamente, que pode reagir com uma nova molécula de álcool e, dando início a um novo ciclo catalítico (Etapa 4, Figura 3). Di- e monoacilglicerídeos reagem pelo mesmo mecanismo produzindo uma mistura composta predominantemente de ésteres alquílicos e glicerol.

FIGURA 3 - MECANISMO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO PROPOSTO POR SCHUCHARDT *et al.* (1998).



Comparando-se os mecanismos representados através das Figuras 3 e 4, pode-se observar que a proposta de Meher *et al.* (2006) começa a se distinguir da proposta anterior a partir da terceira etapa, onde o intermediário gerado na etapa 2 (Figuras 3 ou 4), reage com um álcool gerando um íon alcóxido (etapa 3, Figura 4). Através deste mecanismo, este intermediário pode sofrer um rearranjo produzindo um éster alquílico e o correspondente diacilglicerídeo (Etapa 4, Figura 4). Tal como no mecanismo exposto anteriormente (Figura 3), di e monoacilglicerídeos reagem pelo mesmo mecanismo produzindo ésteres alquílicos e glicerol.

FIGURA 4 – MECANISMO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO PROPOSTO POR MEHER *et al* (2006).



Um dos maiores problemas relacionados à transesterificação em meio alcalino é a inevitável produção de sabões, tanto pela neutralização dos ácidos graxos livres quanto pela saponificação dos triglicerídeos (Figura 5). Essas reações secundárias são indesejáveis, pois além de consumirem parte do catalisador, diminuindo o rendimento da reação, podem dificultar ou mesmo impedir a separação do glicerol e a purificação do biodiesel (Kucek, 2005). Dessa forma, matérias-primas que apresentam elevados teores de ácidos graxos livres tais como óleos de fritura (2-7%) e gorduras animais (1-30%), são submetidas à alcoólise (Figura 6) com ácidos como o sulfúrico, possibilitando a produção dos ésteres correspondentes (Van Gerpen, 2005).

FIGURA 5 - REAÇÕES SECUNDÁRIAS QUE OCORREM DURANTE A TRANSESTERIFICAÇÃO EM MEIO ALCALINO

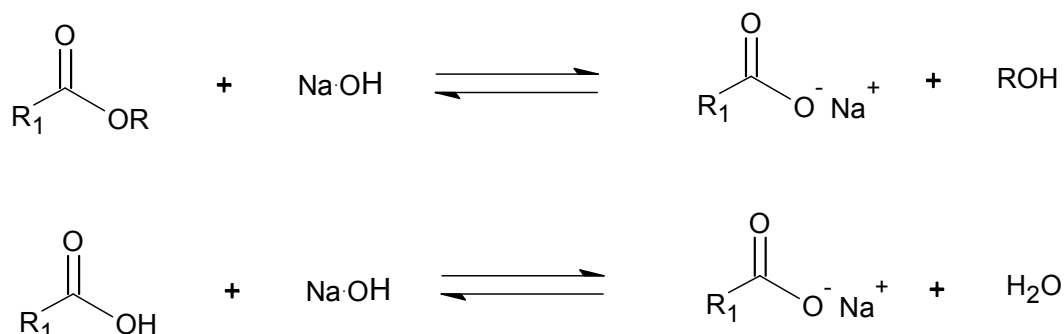
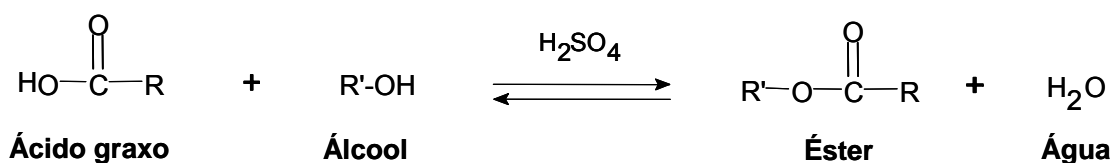


FIGURA 6 - REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS



A reação de esterificação também pode ser utilizada como etapa de pré-tratamento destas matérias-primas, reduzindo o teor de ácidos graxos livres no meio, de forma a viabilizar uma subsequente etapa de transesterificação.

Para limitar a presença de triacilglicerídeos não reagidos além dos limites tolerados pelos motores, muitos processos recorrem à condução, da transesterificação em duas etapas seqüenciais, a fim de que se garantam taxas de conversão superiores a 98%. Por outro lado, a eliminação de sabões (no caso as alcoólise em meio alcalino), catalisador residual e glicerol livre somente é possível através de etapas eficientes de purificação (Knothe *et al.*, 2005).

De acordo com a literatura clássica, a reação de obtenção do éster metílico exige um excesso estequiométrico de metanol em torno de 100% (razão molar álcool:óleo de 6:1), e uma quantidade de catalisador alcalino equivalente a cerca de

0,5% a 1,0% em relação à massa de óleo, para que sejam obtidos rendimentos superiores a 95% (Freedman *et al.*, 1986). No entanto, duas observações limitam a simples transferência de uma recomendação como esta para aplicações locais: (a) primeiramente, a matéria-prima a ser utilizada em cada região é diferente e isso implica na necessidade de estudos localizados, que permitam uma otimização realística ligada a avaliações confiáveis de toda a cadeia produtiva; e (b) as condições utilizadas para a reação de metanólise não podem ser transferidas para situações em que outros álcoois, como o etanol, sirvam de modelo.

A transesterificação com metanol é tecnicamente mais viável do que com etanol, uma vez que a água presente no etanol retarda a reação. Isso ocorre principalmente porque o etanol, mesmo o aquele que é comercializado como anidro, apresenta teores de água da ordem de 0,5 a 0,7 %, níveis suficientes para prejudicar a separação do glicerol do meio de reação, ao passo que com o uso do metanol, que contém apenas cerca de 100 a 500 ppm de água, a separação é indiscutivelmente mais facilitada (Freedman *et al.*, 1986; Schuchardt *et al.*, 1998; Ramos, 1999). No entanto, basta um ajuste nas condições de reação para que a separação de fases aconteça espontaneamente, sendo que a eficiência do processo de decantação (da fração glicérfica) pode ser acelerada pelo uso de centrífugas contínuas, auxiliadas ou não pela adição de compostos tensoativos (Ramos, 2003).

O processo de produção de biodiesel deve reduzir ao máximo a presença de contaminações no produto, como glicerina livre e ligada, sabões ou água. No caso da glicerina, reações de desidratação que ocorrem durante a combustão podem gerar acroleína (acrilaldeído ou propenal), um poluente atmosférico muito perigoso que pode, devido a sua reatividade, envolver-se em reações de condensação, que acarretam um aumento na formação de depósitos de carbono no

motor (Mittelbach *et al.*, 1985). Sabões e ácidos graxos livres também acarretam a degradação de componentes do motor, e a umidade, desde que acima de um limite tolerável, pode interferir na acidez do éster por motivar a sua hidrólise sob condições não ideais de estocagem. Por essas e outras razões, é imprescindível que sejam definidas especificações rígidas para o biodiesel, de forma que o sucesso do programa não venha a ser comprometido por ocorrências associadas ao mau controle de qualidade do produto.

Independentemente da rota tecnológica, a aceitação do biodiesel no mercado precisa ser assegurada e, para isso, é indispensável que esse produto esteja dentro das especificações internacionalmente aceitas para o seu uso. No Brasil, esses parâmetros de qualidade encontram-se pré-fixados pela Resolução nº 42 da ANP, cuja proposta foi baseada em normas já existentes na Alemanha (DIN) e nos Estados Unidos (ASTM). Tais características e/ou propriedades, determinantes dos padrões de identidade e qualidade do biodiesel, incluem ponto de fulgor, teor de água e sedimentos, viscosidade, cinzas, teor de enxofre, corrosividade ao cobre, número de cetano, ponto de névoa, resíduo de carbono, número de acidez, curva de destilação (ou a temperatura necessária para a recuperação de 90% do destilado), estabilidade à oxidação, teor de glicerina livre e total, cor e aspecto (Resolução nº 42 da Agência Nacional do Petróleo, 2005).

Da mesma forma como estão sendo definidos parâmetros agrônômicos para que um determinado óleo vegetal apresente competitividade como matéria-prima para a produção de biodiesel (Ministério da Ciência e Tecnologia, 2005), aspectos tecnológicos também devem ser atendidos, estando estes relacionados aos seguintes fatores: (a) complexidade exigida para o processo de extração e tratamento do óleo; (b) presença de componentes indesejáveis no óleo, como é o

caso dos fosfolipídeos presentes no óleo de soja; (c) ao teor de ácidos graxos poli-insaturados; (d) ao tipo e teor de ácidos graxos saturados; e (e) ao valor agregado dos co-produtos, como hormônios vegetais, vitaminas, antioxidantes, proteína e fibras de alto valor comercial.

Diferentes oleaginosas apresentam diferentes teores em óleos vegetais (Tabela 1) e a complexidade exigida para a extração do óleo pode contribuir negativamente para a viabilidade do processo (Alsberg e Taylor, 1928). Matérias-primas que apresentam baixo teor de óleo, como a soja, exigem procedimentos de extração caros e relativamente complexos, que praticamente restringem a viabilidade dessa matéria-prima àquelas regiões em que já exista uma razoável capacidade instalada para o esmagamento de grãos. Porém, oleaginosas com teor em óleos superior a 40%, cujos processos de extração possam ser mais simplificados, certamente apresentarão melhor competitividade econômica por não exigirem a instalação de operações unitárias complexas para cumprir esse objetivo. Por outro lado, a composição química do óleo bruto poderá exigir uma etapa de refino para que a qualidade do produto final seja garantida. Esse é certamente o caso da soja, que depende do refino para reduzir a presença de gomas e fosfolipídeos no biodiesel. Mais uma vez, é provável que essa observação tenha pouco significado para regiões onde a agroindústria da soja já esteja verticalizada ao óleo refinado, mas, onde não haja esse potencial agroindustrial, seria desejável que as matérias-primas selecionadas para a produção não apresentassem tal limitação e pudessem sofrer a alcoólise sem exigir a implantação de uma unidade de refino. Há evidências de que alguns óleos vegetais podem oferecer essa vantagem, como os de girassol e de várias espécies de palmáceas (óleos laurílicos).



## 1.7. USO DA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTAS (MSR) COMO FERRAMENTA PARA OTIMIZAÇÃO DA TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA EM MEIO ALCALINO

A MSR é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais que foi introduzida por G. E. P. Box nos anos cinquenta (Barros-Neto, 2003), e que, desde então, tem sido utilizada com grande sucesso na modelagem de diversos processos, especialmente na determinação de condições ótimas de investigação química e na maximização de rendimentos de sínteses realizadas em larga escala.

O desenvolvimento desta técnica geralmente é composto por três estágios (Myers & Montgomery, 1995): (1) planejamentos experimentais, (2) modelagem da superfície de respostas através de regressão, e (3) otimização. Dessa forma, planejamentos fatoriais são realizados inicialmente para caracterização das principais variáveis envolvidas no sistema em estudo. Estas variáveis são também chamadas de fatores, enquanto que os diferentes valores escolhidos para estas variáveis são conhecidos como níveis e a resposta é uma medida quantitativa da influência que os níveis escolhidos exercem sobre o sistema em estudo.

O processo de modelagem inicia-se pela identificação dos fatores que apresentam maior influência sobre o sistema em estudo. Análises de variância (ANOVA) são então utilizadas a fim de se determinar a significância de cada fator e, por meio de análises de regressão, determina-se a equação de melhor ajuste. A partir daí, este modelo pode ser analisado empregando-se diversas técnicas de otimização, para se obter a condição ótima do processo e o formato da superfície de respostas na região investigada. O último passo é a realização de um experimento

comprobatório, que tem como objetivo a verificação experimental da condição teórica prevista.

As principais vantagens relacionadas ao emprego desta metodologia são: (1) a descrição de como as variáveis afetam a resposta; (2) a possibilidade de se determinar correlações entre estas variáveis do sistema.

Apesar de estar sendo aplicada com sucesso em diversas áreas, esta metodologia não tem sido muito aplicada para a caracterização e/ou otimização dos processos de produção de ésteres metílicos ou etílicos. Dentre os trabalhos de relevância até então desenvolvidos neste campo, destacam-se os trabalhos de Vicente *et al.* (1997) e de Ghadge e Rahenan (2005). No primeiro, a MRS foi aplicada a fim de se caracterizar e otimizar a reação de transesterificação metílica de óleo de girassol, com a proposição de um modelo quadrático que permitiu prever satisfatoriamente o grau de conversão em função da temperatura e da concentração de catalisador. Já Ghadge e Rahenan, aplicaram esta metodologia para estudar os efeitos da quantidade de álcool, concentração de ácido e tempo de reação sobre a esterificação de óleo de *Madhuca indica*, que apresenta cerca de 17% de ácidos graxos livres em sua composição. Neste trabalho, propuseram um modelo quadrático que apresentou um percentual de variância explicável de cerca de 84%, e a condição de reação obtida através deste modelo, proporcionou a obtenção de um produto com menos de 1% de ácidos graxos livres.

## 1.8. ASPECTOS RELACIONADOS À ESTABILIDADE DO BIODIESEL

O tipo e o teor de ácidos graxos presentes no óleo vegetal (Tabela 1) têm um efeito marcante sobre a estabilidade do biodiesel. Por exemplo, quedas bruscas

na temperatura ambiente promovem o aumento da viscosidade e a cristalização de ésteres graxos saturados que, eventualmente, podem causar o entupimento de filtros de óleo e sistemas de injeção. A tendência à “solidificação” do combustível é medida através dos pontos de névoa e de fluidez (ou de entupimento), que devem ser tanto mais baixos quanto possível. Abaixamentos no ponto de fluidez, muitas vezes motivados pela aditivação de inibidores de cristalização (Stournas *et al.*, 1995; Kucek, 2005), minimizam as restrições do biocombustível à variações de temperatura, evitando problemas de estocagem e de utilização em regiões mais frias. Obviamente, esse problema não é exclusivo do biodiesel, pois o diesel de petróleo contém parafinas que apresentam tipicamente o mesmo comportamento.

A formação de depósitos por precipitação também pode ocorrer em função do envelhecimento e/ou rancificação do biodiesel. Testes realizados pela Bosch, em parceria com a ANFAVEA (Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores), AEA (Associação Brasileira de Engenharia Automotiva) e Sindipeças (Sindicato Nacional da Indústria de Componentes para Veículos Automotores), constataram que a degradação do biodiesel gera resinificação que, por aderência, constitui uma das principais causas da formação de depósitos nos equipamentos de injeção. Em decorrência desse fenômeno, foi também observada uma queda no desempenho, aumento da susceptibilidade à corrosão e diminuição da vida útil dos motores (Dabague, 2003).

Existem poucos dados na literatura acerca do impacto do uso de biodiesel rancificado sobre a performance e emissões dos motores. Em 1997, Van Gerpen e colaboradores observaram que o número de cetano aumenta proporcionalmente ao aumento do grau de oxidação do biodiesel. Monyen *et al.* (2001) estudaram o efeito da oxidação de ésteres metílicos de óleo de soja sobre o desempenho e produtos de

combustão dos motores e, deste trabalho, constataram que o uso de biodiesel quer oxidado ou não, apresentou um impacto muito semelhante ao diesel n<sup>o</sup>2 sobre a performance dos motores. Já com relação ao perfil de emissões, observaram que, em comparação ao biodiesel não-oxidado, o material oxidado ocasionou reduções significativas dos níveis de CO (15%) e HC (16%).

A rancificação de óleos e derivados, como ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel), pode ocorrer por meio de processos hidrolíticos ou oxidativos, que foram abordados nas seções 1.8.1 e 1.8.2, respectivamente.

#### 1.8.1. Rancificação Hidrolítica

A rancificação hidrolítica pode ser de caráter enzimático ou não-enzimático. A degradação enzimática ocorre pela ação de lipases presentes nas sementes de oleaginosas, ou de origem microbiana (processos fermentativos), que hidrolisam óleos e gorduras produzindo ácidos graxos livres. Suas condições ótimas de ação estão situadas em torno de pH 7 e 37°C, sendo que as de origem vegetal preferem meios ligeiramente ácidos e, as de origem animal ligeiramente básicos (Moretto e Fett, 1998).

Já a rancificação hidrolítica não-enzimática, se dá na presença de água, cuja ocorrência depende principalmente das condições de processamento e/ou estocagem do combustível. A contaminação do biodiesel com glicerol e mono e diacilglicerídeos (intermediários da reação de transesterificação), tem sido considerada uma das principais causas da ocorrência deste tipo de rancificação (Knothe *et al.*, 2005), uma vez que estes compostos polares apresentam a propriedade de formar emulsões com a água.

### 1.8.2. Rancificação Oxidativa

A ocorrência da rancificação oxidativa está diretamente relacionada à disponibilidade de ar e à presença de compostos insaturados, sendo que o desencadeamento deste processo pode ocorrer via autoxidação ou fotoxidação.

Antes que uma cadeia de ácido graxo insaturado reaja com o oxigênio, um destes reagentes precisa ser ativado. Sendo assim, ou a olefina é convertida em um radical alílico estabilizado por ressonância, ou o oxigênio é convertido a uma espécie mais reativa, como o oxigênio singlete. Estas duas reações ocorrem por meio de diferentes mecanismos, resultando em produtos semelhantes, porém, não idênticos (Gunstone, 1984).

#### 1.8.2.1. Autoxidação

Trata-se de uma reação em cadeia envolvendo o oxigênio triplete ( $^3\text{O}_2$ ) que ocorre em três estágios: iniciação, propagação e finalização (Figura 7). A fim de se proporcionar uma melhor compreensão das reações envolvidas nas principais etapas deste processo de degradação, as etapas de iniciação e propagação da autoxidação de um éster do ácido linoléico foram apresentadas de forma detalhada nas Figuras 8 e 9, respectivamente.

Sabe-se que a ocorrência da etapa de iniciação e propagação depende fundamentalmente da facilidade com que estes hidrogênios alílicos e/ou bis-alílicos podem ser removidos das cadeias dos ácidos graxos, e que estes dois tipos de hidrogênio apresentam uma considerável diferença de reatividade. Dessa forma, a energia necessária para a remoção de um hidrogênio contido no grupo metilênico

saturado, metilênico alílico e bis-alílico do linoleato por exemplo (Figura 7), é de 100, 75 e 50 Kcal, respectivamente (Gunstone, 2005).

FIGURA 7 - AUTOXIDAÇÃO DE UMA OLEFINA. RH REPRESENTA UM COMPOSTO OLEFÍNICO NO QUAL O HIDROGÊNIO (H) APRESENTA-SE LIGADO A UM ÁTOMO DE CARBONO ALÍLICO (Gunstone, 2005).

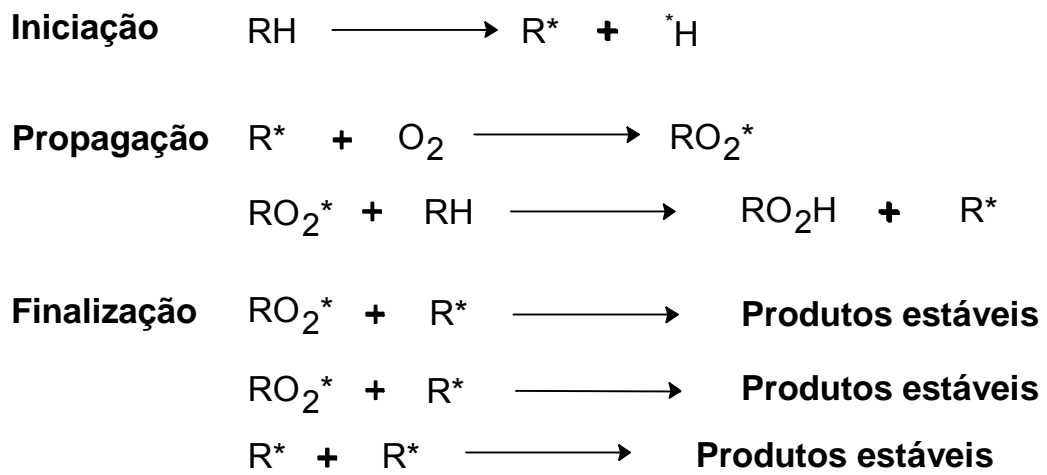


FIGURA 8 - ETAPA DE INICIAÇÃO DA AUTOXIDAÇÃO DE UM ÉSTER DO ÁCIDO LINOLÉICO (Solomons, 1996)

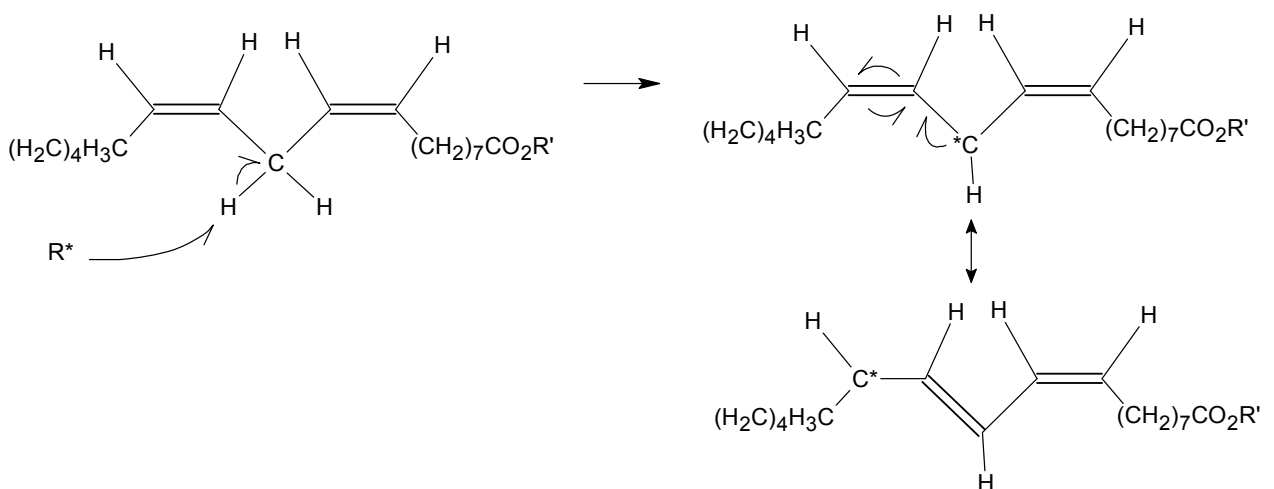
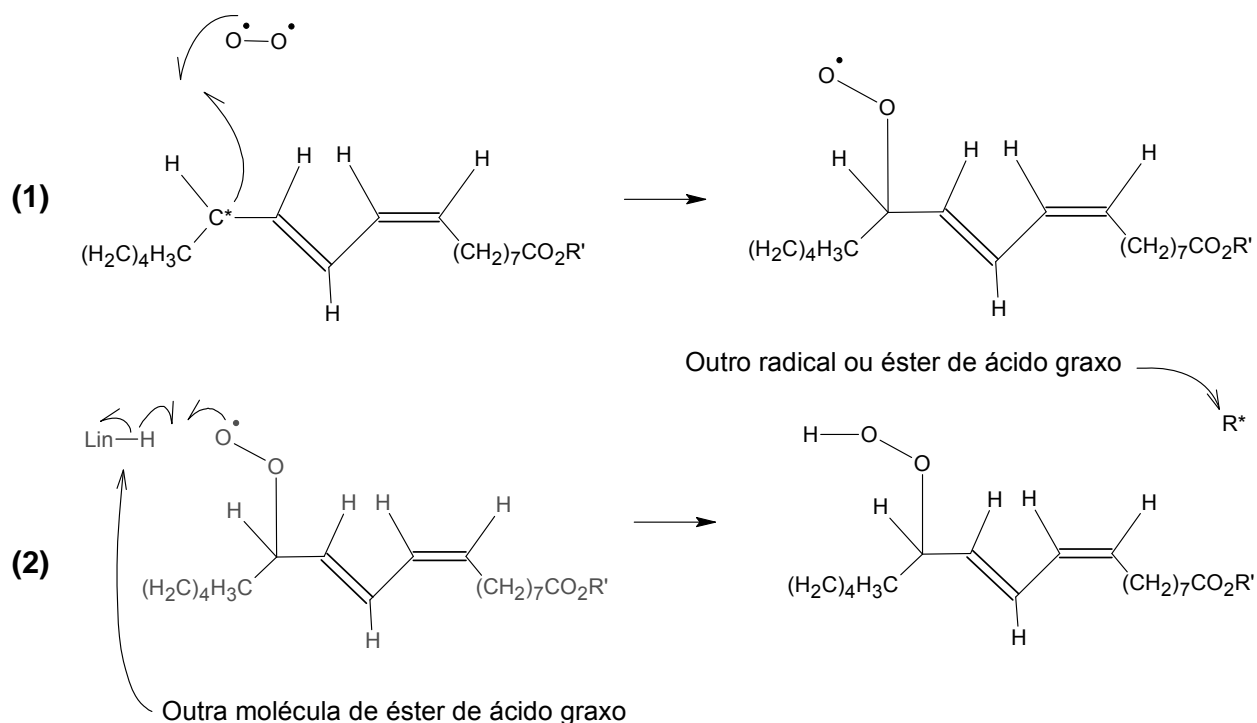


FIGURA 9 – REAÇÕES ENVOLVIDAS NA ETAPA DE PROPAGAÇÃO DA AUTOXIDAÇÃO DE UM ÉSTER DO ÁCIDO LINOLÉICO (Solomons, 1996)



A natureza exata da etapa de iniciação (Figuras 7 e 8) ainda não é completamente conhecida, o que se sabe é que a presença de hidroperóxidos originados através de más condições de estocagem (*eg.*, disponibilidade de ar) e/ou processamento (*eg.*, aquecimento) destes produtos, bem como a presença de metais como o cobre, ferro e níquel (Vioque *et al.*, 1964), com destaque para o cobre (Knothe e Dunn, 2003), são considerados os principais responsáveis pelo desencadeamento destas reações.

Havendo disponibilidade de ar, os radicais alquila formados na etapa de iniciação (*eg.* Figura 8) são rapidamente convertidos a peróxi-radicais na etapa denominada de propagação (*eg.* Figura 10), e a conversão destes peróxi-radicais a hidroperóxidos é a etapa determinante da velocidade desta seqüência de reações,

que se sucede enquanto houver um suprimento de reagentes, com a subsequente formação de compostos estáveis, na etapa de finalização.

#### 1.8.2.2. Fotoxidação

Por envolver reações com o oxigênio em seu estado excitado ou singlete ( $^1\text{O}_2$ ), a fotoxidação é um processo de degradação muito mais rápido que a autoxidação. Pela análise da Tabela 3, pode-se observar que a fotoxidação do oleato, por exemplo, é cerca de trinta mil vezes mais rápida que a autoxidação deste mesmo éster (Gunstone, 1984 e 2003). Dada a extrema velocidade com que ocorre este processo de degradação, observa-se uma pequena diferença de reatividade entre mono e polienos.

TABELA 3 - VELOCIDADES RELATIVAS DA AUTOXIDAÇÃO E FOTOXIDAÇÃO DO OLEATO, LINOLEATO E LINOLENATO (Gunstone, 2005)

REAÇÃO	OXIGÊNIO	18:1	18:2	18:3
Autoxidação	Triplete	1	27	77
Fotoxidação	Singlete	$3 \times 10^4$	$4 \times 10^4$	$7 \times 10^4$
<i>Razão</i>		30 000	1500	900

O oxigênio singlete pode ser formado por processos enzimáticos, químicos e fotoquímicos. No presente contexto, o  $^1\text{O}_2$  é formado a partir do  $^3\text{O}_2$  em presença de luz, que é absorvida por compostos fotossensíveis como a clorofila. Estes compostos absorvem energia de um fóton que pode ser transferida ao  $^3\text{O}_2$ , convertendo-o ao  $^1\text{O}_2$ .



Os produtos primários tanto da autoxidação quanto da fotoxidação são hidroperóxidos alílicos, que posteriormente dão origem a compostos voláteis como aldeídos (que dão odor ao ranço) e compostos de alta massa molecular (polímeros), dentre outros.

#### 1.8.2.3. Hidroperóxidos

A maioria dos estudos realizados acerca dos produtos dos processos de rancificação oxidativa envolve ésteres metílicos dos ácidos oléico, linoléico e linolênico (Quencer e Buck, 1964; Sherwin, 1978; Gunstone, 1984; Hamilton *et al.*, 1997; Ishido *et al.*, 2001).

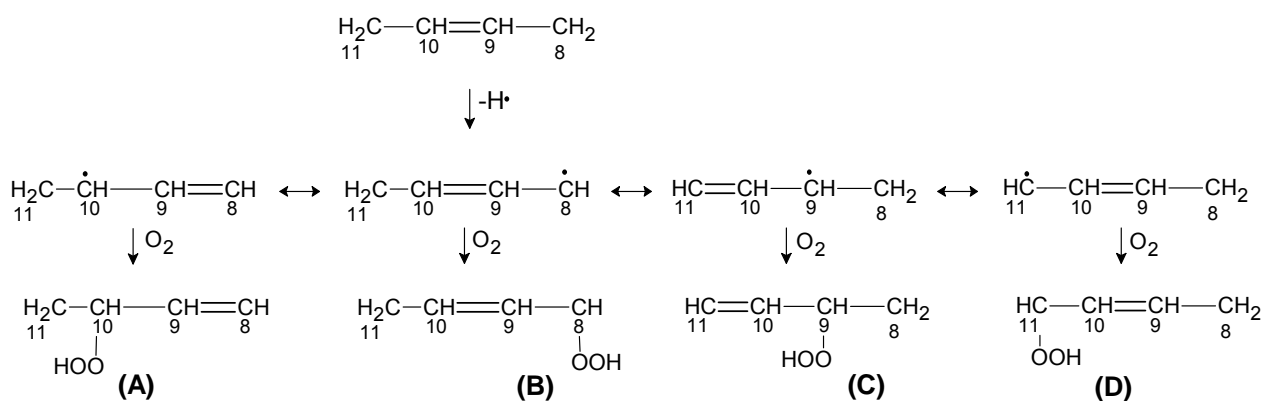
No caso do oleato de metila, com a remoção de um dos hidrogênios alílicos e subsequente formação de um radical estabilizado por ressonância, podem ser formados oito diferentes hidroperóxidos por autoxidação (Figura 10), considerando que ambos podem existir tanto na forma *cis* quanto na forma *trans*.

Em estudo sobre os isômeros destes hidroperóxidos, Frankel (1985) observou que no caso do oleato de metila, os hidroperóxidos das posições B e C (Figura 10) são formados em maiores concentrações (26-28%) do que os demais (22-28%). Já a fotoxidação do oleato de metila produziu uma mistura 1:1 de dois produtos; o 9-OOH  $10t$  e o 10-OOH  $8t$ . Sendo assim, a reação é limitada aos carbonos olefínicos e a dupla ligação assume a configuração *trans*.

Em geral, a autoxidação de ésteres de ácidos graxos possibilita a obtenção de um maior número de produtos de oxidação, em comparação à fotoxidação. Os hidroperóxidos formados em ambos os processos são compostos muito instáveis

que se quebram facilmente, originando moléculas voláteis de cadeias curtas que podem ser álcoois, cetonas, aldeídos, hidrocarbonetos, ácidos, ésteres e éteres.

FIGURA 10 - HIDROPERÓXIDOS FORMADOS 1, 2, 3 E 4 ORIGINADOS A PARTIR DO OLEATO DE METILA, AMBOS *CIS* E *TRANS* (Hamilton *et al.*, 1997)



## 1.9. ANTIOXIDANTES

A rancificação oxidativa, principal mecanismo através do qual óleos e gorduras sofrem degradação, pode ser inibida pela estocagem destes produtos em atmosfera inerte, pela remoção de compostos e condições que as promovem (luz, metais e calor) e pela adição de compostos que retardam estes processos oxidativos.

De acordo com a origem, os antioxidantes podem ser naturais ou sintéticos. Os antioxidantes sintéticos são mais baratos e, freqüentemente, mais eficientes que os naturais. Outro fator a se destacar é que, devido à crescente tendência de substituição de antioxidantes sintéticos na indústria alimentícia, a procura por antioxidantes naturais tem sido maior do que a demanda (Gunstone, 2004).

De forma geral, os óleos vegetais brutos apresentam antioxidantes naturais em sua composição, em teores que variam de acordo com fatores tais como, a cultura em questão, sazonalidade e agronomia. Os processos empregados para purificação (*e.g.*, refino) destes óleos aos padrões de qualidade almejados, inevitavelmente acarretam em uma indesejável remoção de boa parte destes compostos que, ao final do processo são “devolvidos” ao produto, podendo ser de origem natural ou sintética.

Já os óleos de origem animal, por não apresentarem antioxidantes naturais em sua composição, são muito mais susceptíveis à oxidação. Por esta razão, industrialmente, o refino destes óleos é feito com a adição de antioxidantes sintéticos no decorrer do processo, para minimizar a deterioração da matéria-prima (Sherwin, 1978).

#### 1.9.1. Antioxidantes Primários e Secundários

Os antioxidantes podem ser classificados de acordo com a etapa do processo de rancificação oxidativa sobre a qual atuam. Dessa forma, são denominados antioxidantes primários os aditivos que atuam na inibição da propagação da autooxidação através da estabilização de radicais alquila e de peróxiradicais, enquanto que antioxidantes secundários são os que atuam na etapa de iniciação e correspondem a agentes quelantes como os ácidos etilenodiamino tetraacético (EDTA), cítrico e fosfórico.

FIGURA 11 - ANTIOXIDANTES PRIMÁRIOS SINTÉTICOS

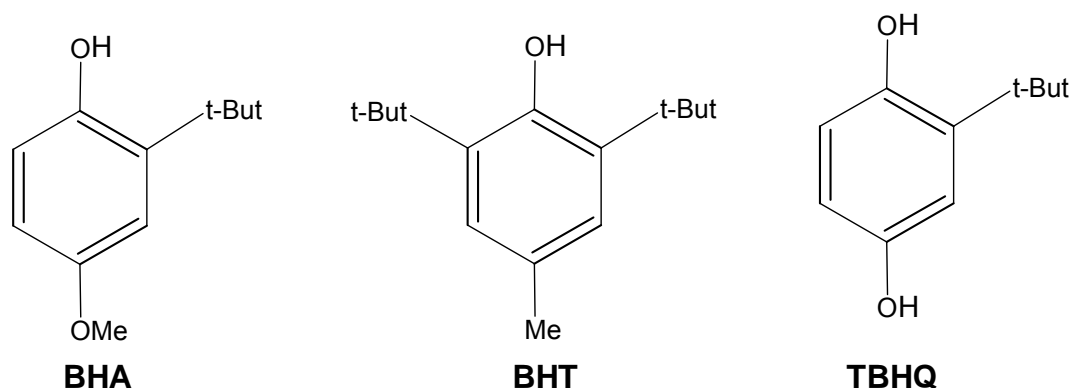
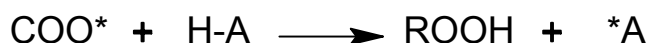


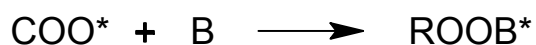
FIGURA 12 - MECANISMO DE AÇÃO DOS ANTIOXIDANTES PRIMÁRIOS SINTÉTICOS



A: Antioxidante sintético

Tanto os antioxidantes primários quanto os secundários podem ser de origem sintética ou natural, no entanto, na classe dos antioxidantes primários, há uma diferenciação quanto ao mecanismo de ação. Dessa forma, antioxidantes primários sintéticos como o BHT (2,6-di-*t*-butil-4-metilfenol), o BHA (2-*t*-butil-4-metoxifenol) e o TBHQ (terc-butil hidroxiquinona) (Figura 11) apresentam em suas estruturas um hidrogênio que pode ser facilmente removido por radicais alquila ou peróxi-radicaís, originando um radical estabilizado por ressonância (Figura 12), enquanto que antioxidantes primários naturais como os tocoferóis e o  $\beta$ -caroteno, suprimem a etapa de propagação da autoxidação combinando-se com os referidos radicais alquila e peróxi-radicaís (Figura 13).

FIGURA 13 - MECANISMO DE AÇÃO DOS ANTIOXIDANTES PRIMÁRIOS NATURAIS



B: Antioxidante natural

#### 1.10. ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO DO BIODIESEL

Embora existam muitas referências acerca do efeito de antioxidantes naturais e sintéticos sobre a estabilidade de óleos vegetais e gorduras para fins alimentícios, poucos estudos têm sido orientados ao uso destes materiais para fins energéticos e/ou automotivos (biodiesel), e esta escassez é ainda mais crítica quando se trata de ésteres de base etílica (Prankl e Schindlbauer, 1998; Pedersen e Ingermarsson, 1999).

Sabe-se que tanto antioxidantes naturais quanto sintéticos, comumente presentes nas matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel, podem ser transferidos aos correspondentes ésteres em concentrações que dependem fundamentalmente da tecnologia produção utilizada (Ferrari, 2005). Dessa forma, dependendo do grau de remoção destes compostos e principalmente do grau de insaturação dos ésteres produzidos, a adição de antioxidantes naturais ou sintéticos pode ser imprescindível (Prankl, 2005).

Mittelbatch e Schober (2003) constataram que a eficiência de um dado antioxidante depende da matéria-prima de origem e da tecnologia empregada na produção do biodiesel, o que ressalta a importância da realização de investigações específicas para ésteres produzidos por diferentes vias reacionais. Neste mesmo

trabalho, estes autores estudaram o efeito antioxidante do pirogalol (PY), propilgalato (PG), terc-butil hidroxiquinona (TBHQ), hidroxianisol butilado (BHA) e hidroxitolueno butilado (BHT) sobre ésteres metílicos de óleo de girassol e de canola, óleos de fritura e sebo animal, destilados e não destilados, em concentrações compreendidas entre 100 e 1000 ppm. Empregando o método Rancimat, foi verificado que o PY, PG, BHA e TBHQ aumentaram significativamente a estabilidade das amostras em estudo, enquanto que o BHT não foi muito eficiente.

Dunn (2005) avaliou o uso de BHT, TBHQ, BHA, propil galato (PrG) e  $\alpha$ -tocoferol em ésteres metílicos de óleo de soja, utilizando calorimetria diferencial pressurizada, e recomendaram o uso de BHA e TBHQ em concentrações superiores a 3000 ppm.

Em face à evidente carência de dados técnicos mais concisos sobre a variedade de fatores relacionados ao tema como um todo, o Comitê Europeu para Padronização (CEN), entre os anos de 2001 e 2003, desenvolveu o projeto “Estabilidade do Biodiesel” (BIOSTAB), onde amostras de ésteres metílicos dos óleos de canola e de girassol, óleos de fritura e sebo animal foram estudadas com o objetivo de se esclarecer quais métodos deveriam ser utilizados para a determinação deste parâmetro de estabilidade, qual efeito que diferentes condições de estocagem poderiam ter sobre esta propriedade e, como corrigi-la através da adição de antioxidantes.

No que diz respeito às metodologias disponíveis para a determinação da estabilidade à oxidação, a metodologia EN 14112, comumente referenciada como método Rancimat, foi adotada como metodologia padrão para determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel na Europa e, mais recentemente, no Brasil, através da Resolução nº 42 da ANP. Esta metodologia tem sido considerada a mais

adequada porque o período de indução, que é derivado de uma determinação condutivimétrica no produto, apresenta melhor correlação com as etapas envolvidas em sua degradação oxidativa, quando comparado a outras metodologias tais como os índices de peróxido (AOCS, Cd 8-53), de acidez (AOCS, Cd 3d – 63) e de anisidina (AOCS, Cd 18-90).

Uma outra metodologia comumente utilizada para avaliação da susceptibilidade de um determinado óleo vegetal à oxidação é o índice de iodo, que revela o grau de insaturação de uma dada amostra. Esta metodologia não é adequada para a determinação da estabilidade à oxidação porque não distingue os tipos de ácidos graxos presentes na amostra. Assim, como visto na seção 1.6, a presença de pequenas concentrações de linolenato pode ser comprometedora, porque este componente é cerca de 77 vezes mais susceptível à autooxidação do que o oleato (Tabela 3).

Testes de estocagem realizados durante o projeto BIOSTAB demonstraram que, assim como para os triacilglicerídeos, a temperatura, a luz, o ar e a presença de pró-oxidantes também exercem forte influência sobre a estabilidade à oxidação do biodiesel.

Apesar de se tratar de uma das mais importantes fontes de consulta sobre estabilidade à oxidação de biodiesel, os resultados obtidos através do projeto BIOSTAB não são totalmente aplicáveis à realidade nacional, pois se trata de um estudo moldado para atender as necessidades européias, cujo programa de biodiesel é predominantemente fundamentado na produção de ésteres de base metílica e no uso do óleo de canola como matéria-prima. Sendo assim, se por um lado uma ampla diversificação das matrizes nacionais, aliada a uma forte tendência de produção de biodiesel predominantemente de base etílica, constitui importante

argumento para o desenvolvimento sócio-econômico do Brasil, por outro lado, esta realidade reforça a necessidade da realização de um estudo dirigido às necessidades nacionais.

Apenas como exemplo, o óleo de nabo-forrageiro (*R. sativus* L.Var), que tem sido citado como importante candidato à fonte de matéria-prima para produção de biodiesel (Seção 1.5), ainda é de composição química desconhecida.

Neste contexto, o recém criado Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (MCT, 2005) apresenta, dentre os temas em desenvolvimento, linhas de pesquisa voltadas ao estudo de critérios e formas de armazenamento e caracterização, tanto de óleos *in natura*, quanto do combustível e suas misturas ao petrodiesel.

Dada a grandeza do agronegócio da soja no mercado brasileiro, é relativamente fácil reconhecer que esta oleaginosa apresenta o maior potencial para servir de modelo ao desenvolvimento imediato de um programa nacional de biodiesel. Apenas como exemplo, dados divulgados pela Abiove (Associação Brasileira dos Produtores de Óleos Vegetais) demonstraram que o setor produtivo da soja já está preparado para atender a uma demanda nacional para misturas B5.

O óleo de soja é tipicamente caracterizado pela presença dos ácidos linoléico (53%), oléico (23%), palmítico (11%), linolênico (8%) e esteárico (4%) (Gunstone, 2004). Assim, a presença deste elevado teor de ácidos graxos insaturados, com destaque à presença de cerca de 8% de ácido linolênico, torna este óleo bastante susceptível à oxidação, característica que é inevitavelmente repassada aos ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel) obtidos a partir desta matéria-prima.



Dessa forma, a estabilidade à oxidação do biodiesel derivado de óleo de soja tem sido uma preocupação tanto dos produtores quanto dos futuros consumidores deste produto, uma vez que processos oxidativos promovem aumentos de viscosidade pela ocorrência de reações de polimerização envolvendo as duplas ligações que, em estágios mais avançados, podem levar à formação de materiais insolúveis, tais como gomas e sedimentos que entopem os filtros de combustível e sistemas de injeção (Monyem e Van Gerpen, 2001). Adicionalmente, a elevação da acidez e a presença de hidroperóxidos, ambos decorrentes do desencadeamento de processos oxidativos, podem ocasionar a corrosão de componentes do sistema combustível, bem como o ataque a elastômeros (Monyem e Van Gerpen, 2001; Tao, 1995). Neste contexto, o desenvolvimento de tecnologias que possibilitem o uso de antioxidantes, para o aumentar a estabilidade do biodiesel de óleo de soja, é de fundamental importância à manutenção de um programa orientado a sua produção e uso.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivos a otimização da transesterificação etílica do óleo bruto de nabo-forageiro em meio alcalino, empregando-se a metodologia de superfície de respostas (MSR), bem como o estudo da estabilidade à oxidação de ésteres etílicos dos óleos de soja e de nabo-forageiro.

As seguintes etapas foram necessárias para o desenvolvimento deste trabalho:

- a) Caracterizar os efeitos das principais variáveis envolvidas na etanolise de óleo bruto de nabo-forageiro em meio alcalino;
- b) Propor um modelo matemático que permita prever a influência das principais variáveis do processo sobre o rendimento da reação e a qualidade do produto final;
- c) Identificar o ponto ótimo de reação, mediante simulações baseadas no modelo matemático de melhor ajuste;
- d) Determinar o formato da superfície de respostas da reação em função do percentual mássico de fase superior recuperada ao término de cada etapa;
- e) Empregar métodos de cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE) para caracterizar a amostra de ésteres etílicos de nabo-forageiro que apresentou maior rendimento de reação, bem como a amostra deste mesmo óleo que foi obtida mediante o emprego de condições otimizadas de reação;
- f) Submeter às análises especificadas pela Resolução nº 42 da ANP, que define os parâmetros de qualidade do biodiesel a ser consumido no Brasil, a amostra que apresentar a melhor resposta dentre os planejamentos experimentais realizados, e a amostra obtida sob condições otimizadas de reação;

- g) Avaliar a influência de antioxidantes sintéticos (BHT, BHA e TBHQ) sobre a estabilidade à oxidação de ésteres etílicos derivados dos óleos de soja e de nabo-forrageiro;
- h) Avaliar a ocorrência de efeitos de sinergismo entre o BHA, BHT e TBHQ.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA EM MEIO ALCALINO DO ÓLEO BRUTO DE NABO-FORRAGEIRO

##### 3.1.1. Materiais

O óleo bruto de nabo-forrageiro utilizado neste trabalho foi cedido pela WJC Armazéns Gerais Ltda. (Chapadão do Céu, GO). Este óleo foi obtido por prensagem mecânica a frio, sendo posteriormente aquecido à cerca de 70°C para filtragem em filtro prensa. O etanol anidro foi doado pela Associação dos Produtores de Açúcar e Álcool do Paraná (ALCOPAR, Maringá, PR) e os padrões de ésteres etílicos e de mono, di e triacilglicerídeos foram importados da Nu-Chek Prep (Elysian, Minnesota, Estados Unidos).

A amostra dos ésteres etílicos de óleo de soja, empregada para os ensaios de estabilidade à oxidação, foi cedida pela Ecomat - Ecológica Mato Grosso Indústria e Comércio Ltda. (Cuiabá, MT). Segundo as informações do fabricante, esta amostra foi obtida a partir de óleo de soja refinado não-desodorizado através da tecnologia convencional de transesterificação em meio alcalino.

O BHA (mínimo de 99,0% de 2-*terc*-butil-4-metoxifenol), BHT (mínimo de 99,0% de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol) e TBHQ (máximo de 99,0% de *terc*-butil hidroxiquinona), foram cedidos pela NutriCom Tecnologia Ltda (São Paulo, SP). Os demais reagentes foram obtidos de fontes diversas, todos em grau analítico.

### 3.1.2. Caracterização Simplificada das Matérias-Primas em Estudo

Os teores de água presentes no etanol e no óleo vegetal foram determinados pelo método de Karl-Fisher (ASTM D-6593) no Departamento de Química Aplicada do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC, Curitiba, PR). O teor de ácidos graxos livres presentes no óleo bruto de nabo-forageiro foi determinado segundo o método AOCS Ca 5a-40, enquanto que o método Ca 6a-40 foi empregado na determinação de materiais insaponificáveis.

### 3.1.3. Determinação da Composição Percentual dos Ácidos Graxos Presentes no Óleo de Nabo-Forageiro

A determinação da composição percentual de ácidos graxos, presentes no óleo bruto de *R. sativus* L., foi realizada segundo metodologia oficial AOCS Ce 1-62, que é aplicável a ésteres metílicos de ácidos graxos contendo de 8 a 24 carbonos. No entanto, dada a indisponibilidade local de padrões de ésteres metílicos, o preparo da amostra foi conduzido empregando-se etanol anidro como agente de transesterificação.

### 3.1.4. Obtenção de Ésteres Etílicos de Óleo Bruto de Nabo-forageiro

A etanólise de óleo bruto de nabo-forageiro foi realizada em meio alcalino, empregando hidróxido de sódio (NaOH) como coadjuvante de catálise. Variáveis como a razão molar etanol:óleo, percentual de catalisador e temperatura de reação

foram inicialmente testadas segundo um planejamento fatorial do tipo  $2^3$ , tendo-se como níveis mínimos (-) e máximos (+) as temperaturas de 45 e 65°C, percentuais de catalisador de 0,4 e 0,8% (m/m) em relação à massa de óleo e razões molares de 6:1 e 12:1 (Tabela 4).

TABELA 4 - MATRIZ DE PLANEJAMENTO  $2^3$  PARA OS EXPERIMENTOS INICIAIS DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO BRUTO DE NABO-FORRAGEIRO.

EXPERIMENTOS	RAZÃO MOLAR	CATALISADOR	TEMPERATURA
1	6:1 (-)	0,4 (-)	45 (-)
2	12:1 (+)	0,4 (-)	45 (-)
3	6:1 (-)	0,8 (+)	45 (-)
4	12:1 (+)	0,8 (+)	45 (-)
5	6:1 (-)	0,4 (-)	65 (+)
6	12:1 (+)	0,4 (-)	65 (+)
7	6:1 (-)	0,8 (+)	65 (+)
8	12:1 (+)	0,8 (+)	65 (+)
9	9:1 (0)	0,6 (0)	55 (0)
10	9:1 (0)	0,6 (0)	55 (0)
11	9:1 (0)	0,6 (0)	55 (0)

Os experimentos de 9 a 11 corresponderam a uma triplicata do ponto central (níveis zero) definido pelo planejamento. Os resultados obtidos a partir destes experimentos possibilitaram o cálculo do desvio padrão relativo (DPR) do experimento como um todo e, por conseguinte, uma visão da variância do sistema em estudo.

Ao término de cada reação, o excesso de etanol foi destilado a pressão atmosférica sob temperaturas máximas de 100°C, sendo que os produtos foram posteriormente deixados em repouso por cerca de 24 horas para a separação entre as fases de éster e de glicerina que se formam no processo.

Sabendo-se que cerca de 80% do óleo vegetal é convertido a biodiesel nos primeiros 10 a 20 minutos de contato entre os reagentes (Kucek, 2005), o tempo de reação para a realização de todos os experimentos foi fixado em 60 minutos, já que tempos superiores não provocam aumentos significativos do rendimento da reação.

Para o tratamento estatístico dos resultados, o percentual mássico da fase superior (fase composta predominantemente por ésteres etílicos), calculado em relação à massa de óleo utilizada no início de cada experimento, foi considerado como sendo a resposta quantitativa do sistema (R). Os sabões presentes nestes ésteres foram determinados segundo metodologia AOCS Cc 17-95.

A avaliação estatística dos efeitos principais e de interação, bem como a adequação das respostas obtidas dos planejamentos fatoriais a modelos matemáticos, foi realizada com o auxílio do programa STATGRAPHICS Plus 5.1 (StatPoint, Orlean, VA, USA).

### 3.1.5. Aplicação da Metodologia de Superfície de Respostas para Otimização da Reação

De uma forma geral, a aplicação desta metodologia consiste na realização de planejamentos fatoriais de cujos resultados dependem o desenvolvimento de modelos matemáticos. Usualmente, a modelagem é iniciada utilizando-se o modelo linear, e caso este modelo não represente adequadamente o sistema em estudo, modelos mais complexos como os modelos quadrático ou cúbico podem ser propostos. É importante ressaltar que todas as variáveis integrantes dos modelos permanecem em sua forma escalonada ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Um modelo só foi considerado satisfatório quando apresentou altos valores de regressão sem falta de ajuste frente aos valores de  $F$  no nível de confiança de 95%, com valores de  $p$  inferiores a 0,05 sendo considerados significativos. A regressão e a falta de ajuste foram analisadas comparando-se as razões entre as médias quadráticas da regressão e do resíduo ( $MQ_R/MQ_r$ ), e entre as médias quadráticas da falta de ajuste e do erro puro ( $MQ_{faj}/MQ_{ep}$ ), com os respectivos valores tabelados de *Fisher*,  $F_{p-1, n-p}$  e  $F_{m-p, n-m}$ , onde  $p$  é igual ao número de parâmetros dos modelos,  $\sum n_i$  corresponde ao número total de observações e  $m$  é igual ao número de níveis distintos. Quanto maior  $MQ_R/MQ_r$  em relação a  $F_{p-1, n-p}$ , mais significativa foi a regressão, e quanto menor  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  em relação a  $F_{m-p, n-m}$ , menor a falta de ajuste para o modelo (Barros-Neto *et al.*, 2003; Box e Draper, 1984).

O tratamento de todos os dados, bem como a subsequente geração da superfície de respostas e curvas de nível para o modelo que apresentou melhor ajuste, foi realizada empregando-se os programas STATGRAPHICS Plus 5.1 e STATISTICA 6.0 (StatSoft, Tulsa, OK, USA), respectivamente.



### 3.1.6. Transesterificação Etilica em Duas Etapas Reacionais

O produto do experimento que possibilitou a obtenção da melhor resposta (R) a partir dos planejamentos fatoriais empregados, bem como os ésteres preparados segundo condições otimizadas de reação, calculadas com base no modelo matemático que apresentou o melhor ajuste, foram posteriormente submetidas a uma segunda etapa de reação em meio alcalino.

A razão molar, o tempo e a temperatura de reação utilizados nestes testes foram fixados em 6:1, 30 minutos e 45°C, respectivamente, enquanto que a concentração de NaOH foi variada de 0,01 a 0,11%. As melhores condições reacionais para cada caso foram definidas como sendo as que possibilitaram a geração dos produtos com menores teores de sabões associados a maiores percentuais mássicos de fase superior (R) em relação à massa de óleo utilizada no início de cada experimento. É importante ressaltar que, ao ser submetida à segunda etapa de reação, a fase superior obtida na primeira etapa não sofreu qualquer procedimento de purificação, seja por lavagem aquosa ou por adsorção física de contaminantes.

As amostras obtidas a partir dos experimentos mais bem sucedidos, em cada um dos casos descritos acima, foram submetidas a dois tratamentos consecutivos com 2% (m/m) de um adsorvente sintético, à base de silicato de magnésio, que está sendo desenvolvido para remoção de umidade, sabões e outros compostos polares que normalmente contaminam o produto final. Após estas etapas de adsorção física, os ésteres etílicos foram então submetidos às análises especificadas pela Resolução nº 42 da ANP, bem como à determinação de seus respectivos teores em ésteres por cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE).

### 3.1.7. Métodos Cromatográficos

As análises cromatográficas dos ésteres etílicos do óleo bruto de nabo-forrageiro foram realizadas em equipamento CLAE da Shimadzu (Kyoto, Japão), modelo LC10AD, provido de unidade de desgaseificação a vácuo (modelo DGU10A), sistema de aquecimento de colunas (modelo CTO10A), amostrador automático (modelo SIL10A), interface de comunicação (modelo CBM10A) e sistema de controle e tratamento de dados (versão CLASS10).

#### 3.1.7.1. Cromatografia a líquido de fase reversa quimicamente ligada (C18)

A análise de ésteres foi realizada em coluna cromatográfica de fase reversa quimicamente ligada (C18). A coluna correspondeu a uma Waters Spherisorb (4,6 x 250 mm, 5  $\mu$ m), mantida a 35°C e eluída com acetonitrila:acetona (95:5, v/v) em eluição isocrática a 0,5 mL/ min.

A análise quantitativa foi baseada em curvas de calibração dos ésteres etílicos dos ácidos palmítico (ácido hexadecanóico), oléico (ácido *cis*-9-octadecenóico), linoléico (ácido *cis*-9,12-octadecadienóico), linolênico (ácido *cis*-9,12,15-octadecatrienóico), esteárico (ácido octadecanóico), erúcico (ácido *cis*-13-docosenóico), araquídico (ácido *cis*-eicosanóico) e gadoléico (ácido *cis*-11-eicosanóico), sendo que o método de análise empregado foi o da padronização externa (Tabela 5). Com exceção do padrão de araquidato de etila, que apresenta baixa solubilidade na fase móvel empregada, a calibração com os demais ésteres foi efetuada com soluções-padrão em concentrações que variaram de 0,05 a 2,0

mg/mL. Para o araquidato, a calibração foi realizada em concentrações que variaram de 0,05 a 0,15 mg/mL. Todas as injeções foram realizadas por amostragem automática e o volume de injeção correspondeu a 20  $\mu$ L.

TABELA 5 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO EMPREGADAS NA ANÁLISE DE C-18

ÉSTER ETÍLICO	$t_r$ (min)	[c] (mg/mL) = a.[área] + b		$R^2$
		a	b	
Linolenato	11,62	$4,005614 \cdot 10^{-7}$	- 0,009115409	0,99998
Linoleato	14,27	$4,231773 \cdot 10^{-7}$	- 0,008035755	0,99995
Oleato	18,72	$4,826063 \cdot 10^{-7}$	- 0,01024232	0,99996
Palmitato	19,41	$5,01090 \cdot 10^{-7}$	- 0,01144562	0,99996
Gadoleato	25,40	$4,720062 \cdot 10^{-7}$	- 0,00932467	0,99995
Estearato	26,74	$5,055279 \cdot 10^{-7}$	- 0,00736565	0,99998
Erucato	35,63	$4,798968 \cdot 10^{-7}$	- 0,006413937	0,99997
Araquidato	37,80	$5,231095 \cdot 10^{-7}$	- 0,002369761	0,99999

### 3.1.7.2. Cromatografia de permeação em gel (CPG)

No método cromatográfico de CPG, foram utilizadas duas colunas Progel - TSK (1000 e 2000 HXL, 30cm x 7,8mm) em série, mantidas a 45°C e eluídas com tetrahydrofurano (THF) a uma vazão de 0,8mL/min. A análise qualitativa foi efetuada por padronização externa (Tabela 6) com base em soluções de triacilglicerídeo

(1,2,3-tri-[(*cis*)-9-octadecenoil]-glicerol ou trioleína), diacilglicerídeo (1,3-di-[(*cis*)-9-octadecenoil]-glicerol ou dioleína), monoacilglicerídeo (1-mono-[(*cis*)-9-octadecenoil]-rac-glicerol ou monooleína) e ésteres etílicos dos mesmos ácidos descritos no procedimento analítico anterior.

TABELA 6 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO EMPREGADAS NA ANÁLISE DE GPC

ÉSTER ETÍLICO	$t_r$ (min)	[c] (mg/mL) = a.[área] + b		$R^2$
		a	b	
Trioleína	14,07	$1,285675 \cdot 10^{-5}$	- 0,07603939	0,99998
Dioleína	14,68	$3,814616 \cdot 10^{-6}$	- 0,05575164	0,99277
Monooleína	16,00	$2,163401 \cdot 10^{-6}$	- 0,40105815	0,99388
Oleato de etila	16,84	$3,523015 \cdot 10^{-7}$	- 0,02825999	0,99920
Erucato de etila	16,22	$5,650051 \cdot 10^{-7}$	- 0,02779765	0,99981

### 3.2. ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA DOS ÉSTERES ETÍLICOS

Tanto os ésteres etílicos de óleo bruto de nabo-forrageiro, obtidos neste trabalho sob condições otimizadas de reação, quanto a amostra de ésteres etílicos de óleo de soja utilizada no estudo de estabilidade à oxidação, foram submetidas aos métodos padronizados de análise que se encontram descritos na especificação do biodiesel B100, conforme a Resolução nº 42 da ANP. Este procedimento compreende o emprego das metodologias descritas na Tabela 7.

TABELA 7 - METODOLOGIAS EMPREGADAS PARA ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA DO BIODIESEL

PROPRIEDADES	MÉTODOS
Aspecto	----
Viscosidade cinemática a 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	NBR10441; D445; EN/ISO 3104
Água e sedimentos (%)	D2709
Ponto de fulgor (°C)	NBR14598; D93; EN/ISO 3679
Teor de éster	Anotar
Destilação; 90% vol. Recuperados, máx.	D1160
Resíduo de carbono (% m/m)	D4530; EN/ISO 10370
Cinzas sulfatadas (% m/m)	NBR9842; D874; ISO 3987
Enxofre (% m/m)	D5453; EN/ISO 14596
Na + K (mg/kg)	EN 14108-9
Ca + Mg (mg/Kg)	prEN 14538
Fósforo (mg/Kg)	EN 14107
Corrosividade ao cobre por 3h a 50°C	NBR14359; D130; EN/ISO 2160
Número de cetano	D613; EN/ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx	NBR14747
Índice de acidez (mg KOH/g)	NBR14448; D664; EN 14104
Glicerina livre (% m/m)	D6854; EN 14105-6
Glicerina total (% m/m)	D6854; EN 14105
Massa específica a 20°C (kg/m <sup>3</sup> )	NBR7148/14065; D1298/4052
Número de iodo	EN 14111
Monoglicerídeos (% m/m)	D6584
Diglicerídeos (% m/m)	D6584

PROPRIEDADES	MÉTODOS
Triglicerídeos (% m/m)	D6584
Metanol ou Etanol (% m/m)	EN 14110
Estabilidade à oxidação a 110°C	EN 14112

Uma exceção foi dada à caracterização dos teores de mono, di e triacilglicerídeos e de ésteres totais em amostras derivadas de nabo-forrageiro que, devido às limitações do método ASTM D6584, foram realizadas pelo método alternativo descrito no item 3.1.7.1. e 3.1.7.2. deste trabalho.

### 3.3. ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO

#### 3.3.1. Determinação dos Períodos de Indução (PI) pelo Método Rancimat

As determinações dos períodos de indução foram realizadas segundo metodologia oficial EN 14112 em um Rancimat 743 (Metrohm AG, Herisau, Switzerland) disponível no Centro Brasileiro de Referência em Biocombustíveis (CERBIO, Curitiba, PR). A vazão de ar foi fixada em 10 L/h, a temperatura dos blocos de aquecimento foi ajustada em 110°C e o fator de correção da temperatura ( $\Delta T$ ) foi ajustado para 1,5°C, de acordo com as recomendações do fabricante.

A eficácia de todos os antioxidantes foi expressa em termos do fator de estabilização,

$$F = PI_x/PI_o$$

**Equação 1**

onde  $PI_x$  é o período de indução na presença do antioxidante e  $PI_o$  é o período de indução na ausência do mesmo. Os cálculos dos períodos de indução foram realizados com o auxílio do programa que acompanha o equipamento (Software 743 Rancimat, versão 1.0).

### 3.3.2. Estabilidade à Oxidação dos Ésteres Etílicos de Óleo de Nabo-Forageiro

As amostras de ésteres etílicos de óleo bruto de nabo-forrageiro, geradas sob condições otimizadas de reação, foram inicialmente submetidas a testes de estabilidade à oxidação, empregando-se concentrações de 500 ppm para cada um dos seguintes antioxidantes sintéticos, BHA, BHT e TBHQ, de acordo com a metodologia descrita na seção anterior.

### 3.3.3. Avaliação da Influência do BHA, BHT e TBHQ Sobre a Estabilidade à Oxidação dos Ésteres Etílicos de Óleo de Soja

Os ésteres etílicos de óleo de soja foram inicialmente submetidos às análises determinadas pela Resolução nº 42 da ANP, que definem os parâmetros de qualidade e identidade do biodiesel a ser consumido no Brasil. A partir daí, concentrações de 200 a 8000 ppm de cada um destes antioxidantes foram adicionadas a porções de 100 g da amostra original com agitação mecânica vigorosa e, posteriormente, submetidas à determinação de seus respectivos períodos de indução, conforme exposto na seção 3.3.1. Todas as amostras contendo 8000 ppm de antioxidante também foram submetidas à análise de água e sedimentos, segundo a metodologia oficial ASTM D 1796.

### 3.3.4. Efeitos de Interação Entre o BHA, BHT e TBHQ

A verificação de eventuais efeitos de interação entre BHA, BHT e TBHQ foi avaliada empregando-se um planejamento fatorial do tipo  $2^3$ , tendo-se como níveis mínimos e máximos as concentrações de zero e 1500 ppm de cada um dos antioxidantes (Tabela 8). Estas misturas foram então submetidas à determinação de seus respectivos períodos de indução, conforme metodologia oficial EN 14112 (Seção 3.3.1).

TABELA 8 - MATRIZ DE PLANEJAMENTO  $2^3$  PARA AVALIAÇÃO DA OCORRÊNCIA DE EFEITOS DE SINERGISMO ENTRE O BHT, BHA E TBHQ

EXPERIMENTOS	BHT (ppm)	BHA (ppm)	TBHQ (ppm)
1	0 (-)	0 (-)	0 (-)
2	1500 (+)	0 (-)	0 (-)
3	0 (-)	1500 (+)	0 (-)
4	1500 (+)	1500 (+)	0 (-)
5	0 (-)	0 (-)	1500 (+)
6	1500 (+)	0 (-)	1500 (+)
7	0 (-)	1500 (+)	1500 (+)
8	1500 (+)	1500 (+)	1500 (+)
9	750 (0)	750 (0)	750 (0)
10	750 (0)	750 (0)	750 (0)
11	750 (0)	750 (0)	750 (0)



Os experimentos de 9 a 11 corresponderam a uma triplicata do ponto central (níveis zero) do planejamento, e os resultados obtidos a partir destes experimentos possibilitaram o cálculo do desvio padrão relativo do procedimento experimental.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA EM MEIO ALCALINO DO ÓLEO BRUTO DE NABO-FORRAGEIRO

#### 4.1.1. Análises das Matérias-Primas

Como mencionado na introdução deste trabalho, é de fundamental importância que as matérias-primas a serem submetidas à reação de transesterificação em meio alcalino apresentem os menores teores possíveis de água e de ácidos graxos livres, pois a presença destes compostos influencia negativamente o sucesso da reação, podendo em alguns casos dificultar ou mesmo impedir a separação da glicerina por decantação.

O óleo bruto de nabo-forrageiro e o etanol empregados neste trabalho apresentaram teores de água de 0,1320 e 0,3820%, respectivamente, e a análise do teor de acidez do óleo evidenciou um percentual de 0,8% de ácidos graxos livres em sua composição química. Segundo Freedman *et al.* (1984), estas características justificam a opção pela transesterificação deste óleo vegetal em meio alcalino.

A determinação da composição em ácidos graxos do óleo bruto de nabo-forrageiro, realizada segundo metodologia oficial AOCS Ce 1-62, possibilitou a verificação da presença dos ácidos oléico, linoléico, linolênico, palmítico, gadoléico, erúcido, araquídico e esteárico, de acordo com os percentuais expostos na Tabela 9.

TABELA 09 - COMPOSIÇÃO PERCENTUAL DOS ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES NA AMOSTRA DE ÉSTERES ETÍLICOS DE ÓLEO DE *R. sativus* L.

ÉST. ETÍLICO	COMPOSIÇÃO	TEMPO DE RETENÇÃO (min)	COMPOSIÇÃO (%)
Linolenato	18:3	11,61	12,46
Linoleato	18:2	14,26	17,78
Oleato	18:1	18,68	34,53
Palmitato	16:0	19,42	5,67
Gadoleato	20:1	25,45	9,99
Estearato	18:0	26,76	2,23
Erucato	22:1	35,56	16,37
Araquidato	20:0	37,74	0,97

Dos resultados da Tabela 9, observa-se que, assim como em algumas variedades dos óleos de colza e de canola (Tabela 2), o óleo bruto de nabo-forageiro apresenta teores consideráveis de ácidos de ocorrência não comum, como os ácidos erúcido e gadoléico. A princípio, o óleo de nabo-forageiro apresentou maior semelhança com o óleo de colza. No entanto, teores consideravelmente menores de ácido linolênico foram observados em sua composição química, paralelamente a maiores concentrações de ácido oléico. Tais características tornam o óleo de nabo-forageiro muito menos susceptível à rancificação oxidativa do que os óleos de colza e de canola, uma vez que, como abordado na seção introdutória deste trabalho, hidrogênios bis-álílicos podem ser facilmente removidos da estrutura do ácido linolênico, gerando radicais livres que desencadeiam de uma série de reações de degradação do óleo.

Por outro lado, não foi identificada a presença dos ácidos mirístico, behênico e palmitoléico, presentes nos óleos de colza e canola em percentuais da ordem de 0,1, 0,5 e 0,2%, respectivamente. Este resultado deverá ser confirmado para garantir que os ácidos mencionados realmente não estão presentes no óleo vegetal de naboforageiro.

#### 4.1.2. Resultados do Planejamento Fatorial 1 (PF1)

Tal como exposto na seção 3.1.4., as condições de reação inicialmente empregadas seguiram um planejamento fatorial inicial, denominado de PF1, onde o percentual mássico de fase superior, resposta quantitativa do sistema, pôde ser determinada após a destilação do excesso de etanol utilizado.

O etanol recuperado através desta operação, apresentou teores médios de água da ordem de 0,98%, possivelmente atribuídos a fatores tais como a absorção da umidade originalmente presente nas matérias-primas utilizadas, da água gerada no processo de preparo do etóxido de sódio bem como, da água absorvida do ar, uma vez que o etanol destilado sob pressão atmosférica foi recolhido em vaso aberto. Sabendo-se que a presença de água no meio reacional é prejudicial a alcoólise em meio alcalino (Freedman *et al.*, 1986), a reutilização deste álcool no processo está condicionada a um estágio prévio de re-desidratação.

Atualmente, este processo de retificação é realizado nas Usinas de Álcool por meio da destilação azeotrópica por ainda se tratar da opção tecnológica de melhor custo-benefício. Sabe-se que até meados dos anos 60 e 70, em muitas usinas brasileiras e européias, a desidratação do álcool etílico era realizada por meio

da chamada destilação extrativa, empregando-se a glicerina como solvente, sendo posteriormente substituída completamente pela destilação azeotrópica. No entanto, dada as atuais perspectivas de excedentes de glicerol proveniente da transesterificação de óleos e gorduras, este processo certamente pode voltar a despertar interesse tanto de empresas quanto de centros de pesquisa.

Na Tabela 10, estão expostos os resultados obtidos a partir da execução do planejamento descrito na seção 3.1.4. Como a resposta do sistema (R) foi calculada através da relação entre a massa da fase superior, obtida ao término de cada experimento, com a massa de óleo vegetal inicialmente utilizada para a reação, valores superiores a 100% foram eventualmente obtidos, como nos experimentos 2 e 6 descritos na Tabela 10.

A obtenção de valores de R superiores a 100% foi possível porque, de acordo com a estequiometria da reação, 100 g do óleo de nabo-forrageiro apresentam um rendimento teórico médio de aproximadamente 105 g de ésteres etílicos (Figura 14). No entanto, outros fatores, como pequenas quantidades de glicerol livre, etanol, mono e diacilglicerídeos, compostos não-glicerídicos e sabões, também devem ter parcialmente contribuído para a observação destes valores superiores no balanço de massas da reação.

Com base no desvio padrão do planejamento, calculado a partir dos resultados da triplicata realizada no ponto central, foram considerados estatisticamente significativos todos efeitos maiores ou menores que 0,85 (Tabela 11). Cabe aqui mencionar que as respostas (R) obtidas nos experimentos 1 e 5 (Tabela 10) não representam condições em que não tenha havido a formação de ésteres, mas, sim, que a combinação das variáveis testadas nestes casos não

possibilitou a separação espontânea de fases, mesmo após a recuperação do excesso de etanol por evaporação.

TABELA 10 - RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS CONFORME O PLANEJAMENTO FATORIAL  $2^3$  (PF1) DESCRITO NA SEÇÃO 3.1.3

EXP.	RM	C (%)	T (°C)	SABÕES (ppm)	R (% m/m)
1	6:1 (-)	0,4 (-)	45 (-)	ND	NSF
2	12:1 (+)	0,4 (-)	45 (-)	1264,8	100,8
3	6:1 (-)	0,8 (+)	45 (-)	1447,0	90,8
4	12:1 (+)	0,8 (+)	45 (-)	2141,0	92,4
5	6:1 (-)	0,4 (-)	65 (+)	ND	NSF
6	12:1 (+)	0,4 (-)	65 (+)	1832,0	101,7
7	6:1 (-)	0,8 (+)	65 (+)	6451,1	90,4
8	12:1 (+)	0,8 (+)	65 (+)	2907,7	93,9
9	9:1 (0)	0,6 (0)	55 (0)	1351,6	97,1
10	9:1 (0)	0,6 (0)	55 (0)	1285,7	96,0
11	9:1 (0)	0,6 (0)	55 (0)	1560,1	98,1

RM, razão molar EtOH:óleo; C, concentração de NaOH (% m/m);

ND, não determinado; NSF, Não houve separação de fases.

FIGURA 14 - ESTEQUIOMETRIA E BALANÇO DE MASSAS DA REAÇÃO DE ETANÓLISE DO ÓLEO DE NABO-FORRAGEIRO (*R. sativus* L.)

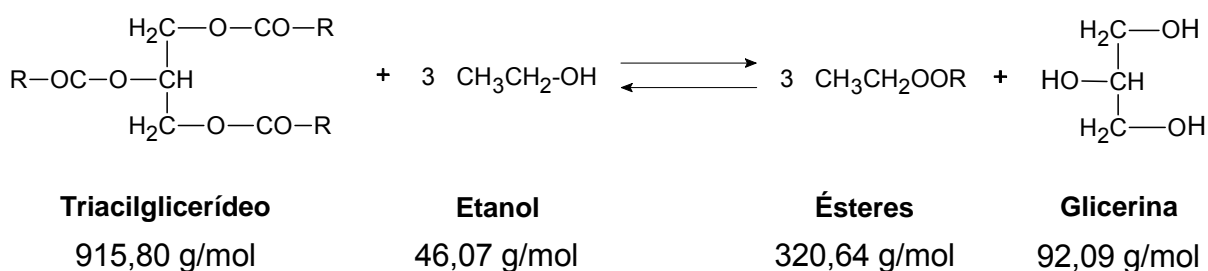


TABELA 11 - EFEITOS PRINCIPAIS E DE INTERAÇÃO DO PLANEJAMENTO PF1

PARÂMETRO	VALOR
Média obtida no ponto central	78,30
Desvio padrão	0,83
Efeitos principais:	
RM (Razão molar etanol:óleo)	51,90
C (Catalisador, % m/m)	41,25
T (Temperatura, °C)	0,50
Interações de dois fatores:	
(RM)C	-49,35
(RM)T	0,70
CT	0,05
Interações de três fatores:	
(RM)CT	0,25

Analisando-se os efeitos principais apresentados na Tabela 11, observa-se que tanto a razão molar quanto o percentual de catalisador apresentaram efeitos positivos acentuados (51,90 e 41,25, respectivamente) sobre a etanólise de óleo bruto de nabo-forageiro, e que a temperatura não contribuiu com efeito significativo algum (0,50). Dessa forma, a obtenção de maiores percentuais mássicos de fase superior (FR), está associada apenas ao emprego dos níveis máximos de RM e C (Figuras 15 e 16), uma vez que a temperatura não apresenta efeito significativo sobre o sistema (Figura 17). Estas tendências encontram-se ilustradas nas Figuras 15, 16 e 17, que correspondem a estimativas de FR em função de cada uma das variáveis estudadas, sendo que em cada reta, o fator de interesse foi variado de seu nível mínimo (-1) ao nível máximo (+1), enquanto que o restante dos fatores foram fixados em seus pontos centrais.

FIGURA 15 - ESTIMATIVA DE R EM FUNÇÃO DO EFEITO PRINCIPAL DA RAZÃO MOLAR

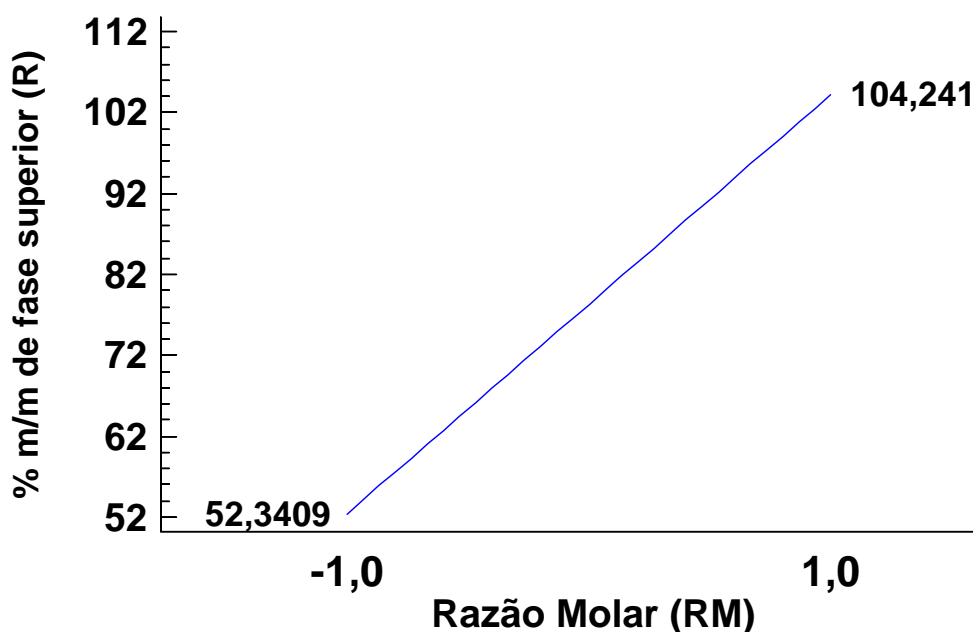




FIGURA 16 - ESTIMATIVA DE R EM FUNÇÃO DO EFEITO PRINCIPAL DO CATALISADOR

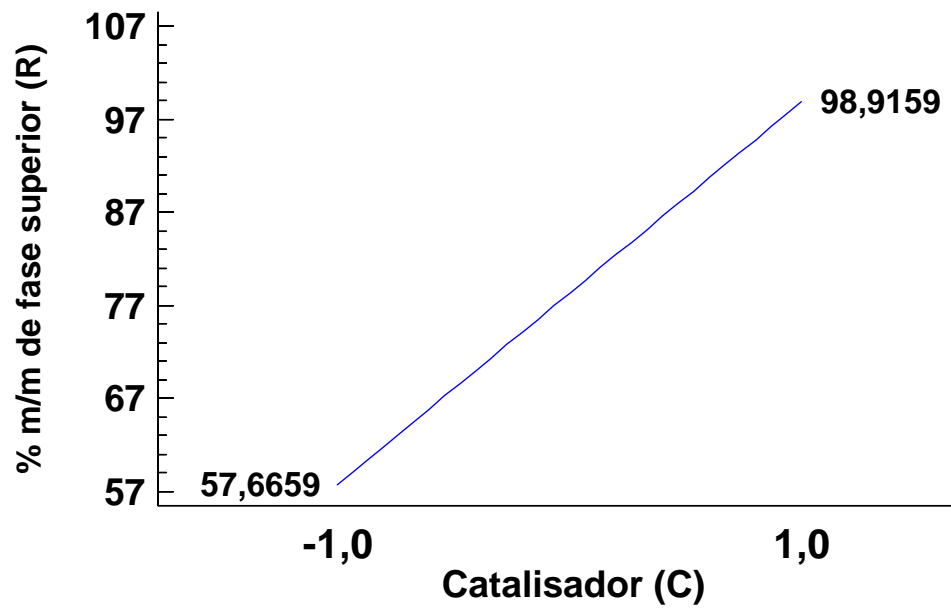
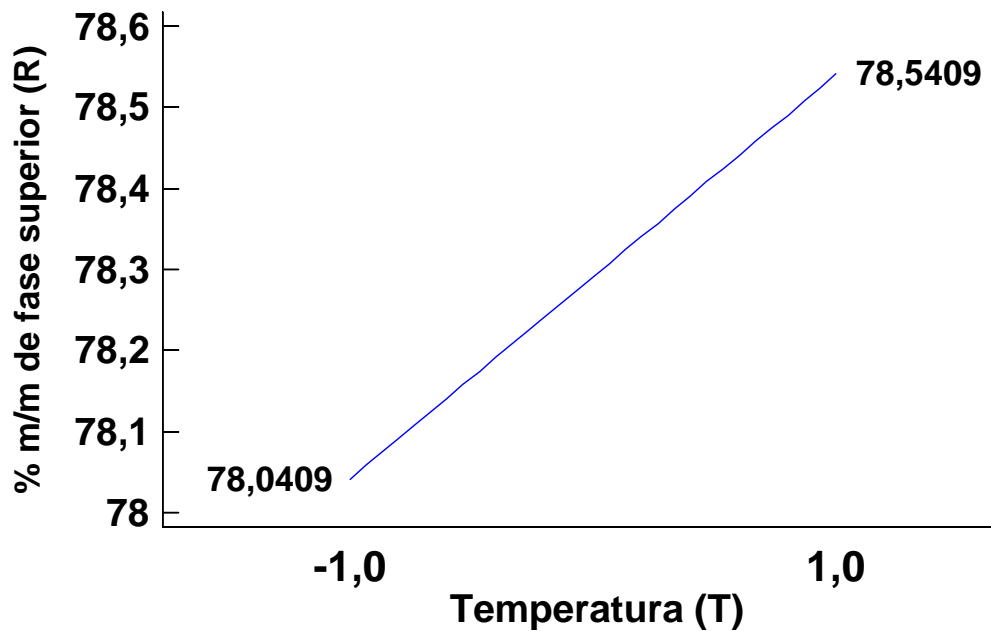
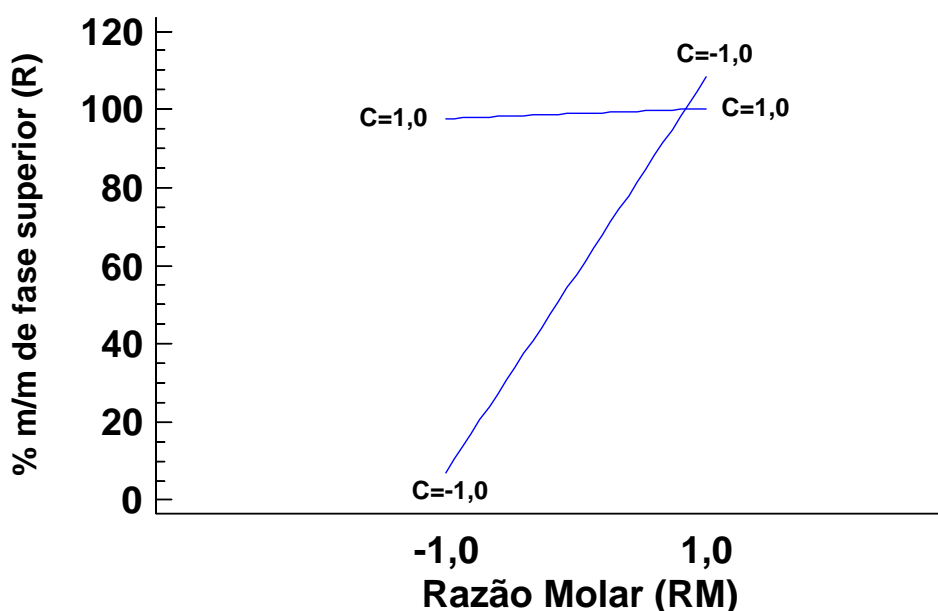


FIGURA 17 - ESTIMATIVA DE R EM FUNÇÃO DO EFEITO PRINCIPAL DA TEMPERATURA



As Figuras 18, 19 e 20 representam estimativas do fator de resposta (R) em função das interações RM:C, RM:T e C:T, respectivamente. Em cada uma das retas apresentadas nestas figuras, apenas um dos fatores é variado de seu nível mínimo (-) ao seu nível máximo (+), enquanto que o segundo fator é mantido em seus níveis mínimo, ou máximo respectivamente.

FIGURA 18 - ESTIMATIVA DE R EM FUNÇÃO DO EFEITO DE INTERAÇÃO ENTRE RM E C



Analisando-se, para os níveis testados, as retas que representam a interação entre a razão molar etanol:óleo e a concentração de NaOH (RM:C, Figura 18), observa-se que, fixando-se C em seu nível mínimo (reta C= -1,0, Figura 18) e variando-se apenas RM de -1,0 (6:1) para +1,0 (12:1), há um aumento expressivo na resposta do sistema, ao passo que esta variação não é observada quando C é fixado em seu nível máximo (reta C= +1,0, Figura 18). Tais resultados indicam que a obtenção de maiores valores de R depende do emprego de razões molares maiores, sempre associadas a menores quantidades de catalisador.

FIGURA 19 - ESTIMATIVA DE R EM FUNÇÃO DO EFEITO DE INTERAÇÃO ENTRE RM E T

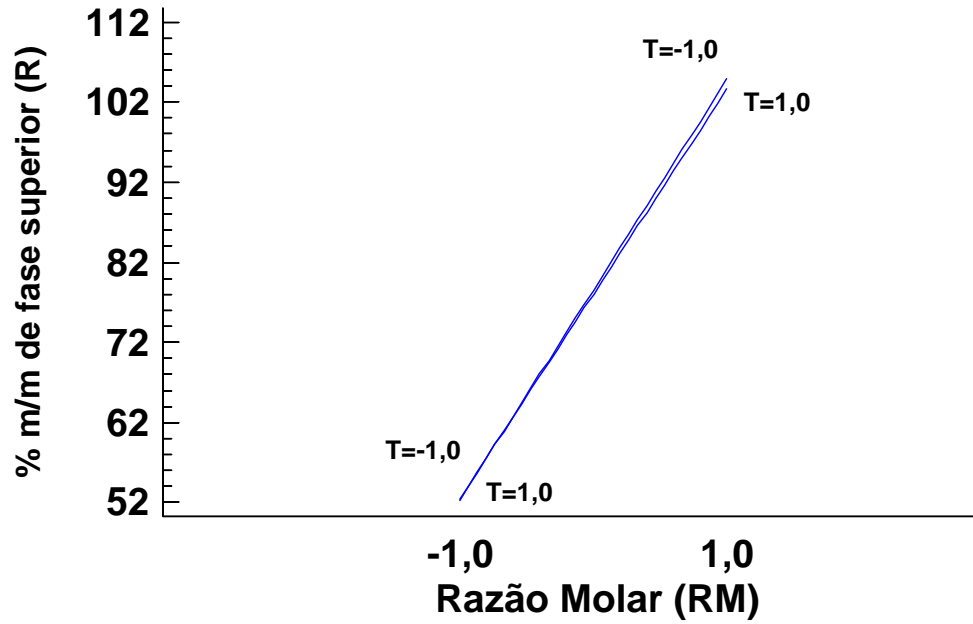
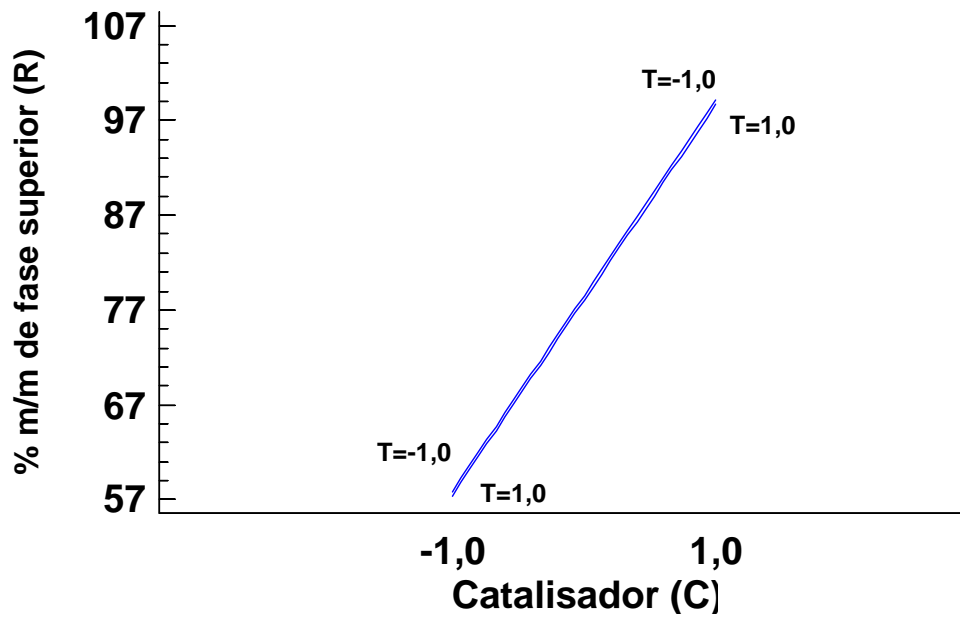


FIGURA 20 - ESTIMATIVA DE R EM FUNÇÃO DO EFEITO DE INTERAÇÃO ENTRE C E T



Como RM:T e C:T não apresentaram efeitos significativos de interação (Tabela 11), independentemente das combinações de níveis testados entre estes fatores, variações praticamente idênticas foram obtidas na Figura 6 quanto aos percentuais mássicos de fase superior (R), fato constatado pela sobreposição das retas que representam estes efeitos de interação entre RM:T e C:T, nas Figuras 19 e 20. Cabe aqui observar que, como a temperatura não apresenta interações significativas com as outras variáveis testadas, as retas que representam os seus efeitos de segunda ordem (RM:T e C:T, Figuras 19 e 20) assumiram inclinações muito semelhantes às inclinações apresentadas pelas respectivas variáveis de maior importância (isto é, os efeitos principais de RM e C) nas Figuras 15 e 16 com as retas relativas aos efeitos de segunda ordem entre RM:T e C:T (Figuras 19 e 20), respectivamente.

Apesar de a temperatura não ter apresentado efeito significativo sobre o percentual mássico de fase superior recuperado ao término de cada experimento, comparando-se os teores médios de sabões produzidos entre os experimentos realizados nos níveis mínimo (1617,6 ppm para os experimentos 2, 3 e 4 da Tabela 10) e máximo (3730,3 ppm para os experimentos 6, 7 e 8 da Tabela 10) desta variável, obtém-se uma clara evidência de que o emprego de maiores temperaturas, além de não contribuir para aumentos significativos de R, acarreta um acúmulo de maiores quantidades de sabões. Este fato é evidenciado pelos resultados obtidos a partir dos experimentos 2 e 6, e 3 e 7, onde a única variável alterada foi a temperatura (Tabela 10).

#### 4.1.3. Ajuste do PF1 ao Modelo Linear

Os resultados do PF1 foram inicialmente ajustados ao modelo linear por dois motivos principais. O primeiro esteve associado aos princípios da metodologia de superfície de respostas, onde sempre se objetiva a busca por modelos matemáticos mais simples que permitam uma descrição adequada do sistema em estudo. O segundo motivo esteve ligado ao fato de que, como o PF1 apresenta apenas nove combinações diferentes (ou níveis) entre RM, C e T, não seria possível ajustá-lo a um modelo quadrático porque o número de parâmetros seria maior do que o número de níveis. Sendo assim, admitindo-se que a superfície de resposta na região investigada é uma função linear dos fatores, o fator de resposta pode ser estimado pela equação:

$$R = 78,29 + 25,95RM + 20,63C + 0,25T$$

#### Equação 2

A partir da análise de variância (Tabela 12) do ajuste proposto (Equação 2), nota-se que, assim como observado na seção 4.1.2, com exceção de T ( $p > 0,05$ , Tabela 12), os demais termos do modelo (C e RM,  $p < 0,05$ ) são significativos.

O coeficiente de ajuste do modelo ( $R^2 = 0,5815$ ), apresentado na Tabela 12, significa que o percentual de variação explicado pela regressão é de apenas 58,15%. Como  $MQ_R/MQ_r$  é menor que  $F_{p-1, n-p}$  (com  $MQ_R/MQ_r = 3,24$  e  $F_{3,7} = 4,35$ ), e  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  é muito maior que  $F_{m-p, n-m}$  (com  $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 1146,73$  e  $F_{5,2} = 19,30$ ) a hipótese de nulidade do modelo não pode ser descartada e, portanto, não houve evidência estatística que justificasse a existência de uma relação linear entre as variáveis, fato também atestado pelos valores de  $p$  de 0,0906 e 0,0009 para a regressão e para a falta de ajuste, respectivamente.

TABELA 12 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE AO MODELO LINEAR DOS RESULTADOS DO PLANEJAMENTO PF1 (TABELA 10)

FONTE DE VARIAÇÃO	SQ <sup>(1)</sup>	GL <sup>(2)</sup>	MQ <sup>(3)</sup>	F	<i>p</i>
Regressão	8790,85	3	2930,28	3,24	0,0906
Resíduos	6328,34	7	904,05		
RM	5387,22	1	5387,22	4882,68	0,0020
C	3403,13	1	3003,13	3084,40	0,0003
T	0,50	1	0,50	0,45	0,5766
Falta de ajuste	6326,14	5	1265,23	1147,08	0,0009
Erro puro	2,21	2	1,103		
Total	15119,19	10			
$R^2 = 0,5815$					

<sup>(1)</sup> Soma quadrática; <sup>(2)</sup> Graus de liberdade; <sup>(3)</sup> Média quadrática

Como o modelo linear não foi adequado para descrever o sistema em estudo, partiu-se para um modelo quadrático. No entanto, como este modelo exige um mínimo de onze parâmetros, houve a necessidade de ampliar o planejamento inicialmente proposto, e esta ampliação foi feita construindo-se um planejamento do tipo estrela (Barros Neto, 2003).

#### 4.1.4. Estratégias Consideradas para Expansão do Planejamento PF1

Com base nas observações acerca dos efeitos de primeira e segunda ordem de RM, C e T sobre a resposta do sistema (R), descritas na seção 4.1.2, foram consideradas duas estratégias para a expansão de PF1, visando a

determinação de um modelo que permitisse uma descrição mais adequada deste sistema de variáveis.

**Estratégia 1:** Tendo em vista que a temperatura não apresentou qualquer efeito significativo sobre R (Tabela 11, seção 4.1.2), foi considerada a expansão do modelo a um planejamento fatorial  $2^2$  do tipo estrela (PF2), considerando apenas RM e C como variáveis independentes. Neste caso, a temperatura seria fixada em seu nível mínimo, uma vez que, apesar de não influenciar R de maneira significativa, já havia sido constatado que o emprego de temperaturas mais elevadas pode comprometer a separação entre as fases eventualmente formadas, bem como a qualidade do produto final.

**Estratégia 2:** Foi também considerada a expansão em estrela do PF1 tal como inicialmente planejado, pois apesar de T não apresentar qualquer efeito significativo sobre a resposta do sistema (R), o aumento do número de graus de liberdade proporcionado pela inclusão desta variável poderia ser importante para a obtenção de um modelo de melhor ajuste.

Frente a estas duas possibilidades, do ponto de vista estatístico, a execução da estratégia 1 foi inicialmente considerada mais lógica e prática. No entanto, como a adesão à estratégia 2 exigia a realização de apenas 6 novos experimentos, optou-se pela execução e subsequente avaliação de ambas as possibilidades.

#### 4.1.5. Estratégia 1: Planejamento $2^2$ em Estrela (PF2)

Na Tabela 13 encontra-se a matriz de planejamento fatorial  $2^2$  já contendo a ampliação correspondente a um planejamento em estrela, bem como os resultados obtidos a partir de cada um dos experimentos. Observando-se a Tabela 13, nota-se que para a *adequação* sugerida no item A da seção 4.1.4., foram excluídos apenas os experimentos realizados para o nível máximo de temperatura (Experimentos 5-8, Tabela 10), enquanto que os experimentos de nível zero foram substituídos por novos pontos centrais, obtidos a partir de experimentos realizados à temperatura de 45°C.

Adequando-se as respostas do planejamento PF2 (Tabela 10) ao modelo quadrático, foi obtida a seguinte equação:

$$R = 97,43 + 30,37RM + 26,13C - 17,92RM^2 - 24,8(RM)C - 20,40C^2$$

### Equação 3

Da Tabela de Anova (Tabela 14), pode-se observar que o percentual de variação explicada por este modelo é de 92,25% ( $R^2 = 0,9225$ ), um percentual consideravelmente maior se comparado ao modelo linear proposto na seção 4.1.3. ( $R^2 = 0,5815$ ), o que significa que o presente modelo descreve o sistema em estudo de maneira mais adequada. Outro ponto a ser destacado é que, com a exclusão da temperatura como variável independente, todas as variáveis e suas respectivas interações [RM, C, (RM)C,  $RM^2$  e  $C^2$ ; Tabela 14], se mostraram estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ).



TABELA 13 - MATRIZ DO PLANEJAMENTO 2<sup>2</sup> EM ESTRELA (PF2) CONTENDO OS RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS

EXP.	RM	C (%)	SABÕES (ppm)	R (%m/m)
1	6:1(-1)	0,40 (-1)	ND	0,0
2	12:1 (+1)	0,40 (-1)	1264,8	100,8
3	6:1 (-1)	0,80 (+1)	1447,0	90,8
4	12:1 (+1)	0,80 (+1)	2141,0	92,4
9	9:1 (0)	0,60 (0)	1413,5	96,9
10	9:1 (0)	0,60 (0)	1385,0	98,1
11	9:1 (0)	0,60 (0)	1590,5	97,3
12	4,8:1 (-2 <sup>1/2</sup> )	0,60 (0)	ND	0,0
13	09:1 (0)	0,88 (+2 <sup>1/2</sup> )	5637,8	89,5
14	13,2:1 (+2 <sup>1/2</sup> )	0,6 (0)	1600,0	99,4
15	9:1 (0)	0,32 (-2 <sup>1/2</sup> )	ND	0,0

Box e Draper (1987), pioneiros no desenvolvimento e aplicação de modelos empíricos voltados à metodologia de superfície de respostas, sugeriram que uma regressão só deve ser considerada útil à realização de predições se o valor de  $MQ_R/MQ_r$  for pelo menos dez vezes superior ao valor do ponto da distribuição de F com o número apropriado de graus de liberdade, no nível de confiança escolhido.

Na Tabela 14,  $MQ_R/MQ_r$  (11,89) apresentou-se apenas duas vezes maior que  $F_{5,5}$  (5,05) e, apesar do valor de  $p$  para a regressão ter sido menor que 0,05 (0,0084), considerando-se que  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  (1389,79) é muito superior que  $F_{3,2}$  (19,16) e que  $p$  para a falta de ajuste é igual 0,0007, há uma evidente inadequação deste modelo à descrição do sistema em estudo.

TABELA 14 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DO MODELO QUADRÁTICO ÀOS RESULTADOS DA TABELA 13

FONTE DE VARIAÇÃO	SQ <sup>(1)</sup>	GL <sup>(2)</sup>	MQ <sup>(3)</sup>	F	p
Regressão	18526,71	5	3705,34	11,89	0,0084
Resíduos	1557,31	5	311,46		
RM	7379,47	1	7379,47	19766,44	0,0001
C	5458,67	1	5458,67	14621,42	0,0001
(RM)C	2460,16	1	2460,16	6589,71	0,0002
RM <sup>2</sup>	1814,0	1	1814,0	4858,92	0,0002
C <sup>2</sup>	2349,58	1	2349,58	6293,53	0,0002
F. de ajuste	1556,57	3	518,86	1402,32	0,0007
Erro puro	0,7467	2	0,37		
Total	20084,02	10			
$R^2 = 0,9225$					

(1) Soma quadrática; (2) Graus de liberdade; (3) Média quadrática

#### 4.1.6. Estratégia 2: Planejamento 2<sup>3</sup> em Estrela (PF3)

O ajuste das respostas obtidas do planejamento PF3 (Tabela 15) ao modelo quadrático resultou na seguinte equação:

$$R = 96,30 + 27,16RM + 22,78C - 1,15T - 14,51RM^2 - 24,68(RM)C \\ + 0,35(RM)T - 16,31C^2 + 0,03CT + 1,01T^2$$

**Equação 4**

O valor de  $R^2$  igual 0,9779 (Tabela 16) é prova de que, apesar de T não apresentar efeitos de primeira ou segunda ordem sobre este sistema (valores de  $p$  maiores que 0,05 para T, (RM)T, CT e  $T^2$ ; Tabela 16), a permanência desta variável no processo de expansão do planejamento certamente contribuiu para a obtenção de um modelo quadrático que representa melhor o sistema em estudo.

Por outro lado, o valor de  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  (110,44,  $F_{5,2} = 5,79$ ) e o correspondente valor de  $p$  (0,0090) indicaram que a falta de ajuste deste modelo também é significativa, apesar de comparativamente menor que os demais modelos apresentados no presente trabalho. Como este planejamento apresenta um número de parâmetros relativamente próximo do número de observações diferentes efetivamente realizadas, a análise dos resíduos torna-se um tanto complicada, principalmente quando se pretende utilizar esta análise como parâmetro complementar de validação, ou mesmo como uma ferramenta para se tentar melhorar o ajuste.

Considerando-se que  $R^2$ ,  $MQ_R/MQ_r$  e  $p$  para a regressão do planejamento PF3 (Tabela 16) foram altamente significativos, optou-se pelo prosseguimento do processo de otimização utilizando-se a Equação 4 para a geração de uma superfície de respostas em torno da região estudada, com a subsequente determinação do ponto ótimo teórico da reação. Esta medida foi considerada válida porque  $R^2$ ,  $MQ_R/MQ_r$  e  $p$  para a regressão, neste caso, tratam-se de parâmetros de avaliação/validação muito mais importantes que  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  e  $p$  para a falta de ajuste, pois replicatas autênticas foram realizadas apenas nos experimentos correspondentes aos pontos centrais.

TABELA 15 - MATRIZ DO PLANEJAMENTO 2<sup>3</sup> EM ESTRELA (PF3) CONTENDO OS RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS

EXP.	RM	C (%)	T (°C)	SABÕES (ppm)	R (%m/m)
1	6:1 (-)	0,4 (-)	45 (-)	ND <sup>(1)</sup>	0,0
2	12:1 (+)	0,4 (-)	45 (-)	1264,8	100,8
3	6:1 (-)	0,8 (+)	45 (-)	1447,0	90,8
4	12:1 (+)	0,8 (+)	45 (-)	2141,0	92,4
5	6:1 (-)	0,4 (-)	65 (+)	ND <sup>(1)</sup>	0,0
6	12:1 (+)	0,4 (-)	65 (+)	1832,0	101,7
7	6:1 (-)	0,8 (+)	65 (+)	13658,3	90,4
8	12:1 (+)	0,8 (+)	65 (+)	2907,7	93,9
9	9:1 (0)	0,6 (0)	55 (0)	1351,6	97,1
10	9:1 (0)	0,6 (0)	55 (0)	1285,7	96,0
11	9:1 (0)	0,6 (0)	55 (0)	1560,1	98,1
12	4:1 (-2 <sup>3/4</sup> )	0,6 (0)	55 (0)	ND <sup>(1)</sup>	0,0
13	14:1 (+2 <sup>3/4</sup> )	0,6 (0)	55 (0)	1144,5	97,1
14	9:1 (0)	0,26 (-2 <sup>3/4</sup> )	55 (0)	ND <sup>(1)</sup>	0,0
15	9:1 (0)	0,94 (+2 <sup>3/4</sup> )	55 (0)	3100,8	86,9
16	9:1 (0)	0,6 (0)	38 (-2 <sup>3/4</sup> )	1842,9	97,7
17	9:1 (0)	0,6 (0)	72 (+2 <sup>3/4</sup> )	1235,3	87,2

(1) Não determinado

TABELA 16 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DO MODELO QUADRÁTICO AOS RESULTADOS DA TABELA 15

FONTE DE VARIAÇÃO	SQ <sup>(1)</sup>	GL <sup>(2)</sup>	MQ <sup>(3)</sup>	F	P
Regressão	27052,41	9	3005,82	34,68	0,0001
Resíduos	606,62	7	86,66		
RM	10073,20	1	10073,2	9129,80	0,0001
C	7088,96	1	7088,96	6425,04	0,0002
T	17,95	1	17,95	16,27	0,5630
RM <sup>2</sup>	2372,12	1	2372,12	2149,66	0,0005
(RM)C	4870,84	1	4870,84	4414,66	0,0002
(RM)T	0,98	1	0,98	0,89	0,4454
C <sup>2</sup>	2998,50	1	2998,50	2717,67	0,0004
CT	0,005	1	0,005	0,00	0,9525
T <sup>2</sup>	11,62	1	11,62	10,53	0,0833
F. de ajuste	609,28	5	121,86	110,44	0,0090
Erro puro	2,21	2	1,10		
Total	27663,90	16			
$R^2 = 0,9779$					

<sup>(1)</sup> Soma quadrática; <sup>(2)</sup> Graus de liberdade; <sup>(3)</sup> Média quadrática

Como já era esperado, todos os coeficientes de regressão envolvendo a temperatura não foram significativos ( $p > 0,05$ ) e, sendo assim, todos os parâmetros contendo T foram excluídos, reduzindo a Equação 4 à Equação 5, que foi o modelo efetivamente utilizado para a geração da superfície de repostas e as correspondentes curvas de nível da região investigada (Figuras 21 e 22).

FIGURA 21 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTAS CORRESPONDENTE À EQUAÇÃO 5

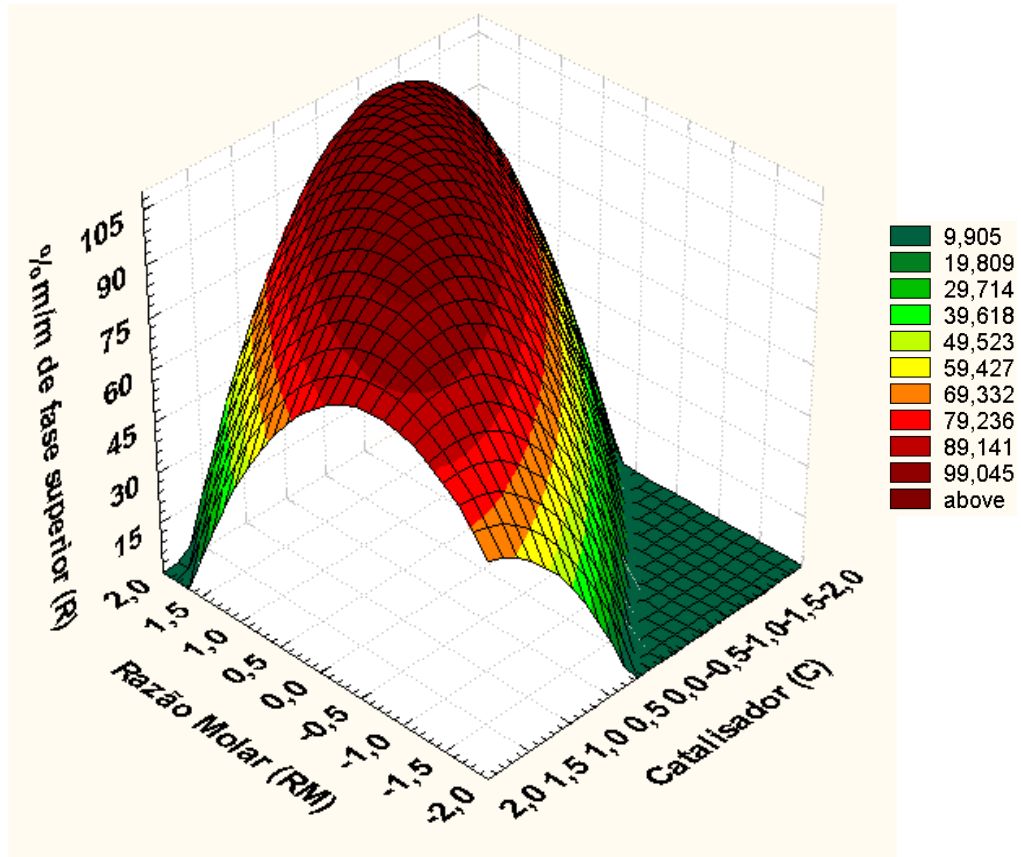
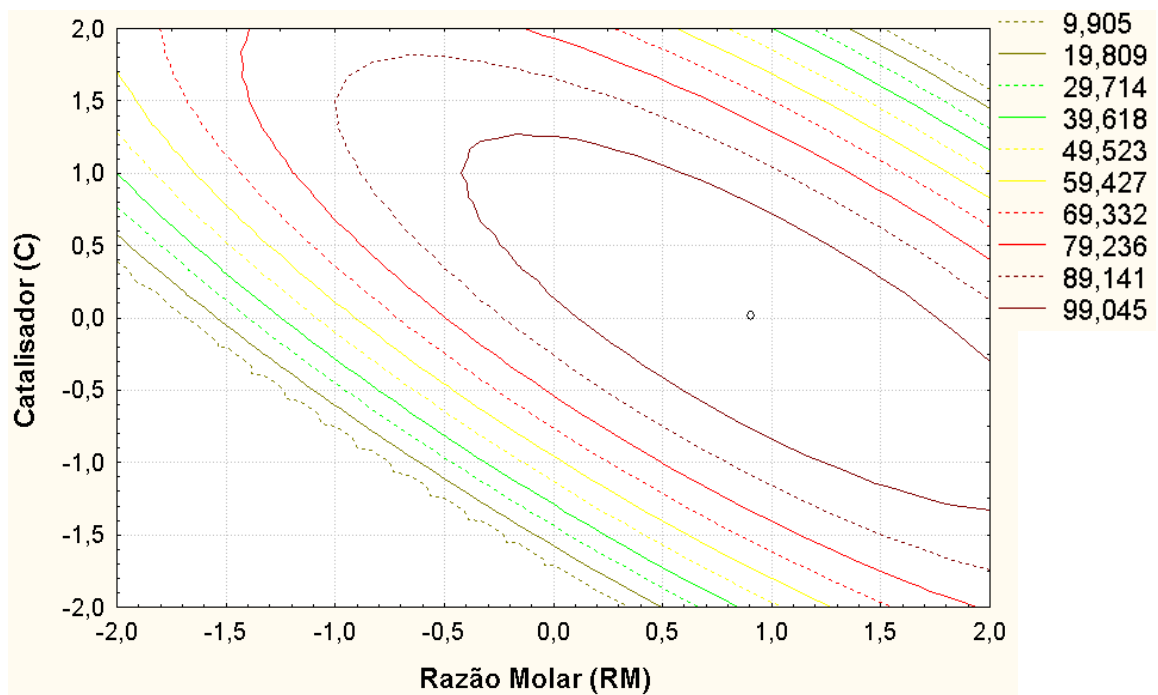


FIGURA 22 - CURVAS DE NÍVEL CORRESPONDENTES À EQUAÇÃO 5



$$R = 96,30 + 27,16RM + 22,78C - 14,51RM^2 - 24,68(RM)C - 16,31C^2$$

### Equação 5

O aspecto não-linear da superfície de respostas apresentada na Figura 21 expõe o forte efeito de interação entre RM e C. Pode-se observar que há uma faixa relativamente ampla onde possíveis combinações entre RM e C devem possibilitar a obtenção de elevados percentuais mássicos de fase superior. Na região ótima, nota-se que a obtenção dos maiores valores de R estão associados, em geral, a um equilíbrio entre RM e C, onde o emprego de maiores razões álcool:óleo diminui a necessidade de maiores quantidades do catalisador, e vice versa. Cabe aqui destacar que, apesar do teor de sabões se tratar de um parâmetro importante para o sucesso da reação, este processo de otimização não o considerou como fator de resposta pelo fato de não ter sido possível obter coeficientes de correlação satisfatórios pela combinação destas duas respostas.

#### 4.1.7. Determinação e Certificação do Ponto Ótimo

O ponto ótimo teórico, calculado a partir da Equação 4 e representado por um ponto no centro das curvas de nível (Figura 22), estabeleceu que o emprego da razão molar álcool óleo de 11,7:1 (RM: 0,90, escalonado), 0,6% de NaOH (C: 0,01, escalonado) e temperatura de 38°C (T: -1,68, escalonado) provavelmente devem proporcionar a obtenção da melhor resposta, ou seja, do maior percentual mássico estequiométricamente possível de fase superior (aproximadamente 105,04%, Figura 22). Sendo assim, o próximo passo foi a realização de um experimento sob tal

condição de reação, e como resultado observou-se um R de 104,1% associado a um teor de sabões de cerca de 2750 ppm (0,275% m/m).

Frente a estes resultados, pode-se afirmar que, o modelo proposto apresentou um ótimo potencial de predição na região estudada, obtendo êxito diante do objetivo inicialmente proposto, e adicionalmente proporcionando a obtenção de um produto com teor de sabões satisfatório, que também se trata de uma característica desejável, mas que infelizmente não pôde ser incluída como fator de resposta adicional.

#### 4.1.8. Transesterificação Etílica em Duas Etapas Reacionais

As amostras obtidas a partir dos experimentos 2 (Tabelas 10, 13 ou 15) e 6 (Tabela 10 ou 15) foram as que apresentaram os melhores rendimentos de fase superior (R; 100,8 e 101,7%, respectivamente). Frente ao desvio padrão calculado com base na triplicata do ponto central do PF1 (Tabela 11), pode-se afirmar que não há uma diferença muito significativa entre estas respostas. Sendo assim, a amostra obtida a partir do experimento 2, por ter apresentado o menor teor de sabões, foi submetida aos testes de segunda etapa de transesterificação, juntamente com uma amostra preparada segundo as condições otimizadas, determinadas através modelo matemático de melhor ajuste (vide seção 4.1.7).

Pela análise da Tabela 17, pode-se observar que, para o produto do experimento 2, o emprego de 0,07% de NaOH foi a concentração que possibilitou a obtenção do melhor R associado ao menor teor de sabões, enquanto que, para o ponto ótimo, o uso de apenas 0,03% de NaOH foi o suficiente para a obtenção da melhor combinação entre as respostas. Foi também observado que o produto de



segunda etapa do ponto ótimo de reação apresentou R menor do que o obtido a partir do experimento 2, fato que deve estar provavelmente associado à presença de um maior teor de sabões no produto da primeira etapa (2750 ppm, contra 1264,8 no produto de primeira etapa do experimento 2).

TABELA 17 - TESTES DE SEGUNDA ETAPA DE ETANÓLISE DA AMOSTRA OBTIDA NAS CONDIÇÕES ESTABELECIDAS PARA O EXPERIMENTO 2 (PF1) E PARA O PONTO ÓTIMO DEFINIDO PELA EQUAÇÃO 4

NaOH (% m/m)	EXPERIMENTO 2 <sup>(1)</sup>		PONTO ÓTIMO <sup>(2)</sup>	
	R (% m/m)	Sabões (ppm)	R (% m/m)	Sabões (ppm)
0,01	97,4	591,1	92,6	424,2
0,03	96,5	236,9	94,5	76,9
0,05	96,8	1080,0	89,2	276,4
0,07	99,5	354,7	88,7	499,1
0,09	88,7	1133,6	79,1	311,8
0,11	NSF	ND	NSF <sup>(3)</sup>	ND <sup>(4)</sup>

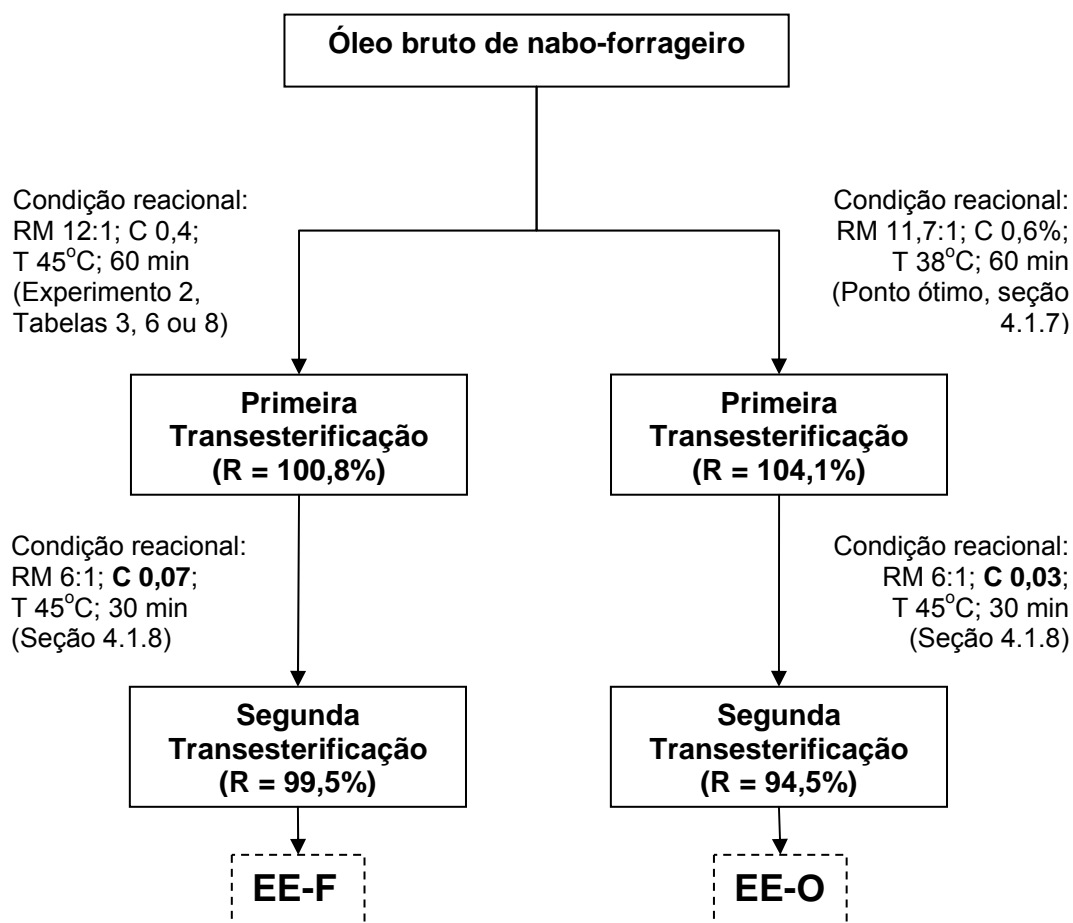
<sup>(1)</sup> RM em 12:1, C em 0,4% (m/m) e T em 45°C; <sup>(2)</sup> RM em 11,7:1; C em 0,6% (m/m) e T em 38°C; <sup>(3)</sup> Não houve separação de fases; <sup>(4)</sup> Não determinado

Por outro lado, apesar do ponto ótimo ter possibilitado a obtenção de um R comparativamente menor (94,5%) nos testes de segunda etapa, observou-se a presença de um teor de sabões cerca de quatro vezes menor, o que está associado a um produto final de maior pureza. Este fato pode justificar a opção pela condição

otimizada para a primeira etapa de etanólise (vide seção 4.1.7), seguida por uma segunda etapa empregando 0,03% de NaOH.

Para facilitar a compreensão dos resultados expostos nas seções subseqüentes deste trabalho, as amostras descritas acima passarão a ser denominadas de EE-F e EE-O, conforme a seqüência de procedimentos empregados para a obtenção das mesmas (Figura 23).

FIGURA 23 – PROCEDIMENTO E CONDIÇÕES DE REAÇÃO EMPREGADAS PARA A OBTENÇÃO DE EE-F E EE-O



Sendo assim, conforme a Figura 23, EE-F corresponde à amostra de ésteres etílicos de óleo bruto de nabo-forrageiro que foi submetido a uma primeira

etapa de transesterificação, empregando-se como condição de reação a razão molar (RM) de 12:1, 0,4% de NaOH, temperatura de 45°C e agitação por 60 minutos (experimento 2; Tabelas 10, 13 e 15), de onde pode-se obter um percentual mássico de fase superior (R) de 100,8%. A partir daí, uma alíquota desta fase superior foi submetida a uma segunda etapa de transesterificação, empregando a melhor condição de reação observada nos testes de segunda etapa (0,07% de NaOH). Para a obtenção de EE-O, partiu-se da condição de reação otimizada para primeira transesterificação (vide seção 4.1.7), seguida de uma segunda transesterificação com apenas 0,03% de NaOH (Figura 23).

#### 4.1.9. Análise dos Ésteres Etílicos de Óleo de Nabo-Forageiro (*R. sativus* L.)

As amostras EE-F e EE-O (Figura 23), provenientes das melhores condições de reação determinadas ao longo deste trabalho, foram submetidas à análise por cromatografia a líquido de fase reversa quimicamente ligada (Seção 4.1.9.1) e de exclusão por tamanho ou permeação em gel (Seção 4.1.9.2), com o objetivo de se quantificar tanto os teores de ésteres quanto os de intermediários de reação, como mono, di e triacilglicerídeos. Procedidas as análises cromatográficas, estas amostras foram então caracterizadas segundo os parâmetros de qualidade especificados pela Resolução nº 42 da ANP (Seção 4.1.9.3).

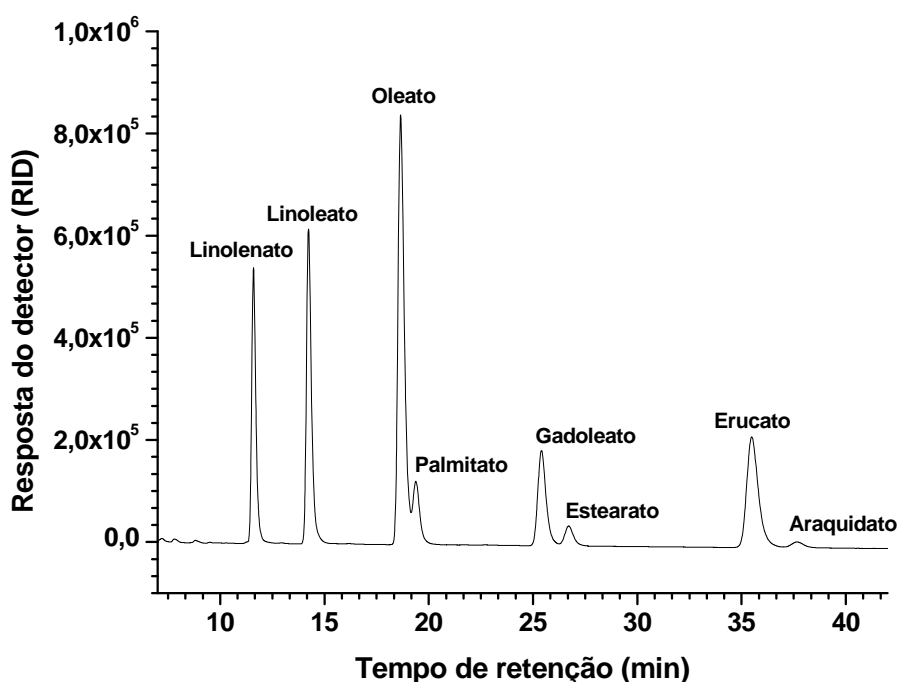
##### 4.1.9.1. Análise de teor de ésteres por cromatografia líquida de fase reversa quimicamente ligada (C-18).

Sabendo-se quais ácidos graxos compõem o óleo bruto de nabo-forrageiro, as amostras EE-F e EE-O (Figura 23) foram submetidas à análise por CLAE para determinação de seus respectivos teores de ésteres. Estas análises foram realizadas em triplicata, a fim de se calcular o desvio padrão do procedimento analítico.

Os resultados da quantificação por padronização externa demonstraram que todas as amostras analisadas apresentaram perfis de eluição cromatográfica bastante similares entre si e teores de ésteres sempre em percentuais médios da ordem de 94 a 95%. O teor de ésteres totais para as amostras EE-F e EE-O foram de 95,17 +/- 0,77 e de 94,67 +/- 0,91, respectivamente.

O cromatograma apresentado na Figura 24 é referente à amostra EE-O (1). Os demais cromatogramas das análises, realizadas em triplicata, não foram incluídos neste trabalho por terem apresentado o mesmo perfil cromatográfico.

FIGURA 24 - CROMATOGRAMA DOS ÉSTERES ETÍLICOS REFERENTE À AMOSTRA EE-O (1)



Apesar da legislação brasileira não estabelecer limites quanto ao teor de ésteres etílicos do biodiesel a ser consumido no país (Resolução nº 42, ANP), especificações europeias como a EN 14214 estabelecem que o teor de ésteres deve ser maior que 96,5%. A observação de percentuais de ésteres da ordem de 95% (m/m) foram obtidos, tanto em EE-F quanto em EE-O, pode ser considerado muito satisfatório, pois além de terem atingido níveis muito próximos às especificações europeias, a matéria-prima utilizada neste trabalho foi um óleo vegetal bruto.

#### 4.1.9.2. Análise de mono, di e triacilglicerídeos por cromatografia líquida de permeação em gel (GPC)

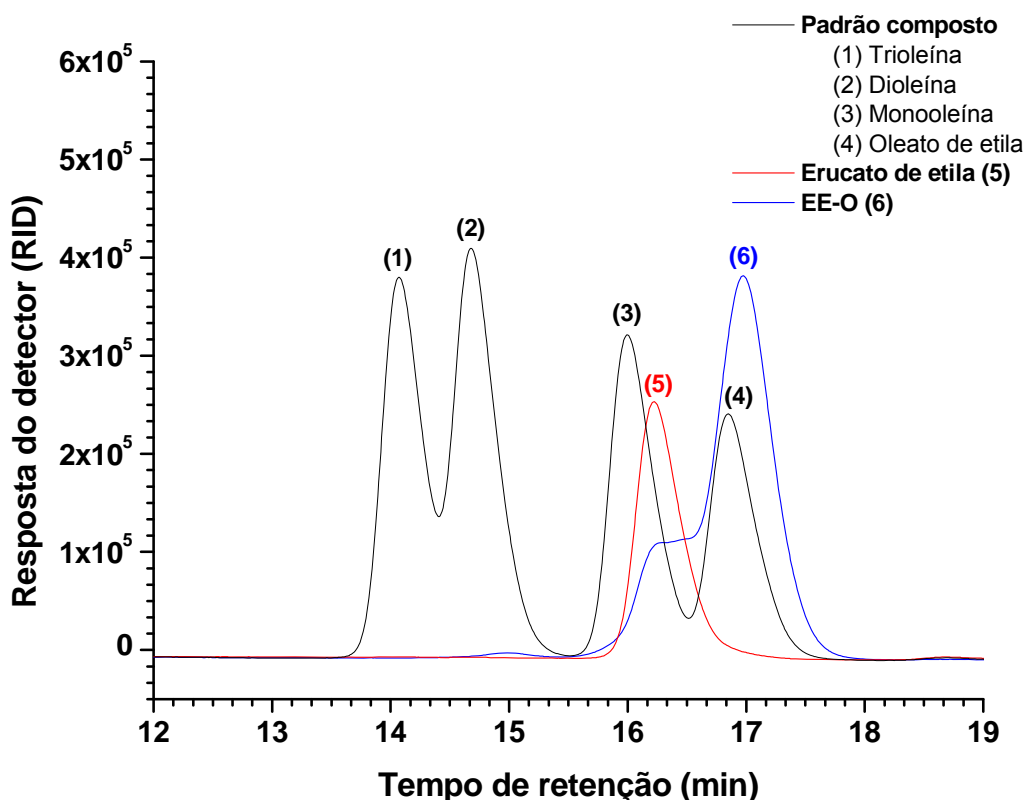
As amostras EE-F e EE-O também foram submetidas à análise por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) para a determinação de seus respectivos teores de tri, di e monoacilglicerídeos. Como o óleo bruto de nabo-forrageiro apresenta em sua composição ácidos graxos com cadeias carbônicas de tamanhos consideravelmente distintos, foi inicialmente realizada uma análise qualitativa dos ésteres para a verificação de seu perfil de eluição, utilizando-se padrões verdadeiros de trioleína, dioleína, monooleína e de vários ésteres etílicos de ácidos graxos de ocorrência natural. Na Figura 25, encontram-se apresentados os perfis de eluição destes padrões, sendo que os monoalquil-ésteres foram restritos ao oleato (C18:1) e erucato (C22:1) de etila, empregados como referência para representar a variação de massas molares dos ésteres presentes na matriz.

Assim como observado nas análises de cromatografia de fase reversa (Seção 4.1.9.1), as análises de EE-F e EE-O por GPC também apresentaram os

mesmos perfis de eluição e, por esta razão, apenas o cromatograma da amostra EE-O foi incluído na Figura 25.

A partir destas análises, observou-se que o erucato de etila (pico 6, Figura 25) apresenta um tempo de retenção (16,2 min) muito próximo ao tempo de retenção da monooleína (16,0 min), o que, frente à elevada concentração deste éster no óleo de nabo-forrageiro, provocou a sobreposição parcial dos picos e inviabilizou a análise quantitativa deste intermediário de reação. Outros ésteres de alta massa molar, como o gadoleato e o araquidato de etila, também apresentaram contribuição parcial para a composição do perfil apresentado na região compreendida entre os 16,2 e 16,5 minutos de eluição.

FIGURA 25 – CROMATOGRAMA DAS ANÁLISES POR GPC



Apesar da quantificação dos teores de monoacilglicerídeos nas amostras EE-F e EE-O não ter sido possível, a análise cromatográfica revelou a ausência total de triacilglicerídeos, enquanto que os teores de mono e diacilglicerídeos foram detectados em níveis inferiores a 0,01 mg/mL. Este nível foi estabelecido como o limite de detecção do método por ter correspondido à menor concentração de padrão empregada na curva de calibração. Abaixo deste nível, foi observado que o ruído do detector começou a interferir na integração do pico, afastando estas medidas da excelente linearidade observada por padronização externa (Tabela 6).

#### 4.1.9.3. Especificação dos ésteres etílicos de óleo de nabo-forrageiro

Para a realização das análises especificadas pela Resolução nº 42 da ANP, que define os parâmetros nacionais de qualidade para o biodiesel, foram produzidas duas bateladas das amostras EE-F e EE-O em escala de bancada. Os resultados destas análises encontram-se descritos na Tabela 18, juntamente com aqueles relativos aos ésteres etílicos de óleo de soja (EE-S) que foram utilizados como referência no estudo da estabilidade do biodiesel etílico a processos oxidativos (seção 4.2).

A partir dos resultados apresentados na Tabela 18, pode-se observar que, dentre as características avaliadas até o momento, o único parâmetro em desconformidade, tanto para EE-F quanto para EE-O, foi a estabilidade à oxidação, que assumiu valores de 5,45 e 4,65 horas, respectivamente. Os outros parâmetros avaliados se mostraram bastante satisfatórios frente à especificação, apresentando, em todos os casos, ampla faixa de segurança.

TABELA 18 - ANÁLISES DAS AMOSTRAS DOS ÉSTERES ETÍLICOS DE ÓLEO BRUTO DE NABO-FORRAGEIRO (EE-F E EE-O) E DE ÓLEO DE SOJA REFINADO (EE-S), DE ACORDO COM A RESOLUÇÃO No. 42 DA ANP

PROPRIEDADES	LIMITES	EE-F	EE-O	EE-S
Aspecto	LII	LII	LII	LII
Massa específica	Anotar	872	872	853
Viscosidade cinemática a 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	Anotar	5,01	4,65	4,5
Água e sedimentos (% , máx)	0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Ponto de fulgor (°C, mín)	100	184	182	187
Teor de éster (% m/m)	Anotar	95,1	94,6	ND <sup>(1)</sup>
Resíduo de carbono (% m/m, máx)	0,10	0,01	0,002	0,025
Cinzas sulfatadas (% m/m, máx)	0,02	0,01	0,01	0,01
Enxofre (% , m/m)	Anotar	<0,001	<0,001	<0,001
Corrosividade ao cobre por 3h a 50°C (máx)	No. 1	1	1	1
Número de cetano	Anotar	ND <sup>(1)</sup>	ND <sup>(1)</sup>	60
Ponto de entupimento de filtro (°C, máx)	3°C	0	-2	0
Destilação, recuperados 90% (°C, máx)	360	ND <sup>(1)</sup>	ND <sup>(1)</sup>	287,0
Índice de acidez (mg KOH/g, máx.)	0,80	0,2	0,2	0,4
Massa específica a 20°C (kg/m <sup>3</sup> )	Anotar	872	872	876
Número de iodo	Anotar	105	105	119
Metanol ou etanol (% m/m, máx)	0,5	ALD <sup>(2)</sup>	ALD <sup>(2)</sup>	ALD <sup>(2)</sup>
Glicerina livre (% m/m, máx)	0,02	ND <sup>(1)</sup>	ND <sup>(1)</sup>	0,02
Glicerina total (% m/m, máx)	0,38	ND <sup>(1)</sup>	ND <sup>(1)</sup>	0,22
Monoglicerídeos (% m/m, máx)	Anotar	<1,0	<1,0	0,43



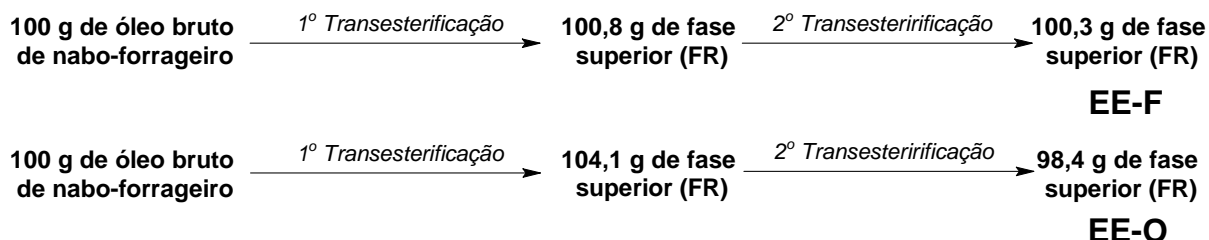
PROPRIEDADES	LIMITES	EE-F	EE-O	EE-S
Diglicerídeos (% m/m, máx)	Anotar	<0,2	<0,2	0,38
Triglicerídeos (% m/m, máx)	Anotar	<0,2	<0,2	0,1
Fósforo, mg/kg máx.	Anotar	ND <sup>(1)</sup>	ND <sup>(1)</sup>	<2,5
Sódio+Potássio, mg/kg máx.	10	ND <sup>(1)</sup>	ND <sup>(1)</sup>	6
Cálcio + Magnésio, mg/kg máx	Anotar	ND <sup>(1)</sup>	ND <sup>(1)</sup>	ND <sup>(1)</sup>
Estabilidade à oxidação a 110°C (h, mín)	6	5,45	4,65	0,17

(1) Não determinado

(2) Abaixo do limite de detecção do método

Apesar da amostra EE-O ter apresentado rendimento mássico final cerca de 2% inferior à EE-F (Figura 25), os resultados expostos na Tabela 18 mostraram que EE-O apresentou qualidade superior em diversos parâmetros como a viscosidade cinemática, o resíduo de carbono e o ponto de entupimento de filtro a frio. Estes resultados foram considerados extremamente interessantes e valorizaram a importância do estudo de otimização, já que EE-O foi oriundo das condições calculadas através da equação que melhor descreveu o modelo. Indiscutivelmente, menores valores de viscosidade e de resíduos de carbono são características desejáveis ao biodiesel, uma vez que estão diretamente associados à vida útil dos motores. A menor viscosidade de EE-O (4,65 mm<sup>2</sup>/s), em comparação à EE-F (5,01 mm<sup>2</sup>/s), significa que este combustível será atomizado com maior facilidade no interior da câmara de combustão, o que, conseqüentemente, diminuirá a possibilidade de acúmulo de depósitos nos filtros de combustível e nos sistemas de injeção.

FIGURA 26 – PERCENTUAIS MÁSSICOS DE FASE SUPERIOR RECUPERADOS AO TÉRMINO DOS PROCEDIMENTOS PARA OBTENÇÃO DE EE-F E EE-O



Por outro lado, o valor de  $-2^{\circ}\text{C}$ , apresentado por EE-O para o ponto de entupimento de filtro a frio, apesar de estar muito próximo do erro padrão do método, que é de  $\pm 1,75$ , pode significar que este produto pode ser menos sensível que EE-F ( $0^{\circ}\text{C}$ ) ao abaixamento da temperatura e que, em regime normal de uso, pode apresentar menores problemas para com a manutenção dos filtros de combustível e a atomização para queima na câmara de combustão.

A seção subsequente aborda um estudo de estabilidade à oxidação das amostras EE-O e EE-F, bem como de uma amostra de ésteres etílicos de óleo de soja, onde testes com três tipos de antioxidantes sintéticos (BHA, BHT e TBHQ) foram realizados com o objetivo de avaliar seus respectivos potenciais estabilizadores frente às exigências da Resolução nº 42 da ANP.

## 4.2. ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO

### 4.2.1. Estabilidade à Oxidação dos Ésteres Etílicos de Nabo-Forageiro

Tal como se pode observar pela análise da Tabela 18, os ésteres etílicos de óleo bruto de nabo-forrageiro (EE-F, 5,45 h; EE-O; 4,65 h) apresentaram

estabilidades à oxidação muito superiores às dos ésteres etílicos de óleo de soja (EE-S; 0,17 h). A observação destes resultados deve estar associada à presença de antioxidantes no óleo bruto que, em face do procedimento utilizado para a produção do biodiesel, não foram totalmente eliminados do produto (Pranckl, 2005; Ferrari *et al.*, 2005). No entanto, a natureza química destes antioxidantes naturais ainda não foi caracterizada, assim como a concentração em que se encontram tanto na matéria-prima quanto no produto final.

Por outro lado, comparando-se apenas os períodos de indução observados para EE-F (5,45 h) e EE-O (4,65 h), pela análise da figura 23, observa-se que as diferenças mais acentuadas em termos de procedimento utilizado para a obtenção destes produtos, concentram-se na temperatura empregada para a primeira transesterificação, e na concentração de catalisador, tanto para a primeira quanto para a segunda transesterificação. Como o calor constitui um dos principais iniciadores dos processos de rancificação oxidativa (Gunstone, 2004), e como a amostra EE-F, apesar de ter sido exposta a uma temperatura média superior (45°C) do que EE-O (41,5°C), EE-F foi a amostra que apresentou o maior PI, o que indica que a variável de maior influência sobre a estabilidade destes produtos, foi a concentração do catalisador. Dessa forma, EE-O, que foi obtido empregando-se um total de 0,63% de NaOH, apresentou estabilidade à oxidação muito inferior à EE-F, que foi preparada empregando-se um total de 0,47% de NaOH para as duas transesterificações.

Apesar destas amostras terem apresentado PI's inferiores aos exigidos pela Resolução no 42 da ANP, a adição de apenas 500 ppm de BHT a cada uma delas, foi mais que suficiente para a correção desta desconformidade, possibilitando a obtenção de PI's de 7,28 e 7.21 horas para EE-F e EE-O, respectivamente. Frente a

estes resultados, optou-se por dar prosseguimento ao estudo de estabilidade à oxidação empregando-se uma amostra onde esta desconformidade fosse mais acentuada, a fim de se observar a performance de antioxidantes sintéticos em situações mais extremas, tal como exposto na próxima seção.

#### 4.2.2. Influência do BHA, BHT e TBHQ Sobre a Estabilidade à Oxidação dos Ésteres Etilícos de Óleo de Soja

Os ésteres etílicos de óleo de soja empregados neste estudo apresentaram a estabilidade à oxidação (0,16 horas; Tabela 18) como único parâmetro em desconformidade com a legislação vigente, já que a Resolução No. 42 da ANP estabelece que o biodiesel a ser consumido no Brasil deve apresentar um período de indução de no mínimo 6,00 horas pelo método denominado Rancimat. No entanto, este resultado foi considerado extremamente interessante para os objetivos da presente investigação, pois a baixa estabilidade da amostra permitiu a avaliação da eficiência destes antioxidantes sintéticos em condições reais de trabalho.

Na Tabela 19 estão expostos os períodos de indução (PI) das 33 amostras testadas com BHT, BHA e TBHQ, em concentrações que variaram de 200 a 8000 ppm. Para avaliar a fidedignidade do método empregado, um dos ensaios, escolhido de forma aleatória, foi realizado em triplicata para permitir o cálculo do desvio padrão relativo (DPR) do procedimento analítico. Este ensaio correspondeu à aditivação dos ésteres com 3000 ppm de BHT e seu DPR foi de aproximadamente 0,3% (ou seja, 4,120 +/- 0,012). Como dito anteriormente, a amostra sem antioxidante apresentou um PI de 0,16 horas e este foi o valor empregado para o cálculo dos respectivos fatores de estabilização ( $F$ ).

TABELA 19 - EFEITO DA ADIÇÃO DE BHA, BHT E TBHQ SOBRE A ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS DE ÓLEO DE SOJA REFINADO

ANTIOXIDANTE (ppm)	BHA		BHT		TBHQ	
	PI <sup>(1)</sup> (h)	F <sup>(2)</sup>	PI <sup>(1)</sup> (h)	F <sup>(2)</sup>	PI <sup>(1)</sup> (h)	F <sup>(2)</sup>
200	0,99	5,82	0,95	5,59	0,30	1,76
600	1,19	7,00	1,63	9,58	0,50	2,94
1000	1,28	7,53	2,11	12,41	0,55	3,23
1500	1,39	8,18	2,65	15,59	0,67	3,94
2000	0,17	1,00	3,17	18,65	0,82	4,82
3000	0,17	1,00	4,12	24,29	1,19	7,00
4000	0,17	1,00	4,56	26,82	1,63	9,59
5000	0,17	1,00	4,98	29,29	1,96	11,53
6000	0,17	1,00	5,08	29,88	2,27	13,35
7000	0,17	1,00	5,64	33,18	5,32	31,29
8000	0,13	0,76	6,05	35,59	8,93	52,53

(1) Período de indução; (2) Fator de estabilização

Pela análise da Tabela 19, foi observado que os maiores fatores de estabilização ( $F$ ) foram obtidos com o emprego de 8000 ppm de BHT (35,59) ou BHTQ (52,53). Já com BHA, o maior fator de estabilização foi obtido na concentração de 1500 ppm (8,18), o que, comparado aos valores máximos de  $F$  para o BHT e o TBHQ, demonstrou a menor eficiência com que o BHA atuou na estabilização dos ésteres etílicos de óleo de soja. Curiosamente, acima de 3000 ppm, o BHA não

apresentou qualquer efeito sobre a estabilidade dos ésteres, fornecendo períodos de indução praticamente idênticos ao da amostra original, isenta de antioxidantes.

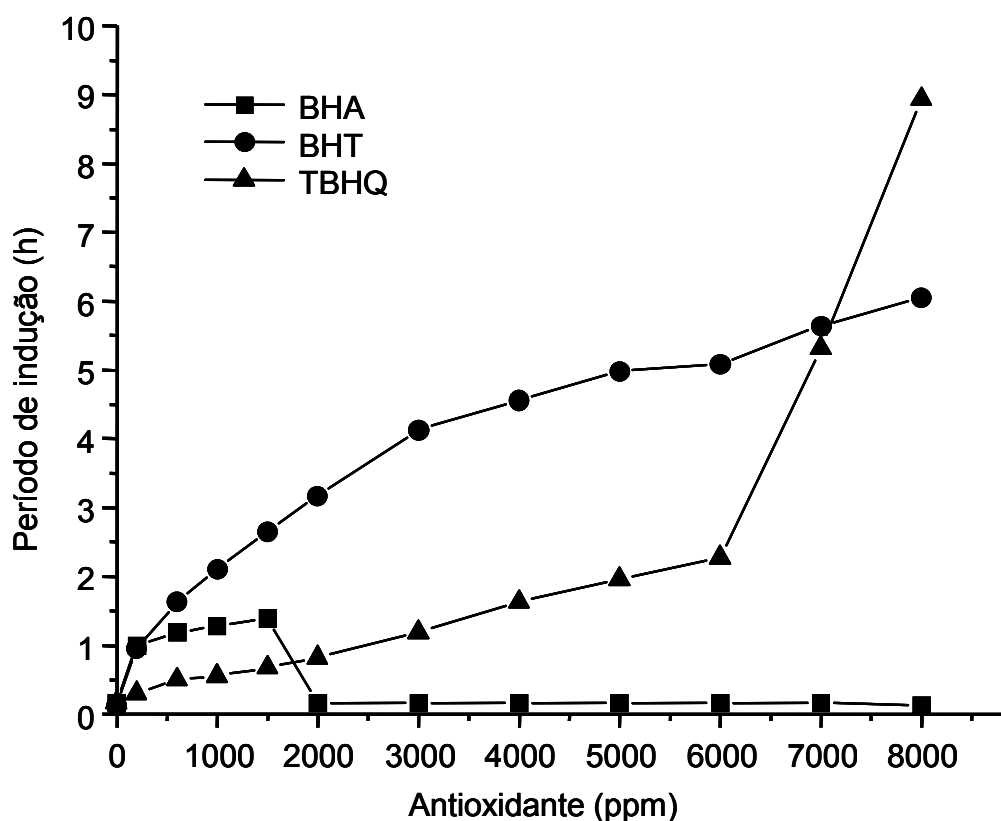
Pela análise da Figura 27, nota-se que, até o nível de 1500 ppm, o BHT e o BHA foram os antioxidantes que proporcionaram os maiores acréscimos do período de indução (PI), com destaque para o BHT. Na faixa de concentração compreendida entre 2000 e 7000 ppm, o BHT continuou sendo o mais efetivo, proporcionando períodos de indução de cerca de 5,64 horas mediante a adição de 7000 ppm deste antioxidante. Ainda neste intervalo (2000-7000 ppm), o efeito do TBHQ apresentou uma tendência linear crescente até a concentração de 6000 ppm, quando sofreu um súbito acréscimo. A 7000 ppm, o comportamento do TBHQ apresentou-se relativamente equivalente ao do BHT, fornecendo valores de  $F$  em torno de 31,29 (PI de 5,32 horas).

Pela análise da Figura 27, pode-se observar que nos pontos correspondentes às concentrações máximas de 8000 ppm, o TBHQ apresentou-se como o antioxidante mais eficiente, contrapondo-se à tendência verificada até concentrações de 7000 ppm. Por sua vez, o BHT foi o antioxidante que apresentou comportamento mais linear, caracterizado por acréscimos de PI relativamente proporcionais aos aumentos de sua concentração. Com 8000 ppm de BHT, o PI da amostra atingiu 6,05 horas.

No ponto correspondente à concentração de 8000 ppm, o PI da amostra atingiu 0,13 horas, sugerindo uma ação pró-oxidante do BHA quando utilizado em concentrações muito elevadas. A rigor, o decréscimo de apenas 0,03 horas em PI, embora numericamente pequeno, deve ser considerado significativo diante do desvio padrão do sistema, que foi calculado a partir das determinações em triplicata da amostra contendo 3000 ppm de BHT. No entanto, outros autores detectaram um

efeito pró-oxidante bem mais significativo para o BHA em estudos envolvendo a estabilidade de ésteres metílicos de outros óleos vegetais (Kowalski, 2001; Dunn 2005)

FIGURA 27 – CONCENTRAÇÕES DE BHA, BHT E TBHQ EM FUNÇÃO DOS PERÍODOS DE INDUÇÃO



Mittelbach e Schober (2003) também estudaram o efeito antioxidante de BHA, BHT e TBHQ em amostras de ésteres metílicos de óleo de girassol, óleo de canola, óleos de fritura e sebo animal, empregando uma faixa de concentração que variou de 100 a 1000 ppm de cada um destes antioxidantes; portanto, uma faixa bem mais restrita do que a avaliada no presente trabalho. Estes autores constataram

que o TBHQ foi o antioxidante mais eficiente em todos os ésteres não-destilados destas matérias-primas, seguido pelo BHA e pelo BHT. Dunn (2005), que também avaliou o emprego destes antioxidantes sobre ésteres metílicos de óleo de soja, recomendou o uso de BHA e TBHQ em concentrações superiores a 3000 ppm, mas, em seus estudos, não procurou especificar os níveis de aditivação necessários para corrigir o comportamento de ésteres de baixa estabilidade oxidativa.

Nossos resultados demonstraram que a ação antioxidante do TBHQ possibilitou a obtenção dos maiores valores de  $F$ , fato também constatado nos trabalhos anteriormente citados, com a ressalva de que, em cada caso, foram estudadas diferentes faixas de aditivação em amostras de biodiesel metílico preparadas a partir de diferentes tipos de matérias-primas. Por outro lado, contrapondo-se aos dados da literatura, o BHT apresentou uma das melhores performances de estabilização dos ésteres etílicos de óleo de soja, ao longo de todo o intervalo de concentrações avaliadas neste estudo. Portanto, frente a sua influência sobre o PI dos demais produtos (Figura 27), este aditivo pode ser classificado como um importante candidato a ser utilizado em combustíveis que apresentem períodos de indução não tão distantes do limite especificado pela Resolução nº 42 da ANP.

Todas as amostras contendo concentrações de 8000 ppm de cada um dos antioxidantes testados não apresentaram quaisquer sedimentos segundo a metodologia ASTM D1796.

#### 4.2.3. Efeito de Estabilização do BHA, BHT e TBHQ à 90°C



Em face da falta de efeito do BHA em concentrações superiores à 1500 ppm (Figura 27), novos testes foram realizados para verificar se o abaixamento da temperatura de trabalho do método Rancimat (110°C, segundo o fabricante) poderia influenciar positivamente o comportamento deste anti-oxidante. Neste sentido, alguns pontos da curva anterior foram aleatoriamente selecionados e o método Rancimat foi realizado na temperatura modificada de 90°C. Estes pontos corresponderam às concentrações de 3000 a 5000 ppm que, para efeito de comparação, também foram ensaiados com BHT e TBHQ nas mesmas condições.

Contra-pondo-se à falta de efeito observada a partir das análises realizadas conforme a metodologia oficial EN 14112 (Figura 28A), todas as amostras de BHA analisadas segundo o método Rancimat modificado (Figura 28B) apresentaram melhor ação estabilizadora, sendo que os períodos de indução das amostras contendo 3000 e 4000 ppm de BHA foram superiores aos obtidos com BHT nas mesmas concentrações.

Dessa forma, constatou-se que o método Rancimat pode não ser adequado para a análise de amostras de biodiesel contendo BHA, uma vez que, dependendo da concentração utilizada, temperaturas da ordem de 110°C podem inibir seu efeito estabilizador, proporcionando observações não condizentes à real atividade deste produto sobre o biodiesel.

#### 4.2.4. Efeitos de Interação Entre o BHA, BHT e TBHQ

Na Tabela 20 estão expostos os resultados obtidos a partir do planejamento fatorial inicialmente proposto para verificação da presença de efeitos de interação entre o BHA, BHT e TBHQ. Os PI observados a partir dos experimentos 4, 6 e 7 a 11 correspondem a diferentes combinações entre os antioxidantes testados, e os

experimentos 1, 2, 3 e 5 foram realizados como discutido na seção anterior, em que os resultados foram derivados dos efeitos individuais de cada aditivo.

FIGURA 28 – EFEITOS DE ESTABILIZAÇÃO DO BHA, BHT E TBHQ À 110°C (A) E À 90°C (B)

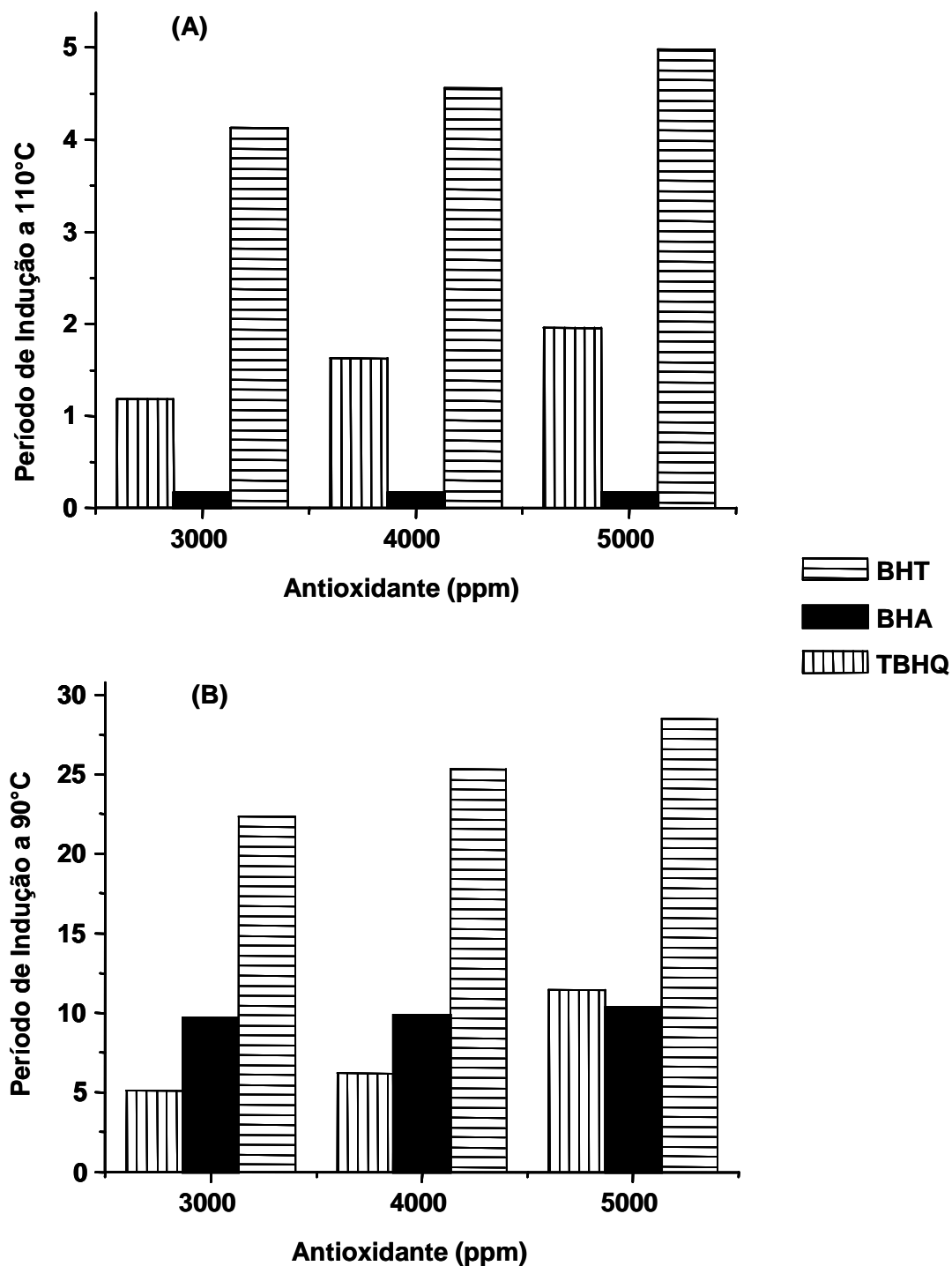


TABELA 20 – MATRIZ DE PLANEJAMENTO COM RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DE INTERAÇÃO ENVOLVENDO O BHA, BHT E O TBHQ

EXPERIMENTOS	BHA (ppm)	BHT (ppm)	TBHQ (ppm)	PI (h)
1	0 (-)	0 (-)	0 (-)	0,16
2	1500 (+)	0 (-)	0 (-)	1,39
3	0 (-)	1500 (+)	0 (-)	2,65
4	1500 (+)	1500 (+)	0 (-)	1,37
5	0 (-)	0 (-)	1500 (+)	0,67
6	1500 (+)	0 (-)	1500 (+)	1,65
7	0 (-)	1500 (+)	1500 (+)	2,61
8	1500 (+)	1500 (+)	1500 (+)	1,93
9	750 (0)	750 (0)	750 (0)	2,00
10	750 (0)	750 (0)	750 (0)	2,06
11	750 (0)	750 (0)	750 (0)	2,00

A partir dos resultados deste planejamento, foi observado que, frente ao desvio padrão calculado da triplicata do ponto central (2,02 +/- 0,03), o PI da amostra contendo apenas 1500 ppm de BHA (1,39 horas no experimento 2; Tabela 20) foi praticamente igual ao da amostra contendo 1500 ppm de BHA e BHT (1,37 horas no experimento 4, Tabela 20). Considerando-se que a amostra contendo apenas 1500 ppm de BHT apresentou PI de 2,65 horas, pode-se constatar que a

interação entre estes dois antioxidantes prejudicou a eficiência do BHT, ou seja, que houve uma interação pró-oxidante.

Quando o BHA foi combinado com o TBHQ (experimento 6, Tabela 20), houve um leve aumento do potencial estabilizador da amostra que, no entanto, não correspondeu ao acréscimo esperado quando os efeitos individuais destes aditivos são elevados em consideração.

A ausência de interações construtivas também foi observada tanto pela combinação do BHT com o TBHQ, quanto através do emprego simultâneo dos três antioxidantes (experimentos 7 e 8). Portanto, a combinação destes antioxidantes nos níveis testados, seja em misturas binárias ou ternárias, além de não contribuir ao aumento do potencial de estabilização dos ésteres etílicos de óleo de soja, resultou em efeitos pró-oxidantes consideráveis quando a soma de seus PI's individuais é levada em consideração.

## 5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos através deste trabalho comprovam a viabilidade técnica de produção de ésteres etílicos de óleo bruto de nabo-forrageiro, com a proposição de um processo para a transesterificação em meio alcalino perfeitamente transferível a pequenas unidades de produção, aos moldes da agricultura familiar defendido pelo governo brasileiro. Isso se dá porque, além deste óleo apresentar um baixo valor agregado, tem também um elevado teor de óleo, o que permite que seja extraído via prensagem mecânica simples, dispensando a necessidade de complexos industriais para extração com solventes. Adicionalmente, o processo proposto destaca-se pela simplicidade das operações unitárias envolvidas, que não exigem o emprego de sistemas pressurizados ou mesmo de etapas de lavagem para a purificação.

Dentre as variáveis estudadas através do emprego de planejamentos fatoriais, pode-se concluir que uma combinação adequada entre a razão molar etanol:óleo e a concentração de NaOH é extremamente importante à obtenção de elevados rendimentos. Por outro lado, apesar de não ter apresentado grande influência sobre o rendimento da reação, o emprego de temperaturas mais elevadas favorece a formação de sabões, justificando, portanto, a opção por temperaturas mais brandas de reação.

Apesar da aparente falta de ajuste apresentada pelo modelo, obtido a partir dos resultados do PF3, a comprovação experimental do rendimento previsto para o ponto ótimo, associado aos parâmetros de validação da regressão (que foram mais

significativos que os utilizados para a análise do ajuste), corroboraram a sua coerência e validade estatística.

As diferenças observadas entre EE-F e EE-O, tanto em termos de percentual de recuperação de fase superior (R), quanto das características físico-químicas apresentadas pelos produtos finais, podem justificar a opção pelo procedimento empregado para produção de EE-O. No entanto, é importante salientar que os dois procedimentos propostos para a etanólise de óleo bruto de nabo-forrageiro se destacam por apresentarem um elevado grau de simplicidade, possibilitando a obtenção de produtos de alta qualidade a partir de um óleo vegetal de baixo valor agregado.

O teor de sabões do produto final e o percentual de fase superior recuperado ao término de cada reação se revelaram importantes parâmetros de controle para o monitoramento da produção de biodiesel etílico via transesterificação alcalina em meio homogêneo. Estes parâmetros, de fácil determinação laboratorial, apresentaram-se diretamente associados tanto ao grau de pureza dos produtos finais quanto ao rendimento em que estes puderam ser obtidos. A adoção de parâmetros como estes pode se constituir em importante ferramenta para o controle e acompanhamento de processos, fornecendo argumentos favoráveis à idealização de pequenas unidades de produção que, por sua vez, podem viabilizar o aproveitamento de potencialidades regionais em termos de oleaginosas.

A proposição de uso de um adsorvente sintético em substituição à etapa clássica de purificação por lavagem aquosa desponta como mais um forte argumento de destaque deste trabalho, uma vez que, dependendo dos teores de sabões presentes nos produtos a serem submetidos à purificação por lavagem, pode haver a formação de emulsões muito estáveis, ocasionando acentuadas quedas de

rendimento. Dessa forma, além de representar uma maior segurança em termos operacionais, o uso de adsorventes sintéticos à base de silicatos de magnésio reduz a complexidade do processo, elimina a necessidade do emprego de lavagens aquosas para melhorar a qualidade do produto e simplifica, de forma definitiva, a secagem ou desidratação do produto final.

A opção por este procedimento de purificação também apresenta a vantagem de possibilitar a obtenção de produtos mais estáveis à oxidação por dois motivos principais: (1) os produtos são menos expostos ao calor, dada a não-necessidade da secagem, pois, como abordado na introdução deste trabalho, o calor é um dos principais iniciadores do processo de autooxidação; e (2) a presença de umidade no sistema, mesmo que em teores reduzidos, propicia a ocorrência da rancificação hidrolítica.

A única desconformidade detectada a partir das análises de EE-F e EE-O até o momento, perante a Resolução no 42 da ANP, foi a estabilidade à oxidação, que pode ser facilmente corrigida através da adição 500 ppm de BHT.

Dentre os antioxidantes sintéticos avaliados para o aumento da estabilidade dos ésteres etílicos de óleo de soja, conclui-se que o BHT apresentou maior eficácia na faixa de concentração compreendida entre 200 e 7000 ppm, o que o qualifica como um bom candidato à ésteres que apresentem estabilidades à oxidação não tão distantes do limite estabelecido pela Resolução nº 42 da ANP. Por outro lado, o TBHQ apresenta uma tendência exatamente oposta, ou seja, apresenta maior potencial estabilizador quando utilizado em concentrações mais elevadas, sendo por isso, ideal para ésteres de menor estabilidade. Finalmente, o uso combinado destes antioxidantes, nos níveis testados neste estudo, não evidenciou qualquer efeito sinérgico que justifique o emprego destes aditivos em misturas binárias ou terciárias.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Resolução nº 42. Brasil, 2005.
2. ALSBERG, C. L.; TAYLOR, A. E.; *The fats and oils, a general view*. California: Food Research Institute Stanford University, 1928.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE ÓLEOS VEGETAIS. Estatística mensal – Complexo Soja 2004/2005. Disponível em <<http://www.abiove.com.br/estatis5>> Acesso em julho/ 2005.
4. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING METHODS. D6751. USA, 2003.
5. BARROS-NETO, B.; SCARMÍNIO, S.; BRUNS, R. E. *Como Fazer Experimentos*. Ed. UNICAMP, Campinas, SP, 2003.
6. BONDIOLI, P.; FOLEGATTI, L. *Evaluating the oxidation stability of biodiesel: An experimental contribution*. Riv. Ital. Sostanze Grasse. V.73, p. 699 – 702, 1996.
7. BOX, G.E.P.; DRAPER, N.R. *Empirical Model-Building and Response Surfaces*. J. Wiley & Sons, New York, 1987.
8. CARDOSO, A. País movimenta até US\$ 300 milhões em crédito carbono. *O Estado de São Paulo*, São Paulo, 17 fev. 2005. Disponível em: <<http://www.estadao.com.br/ciencia/noticias/2005/fev/17/19.htm>> Acesso em 8 set. 2005.
9. CHANG, Y. Z. D.; GERPEN, V. H. J.; LEE, I.; JOHNSON, A. L.; HAMMOND, G. E.; MARLEY, J. S. Fuel properties and emissions of soybean oil esters as diesel fuel. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.73, n.11, p.1549-1555, 1996.
10. CRUSCIOL, C. A. C.; COTTICA, R. L.; LIMA, E. V.; ANDREOTTI, M.; MORO, E.; MARCON, E. Persistência de palhada e liberação de nutrientes do nabo-forrageiro no plantio direto. *Pesq. agropec. bras.*, v.40, n.2, p.161-168, 2005.



11. DABAGUE, R. Programa de testes para o uso da mistura diesel/biodiesel. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. *Anais eletrônicos...* Disponível em: < <http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 15 de setembro de 2003.
12. DERPSCH, R.; CALEGARI, A. Plantas para adubação verde de inverno. Londrina: IAPAR, v.73, 80 p, 1992.
13. DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. 14214. GERMANY, 2003.
14. DUNN, R. O. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). *Fuel Processing Technology*. v.72, n.10, p. 1071-1085, 2005.
15. EUROPEAN BIODIESEL BOARD. Statistics: The EU biodiesel industry. Disponível em < <http://www.ebb-eu.org/stats.php>> Acesso em março/ 2006.
16. FANGRUI, M.; MILFORD, A. H. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*. v.70, n.1, p. 1-15, 1999.
17. FERRARI, A. R.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters. *Sci. Agric*. V.62, n.3, p.291-295, 2005.
18. FRANKEL, E. N. Lipid oxidation. *Progress Lipid Res*. V.23, 1985.
19. FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.61, p.1638-1643, 1986.
20. GHADGE, S. V.; RAHEMAN, H. Process optimization for biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil using response surface methodology. *Bioresource Technology*, In Press, Corrected Proof, Available online 23 May 2005.

21. GHASSAN, T. A.; MOHAMAD I. AL-WIDYAN, B.; ALI O, A.. Combustion performance and emissions of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water-cooled furnace. *Applied Thermal Engineering*. v.23, p. 285-293, 2003.
22. GOERING, C. E.; FRY, B. Engine durability screening test of a diesel oil/ soy oil/alcohol microemulsion fuel. *J. Am. Oil Chem. Soc.* v.61, n.10, p. 1627-1631, 1984.
23. GUNSTONE, F. D. Reaction of oxygen and unsaturated fatty acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.* v.61, n.2, p. 441-447, 1984.
24. GUNSTONE, F. D. The chemistry of oils and fats. Blackwell Publishing Ltd. Boca Raton, USA, 2004.
25. HAMILTON, R.J.; KALU, C.; PRISK, F.B.; PIERCE, H. Chemistry of free radicals in lipids. *Food Chemistry*. V.60, n.2, p.193-199, 1997.
26. INTEGRATED TAXONOMIC INFORMATION SYSTEM. *Search in Plant Kingdom for Scientific Name exactly for 'Raphanus sativus'*. Disponível em: <<http://www.itis.usda.gov/index.html>> Acesso em agosto/ 2005.
27. ISHIDO, E.; MINEMOTO, Y.; ADACHI.; MATSUNO, R. Oxidation of linoleic acid and methyl linoleate mixed with saturated fatty acid or its methyl ester. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, V. 34, n.4, P. 234-238, 2001.
28. KNOTHE, G.; DUNN, R. O. Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. *J. Am. Oil Chem. Soc.* v.80, n.10, p. 1021-1026, 2003.
29. KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. *The biodiesel handbook*. AOCS PRESS, Champaign, USA, 2005.

30. KOBMEHL, S. O.; HEINRICH, H. Assesment of the use of biofuels in passenger vehicles. *Sustainable agricultural for food, energy and industry*. p. 867-875, 1998.
31. KUCEK, K. T. *Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino*. Curitiba, 2005. 95p. Dissertação de mestrado em química – Departamento de Química, Unversidade Federal do Paraná.
32. KUMARATHASAN, R.; RAJKUMAR, A. B.; HUNTER, N. R. Autoxidation and yellowing of methyl linolenate. *Prog. Lipid Research*. v.31, n.2, p. 109-126, 1992.
33. LAURINDO, J. C. Combustíveis alternativos no Tecpar e UFPR. . In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. *Anais eletrônicos...* Disponível em: < <http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 23 de agosto de 2003.
34. MA, F.; HANNA, M. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v.70, p.1-15, 1999.
35. MASJUK, H.; ZAKI, A. M.; SAPUAN, S. M. A rapid test performance, emission and wear of a diesel engine fueled with palm oil diesel. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.70, n.10, p.1021-1025, 1995.
36. MALCOMSON, L.; VAISEY-GENSER, M. *Canola oil: Performance properties of canola oil*. Disponível em: <http://www.canola-council.org/PDF/Performance1-3.pdf>. Acesso em 03/09/2005.
37. MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. Primeiro inventário brasileiro de emissões antrópicas de gases de efeito estufa. Brasília, 2002.
38. MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. *Programa brasileiro de biocombustíveis: rede brasileira de biodiesel - PROBIODIESEL*. Brasília, 2002.

39. MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO. *Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais*. Brasília: Secretaria de Tecnologia Industrial, 364p., 1985.
40. MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. *Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*. Disponível em: <  
<http://www.biodiesel.gov.br/rede.html>> Acesso em 09/09/2005.
41. MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA. *Balanço energético nacional*. 169p, Brasília, 2003.
42. MITTELBAACH, M., SCHOBBER, S. The influence of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel. *J. Am. Oil Chem. Soc.* v.80, n.10, p.817 – 823, 2003.
43. MITTELBAACH, M.; TRITTHART, P. Diesel fuel derived from vegetable oils, II: emission tests using rape oil methyl Ester. *Energy in Agriculture*, v.4, p.207-215, 1985.
44. MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA. *Balanço energético nacional 2003*. Disponível em:  
[http://www.mme.gov.br/frontSide/site/menu/change\\_area.do?areald=104](http://www.mme.gov.br/frontSide/site/menu/change_area.do?areald=104)  
Acesso em: 28/07/2005.
45. MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*. Canada: John Wiley & Sons, 1995.
46. MORETTO, E.; FETT, R. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais*. Varela Editora e Livraria Ltda, 1989.
47. NAG, A.; BHATTACHARYA, S.; DE, K. B. New utilization of vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc. SOc.*, v.72, n.12, p.1591-1593, 1995.

48. NOGUEIRA, L. A. H.; PIKMAN, B. *Biodiesel; novas perspectivas de sustentabilidade*. Conjuntura & informação - Agência Nacional do Petróleo, n.19, 2002. Disponível em: <[http://www.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/doc/informe\\_ci/](http://www.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/doc/informe_ci/)> Acesso em: 25/08/2003.
49. PARENTE, E. J. S. *Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado*. Fortaleza: Unigráfica-Gráfica e Editora, Fortaleza, 2003.
50. PEDERSEN, J. R.; INGEMARSSON, A. Oxidation of rapeseed oil, rapeseed methyl ester (RME) and diesel fuel studied with CG/MS. *Chemosphere*, v.38, n.11, p 2467-2474, 1999.
51. PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T. Carbon cycle for rapeseed oil biodiesel fuels. *Biomass and Energy*, v.14, n.2, p.91-101, 1998.
52. PETERSON, C. L.; AULD, D. L.; KORUS, R. A. Winter rape oil fuel for diesel engines: Recovery and utilization. *J. Am. Oil Chem. Soc.* v.60, n.8, p. 1579-1587, 1983.
53. PIYAPORN, K.; JEYASHOKE, N. KANIT, K. Survey of seed oils for use as diesel fuels. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.73, p.471-474, 1996.
54. PRANKL, X.; SCHINDLBAUER, X. Oxidation stability of fatty acid methyl esters. In: EUROPEAN CONFERENCE ON BIOMASS FOR ENERGY AND INDUSTRY, 10, 1998, Würzburg, Germany. Anais. Würzburg: BLT, 1998. p. 1-5.
55. PRANCKL, H. *BIOSTAB Project Summary Report*. Disponível em: <<http://www.biostab.info/>> Acesso em: 30/05/2005.
56. PRYDE, E. H. Vegetables oils as diesel fuels. *J. Am. Oil Chem. Soc.* v.60, n.8, p. 1557-1559, 1983.

57. QUENCER, R. M.; BUCK. The kinetics of autoxidation of methyl linoleate. The effect of added antioxidants and a new method for evaluation of antioxidants. *J. Am. Oil Chem. Soc.* v.41, p. 650-653, 1964.
58. RABELO, I. D. *Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo de fritura.* Dissertação de mestrado em tecnologia, CEFET-PR. 99p, Curitiba, 2001.
59. RAMOS, L. P. Aspectos técnicos sobre o processo de produção de biodiesel. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. *Anais eletrônicos...* Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 23 de agosto de 2003.
60. RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M. Considerações sobre o uso do biodiesel como modelo para projetos MDL. In: *Fixação de Carbono: Atualidades, projetos e pesquisa.* p187-196., Curitiba, 2004.
61. RAMOS, L. P. Conversão de óleos vegetais em biocombustível alternativo ao diesel convencional. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA, 1999, Londrina. *Anais...* Londrina: Embrapa Soja, 1999. p. 233-236.
62. RAMOS, L. P. Produtos alternativos da soja: biocombustíveis e lubrificantes automotivos. In: CONGRESSO DE TECNOLOGIA E COMPETITIVIDADE DA SOJA NO MERCADO GLOBAL, 2000, Cuiabá. *Anais...* Cuiabá: Centro de Eventos do Pantanal, 2000. p. 111-116.
63. RANESES, A. R.; GLASER, L.K.; PRICE, J.M.; DUFFIELD, J.A. Potencial biodiesel markets and their economic effects on the agricultural sector of USA. *Industrial Crops and Products*, v.9, p.151-162, 1999.
64. SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. *J. Braz. Chem. Soc.*, v.9, p.199-210, 1998.

65. SYSTEM LAB SERVICES. Final Report to the National Biodiesel Board. USA, 1997.
66. SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. *Biomass and Bioenergy*, v.4, p.227-242, 1993.
67. SHEEHAN, J.; CAMOBRECO, V.; DUFFIELD, J.; GRABOSKI, M.; SHAPOURI, H. *Life cycle inventory of biodiesel and petroleum diesel for use in urban bus*. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 286 p., 1998.
68. SHERWIN, E. R. Oxidation and antioxidants in fat and oil processing. *J. Am. Oil Chem. Soc.* v.55, p. 809-814, 1978.
69. SHIEH, C. J.; LIAO, H. F.; LEE, C. C. Optimization of lipase-catalyzed biodiesel by response surface methodology. *Bioresource Technology*, Volume 88, Issue 2, June 2003, Pages 103-106.
70. SOLOMONS, T. W. G. Química orgânica 1. LTC Livros Técnicos e Científicos S.A., 6.ed, 1996.
71. STOURNAS, S.; LOIS, E.; SERDARI, A. Effects of fatty acid derivatives on the ignition quality and cold flow of diesel fuel. *J. Am. Oil Chem. Soc.* v.72, n.4, p. 436-437, 1995.
72. SZWARCFITER, L. *Opções para o aprimoramento do controle de emissões de poluentes atmosféricos por veículos leves no Brasil: uma avaliação do potencial de programas de inspeção e manutenção e de renovação acelerada da frota*. Rio de Janeiro, 2004. 275p. Tese de doutorado engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
73. TAO, Y. Operation of cummins N-14 diesel on biodiesel: performance, emissions, and durability. Nashville: National Biodiesel Board/ Ortech Corporation, 1995. Relatório Técnico.

74. TOMM, G. O.; DOS SANTOS, H.P.; FONTANELI, R. S. Principais Forrageiras para Integração Lavoura-Pecuária, sob Plantio Direto, nas Regiões Planalto e Missões do Rio Grande do Sul. Disponível em: <<http://www.cnpt.embrapa.br/livros/forrageiras/index.htm>> Acesso: Agosto/2005.
75. UNION ZUR FÖRDERUNG VON OEL- UND PROTEINPFLANZEN E. V. *Status Report Biodiesel: Biodiesel production and marketing in Germany 2005*. Disponível em <[www.ufop.de](http://www.ufop.de)> Acesso: Março/ 2006.
76. U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. *National Energy Policy May 2001 Report of the National Energy*. Disponível em: <[www.energy.gov](http://www.energy.gov)> Acesso em: 9 set. 2005.
77. VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, v.86, n.10, p. 1057-1058, 2005.
78. VAN GERPEN, j. h.; HAMMOND, E. G.; MONYEN, A. Determining the influence of contaminants on biodiesel properties. Society of Automotive Engineers Paper. N. 971685, SAE, Warrendale, PA, 1997.
79. VICENTE, G.; COTERON, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. *Industrial Crops and Products*, Volume 8, Issue 1, March 1998, Pages 29-35.
80. VIDAL, B. J. W. *Brasil, civilização suicida*. 1.ed. Brasília: Star Print Gráfica e Editora, 2000.
81. VIOQUE, A.; GUTIERREZ, R.; ALBI, M. A.; NOSTI, N. Trace elements in edible fats. IX. Influence of demetalization on the oxidative and flavor stabilities of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* v.42, p. 344-345, 1965.



82. ZAGONEL, G.F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais. *Revista Química Industrial*. V.717, p.17-26, 2001.
83. ZAGONEL, G. F; *Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica do óleo de soja*. Curitiba, 2000. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.
84. ZANETTA, J. Biodiesel: País em busca de uma opção de combustível. *Portal Unesp*. Disponível em: < [http://www.unesp.br/destaques/arq\\_dn.php](http://www.unesp.br/destaques/arq_dn.php)> Acesso: Agosto/ 2005.