

GIULIANO FERNANDES ZAGONEL

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS
A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA
DO ÓLEO DE SOJA**

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

Orientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos

CURITIBA
2000

TERMO DE APROVAÇÃO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DA
TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEO DE SOJA**

por

GIULIANO FERNANDES ZAGONEL

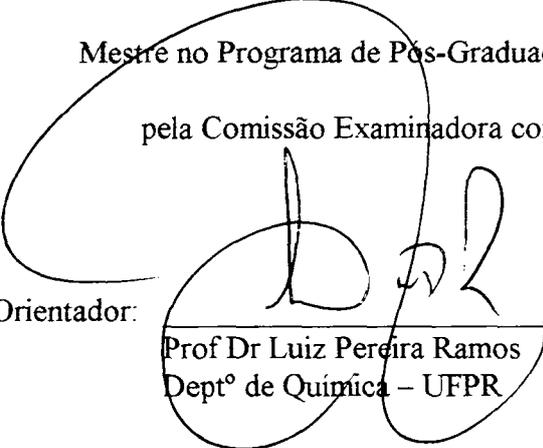
Dissertação aprovada como requisito

parcial para obtenção do grau de

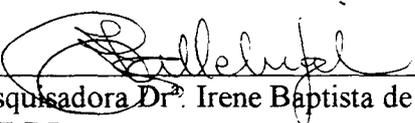
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

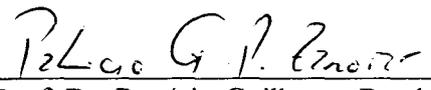
Orientador:



Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos
Deptº de Química – UFPR



Pesquisadora Dr. Irene Baptista de Alleluia
INT-RJ



Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora
Deptº de Química - UFPR

Curitiba, 30 de novembro de 2000.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Rosa e Carlos, pela oportunidade da vida, pelo amor incondicional, pelos ensinamentos de virtude moral que sempre balizaram minha vida como filho, amigo e profissional.

Ao meu irmão Ricardo, pelo seu amor fraterno, companheirismo e sabedoria.

À minha esposa Eliane, por dedicar uma parte de sua vida a mim, por me acolher, me entender, por me amar.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos, pela acolhida e dedicada orientação para a conclusão dessa dissertação de Mestrado.

À empresa Risotolândia Indústria e Comércio de Alimentos LTDA, pela cessão do óleo de fritura usado e pelo fomento na forma de bolsa-auxílio.

À empresa Associação dos Produtores de Açúcar e Álcool do Estado do Paraná (ALCOPAR), pela cessão do óleo do álcool etílico anidro.

À empresa Importação e Exportação e Indústria de Óleos LTDA (IMCOPA), pela cessão do óleo de soja degomado.

Ao Prof. Dr. Martin Mittelbach da *Karl-Franzens-University*, Graz, Áustria, pela cessão dos padrões cromatográficos.

Ao Prof. Dr. Patrício Peralta Zamora, pelo auxílio na etapa de calibração multivariada.

Aos Sr. Douglas Batista e ao Dr. Eduardo Trindade do LacTec, pelo empréstimo da cela para as análises de IVTF.

Ao Sr. Angelo Roberto de Oliveira, pelas incontáveis horas de produtivas conversas sobre o projeto.

Ao Prof. Msc. José Carlos Laurindo (DM-UFPR, TECPAR), pelos testes em motor estacionário.

Aos colegas do Laboratório de Fitobiomassa: Marcelo Ectherhoff, Renata Godoy, Luciana Nadal, Arion Zandoná Filho, Alexandre Emmel e aos alunos do programa PIBIC, pelo auxílio, companheirismo e amizade.

Ao Sr. Pedro Ramos da Costa Neto (CEFET/PR), pelas proveitosas discussões em torno do tema deste trabalho.

Aos colegas do programa de Pós-graduação do DQ-UFPR.

Aos colegas do DQ, UFPR.

LISTA DE ABREVIATURAS

Abs. = absorbância

ACP = análise de componentes principais

ASTM = American Society for Testing and Materials

B20 = mistura composta de 20% em volume de éster etílico em óleo diesel

CAT = concentração de catalisador

CGC = cromatografia gasosa capilar

cin = cinética

CLAE = cromatografia líquida de alta eficiência

CP = componentes principais

CPG = cromatografia de permeação em gel

cSt = centistokes

EEON = éster etílico de óleo novo

EEOSD = éster etílico de óleo de soja degomado

EEOU = éster etílico de óleo usado

EtOH = álcool etílico

GLP = gás liquefeito de petróleo

IVTF = infravermelho com transformada de Fourier

IVTF-CMV = infravermelho com transformada de Fourier associada a calibração multivariada

kg = quilograma

m/m = massa por massa

m/v = massa por volume

min = minuto

MJ = Megajoule

mP/s = milipouses por segundo

nm = nanômetro

OSD = óleo de soja degomado

OSU = óleo de soja usado

PC = CP

RM = razão molar álcool:óleo

RMQP = regressão de mínimos quadrados parciais

rpm = rotações por minuto

t_0 = tempo zero

TEM = temperatura da reação

THF = tetrahydrofurano

t_r = tempo de retenção

UIR = unidades de índice de refração

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Equação geral para uma reação de transesterificação.	12
Figura 2. Etapas reacionais durante a transesterificação de óleos vegetais (triglicerídeos).	13
Figura 3. Tipos de rancidez em óleos ou gorduras usados em frituras.	20
Figura 4. Perfil de eluição dos padrões cromatográficos utilizados.	27
Figura 5. Curva de calibração de trioleína por cromatografia de permeação em gel (vide 3.6) com a respectiva equação de regressão e valor do coeficiente de regressão linear.	28
Figura 6. Curva de calibração de dioleína por cromatografia de permeação em gel (vide 3.6) com a respectiva equação de regressão e valor do coeficiente de regressão linear.	28
Figura 7. Curva de calibração de monooleína por cromatografia de permeação em gel (vide 3.6) com a respectiva equação de regressão e valor do coeficiente de regressão linear.	29
Figura 8. Curva de calibração de oleato de etila por cromatografia de permeação em gel (vide 3.6) com a respectiva equação de regressão e valor do coeficiente de regressão linear.	29
Figura 9. Cromatogramas de Permeação em Gel superpostos de todas as alíquotas de 60 min para cada uma das reações realizadas no estudo cinético (planejamento 2^3).	37
Figura 10. Formação de éster etílico ao longo da execução do planejamento fatorial 2^3 . A legenda relaciona cada curva à cinética correspondente.	40
Figura 11. Projeção cúbica do planejamento fatorial 2^3 .	43
Figura 12. Gráfico de expansão do planejamento fatorial 2^3 .	44
Figura 13. Cromatograma do experimento de <i>scale-up</i> no tempo de 60 min.	46

Figura 14. Cromatogramas superpostos da cinética com óleo de fritura (OF) e da cinética 4 (C4) no tempo de 60 min.	47
Figura 15. IVTF do óleo de soja novo e dos ésteres etílicos de óleo novo e usado.	51
Figura 16. Ampliação da região da carbonila nos espectros de IVTF.	51
Figura 17. Relação de <i>scores</i> de cada componente principal (CP).	54
Figura 18. Relação entre os valores de <i>loadings</i> para cada componente principal.	55
Figura 19. Relação entre <i>loadings</i> e as variáveis do IVTF (frequências).	56
Figura 20. Região do espectro evidenciada pela análise de <i>loadings</i> .	57
Figura 21. Relação entre concentrações reais e previstas pelo modelo para as curvas de calibração de trioleína. A equação de regressão e o coeficiente de correlação linear encontram-se registradas nos respectivos gráficos.	58
Figura 22. Relação entre concentrações reais e previstas pelo modelo para as curvas de calibração de éster. A equação de regressão e o coeficiente de correlação linear encontram-se registradas nos respectivos gráficos.	58
Figura 23. Relação entre IVTF e CPG, mostrando a equação de regressão e o coeficiente de correlação linear.	60

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Composição média dos produtos de refino do petróleo.	3
Tabela 2. Participação do consumo energético brasileiro por fonte (%).	4
Tabela 3. Participação do diesel no consumo energético brasileiro por setor produtivo (%).	5
Tabela 4. Propriedades combustíveis do óleo de soja termicamente craqueado.	11
Tabela 5. Valores limites das variáveis escolhidas para o planejamento experimental.	24
Tabela 6. Planejamento 2 ³ para a cinética de transesterificação etílica de óleo de soja.	24
Tabela 7. Expansão do planejamento experimental 2 ³ .	25
Tabela 8. Valores de tempo de retenção (t _r) dos padrões cromatográficos.	27
Tabela 9. Propriedades combustíveis do óleo de soja degomado e do óleo diesel tipo B.	31
Tabela 10. Rendimentos em ésteres etílicos das reações realizadas no planejamento 2 ³ .	38
Tabela 11. Efeitos isolados e em conjunto das variáveis do planejamento sobre o rendimento da reação (%).	39
Tabela 12. Rendimento das reações de 12 a 18 em % (m/m) de ésteres.	44
Tabela 13. Curva de calibração usada na construção do modelo de calibração multivariada.	52
Tabela 14. Percentual da variância capturada pelo modelo de ACP.	53
Tabela 15. Percentual da variância capturada pelo método de RMQP.	56
Tabela 16. Previsão de rendimento para as amostras na fase de calibração.	57
Tabela 17. Previsão para as amostras da fase de previsão.	59
Tabela 18. Propriedades combustíveis do óleo de soja degomado, do éster etílico	62

de óleo de soja degomado (EEOSD), da mistura B20 e do óleo diesel tipo B.

Tabela 19. Curvas de destilação para o éster etílico de óleo de soja degomado 63 (EEOSD), mistura B20 e óleo diesel B.

Tabela 20. Composição centesimal da análise elementar para o éster etílico de 64 óleo de soja degomado (EEOSD), mistura B20 e óleo diesel B.

RESUMO

O uso de derivados de petróleo como fonte energética é uma prática amplamente disseminada no mundo moderno. Entretanto, a maior parte de sua produção está centralizada em alguns poucos países. Isso significa que a oferta dessa matéria-prima é regulada pelos interesses econômicos dos países produtores, ou seja, o volume de produção e, conseqüentemente, o preço do produto, variam de acordo com a sua situação político-econômica. Essa prática acaba sendo extremamente danosa à economia de muitos países, principalmente aqueles em desenvolvimento e que ainda são muito dependentes do petróleo. Os problemas advindos dessa dependência excessiva, aliados à ciência de que a oferta desse produto é finita, tem motivado diversas pesquisas com o intuito de se encontrar fontes energéticas alternativas. Uma das propostas mais iminentes e atuais diz respeito à utilização de óleos vegetais ou de seus derivados como alternativa econômica e ambientalmente correta ao óleo diesel automotivo. Assim, o presente trabalho teve o objetivo de determinar os parâmetros de otimização do processo de produção de ésteres etílicos a partir de óleo de soja degomado e, também, de desenvolver um método analítico para a determinação e controle do rendimento da reação.

A etapa de otimização foi baseada na utilização de um planejamento fatorial, onde se observou o efeito de três fatores cinéticos sobre o rendimento do processo: razão molar álcool:óleo, concentração do catalisador (KOH) e temperatura da reação. O acompanhamento das cinéticas e a determinação dos rendimentos de reação foram realizados por cromatografia de exclusão e por espectroscopia no infravermelho associada à técnicas de calibração multivariada (IVTF-CMV). Com base na análise cromatográfica, o processo como um todo apresentou um desvio padrão relativo de $\pm 1,61\%$, o que demonstra que os procedimentos adotados são reprodutíveis e que, portanto, assim o são os resultados obtidos.

A técnica IVTF-CMV, desenvolvida para possibilitar um controle efetivo da

reação, também apresentou alta confiabilidade, o que se verificou pelo excelente índice de correlação apresentado para com a técnica cromatográfica (r^2 igual a 0,984). Essa nova técnica apresenta-se como uma alternativa analítica mais simples e barata à cromatografia, embora tão eficiente quanto, e que ainda apresenta a possibilidade de ser aplicada no controle *in situ* do processo.

As condições consideradas ótimas para a transesterificação etílica de óleo de soja degomado foram aquelas em que a razão molar álcool:óleo era 12:1 (m/m), a concentração do catalisador de 0,8% em relação à massa de óleo e a temperatura de 40°C, de onde se obteve uma taxa de conversão de 94% em massa de éster.

Com respeito aos parâmetros cinéticos testados, observou-se uma limitação na variação entre razão molar álcool:óleo e concentração de catalisador acima da qual uma diminuição no rendimento em éster foi observada. Ainda se observou que o emprego de temperaturas próximas à de ebulição do álcool tem efeito negativo sobre o rendimento, isto é, que maiores rendimentos podem ser obtidos se o processo for conduzido à temperaturas em torno de 30°C a 40°C.

Experimentos demonstraram que o óleo de fritura pode também ser utilizado como matéria-prima para a produção de ésteres etílicos, já que foram observados rendimentos em éster semelhantes aqueles obtidos para o óleo degomado. Finalmente, o processo otimizado nesse estudo foi testado em experimentos com ampliação de escala de 43 vezes, sendo que os resultados obtidos demonstraram boas perspectivas de transferência para o setor produtivo.

Dessa maneira, pode-se afirmar que o processo de transesterificação etílica do óleo de soja é um processo perfeitamente viável, desde que alguns cuidados sejam tomados em relação à maximização dos rendimentos de reação.

ABSTRACT

In Brazil, as in many other countries, the first oil crisis in 1973 led to political initiatives to deal with the new situation. One such initiative was to allocate funds for the development of alternative motor fuels. Initially, this program was very broad in its character, dealing with various types of raw material, studying different conversion techniques to make different fuels. In all of its diversity, the focal point to be mentioned here was the program carried out to develop vegetable oils and their derivatives for fuels applications. This direction of research received governmental funding up to 1985, when it was discontinued, from economic considerations of the cost of making biofuels from biomass compared to a fossil fuel derived process.

In recent years, ever since the Middle East crisis initiated a new cycle, the concept of producing biofuels from renewable resources regained international attention. In a direct attempt to contribute to this process, several projects were initiated in our country to evaluate the production of biodiesel from agro-commodities available nationwide, that is, ethanol and vegetal oils. In this work, the production of ethyl esters from crude soybean oil has been optimized and new analytical methods for process control have been designed to facilitate the *in situ* evaluation of reaction yields.

The optimization study developed herein was based in an experimental design, in which three process parameters were assessed in two levels (2^3 experimental design): the ethanol:oil molar ratio used for transesterification, the concentration of the alkaline catalyst (KOH) and the reaction temperature. The reaction yields were initially monitored by size exclusion chromatography (SEC) and, at the latter stage of the project, by Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIR). This method was successfully developed to allow for a direct monitoring of the reaction yields inside the transesterification vessel, providing an easy method to follow the reaction kinetics.

The optimal conditions for the one-step transesterification of crude soya oil

with ethanol, in which an ester yield of 94% was obtained, were: ethanol:oil molar ratio of 12:1, KOH concentration of 0,8% in relation to the oil mass and reaction temperature of 40°C. These conditions were shown to be adequate for the transesterification of used cooking oil as well, and a first scale up experiment, carried out by a factor of 43 in relation to the bench scale, was also proven perfectly feasible.

In respect to the experimental design, there was a certain limitation in increasing both the ethanol:oil molar ratio and the concentration of the alkaline catalyst (KOH) for further expanding the reaction yields. Also, for reactions carried out for more than 20 minutes, temperatures above 40°C were detrimental to the amount of ester produced. In this regard, since the reaction was always carried out in one step, it seems that yields could be increased if a two-step transesterification strategy is included.

The ethyl esters produced in this work were proven very appropriate for fuels applications. The viability of the process now depends on a further scale up to a pilot plant level, whereby a suitable cost assessment will indicate how far are we from implementing this process in our country.

1. INTRODUÇÃO

A idéia da utilização de óleos vegetais em motores a combustão é quase tão antiga quanto a própria invenção destes. Já há mais de 100 anos foram realizados testes com óleos vegetais em motores, sendo que um dos primeiros empreendedores nesse sentido foi Rudolf Diesel. Infelizmente para ele – e para o resto da humanidade – os primeiros testes não foram tão bem sucedidos como se esperava. Apesar de fazer o motor funcionar satisfatoriamente, a utilização de óleos vegetais apresentou alguns inconvenientes. Além disso, com a redução do custo de prospecção do petróleo e aumento da oferta do produto, algumas frações derivadas do refino do óleo cru mostraram-se bastante adequadas para utilização como combustível em motores de combustão interna. Sendo assim, e com o passar dos anos, novos melhoramentos foram realizados tanto no combustível derivado do petróleo quanto no motor que o utilizava, levando ao esquecimento a idéia da utilização direta de óleos vegetais para este fim (Ma e Hanna, 1999; Scharmer, 1998).

1.1 RUDOLF DIESEL E SUA INVENÇÃO

Embora seja melhor conhecido pela invenção do motor de ignição por compressão interna que leva o seu nome, o francês Rudolf Diesel foi também um eminente engenheiro térmico, um *connoisseur* das artes, um lingüista e um teórico social. As invenções de Diesel têm três pontos em comum: estão relacionadas com a transferência de calor por processos físicos naturais, envolveram *designs* mecânicos marcadamente criativos e foram inicialmente motivados pelos conceitos de necessidades sociológicas do inventor (Inventure Place, 2000).

Diesel originalmente concebeu o motor de ignição por compressão interna como um aparato prontamente adaptável em tamanho e custo, e que utilizava

combustíveis disponíveis localmente. Isso permitia com que operários e artesãos pudessem competir com as grandes indústrias que virtualmente monopolizavam a principal fonte de energia da época: as máquinas a vapor, que eram gigantescas, caras e que consumiam quantidades enormes de combustível.

No ano de 1885, Diesel montou seu primeiro laboratório em Paris e nele começou o processo de criação de seu motor, processo esse que durou 13 anos. Em 10 de agosto de 1893, em Augsburg, Diesel fez funcionar o seu primeiro motor, que consistia de um cilindro de ferro de 10 metros com um *volante* em sua base. Diesel gastou mais dois anos em aprimoramentos, até que em 1896 demonstrou outro modelo. Esse modelo tinha uma eficiência mecânica, mesmo que teórica, de 75,6%, em contraste com a eficiência então preponderante do motor a vapor de 10% ou menos.

Embora a fabricação em escala comercial levasse mais dois anos, em 1898 Diesel tornara-se um milionário apenas com os *royalties* de sua invenção, que eram majoritariamente internacionais. A partir de então, seus motores foram usados para alimentar oleodutos, plantas elétricas e bombas d'água, automóveis, caminhões e embarcações marítimas, além de serem usados em minas, campos petrolíferos e navios transoceânicos. Na verdade, a invenção de Diesel ainda hoje ajuda a movimentar a economia mundial. Quase todo tipo de matéria-prima explorada comercialmente, seja alimentícia, mineral ou petrolífera, é transportada dos setores produtivos para as indústrias e destas para os pontos de comércio no final da cadeia produtiva, fazendo uso de pelo menos um veículo movido a óleo diesel (Inventure Place, 2000).

1.2 ÓLEO DIESEL, O COMBUSTÍVEL

Óleo diesel é um combustível derivado do petróleo constituído basicamente por hidrocarbonetos. Produzido a partir da refinação do petróleo, o óleo diesel é formulado através da mistura de diversas correntes como gasóleos, nafta pesada, diesel

leve e diesel pesado, provenientes das diversas etapas de processamento do petróleo bruto (Petrobras, 2000).

Em termos de rendimento de produto, é o seguinte o aproveitamento médio de um barril de petróleo nas refinarias da Petrobras, sem esquecer que essa relação depende do tipo de petróleo processado e da complexidade da refinaria:

TABELA 1. COMPOSIÇÃO MÉDIA DOS PRODUTOS DE REFINO DO PETRÓLEO

Derivados	%
GLP	8,75
Gasolinas (automotivas e aviação)	21,31
Nafta	8,96
Querosenes (iluminação e aviação)	4,36
Óleo diesel	34,83
Óleos combustíveis	16,85
Outros	4,94

FONTE: PETROBRAS

A Petrobras produz, em suas refinarias, 85% do óleo diesel vendido no país. O restante do mercado brasileiro é atendido com produto importado, cuja importação, atualmente, é realizada pela própria Petrobras. Esta necessidade de importação se deve, basicamente, à elevada demanda brasileira de óleo diesel, particularmente se comparada à de outros países. No Brasil, o mercado de óleo diesel representa cerca de 35% do barril de petróleo processado, número bastante superior ao de outros países como os EUA (18%) e o Japão (25%) (Petrobras, 2000).

Existem vários tipos de óleo diesel no mercado, que diferem entre si por algumas propriedades e, conseqüentemente, por suas aplicações. O tipo de óleo diesel mais utilizado no Brasil é o tipo “B”, sendo este consumido principalmente em motores de ônibus, caminhões, carretas, veículos utilitários, embarcações marítimas, entre outros (Petrobras, 2000).

A utilização de motores movidos a óleo diesel é especialmente importante no território nacional porque quase todo o escoamento das safras e o transporte de produtos manufaturados se faz por meio de caminhões. Dados do Ministério de Minas

e Energia (Ministério de Minas e Energia, 2000) demonstram a importância do óleo diesel na economia nacional (Tabelas 2 e 3). Com relação ao consumo de energia no país, o óleo diesel é sozinho responsável por 12,3% do total (Tabela 2). O consumo brasileiro de óleo diesel é atribuído basicamente ao setor de transportes, responsável por 21,1% do consumo total. Especificamente, o transporte rodoviário responde por cerca de 90% do total na área de transportes, demandando cerca de 600 mil barris/dia (Tabela 3). Esses números demonstram a importância desse combustível na economia nacional, principalmente quando se leva em consideração o fato de que qualquer variação positiva no custo do óleo diesel acaba acarretando uma tendência de aumento no custo daquilo que é transportado. Essa influência no custo do produto acaba se estendendo até alcançar o consumidor final (Ministério de Minas e Energia, 2000).

TABELA 2. PARTICIPAÇÃO DO CONSUMO ENERGÉTICO BRASILEIRO POR FONTE (%).

FONTES	1993	1994	1995	1996	1997	1998
Gás Natural	1,9	1,9	1,9	2,1	2,2	2,2
Carvão Mineral	0,5	0,6	0,6	0,8	0,9	1,0
Lenha	7,5	7,1	6,5	6,1	5,8	5,7
Bagaço de Cana	6,7	7,5	7,1	7,0	7,4	7,4
Outras Fontes Primárias Renováveis	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Gás de Coqueria	0,7	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6
Coque de Carvão Mineral	3,6	3,5	3,4	3,2	3,0	2,8
Eletricidade	38,4	38,0	38,6	38,5	38,6	39,0
Carvão Vegetal	2,8	2,7	2,4	2,1	1,9	1,8
Álcool Etílico	3,6	3,7	3,7	3,6	3,3	3,1
Outras Secundárias – Alcatrão	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Subtotal dos Derivados de Petróleo	32,9	33,1	34,0	34,6	35,2	35,3
Óleo Diesel	12,2	12,1	12,3	12,2	12,1	12,3
Óleo Combustível	5,5	5,4	5,4	5,6	5,4	5,2
Gasolina	4,6	4,8	5,5	6,1	6,3	6,4
Gás Liquefeito de Petróleo	3,2	3,1	3,2	3,2	3,1	3,1
Nafta	2,9	3,1	2,9	2,7	3,1	3,0
Querosene	1,2	1,1	1,2	1,2	1,3	1,4
Gás Canalizado	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0
Outras Secundárias de Petróleo	1,7	1,8	1,8	1,9	2,2	2,0
Produtos Não Energéticos de Petróleo	1,6	1,6	1,5	1,6	1,6	1,8
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

FONTE: Ministério de Minas e Energia

TABELA 3. PARTICIPAÇÃO DO DIESEL NO CONSUMO ENERGÉTICO BRASILEIRO POR SETOR PRODUTIVO (%).

SETOR	1993	1994	1995	1996	1997	1998
Consumo Final	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Consumo Final Não-Energético	5,4	5,7	5,3	5,1	5,5	5,6
Consumo Final Energético	94,6	94,3	94,7	94,9	94,5	94,4
Setor Energético	7,6	7,7	7,2	7,4	7,7	7,1
Residencial	15,7	15,2	15,5	15,6	15,4	15,7
Comercial	4,7	4,7	5,0	5,2	5,3	5,6
Público	3,4	3,6	3,7	3,6	3,6	3,7
Agropecuário	4,4	4,3	4,4	4,4	4,3	4,2
Transportes – Total	19,4	19,4	20,4	21,0	20,7	21,1
Rodoviário	17,2	17,4	18,3	18,8	18,7	19,0
Ferrovário	0,5	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3
Aéreo	1,1	1,1	1,2	1,2	1,3	1,4
Hidroviário	0,7	0,6	0,5	0,6	0,4	0,5
Industrial - Total	39,4	39,4	38,5	37,9	37,3	37,0
Consumo Não-Identificado	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0

FONTE: Ministério de Minas e Energia

Dessa maneira, ao observador atento, fica clara a idéia de que a dependência excessiva de derivados do petróleo para a produção de energia, a exemplo do óleo diesel, não é uma política salutar para as economias em desenvolvimento. Os fatores econômicos derivados de sua produção e utilização já seriam motivação suficiente para a busca de fontes alternativas de energia, particularmente no tocante a combustíveis líquidos.

Além do aspecto econômico citado acima, também existe o claro apelo ambiental que a substituição de um combustível de origem fóssil, total ou parcial, carrega no seu bojo. De acordo com o *Global Change Research Information Office*, é consenso entre a maioria dos cientistas que o aumento na concentração dos gases causadores do efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO₂) e o metano (CH₄), acarretará sérias mudanças climáticas no planeta. Efeitos como o aumento da temperatura média global, variações no padrão das precipitações e elevação do nível dos oceanos poderão ser catastróficos frente à contínua tendência de aumento da população (Peterson e Hustrulid, 1998; Herrera, 1995; Shay, 1993). Nesse sentido,

combustíveis derivados de óleos vegetais (biodiesel, no caso específico desse estudo) são uma alternativa interessante no intuito de frear as emissões causadas pelo uso de combustíveis minerais.

Existem vários estudos que procuram demonstrar a hipótese de que a substituição do óleo diesel em motores de combustão reduziria a quantidade de CO₂ introduzida na atmosfera. A redução não se daria exatamente na proporção de 1:1, pois, estima-se que cada litro de biodiesel libere de 1,1 a 1,2 vezes a quantidade de CO₂ liberada na atmosfera por litro de óleo diesel convencional. Mas, diferentemente do combustível fóssil, o CO₂ proveniente do biodiesel seria reciclado nas áreas agricultáveis, que gerariam uma nova partida de óleo para a produção do biocombustível. Isso acaba proporcionando um balanço muito mais equilibrado entre a massa de carbono fixada e a presente na forma gasosa na atmosfera, que por sua vez atua no chamado efeito estufa. Portanto, uma redução real no acúmulo de CO₂ somente será possível com a diminuição do uso do petróleo. Para cada quilograma de óleo diesel não usado, um equivalente a 3,11 kg de CO₂, mais um adicional de 15% a 20% referente à energia de produção do óleo diesel, deixará de ser lançado na atmosfera. Foi também estimado que a redução máxima na produção de CO₂, devido ao uso global de biodiesel, será de aproximadamente 113-136 bilhões de kg por ano (Peterson e Hustrulid, 1998).

Apesar de serem valores estimados, a partir de dados que não necessariamente condizem com a situação particular de muitos pontos do planeta, as questões levantadas por esses estudos refletem o pensamento global que acerca várias áreas de pesquisa e desenvolvimento. As relações entre produção e meio ambiente estão cada vez mais estreitas. Ponderações sobre esse tema já fazem parte da pauta de planejamento de processos produtivos tanto no ambiente industrial como no acadêmico e esforços vêm sendo dirigidos à criação de processos que cheguem ao melhor denominador comum entre viabilidade econômica e ambiental.

No sentido estritamente econômico, é clara a necessidade e a importância de

uma reflexão sobre a possibilidade de se encontrar e adotar uma maneira de substituir ou pelo menos diminuir o consumo de óleo diesel em favor de uma alternativa que seja viável. Recentemente, devido ao aumento no preço do óleo cru, aliado à redução dos estoques internacionais de petróleo e a questões de caráter político e ambiental, a idéia da utilização de óleos vegetais para a produção de combustíveis renasceu. Dezenas de instituições européias e norte-americanas vêm testando biocombustíveis, produzidos a partir de diversas fontes vegetais, no intuito de determinar se suas características são adequadas para utilização como combustível nas atuais frotas providas com motores a óleo diesel (Herrera, 1995; Mittelbach, 1995; Mittelbach *et al.*, 1985).

1.3. ALTERNATIVAS AO DIESEL: ÓLEOS VEGETAIS

A utilização de óleos vegetais como combustível não é um conceito exatamente novo e o interesse por esta alternativa quase sempre esteve relacionado com momentos políticos e econômicos que interferiram na oferta de petróleo no mercado mundial. Assim, periodicamente, o conceito do uso de óleos vegetais como combustíveis alternativos tem voltado à tona, mas, sua aplicação se vê seguidamente fragilizada pelo retorno da produção e oferta de óleo cru aos patamares anteriores. Desse modo, ao menos em nível nacional, óleos vegetais e seus derivados nunca foram devidamente desenvolvidos à condição de combustíveis automotivos, nem tiveram suas propriedades físico-químicas devidamente otimizadas de modo a tornar-lhes aceitáveis como fonte energética.

A produção de combustíveis alternativos ao óleo diesel, a partir de óleos vegetais “virgens”, tem sido alvo de diversos estudos nas últimas décadas (Piyaporn *et al.*, 1996; Dunn *et al.* 1996; Nag *et al.*, 1995; Stournas *et al.*, 1995; Plank e Lorbeer, 1994, 1995; Pryde, 1983). No Brasil, essa preocupação surgiu na forma de projetos do governo federal em tentar desenvolver fontes alternativas de energia através da então

Comissão Nacional de Energia (Dirigente Industrial, 1981). Pesquisas foram então realizadas com óleo virgem de macaúba, pinhão-manso, indaiá, buriti, piqui, mamona, babaçu, cotieira, dendê, tingui e pupunha (Serruya, 1991; Ministério da Indústria e Comércio, 1985; Barreto, 1982) e os testes com esses óleos, realizados em frotas de caminhões, ultrapassaram a um milhão de quilômetros rodados (Ministério da Indústria e Comércio, 1985).

Pelo menos quatro formas de utilização de óleos vegetais têm sido alvo de estudos como fonte alternativa de energia. Essas tecnologias envolvem o uso direto ou em mistura com o óleo diesel, microemulsões, pirólise e a transesterificação.

1.3.1. Uso direto ou em misturas

Seja em uso direto ou em misturas com o óleo diesel, vários óleos virgens já foram investigados com propósitos energéticos, a saber os óleos de colza (Billaud *et al.*, 1995; Peterson *et al.*, 1983; Strayer *et al.*, 1983), girassol (Ziejewski e Kenton, 1984; Delmer e Schaffner, 1983; Ziejewski e Kaufman, 1983), soja (Schwab *et al.*, 1988; Goering e Fry, 1984), palma (Masjuk *et al.*, 1993) e canola (Strayer *et al.*, 1983). As características dos óleos vegetais que potencializam essa matéria-prima para uso como combustível são (1) a facilidade de transporte e manuseio, (2) o conteúdo energético em torno de 80% daquele do óleo diesel, (3) sua farta disponibilidade e (4) seu caráter renovável. Por outro lado, as desvantagens são sua (1) alta viscosidade, (2) baixa volatilidade e (3) a reatividade das cadeias insaturadas dos hidrocarbonetos (Pryde, 1983). Estes problemas aparecem somente depois que os motores já estão operando com óleos vegetais por um longo período de tempo, especialmente em motores com injeção direta, e as principais conseqüências são: (1) a ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor; (2) a obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores; (3) a diluição parcial do combustível no lubrificante; (4) a diminuição da

vida útil do motor; e (5) o aumento de seu custo operacional devido à necessidade constante de manutenção e assistência técnica.

Como indicado acima, a origem desses problemas está relacionada com certas características intrínsecas aos óleos vegetais, tais como alta viscosidade, composição em ácidos graxos e presença de ácidos graxos livres, assim como pela tendência que apresentam à formação de gomas por processos de oxidação e polimerização, seja durante sua estocagem e combustão (Ma e Hanna, 1999). Desse modo, o uso direto de óleos vegetais puros ou em misturas com óleo diesel não é considerado satisfatório, sendo necessárias algumas modificações ou até mesmo o desenvolvimento de motores especiais, destinados à queima desse material. Apesar de já existirem motores capazes de utilizar óleo vegetal puro como combustível, sua produção em escala industrial ainda é economicamente proibitiva.

1.3.2. Microemulsões

Para tentar resolver o problema da alta viscosidade dos óleos vegetais, a microemulsão com solventes como metanol, etanol e 1-butanol, entre outros, tem sido estudada. Microemulsões são definidas como dispersões coloidais em equilíbrio de microestruturas fluidas opticamente isotrópicas, com dimensões geralmente na faixa de 1-150 nm (Schwab *et al.*, 1987), que podem melhorar as características de atomização pela evaporação explosiva dos constituintes de menor ponto de ebulição (Pryde, 1984). Em testes de curta duração, microemulsões não-iônicas de etanol/butanol e etanol aquoso em óleo de soja e girassol atingiram resultados próximos aos do óleo diesel, apesar de apresentarem número de cetano e conteúdo energético mais baixo (Goering e Fry, 1984; Ziejewski e Kenton, 1984). Por outro lado, todas as microemulsões com butanol, hexanol e octanol atingiram valores de viscosidade comparáveis aos do óleo diesel (Ma e Hanna, 1999). Apesar disso, ainda

prevalecem problemas com o entupimento de bicos injetores e depósitos de carbono em pistões e em outras partes do motor, devido à queima parcial do óleo vegetal presente nestas formulações (Goering e Fry, 1984; Ziejewski e Kenton, 1984).

Nos testes até então realizados, a proporção de óleo na mistura ficou entre 25 e 50% em volume e, apesar dos bons resultados atingidos, prevaleceu uma certa reserva de que os componentes das emulsões são naturalmente imiscíveis e, portanto, podem levar a problemas de separação de fases. Isso é especialmente importante quando se pensa nos problemas de logística como estocagem e abastecimento. Dependendo das características da emulsão, poderia ser necessário estocar os componentes em tanques individuais e proceder a mistura imediatamente antes do abastecimento. Outra hipótese seria a do abastecimento individualizado, de modo que a emulsão fosse formada logo antes da combustão. Qualquer dessas possibilidades demonstra que, apesar de amenizar um dos principais empecilhos do uso direto dos óleos vegetais (alta viscosidade), o uso de microemulsões acaba gerando outros tipos de problemas que, infelizmente, ainda carecem de estudos mais aprofundados.

1.3.3. Pirólise

Pirólise, estritamente definida, é a conversão de uma substância em outra por meio de calor ou por meio de calor auxiliado por um catalisador. Ela envolve aquecimento na ausência de ar ou oxigênio e resulta na clivagem de ligações químicas para formar moléculas de menor massa molar (Weisz *et al.*, 1979, citado por Ma e Hanna, 1999). A química pirolítica é de difícil caracterização devido à variedade de caminhos reacionais e produtos que podem ser dela obtidos. A pirólise de gorduras já vem sendo estudada há mais de 100 anos, especialmente em regiões onde não se produz petróleo (Sonntag, 1979b, citado por Ma e Hanna, 1999), e o material pirolisado pode ser óleo vegetal, gordura animal, ácidos graxos naturais e ésteres de

ácidos graxos.

A primeira pirólise de óleos vegetais foi conduzida com o intuito de sintetizar substâncias similares ao petróleo e, assim, servirem para diversas aplicações como combustível. Catalisadores, principalmente sais metálicos, têm sido usados em muitos estudos para a produção de parafinas e olefinas similares às presentes no petróleo. O craqueamento de óleos vegetais produz gases, líquidos e sólidos com baixa massa molar. A fase orgânica condensada é fracionada para, então, produzir biogasolina e diesel vegetal. Portanto, a composição química e algumas propriedades dessas frações são bastante semelhantes às encontradas em combustíveis de origem fóssil e o produto de craqueamento do óleo de soja tem suas propriedades combustíveis bastante melhoradas em relação às características originais (Tabela 4).

TABELA 4. PROPRIEDADES COMBUSTÍVEIS DO ÓLEO DE SOJA TERMICAMENTE CRAQUEADO.

	Óleo de soja		Óleo de Soja Craqueado		Óleo diesel	
	a	b	a	b	a	b
Número de cetanas	38,0	37,9	43,0	43,0	51,0	40,0
Poder calorífico, MJ/kg	39,3	39,6	40,6	40,3	45,6	45,5
Ponto de névoa °C	-12,2	-12,2	4,4	7,2	-6,7 máx.	-6,7 máx.
Viscosidade, cSt a 38°C	32,6	32,6	7,74	10,2	2,82	1,9-4,1

a Dados de Niehaus *et al.* (1986), citado por Ma e Hanna (1999)

b Dados de Schwab *et al.* (1988)

Apesar de algumas pesquisas já realizadas terem apresentado resultados satisfatórios, o equipamento para craqueamento térmico e pirólise ainda é muito caro e tem baixo rendimento. Além disso, mesmo sendo quimicamente similar à gasolina e ao óleo diesel, a remoção de oxigênio durante o processamento térmico também remove qualquer benefício ambiental do uso de combustíveis oxigenados. O processo, além de produzir materiais de baixo valor agregado como subprodutos, também acaba por produzir materiais mais parecidos com a gasolina do que com o óleo diesel (Billaud *et al.*, 1995; Schwab *et al.*, 1988).

1.3.4. Transesterificação

Vários estudos demonstraram que uma simples reação de transesterificação poderia dirimir muitos dos problemas associados à combustão de óleos vegetais, tais como a baixa qualidade de ignição (Stournas *et al.*, 1995), ponto de fluidez elevado e altos índices de viscosidade e densidade específica, gerando um biocombustível denominado biodiesel, bastante compatível com o óleo diesel convencional.

A transesterificação pode ser descrita, de maneira geral, como uma reação orgânica onde um éster é transformado em outro pela mudança na porção alcóxi, podendo ser representada pela equação mostrada na Figura 1.

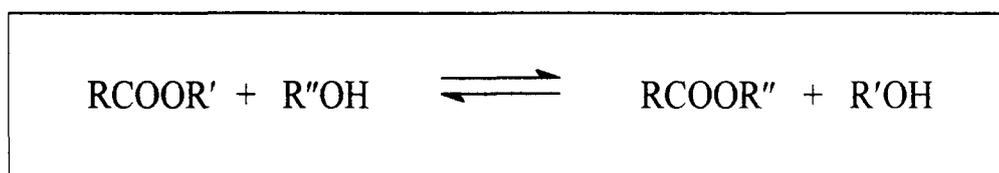


FIGURA 1. EQUAÇÃO GERAL PARA UMA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.

Quando o material que está sendo transesterificado é um óleo vegetal, o processo consiste de três etapas seqüenciais e reversíveis, como demonstrado na Figura 2, onde o etanol é um exemplo de agente transesterificante. Nestas etapas, o triglicerídeo é convertido em diglicerídeo, este por sua vez em monoglicerídeo e, finalmente em glicerol. A cada etapa, uma molécula de éster é formada. Embora sendo reversíveis, o equilíbrio geralmente tende a favorecer a formação do éster.

O deslocamento do equilíbrio da reação de transesterificação pode ser influenciado por uma série de aspectos que podem atuar isoladamente ou em conjunto: (a) a pureza dos reagentes, (b) o tipo de catalisador, (c) a razão molar álcool:óleo, e (d) a temperatura de reação (Ma e Hanna, 1999; Schuchardt *et al.*, 1998; Freedman *et al.* 1986).

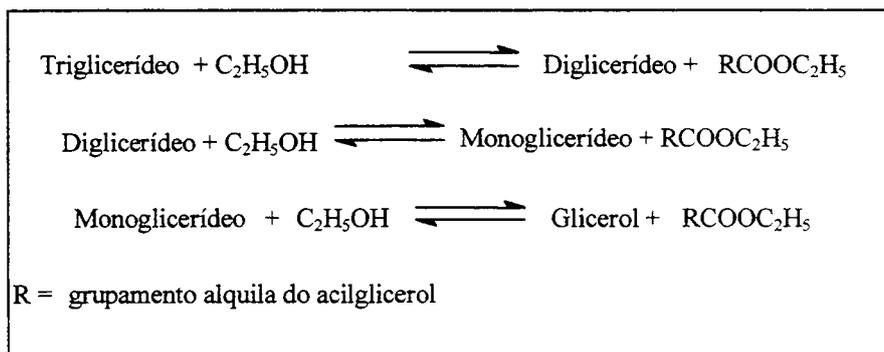


FIGURA 2. ETAPAS REACIONAIS DURANTE A TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS (TRIGLICERÍDEOS).

Wright *et al.* (1944) notaram que os reagentes usados em transesterificação alcalina deveriam atender a certas especificações. O óleo deve ter acidez menor do que 1 e todos os materiais devem ser substancialmente anidros. Quanto maior a acidez, maior a quantidade de catalisador necessário para neutralizá-la. A água também causa a formação de sabões que acabam consumindo o catalisador, levando a um aumento na viscosidade, formando emulsões e dificultando a separação do glicerol.

A transesterificação pode ocorrer a diferentes temperaturas, dependendo do óleo usado. Em geral, maiores temperaturas levam a maiores rendimentos em menor tempo, de modo que fica implícita a dependência da velocidade inicial da reação com a variação da temperatura e, conseqüentemente, com o seu rendimento final (Freedman *et al.*, 1984).

As reações de transesterificação, são geralmente feitas mediante a presença de um catalisador. Esse catalisador pode estar presente de diversas formas, sendo as mais comuns a catálise ácida e a alcalina, as reações catalisadas por enzimas (lipases) e processos que usam bases não-iônicas (Ma e Hanna, 1999; Schuchardt *et al.*, 1998 Mittelbach, 1990a).

As reações catalisadas por ácido têm sido sistematicamente abandonadas, apesar de apresentarem bons rendimentos, pois são lentas, requerendo tipicamente,

temperaturas acima de 100°C e tempos maiores do que 3 h. Freedman *et al.* (1986) demonstrou que a metanólise, a etanólise e a butanólise de óleo de soja, na presença de 1 mol % de H₂SO₄ com razão molar álcool:óleo de 30:1 a 65°C, necessitavam respectivamente de 50 h, 3 h e 17 h para alcançarem 99% de conversão. Por outro lado, a catálise alcalina é muito mais rápida e apresenta a vantagem de usar compostos menos corrosivos, sendo portanto o método mais preferido industrialmente. Os compostos mais usados nesse tipo de catálise são os alcóxidos e os hidróxidos e, menos comumente, carbonatos de sódio ou de potássio. Os alcóxidos de metais alcalinos são catalisadores mais efetivos, mas o menor custo dos hidróxidos correspondentes faz destes os preferidos em transesterificações em larga escala. Além disso, os alcóxidos são mais sensíveis à presença de umidade, o que os torna de difícil manuseio em processos industriais (Schuchardt *et al.*, 1998).

Com o objetivo de obter condições reacionais mais brandas e de simplificar o processo, uma grande variedade de bases orgânicas têm sido desenvolvidas e utilizadas como catalisadores. Entre essas bases, as mais freqüentemente usadas são aminas tais como a trietilamina e a piperidina, amidinas, guanidinas e amino e nitroguanidinas. Em geral, a taxa de conversão é baixa, ficando na ordem de 70%, com exceção da guanidina 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), que alcança níveis de transesterificação metílica da ordem de 91% em 1 h quando usada na concentração de 1 mol % (Schuchardt *et al.*, 1998).

Por outro lado, embora ainda não tenham sido desenvolvidas comercialmente, as reações de transesterificação enzimática podem ser consideradas bastante promissoras, devido a maior especificidade e menor impacto ambiental que oferecem. Seu potencial para sínteses regiosseletivas e enantiosseletivas faz deste tipo de catálise uma ferramenta valiosa para a síntese de novos produtos, que podem encontrar usos de alto valor agregado, como aromatizantes, aditivos alimentícios e insumos para a indústria de cosméticos. Além disso, as reações de transesterificação enzimaticamente catalisadas ainda podem encontrar aplicação na área de geração de

ésteres para uso combustível, bastando determinar quais seriam as lipases e as condições reacionais mais adequadas para este fim (Basheer *et al.*, 1998; Liu *et al.*, 1998; Nelson *et al.*, 1996; Mittelbach, 1990a).

Finalmente, uma das mais importantes variáveis que afetam o rendimento de éster é a razão molar. Estequiometricamente, a transesterificação de óleos vegetais exige 3 mols do agente esterificante para cada mol de triglicerídeo, de onde se formam 3 mols de éster e um mol de glicerol. Apesar de estarem associadas ao tipo de catalisador utilizado, em geral, quanto maior o excesso de agente esterificante (álcool), maiores as taxas de conversão e menor o tempo de reação. Reações de transesterificação metílica catalisadas por álcali requerem razões molares álcool:óleo que variam entre 3,3:1 a 6:1, enquanto que em reações catalisadas por ácidos, a razão molar pode chegar a valores como 30:1 (Freedman *et al.*, 1984, 1986).

Ésteres de ácidos graxos, obtidos através da transesterificação de óleos vegetais, têm aplicações bastante diferenciadas em processos industriais. Os ésteres podem ser usados no seu estado natural ou servem como matéria-prima para processos onde são transformados em outras classes de compostos. Em ambos os casos, os usos mais comuns encontram-se na formulação de surfactantes não-iônicos, plasticizantes, espessantes em tintas e plásticos, removedores de tintas, adesivos (Ahmed *et al.*, 1997), lubrificantes (Bhatia *et al.*, 1990; Basu *et al.*, 1984) e, de acordo com os objetivos deste trabalho, na geração de energia.

1.3.4.1. Biodiesel

De um modo geral, biodiesel é definido como derivados mono-álquil éster de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão interna (motores do ciclo Diesel). Enquanto produto, pode-se dizer que o

biodiesel tem as seguintes características: (a) é virtualmente livre de enxofre e aromáticos; (b) tem alto número de cetanos (superior a 50); (c) possui teor médio de oxigênio em torno de 11%; (d) possui maior viscosidade e ponto de fulgor, comparado ao óleo diesel convencional; (e) possui nicho de mercado específico, diretamente associado à atividades agrícolas; e (f) se caracteriza por um grande apelo ambiental, devido ao seu caráter eminentemente renovável (Ramos, 1999, 2000). O caráter renovável está apoiado no fato de serem as matérias primas oriundas de fontes renováveis, isto é, derivados de práticas agrícolas, ao contrário dos derivados de petróleo. Uma exceção que deve ser ressaltada está na utilização do metanol derivado de petróleo como agente transesterificante, sendo esta a matéria-prima mais abundantemente utilizada na Europa e nos EUA. Isso significa que a prática que deve ser adotada no Brasil, isto é, a utilização de etanol derivado de biomassa, torna o biodiesel um produto que pode ser considerado como verdadeiramente renovável. Portanto, apesar de ter um custo de produção superior ao do óleo diesel comercial, a implementação do biodiesel em frotas do transporte coletivo ou comercial traria grandes benefícios ambientais que justificariam sua viabilização. Por outro lado, enquanto combustível, o biodiesel necessita de características técnicas que podem ser consideradas imprescindíveis: a reação de transesterificação deve ser o mais completa possível, acarretando ausência quase total do reagente e intermediários reacionais, e o biocombustível deve ser de alta pureza, não contendo senão traços de glicerina, de catalisador residual e de álcool excedente da reação.

Mesmo assim, algumas questões ainda persistem quanto à utilização de óleos vegetais transesterificados como combustível alternativo: (a) estabelecimento de critérios técnicos para o controle de qualidade na sua produção e consumo; (b) ocorrência de combustão incompleta; (c) emissão com odor peculiar, muitas vezes desagradável; (d) partida a frio relativamente problemática em alguns motores; e (e) custo de produção elevado. Embora válidas, é muito importante ressaltar que todas as considerações acima se referem à utilização do combustível alternativo puro, e que a

aplicação de misturas à base de 20% de biodiesel sobre o óleo diesel convencional (mistura B20) não acarreta quaisquer alterações no funcionamento do motor, apesar de permitir reduções expressivas de seu nível de emissões (Ramos, 2000; Laurindo, 1998; Ministério da Indústria e do Comércio, 1985).

O Estado do Paraná é o segundo maior produtor de soja do Brasil, sendo responsável por 25% da produção nacional com 7.723 mil toneladas. Além disso, é o segundo maior produtor de cana-de-açúcar, com 27 milhões de toneladas que produziram, no biênio 96/97, cerca de 971 milhões de litros de etanol (Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 2000).

Até meados de 1998, o estoque excedente da produção nacional de álcool chegou a 1,5 milhão de litros, fruto da descontinuidade sofrida pelo Programa Nacional do Álcool nesta última década. Concomitantemente, houve uma certa estagnação no mercado de futuros da soja, fato que tem incentivado a proposição de usos alternativos ao óleo que não estejam ligados à indústria de alimentos. Assim, o Estado do Paraná apresenta todas as condições necessárias para um forte investimento na produção de biocombustíveis alternativos de baixo impacto ambiental (biodiesel), atividade esta aqui configurada como uma alternativa agro-industrial viável. Como o biodiesel pode ser preparado a partir de óleo de soja e etanol (obtendo-se com isto os ésteres etílicos), a imediata elevação no consumo desses dois insumos traria os seguintes efeitos: (a) desenvolvimento econômico e social de micro-regiões produtoras de soja e/ou cana-de-açúcar, gerando riquezas e divisas para o estado; (b) necessidade de aumento de produção com geração de empregos na área rural; (c) retorno do trabalhador rural ao seu nicho de origem (fixação do homem no campo); (d) diminuição dos estoques excedentes; e (e) redução da dependência da economia nacional sobre os derivados do petróleo, em particular, o óleo diesel (Ramos, 1999, 2000).

Vários países vêm investindo pesado na produção e viabilização comercial do biodiesel, através de unidades de produção com diferentes capacidades,

distribuídas particularmente na Europa (Áustria, Alemanha e Itália), na América do Norte (Estados Unidos) e na Ásia (Japão). Dentre as matérias-primas mais utilizadas figuram os óleos de soja e de canola e alguns tipos de óleos de fritura, como aqueles derivados do processamento industrial de alimentos para refeições industriais. Um exemplo importante desta atividade está localizado na província de Idaho (USA), na empresa Simplot, onde óleo de fritura de batatas é empregado na produção de biodiesel, juntamente com o etanol derivado de refugos do processamento da batata (amido), por hidrólise e fermentação simultâneas (Mann, 1998).

Em face a exemplos como este, tem-se verificado um crescente interesse no desenvolvimento de novas alternativas aos combustíveis derivados do petróleo (gasolina e óleo diesel), através da exploração de novos segmentos de mercado. No entanto, espera-se que o momento para a exploração desta tecnologia venha a estar mais intimamente ligado a questões ambientais.

1.3.4.2. Biodiesel de Óleo de Fritura

Nos tempos modernos, os problemas associados ao meio ambiente têm se agravado significativamente. Assim, poluição ambiental tem sido tema de preocupação mundial, tendo em vista o aumento desordenado da população do planeta e a subsequente geração de uma grande quantidade de resíduos de reciclagem complexa e, muitas vezes, inviável. Estamos chegando a um ponto que, para garantirmos a sobrevivência no planeta, devemos envidar o máximo de nossos esforços para reciclar a maior parte de nossos resíduos gerados e, dentre eles, os óleos usados em frituras. A fritura por imersão é um processo que utiliza óleos ou gorduras vegetais como meio de transferência de calor, cuja importância é indiscutível para a produção de alimentos em lanchonetes e restaurantes comerciais ou industriais em nível mundial. Em estabelecimentos comerciais, utilizam-se fritadeiras elétricas descontínuas com capacidades que variam de 15 a 350 litros, cuja operação

normalmente atinge temperaturas entre 180-200°C. Já em indústrias, o processo de fritura é normalmente contínuo e a capacidade das fritadeiras pode ultrapassar 1000 litros. O tempo de utilização do óleo varia de um estabelecimento para outro, principalmente pela falta de legislação que determine a troca do óleo usado. Por essa razão, considerando a grande diversidade de estabelecimentos que utilizam esses óleos, é difícil fazer um levantamento preciso da disponibilidade desse resíduo em grandes centros urbanos. Por exemplo, segundo o Centro de Saúde Ambiental da Prefeitura Municipal de Curitiba, estima-se que somente nos restaurantes industriais da cidade e região metropolitana, são mensalmente geradas cerca de 100 toneladas de óleos de fritura, cujos destinos incluem a produção de sabão, de massa de vidraceiro e de ração animal, mas que também têm parte de seu volume descartado diretamente no esgoto doméstico. Ressalta-se, no entanto, que animais que se alimentam dessas rações são impróprios para o consumo humano, pois foi previamente demonstrado que a ingestão de gorduras oxidadas por cobaias, dentre outras conseqüências, aumenta a peroxidação dos cromossomos. Por outro lado, o efeito cumulativo da ingestão contínua e prolongada de compostos de maior toxicidade, como monômeros cíclicos e hidrocarbonetos poliaromáticos formados durante a fritura por imersão, deveria ser melhor investigado em razão de suas reconhecidas propriedades carcinogênicas (Costa Neto *et al.*, 2000).

Os óleos e gorduras utilizados repetidamente em frituras sofrem degradação por reações hidrolíticas e oxidativas que os tornam inadequados para o processamento de alimentos (Figura 3). Neste caso, a oxidação, que é acelerada pela alta temperatura do processo, é a principal responsável pela modificação das características físico-químicas e organolépticas do óleo. O óleo torna-se escuro, viscoso, tem sua acidez aumentada e desenvolve odor desagradável, comumente chamado de ranço. Embora possível, a purificação destes óleos com materiais adsorventes não é considerada viável sob o ponto de vista econômico (Costa Neto e Freitas, 1996). Com efeito, este material, geralmente descartado, pode ser facilmente reaproveitado como combustível

através de uma simples reação de transesterificação (Costa Neto *et al.*, 2000).

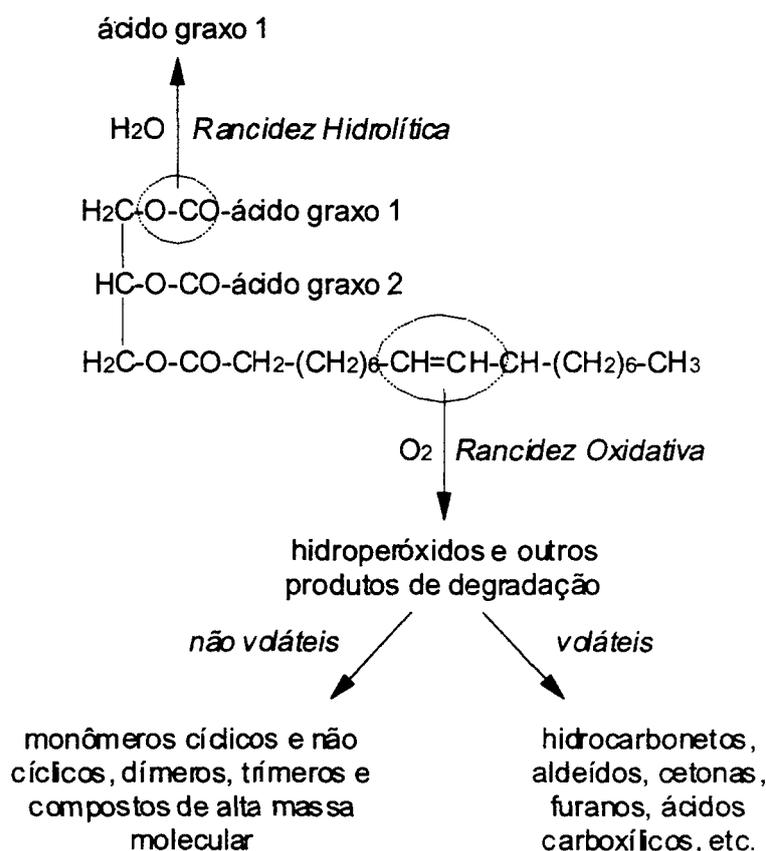


FIGURA 3. TIPOS DE RANCIDEZ EM ÓLEOS OU GORDURAS USADOS EM FRITURAS.

Nye *et al.*, (1983) investigaram a reação de transesterificação de óleos de fritura com metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol e 2-etoxietanol em meios ácido e básico. O maior rendimento foi obtido com o metanol em meio alcalino, utilizando hidróxido de potássio como catalisador. Nesse mesmo estudo, alguns dos ésteres de menor viscosidade foram selecionados para a realização de testes preliminares em motores do ciclo Diesel. O éster metílico obtido em meio básico, e os ésteres etílico e butílico obtidos em meio ácido, não apresentaram problemas de ignição e desempenho, apresentando pouca ou nenhuma fumaça na exaustão. Os demais ésteres não foram testados por critérios de viscosidade e o rendimento da reação não serviu como parâmetro para a seleção dos ésteres a serem utilizados nos testes. Segundo Mittelbach e Tritthart (1988), a utilização de biodiesel de óleos de

fritura em motores do ciclo diesel apresentou bons resultados. Os testes foram realizados em bancada dinamométrica e em veículo de carga média com motor turbinado a óleo diesel. Por outro lado, a avaliação da emissão de gases demonstrou que houve um aumento relativo na liberação de gases nitrogenados, particularmente quando o biocombustível foi comparado ao óleo diesel convencional.

2. OBJETIVOS

O presente projeto teve por objetivo fundamental o estudo da transformação de óleos vegetais em combustível alternativo ao óleo diesel (biodiesel), através da reação de transesterificação etílica. Este estudo compreendeu ainda: (a) a caracterização cinética e determinação do rendimento da reação de transesterificação; (b) a caracterização do combustível obtido através de análises físicas e químicas; e, finalmente, (c) a avaliação da viabilidade do biocombustível através da determinação de suas propriedades carburantes.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

O óleo de soja degomado (OSD) foi gentilmente cedido pela IMCOPA, enquanto que o óleo de soja usado (OSU) foi doado pela RISOTOLÂNDIA após cerca de 10 dias de uso no preparo de diversas frituras como frango, batata *chips*, entre outras. O etanol anidro utilizado nas reações foi cedido pela ALCOPAR e os outros reagentes citados foram obtidos de fontes diversas e em grau analítico. Os padrões de monoacilglicerol (1-monooleína-rac-Glicerol-C18:1,[cis]-9), diacilglicerol (dioleína-C18:1,[cis]-9), triacilglicerol (trioleína) e éster etílico do ácido oléico (todos da marca Sigma) foram gentilmente cedidos pelo Dr. Martin Mittelbach do Instituto de Química Orgânica da *Karl-Franzens-University*, Graz, Áustria.

3.2. PROCEDIMENTO DE OBTENÇÃO DO ÉSTER ETÍLICO

De maneira geral, a obtenção dos ésteres etílicos de óleo de soja degomado, durante a etapa de otimização das condições reacionais, foi realizada através da metodologia descrita a seguir. Uma amostra de óleo de soja degomado, com teor de ácidos graxos livres e de umidade de 0,34% e 0,09% em massa, respectivamente, foi aquecida até a temperatura de reação e esta mantida constante até o fim do processo. Ao óleo foi lentamente adicionada uma solução etanólica de hidróxido de potássio (KOH) também aquecida à mesma temperatura. A reação, sempre sob agitação, estendeu-se por uma hora (1 h) no total, período em que foram retiradas alíquotas de cerca de 2 mL nos tempos de 1, 10, 20, 40 e 60 min. As alíquotas foram adicionadas sobre 4 mL de uma solução aquecida de NH_4Cl a 5% (m/v). Após alguns minutos em repouso, a fase orgânica foi separada da fase aquosa e, então, submetida à

centrifugação por cerca de 10 min a 10.000 rpm. A fase orgânica foi separada e seca com Na_2SO_4 anidro e, finalmente, filtrada e analisada.

Para a realização dos experimentos do planejamento fatorial, foram identificados os parâmetros considerados mais importantes e definidas as suas respectivas faixas de variação (Tabela 5).

TABELA 5. VALORES LIMITES DAS VARIÁVEIS ESCOLHIDAS PARA O PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.

Parâmetro experimental		Valor mínimo (-)	Valor máximo (+)
Razão molar EtOH : óleo	RM	6:1	10:1
Concentração do catalisador (%m do óleo)	CAT	0,2	0,6
Temperatura (°C)	TEM	40	70

A combinação desses valores gerou um planejamento do tipo 2^3 (três variáveis em dois níveis) (Tabela 6), que equivale a um total de 8 experimentos, sendo que os valores mínimos e máximos descritos na Tabela 6 foram representados ou codificados, respectivamente, pelos símbolos (-) e (+).

TABELA 6. PLANEJAMENTO 2^3 PARA A CINÉTICA DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEO DE SOJA.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8	9-11*
RM	-	+	-	+	-	+	-	+	0
CAT	-	-	+	+	-	-	+	+	0
TEM	-	-	-	-	+	+	+	+	0

Os experimentos de 9 a 11, marcados com um asterisco, representam uma triplicata do ponto central do planejamento fatorial 2^3 e foram realizados sob condições intermediárias àquelas acima descritas, estando a razão molar álcool:óleo em 8:1, o catalisador na concentração de 0,4% em relação à massa do óleo e a temperatura em 55°C. A partir dos resultados obtidos neste conjunto, foi possível ter uma visão mais adequada da variância do sistema e, portanto, calcular o desvio padrão relativo (DPR) do experimento como um todo, isto é, incluindo o procedimento de obtenção do éster, a manipulação das alíquotas e a análise.

Esse planejamento experimental teve de ser posteriormente expandido para atender às observações efetuadas sobre os resultados obtidos nos experimentos iniciais. As condições reacionais testadas nessa segunda bateria estão descritas na Tabela 7, sendo que nessa etapa a temperatura da reação foi de 40°C para todas as combinações testadas.

TABELA 7. EXPANSÃO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2³.

Parâmetro experimental	-2	-1	0	+1	+2
RM	6:1	8:1	10:1	12:1	14:1
CAT	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0

Parâmetro experimental	Experimento							
	12	13	14	15	16	17	18	19
RM	-1	+1	-1	+1	0	+2	+2	0
CAT	-1	+1	+1	-1	+2	0	+2	0

3.3. OBTENÇÃO DO ÉSTER ETÍLICO DO ÓLEO DE SOJA USADO

O éster etílico de óleo de soja usado, que apresentava teor de ácidos graxos livres de 0,38% e umidade de 0,11% em massa, foi obtido através dos mesmos procedimentos descritos acima, utilizando as condições descritas no planejamento experimental como o experimento de número 4 (razão molar álcool:óleo de 10:1, catalisador a 0,6% em relação à massa do óleo e temperatura de 40°C). Neste experimento, procurou-se observar como a mudança da matéria-prima afetaria o perfil e rendimento final da reação em éster.

3.4. AUMENTO DE ESCALA PARA A OBTENÇÃO DE ÉSTER ETÍLICO DE ÓLEO DE SOJA DEGOMADO

Nessa etapa do plano de trabalho, a escala de produção de éster etílico foi elevada por um fator aproximado de 43 vezes em relação à escala de bancada. A

reação foi conduzida em balão de 20 L, sendo que o volume total da reação chegou a aproximadamente 15 L, contra os cerca de 350 mL da escala de bancada. As condições utilizadas foram novamente as mesmas da reação 4 (Tabelas 5 e 6), isto é, razão molar de 10:1, concentração de KOH em 0,6% e temperatura de 40°C, sendo que os substratos foram exatamente os mesmos, isto é, etanol anidro e óleo de soja degomado.

3.5. DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES COMBUSTÍVEIS DO ÓLEO DE SOJA E DO ÓLEO DIESEL

Os métodos ASTM empregados para determinação de algumas propriedades combustíveis dos óleos de soja e diesel foram: viscosidade cinemática (ASTM – D445), densidade (ASTM – D1298), curva de destilação (ASTM – D86), acidez (ASTM – D664) e umidade (ASTM – D1796), ponto de fulgor (ASTM – MB50), ponto de entupimento (ASTM – IP309), cetano calculado (ASTM – D4737), destilação (ASTM – D86) e resíduo de Carbono de Ramsbottom (ASTM – D524).

3.6. MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS

Para a análise dos ésteres etílicos de óleo novo (EEON) e de óleo usado (EEOU), foram utilizados equipamentos disponíveis no laboratório de análise instrumental do Centro de Pesquisa em Química Aplicada (CEPESQ) do Departamento de Química da UFPR.

O equipamento de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) correspondeu a um cromatógrafo líquido da marca Shimadzu, modelo LC 10AD, provido de amostrador automático SIL 10A e detector de índice de refração RID 10A mantido a 40°C. A técnica cromatográfica usada foi a Cromatografia de Permeação em Gel (CPG), onde foram utilizadas duas colunas TSK Gel (1000 e 2000 HXL) em série

para a análise, realizada a 45°C e com a proteção de coluna de guarda apropriada. A fase móvel foi o tetrahydrofurano (THF) da marca Carlo Erba, padrão cromatográfico, a uma vazão de 0,8 mL/min. Os dados cromatográficos, assim obtidos para cada análise em específico, foram tratados por software CLASS 10 da Shimadzu, que também auxiliou no controle do processo de análise. A calibração externa foi efetuada com os padrões citados, em concentrações variando de 0,05 mg/mL a 2,0 mg/mL (Figura 4, Tabela 8, Figuras 5-8). As análises qualitativas e quantitativas dos meios de reação foram feitas a partir de soluções preparadas em THF, cujas concentrações estavam próximas de 2 mg/mL. As injeções foram realizadas por amostragem automática e o volume de injeção correspondeu a 20µL.

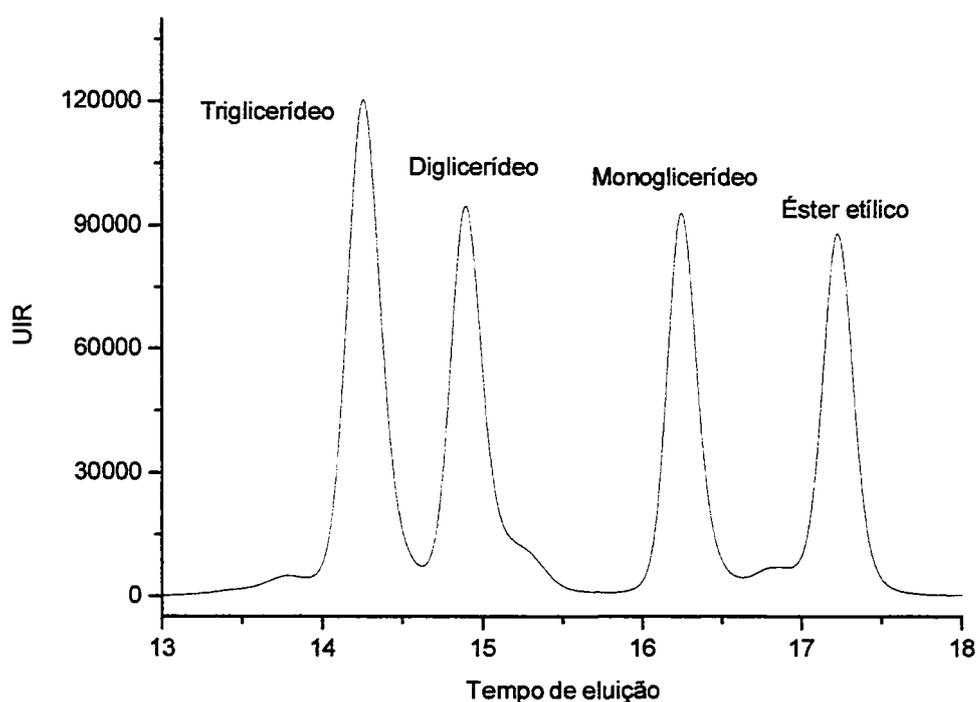


FIGURA 4. PERFIL DE ELUIÇÃO DOS PADRÕES CROMATOGRÁFICOS UTILIZADOS.

TABELA 8. VALORES DE TEMPO DE RETENÇÃO (t_r) DOS PADRÕES CROMATOGRÁFICOS.

Componente	Trioleína	Dioléina	Monoléina	Oleato de etila
t_r (min)	14,27	14,91	16,26	17,24

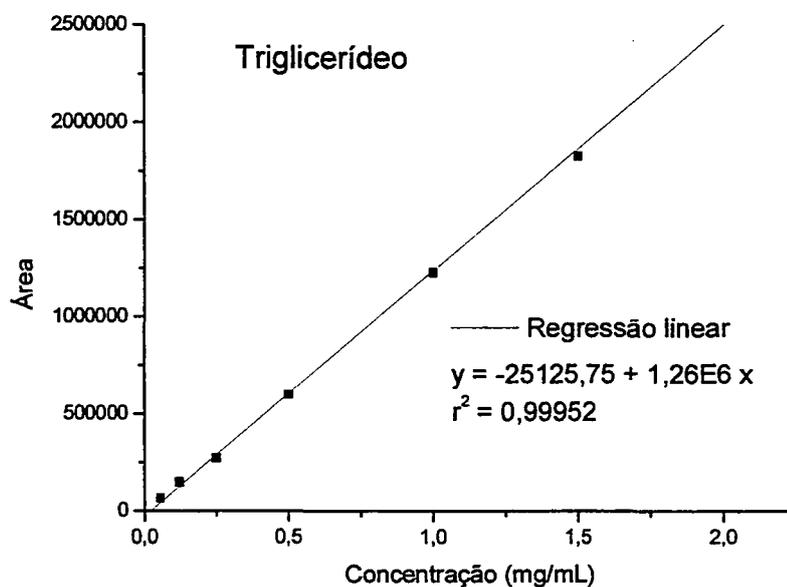


FIGURA 5. CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE TRIOLEÍNA POR CROMATOGRAFIA DE PERMEACÃO EM GEL (VIDE 3.6) COM A RESPECTIVA EQUAÇÃO DE REGRESSÃO E O VALOR DO COEFICIENTE DE REGRESSÃO LINEAR.

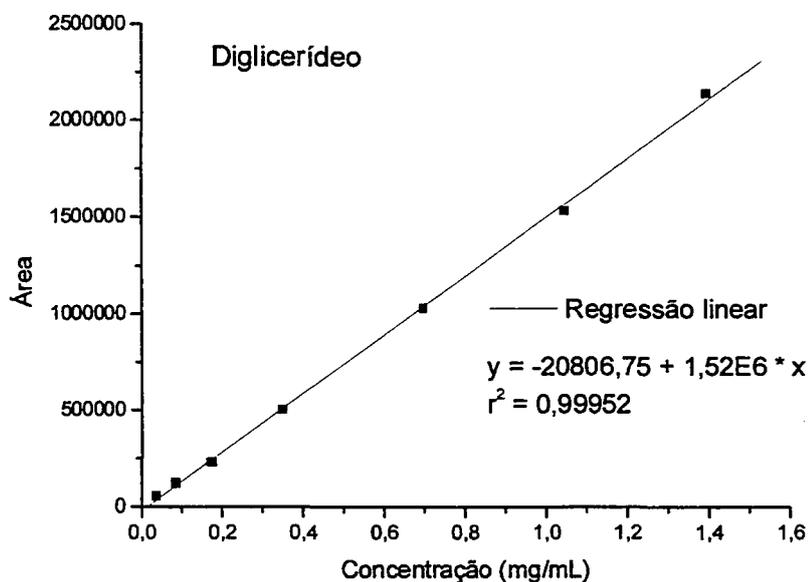


FIGURA 6. CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE DIOLEÍNA POR CROMATOGRAFIA DE PERMEACÃO EM GEL (VIDE 3.6) COM A RESPECTIVA EQUAÇÃO DE REGRESSÃO E O VALOR DO COEFICIENTE DE REGRESSÃO LINEAR.

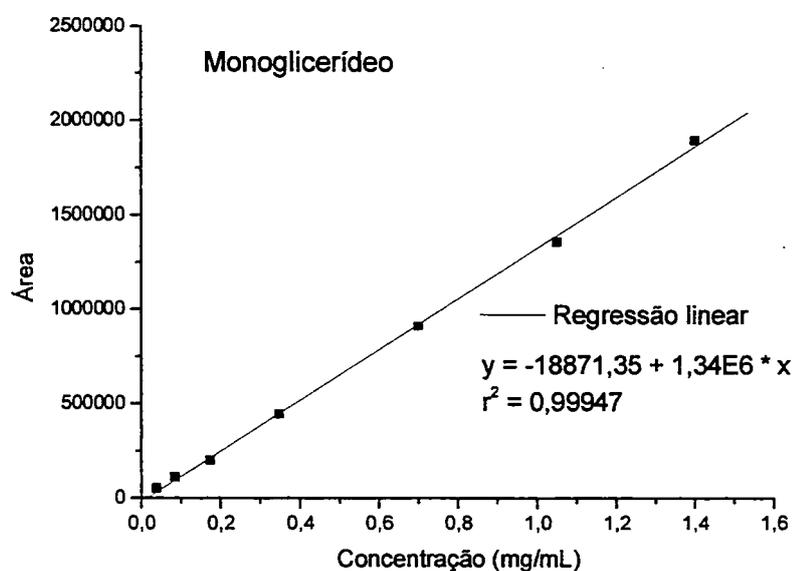


FIGURA 7. CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE MONOOLEÍNA POR CROMATOGRAFIA DE PERMEACÃO EM GEL (VIDE 3.6) COM A RESPECTIVA EQUAÇÃO DE REGRESSÃO E O VALOR DO COEFICIENTE DE REGRESSÃO LINEAR.

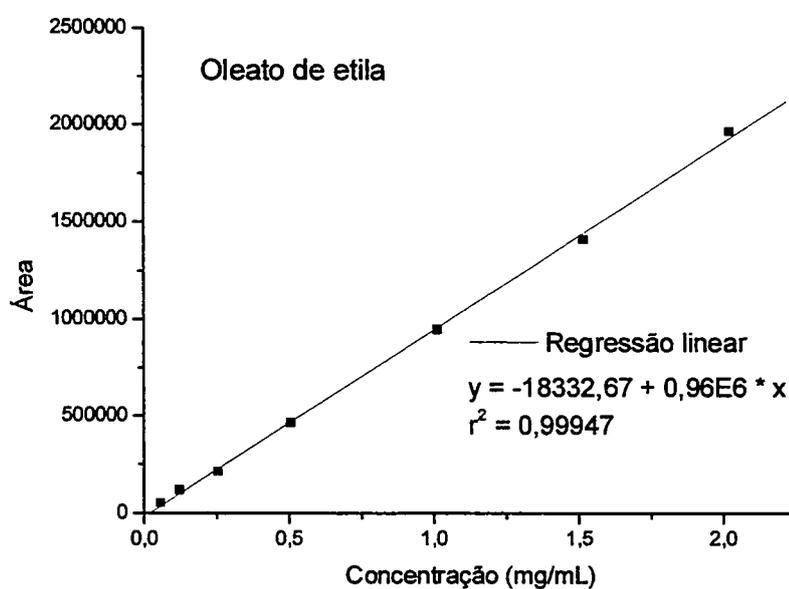


FIGURA 8. CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE OLEATO DE ETILA POR CROMATOGRAFIA DE PERMEACÃO EM GEL (VIDE 3.6) COM A RESPECTIVA EQUAÇÃO DE REGRESSÃO E O VALOR DO COEFICIENTE DE REGRESSÃO LINEAR.

3.7. MÉTODOS ESPECTROMÉTRICOS

As análises por IVTF foram realizadas em equipamento BOMEM, modelo B-100, interfaceado com um PC 486 sob ambiente DOS, em cela para análise de líquidos utilizando discos de KBr da marca Reagen. Os espectros foram gravados de 4000 a 500 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . Para cada espectro foram coletados 32 interferogramas antes da aplicação da transformada de Fourier. A calibração foi efetuada com os padrões citados, em concentrações variando de 3,0 mg/mL a 30,0 mg/mL. As análises qualitativas e quantitativas foram feitas em soluções, preparadas em CCl_4 de marca Carlo Erba, cujas concentrações estavam próximas de 30 mg/mL.

3.8. ANÁLISE ELEMENTAR

As análises elementares para a determinação da composição centesimal em Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio foram realizadas no Instituto de Química da Universidade de São Paulo em Analisador Perkin-Elmer modelo 240C.

3.9. CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA

As análises de calibração multivariada, que englobaram as fases de modelagem, validação e previsão e, ainda, a construção dos gráficos de superfície de resposta, foram realizadas com o auxílio do Prof. Dr. Patrício Peralta-Zamora (DQ-UFPR), através do software Matlab.

As técnicas utilizadas nesse estudo foram: a Análise de Componentes Principais (ACP) e Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (RMQP), sendo a primeira como análise exploratória e a segunda para a construção do modelo e previsão (Ferreira *et al.*, 1999).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em qualquer estudo de otimização, a identificação de parâmetros de controle é fundamental para que se possam observar as mudanças efetuadas no sistema e, com isso, determinar a eficiência com que as novas condições, otimizadas, poderão ser implementadas no processo produtivo. Desse modo, procurou-se investigar as propriedades mais importantes dos óleos vegetais (óleo de soja degomado), quando se pensa na sua utilização em motores de combustão (Tabela 9). Esses valores representam o ponto de partida do processo estudado e servem como critério para demonstrar a viabilidade ou não da transesterificação etílica como um processo adequado para tornar os óleos vegetais mais compatíveis para a combustão em motores do ciclo Diesel.

TABELA 9. PROPRIEDADES COMBUSTÍVEIS DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO E DO ÓLEO DIESEL TIPO B.

Propriedade	Óleo de soja	Óleo diesel*
Viscosidade, cSt a 40°C	36,8	3,04
Densidade a 20°C	0,917	0,84
Ponto de entupimento, °C	13	-17
Ponto de fulgor, °C	nd**	55
Resíduo de Carbono de Ramsbottom (%peso)	0,54	0,35
Índice de cetana calculado	38,9	40
Umidade, %	<1	nd**

* Dados de Costa Neto *et al.*, 2000

** nd = não determinado

A opção pela utilização de óleo de soja degomado, em detrimento ao óleo refinado, está basicamente associada a dois fatores: (a) o menor custo do óleo degomado em relação ao óleo refinado, que acaba refletindo no custo final do produto e (b) o fato de que nem todas as unidades de esmagamento de grãos estão associadas à unidades de refinamento, ou seja, a produção de óleo degomado é muito mais descentralizada do que a produção de óleo refinado. Mediante esta estratégia, procurou-se dar condições para que o processo

otimizado à produção de ésteres etílicos possa ser adotado mesmo em locais mais remotos, que não necessariamente estejam providos de unidades refinadoras.

Comparadas ao óleo diesel, as características do óleo de soja degomado que mais se destacam negativamente são a viscosidade e o ponto de entupimento elevados (Costa Neto *et al.*, 2000). Como já citado, essas propriedades influenciam negativamente a possibilidade de utilização de óleos vegetais como biocombustível e serão, portanto, aquelas que se pretende resolver através da reação de transesterificação.

4.1. ESTABELECIMENTO DOS PARÂMETROS DE ESTUDO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

As primeiras condições testadas para a obtenção de ésteres etílicos foram baseadas em estudos de transesterificação metílica de óleos vegetais realizados por Freedman *et al.* (1984, 1986). Embora fossem condições otimizadas para o uso de metanol, pretendia-se com isso determinar quais as dificuldades inerentes ao uso do álcool etílico como agente esterificante. Os resultados obtidos para a transesterificação etílica, como de certa forma esperados, foram apenas razoáveis e motivaram o desenvolvimento de um planejamento experimental para otimizar a reação. Sendo assim, o objetivo do planejamento foi o de otimizar a cinética da reação de transesterificação etílica e determinar correlações entre as principais variáveis que afetam o transcurso da reação, de modo a estabelecer as condições que possibilitem alcançar rendimentos máximos. Para tal, primeiramente foram determinadas quais as variáveis que afetam mais incisivamente a reação de transesterificação, ou seja, os fatores que determinam o melhor rendimento da reação. Como citado anteriormente, o rendimento da reação de transesterificação de óleos vegetais é afetado por diversos fatores, sendo que estes podem estar atuando isoladamente

ou em conjunto (Ma e Hanna, 1999; Schuchardt *et al.*, 1998; Freedman *et al.* 1986).

Sabe-se que a análise ideal para a otimização de um processo é aquela em que são testados todos os parâmetros que podem influenciá-lo. Ocorre que, muitas vezes, o número desses parâmetros pode ser elevado de tal modo que o processo experimental torna-se um verdadeiro desafio: quanto maior o número de parâmetros a serem estudados, maior é o número de experimentos que têm de ser realizados pela combinação desses fatores (Barros Neto, 1995). Por exemplo, se o experimentador sabe que existem 3 variáveis importantes para o seu sistema e determina que, para cada variável, deverão ser experimentadas todas as condições intermediárias às dos níveis máximo e mínimo, serão necessários 8 experimentos para descrever o comportamento do sistema (planejamento experimental do tipo 2^3). Por analogia, caso o experimentador determinasse que seriam necessários 3 níveis para cada variável, o planejamento corresponderia ao tipo 3^3 , exigindo um total de 27 experimentos. Desse modo, é preciso identificar com precisão quais as variáveis mais importantes para o sistema em estudo e, assim, reduzir a um número adequado a quantidade de experimentos a serem realizados (Barros Neto, 1995).

Neste estudo, cada uma das reações que compuseram o planejamento foi conduzida de tal modo a permitir que o máximo de repetibilidade nos procedimentos experimentais fosse alcançado. Um exemplo da necessidade desses cuidados estava relacionado ao chamado “tempo zero” da reação (t_0), ou seja, o momento no qual todos os elementos do sistema estão presentes mas ainda não ocorreu qualquer reação. Como a contagem do tempo para a retirada das alíquotas exigia a definição de um t_0 confiável, foi necessário determinar qual seria o momento mais adequado para servir de origem, desde o início da adição da solução KOH/EtOH ao óleo até o término da adição dessa solução, dependendo ainda se, durante a adição, o sistema estaria em repouso ou não.

Optou-se por considerar como t_0 o momento do início da agitação do sistema, imediatamente após a adição da solução KOH/EtOH ao óleo. Mesmo estando o sistema na temperatura de reação, a adição lenta e cuidadosa do agente esterificante acabou por formar um sistema bifásico e, neste caso, qualquer reação que tenha ocorrido na interface foi considerada negligenciável.

Outro controle importante a ser definido foi o da interrupção da reação após a retirada das alíquotas, pois esta ação precisava ser instantânea para que a alíquota coletada fosse representativa do sistema naquele momento. Dentre os métodos utilizados em outros estudos, foram considerados: (a) a neutralização do catalisador alcalino (Boocock *et al.*, 1998; Foidl *et al.*, 1996; Lee *et al.*, 1995; DeFilippis *et al.*, 1995; Mittelbach *et al.*, 1990b; Freedman *et al.*, 1984 e 1986; Nye *et al.*, 1983); (b) o abaixamento da temperatura pelo uso de banho frio, que visava diminuir a energia do sistema de modo que a velocidade da reação fosse reduzida; (c) a adição de água fria (Peterson *et al.*, 1991; Freedman *et al.*, 1984 e 1986; Gonçalves *et al.*, 1983) ou (d) de água quente, que teria a função de diminuir a concentração do catalisador (Foidl *et al.*, 1996; Mittelbach *et al.*, 1983); e (e) a adição de NH_4Cl sólido (Ministério da Indústria e Comércio, 1985).

Em algumas das primeiras reações realizadas como teste, observou-se que a neutralização pela adição de ácido concentrado não era eficiente. Por esse motivo, quando da realização da cinética, o método da neutralização não foi adotado.

O abaixamento da temperatura também não foi considerado como um método confiável, pois não foi possível garantir a interrupção imediata da reação, ou mesmo que sua velocidade tivesse sido diminuída a contento. A permanência do catalisador no meio reacional acabava por colocar em dúvida a eficiência dessa metodologia.

Outro método que não surtiu o efeito desejado foi o da adição de água

fria. No momento em que se fazia a adição, formava-se uma emulsão bastante espessa que, quando agitada, acabava por transformar todo o volume da alíquota em uma “suspensão saponácea” bastante densa, impossibilitando o uso dessa para análise.

A adição de água quente (50°C a 60°C) apresentou bons resultados por inibir a formação da emulsão, provavelmente pela maior solubilidade do sabão na água quente. Este método teve as vantagens adicionais de retirar o catalisador e a glicerina formada do meio reacional. Porém, a quebra da emulsão não era imediata e ainda carecia de uma estratégia para a neutralização do catalisador.

O uso do NH₄Cl sólido foi testado com o objetivo de interromper a reação sem causar qualquer diluição do meio reacional. O NH₄Cl age sobre o catalisador alcalino neutralizando-o, como se observa na seguinte equação:



Por garantia, a adição do sal foi realizada a uma razão molar de 1,5:1 em relação ao KOH, muito embora uma razão de 1:1 fosse teoricamente suficiente. No entanto, a reação do sal de amônio com o catalisador gerou um corpo de fundo excessivo, provavelmente pela formação do KCl, que acabava por implicar em problemas na etapa de purificação.

Dadas as considerações acima, optou-se pela combinação dos dois últimos métodos, fazendo-se uso de uma solução aquosa aquecida de NH₄Cl. A ação combinada dos dois métodos garantiu a interrupção da reação através da retirada do álcool excedente e da glicerina formada, inibiu a formação de emulsão devido ao aumento da força iônica do meio reacional e, ao mesmo tempo, permitiu a neutralização eficiente do catalisador.

4.2. ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Em geral, análises de óleos vegetais visam identificar e quantificar os componentes específicos da matéria-prima, como o teor em ácidos graxos e glicerol, de modo que as técnicas cromatográficas mais preferidas são a Cromatografia Gasosa Capilar (CGC) e a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) com fase reversa quimicamente ligada. Como nosso objetivo principal era o de determinar tão somente a extensão da reação de transesterificação, optou-se pelo desenvolvimento de uma técnica alternativa que revelasse não os componentes individuais, mas sim as diferentes classes de compostos que compõem o óleo. Dentre as técnicas analíticas consideradas para este fim, foi utilizado o princípio da separação por Cromatografia de Exclusão ou Permeação em Gel (CPG), cujo objetivo residia na separação dos ésteres produzidos das famílias de tri-, di- e monoglicerídeos presentes no meio de reação. Dessa maneira, tentou-se demonstrar a potencialidade do método como uma técnica analítica simples e eficiente para realizar o acompanhamento da reação de transesterificação.

Cada uma das reações realizadas durante o estudo cinético teve suas alíquotas analisadas por CPG para a determinação do rendimento da reação. Essas quantificações foram realizadas através do método de calibração externa por meio de construção de curvas de calibração para os quatro componentes principais da mistura reacional, isto é, tri-, di-, monoacilgliceróis e ésteres etílicos (Figuras 5-8), neste estudo representados pelos respectivos derivados do ácido oléico. A análise quantitativa da glicerina formada nessas reações não foi possível devido à metodologia de purificação empregada às alíquotas de reação, que incluía a extração desta da fase orgânica.

De todas as reações realizadas nesse primeiro planejamento experimental, a que melhor resultado apresentou foi a de número 4 (Figura 9,

Tabela 10). Nessa reação, observou-se a quase totalidade do desaparecimento do pico relativo ao triacilglicerol ao final dos 60 min de reação, indicando a formação do éster etílico em extensão próxima a 91,5% (Tabela 10). À guisa de comparação, encontram-se representados na Figura 9 os perfis cromatográficos de 60 min para cada meio de reação, donde percebe-se que a condição 4 efetivamente resultou nos maiores índices de transesterificação.

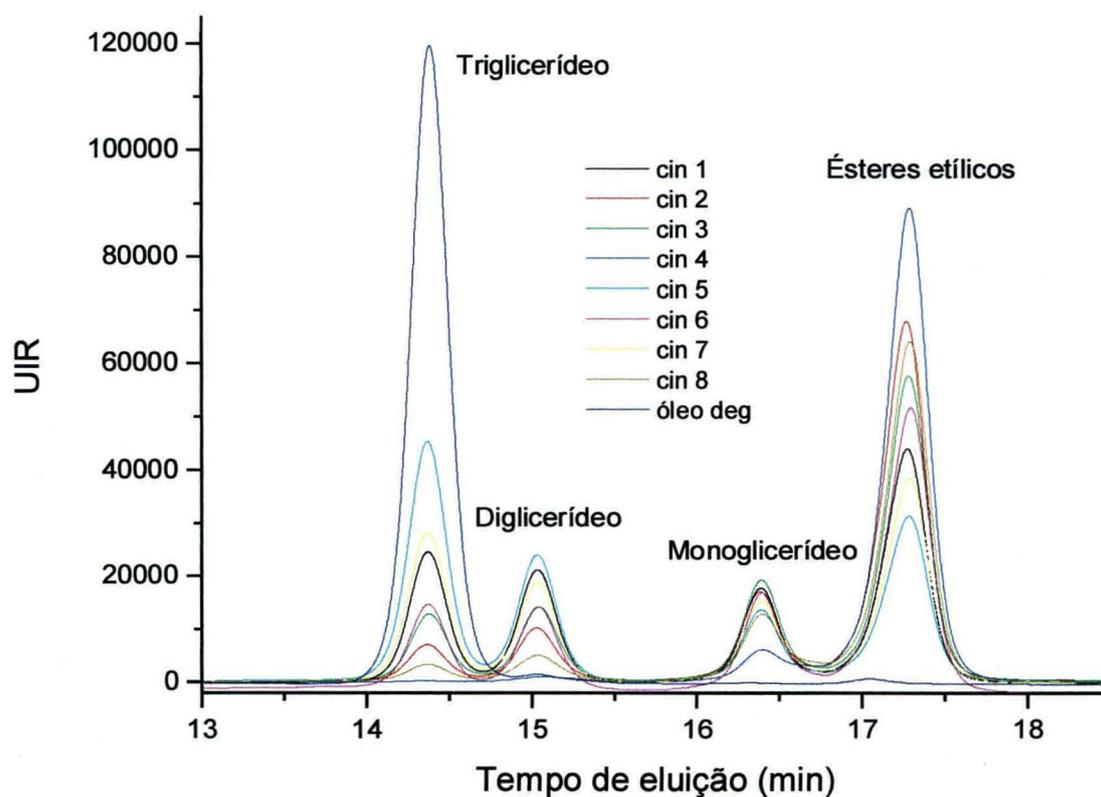


FIGURA 9. CROMATOGRAMAS DE PERMEÇÃO EM GEL SUPERPOSTOS DE TODAS AS ALÍQUOTAS DE 60 MIN PARA CADA UMA DAS REAÇÕES REALIZADAS NO ESTUDO CINÉTICO (PLANEJAMENTO 2^3).

Através dos valores de rendimento da triplicata realizada em torno do ponto central do planejamento (reações 9, 10 e 11), foi possível determinar que o desvio padrão relativo (DPR) da execução do procedimento foi de apenas $\pm 1,61\%$. Esse valor representa o DPR de toda a operação, desde a reação de

obtenção do éster, preparação das alíquotas e análise cromatográfica, de modo a levar em consideração, inclusive, a variação instrumental. Portanto, o procedimento como um todo foi considerado de excelente reprodutibilidade.

TABELA 10. RENDIMENTOS EM ÉSTERES ETÍLICOS DAS REAÇÕES REALIZADAS NO PLANEJAMENTO 2³.

Experimento	Rendimentos (% m/m)				
	01min	10 min	20 min	40 min	60 min
1	26,52	46,51	49,36	50,82	51,16
2	44,49	68,32	71,81	72,63	74,03
3	13,62	55,88	61,01	63,41	64,26
4	36,97	83,44	87,67	90,23	91,48
5	31,01	35,73	35,99	36,31	36,53
6	54,38	60,45	60,42	60,78	60,99
7	38,47	46,42	46,73	46,88	47,57
8	68,58	77,87	78,56	79,24	78,72
9	61,78	66,67	67,79	67,27	67,69
10	60,13	63,64	63,83	64,61	64,51
11	62,40	65,10	66,17	65,81	66,52

Mesmo sendo a reação 4 aquela que apresentou os melhores rendimentos em éster, ainda não havia condições de assegurar que os parâmetros nela empregados representavam os melhores para o sistema, muito embora o alto rendimento obtido tenha sido um indicador bastante contundente para tal. Porém, estes resultados, juntamente aos demais do planejamento 2³, forneceram indicações bastante importantes sobre o comportamento do sistema estudado, principalmente em relação ao efeito exercido por cada uma das variáveis investigadas. Para medir como cada variável influenciou a reação, foi calculado, em termos percentuais, o quanto cada uma contribuiu para a formação do éster (Barros Neto, 1995). Para tal, fez-se uso do esquema de sinais da Tabela 6, atribuindo a cada valor de rendimento de éster o sinal correspondente a cada uma das condições ali modeladas. Em seguida, procedeu-se a somatória dos valores respeitando os sinais atribuídos e o resultado foi dividido por 4, que corresponde ao número de conjuntos combinatórios de cada variável (Tabela 11). Isso foi

feito para testar as variáveis tanto isoladamente como em conjunto e os resultados forneceram pelo menos duas informações importantes: (a) cada variável parece atuar de maneira isolada, pois a contribuição calculada para as combinações RM x CAT, RM x TEM, CAT x TEM e RM x CAT x TEM foram pequenas quando comparadas ao DPR do processo ($\pm 1,61\%$) e (b) o aumento na temperatura teve efeito marcadamente negativo no rendimento da reação.

TABELA 11. EFEITOS ISOLADOS E EM CONJUNTO DAS VARIÁVEIS DO PLANEJAMENTO SOBRE O RENDIMENTO DA REAÇÃO (%).

	Tempo 1min	Tempo 20 min	Tempo 60 min
RM	+ 23,7	+ 26,3	+ 26,4
CAT	+ 23,7	+ 14,1	+ 14,8
TEM	+ 17,7	- 12,0	- 14,3
RM x CAT	+ 3,03	+ 2,90	+ 2,76
RM x TEM	+ 3,04	+ 1,79	+ 1,38
CAT x TEM	+ 10,52	+ 0,34	- 0,45
RM x CAT x TEM	+ 0,34	+ 0,80	+ 0,59

RM: razão molar álcool:óleo; CAT: concentração do catalisador; TEM: temperatura da reação.

Tanto pelos dados da Tabela 11 como pelo gráfico apresentado na Figura 9, pode-se observar que a variável RM foi a mais importante dentre aquelas analisadas, pois demonstrou o maior poder de influência sobre o rendimento da reação. Esse comportamento foi perfeitamente condizente com a natureza reversível do processo de transesterificação, já que um aumento na proporção do agente de transesterificação deveria realmente ter causado um deslocamento do equilíbrio da reação em direção à formação de mais produto. Além desse parâmetro, variações na concentração do catalisador também representaram um fator relevante, apesar da diminuição aparente da influência para maiores tempos de reação. Ao se observar os valores de rendimento tabelados, nota-se que em reações com maiores concentrações de catalisador, o tempo necessário para a geração de uma mesma quantidade de produto é muito menor, fator importante a ser considerado quando se almeja aumentos na escala

de produção. Por outro lado, o efeito negativo que o aumento da temperatura exerce sobre o sistema está provavelmente ligado ao equilíbrio termodinâmico dessa reação.

O gráfico da Figura 10 demonstra como a variação da temperatura pode afetar o processo. As reações realizadas em temperaturas maiores tendem a apresentar rápida formação de éster para tempos de reação baixos. Comparando-se as linhas associadas às reações C4 e C8, pode-se observar que para 1 min de reação, a concentração de ésteres duplica quando a temperatura de reação é aumentada de 40°C para 70°C. Isso está de acordo com a premissa inicial de que maiores temperaturas levam a rendimentos maiores em menor tempo (Freedman *et al.*, 1984).

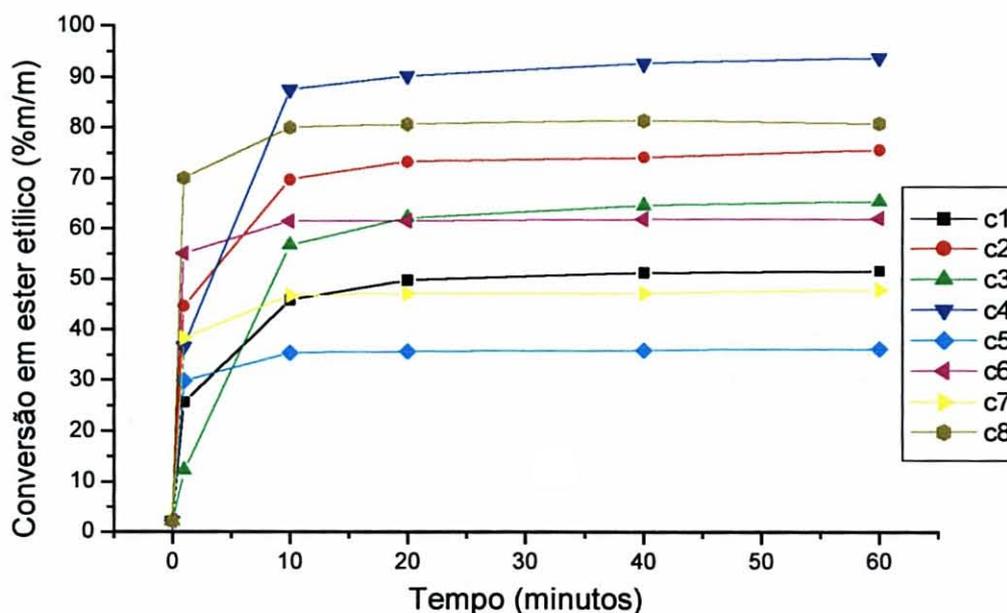


FIGURA 10. FORMAÇÃO DE ÉSTER ETÍLICO AO LONGO DA EXECUÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 . A LEGENDA RELACIONA CADA CURVA À CINÉTICA CORRESPONDENTE.

No entanto, maiores temperaturas resultaram no alcance mais imediato do chamado platô de equilíbrio, isto é, o equilíbrio da reação foi alcançado em menores tempos de reação. A partir desse momento, não houve praticamente

nenhuma variação positiva na formação do produto, cabendo ainda a possibilidade de seu desaparecimento gradual devido ao favorecimento termodinâmico da reação no seu sentido reverso. Conseqüentemente, dentre as condições testadas, aquelas realizadas com temperaturas de 70°C forneceram rápida formação de éster etílico mas, em compensação, os níveis de rendimento não chegaram a 80%, estando muito aquém dos valores esperados e/ou desejados.

Por outro lado, nos experimentos realizados à temperatura de 40°C, os rendimentos em ésteres ao longo dos 60 min tenderam a ser maiores do que aqueles obtidos a 70°C. Isso se justifica porque, em maiores temperaturas, as reações concorrentes a transesterificação têm energia cinética suficiente para ocorrer e acabam por diminuir o rendimento final em éster (reações de hidrólise). Ao contrário, em temperaturas menores, não existe energia necessária para que a hidrólise ocorra em extensão apreciável, de modo que o éster formado tende a se acumular, resultando melhores rendimentos de reação.

Como um dos objetivos desse estudo foi o de encontrar condições que levassem a um rendimento máximo em ésteres, fica clara a recomendação de que temperaturas próximas ou até mesmo inferiores a 40°C devam ser utilizadas. Isso também pode ser observado pelas tendências que a reação 4 ainda apresenta ao final dos 60 min. Esse comportamento indica que seria ainda possível obter melhores rendimentos com tempos de reação maiores ou, então, sob temperaturas inferiores de reação. Em decorrência dessa relação entre a temperatura e o rendimento da reação, será necessário determinar quais as condições que permitirão um melhor custo/benefício para produção em escala comercial de ésteres etílicos, já que, neste caso, melhores rendimentos demandam tempos de reação maiores.

Apesar do bom rendimento encontrado para a condição 4, havia ainda a necessidade de se diminuir a concentração de glicerol total (livre + ligado na

forma de tri, di e monoglicerídeos não consumidos na reação) presente no meio de reação. Em testes realizados com combustíveis líquidos derivados de óleos vegetais, admitiu-se que a presença de glicerol em determinadas concentrações pode ser prejudicial ao sistema de combustão do motor (Mittelbach, 1996; Mittelbach *et al.*, 1985). A presença do glicerol tende a aumentar a viscosidade total do meio, podendo ocasionar problemas relacionados a entupimentos, de modo que se torna desejável diminuir a sua concentração no produto acabado. Isso pode ser feito basicamente de duas maneiras: (a) pelo aprimoramento da etapa de purificação, que eliminaria o glicerol livre, e (b) pelo aumento no rendimento da reação através do consumo dos intermediários ainda presentes, sendo esses os responsáveis pela porção ligada do glicerol residual. A purificação feita pela lavagem da fração orgânica, conforme descrito em materiais e métodos, foi perfeitamente suficiente para a remoção de todo o glicerol livre, de modo que se optou pela otimização da segunda alternativa.

Para melhor avaliar os resultados obtidos nos experimentos iniciais, optou-se pela montagem de uma projeção cúbica do planejamento fatorial 2^3 , que se não apontou à condição ideal, ao menos revelou qual o caminho a ser seguido para que se atingisse esse objetivo. Nos vértices desse cubo foram alocados os valores que representam a resposta dada por cada combinação das variáveis estudadas, sendo que nesse caso foram registrados os valores de concentração em éster (% m/m) ao final de cada reação. Além disso, no centro do cubo está demonstrado o valor médio de uma triplicata realizada a partir do chamado ponto central, isto é, os valores médios de RM, CAT e TEM no planejamento.

Nota-se claramente pela projeção expressa na Figura 11 que a tendência apontada para alcançar as condições ótimas para a transesterificação passa pela diagonal da face frontal do cubo. Isto portanto reitera, em primeira instância, que o aumento da temperatura de reação não favoreceu nenhum ganho em rendimento e que a exploração do nível mínimo desse parâmetro (40°C) resultou

em bons resultados analíticos.

A partir dos dados da Figura 11, outras condições reacionais foram testadas com a expectativa de se poder aumentar ainda mais o rendimento da reação em ésteres etílicos (Tabela 7). Novas combinações de RM e CAT foram definidas à luz dos resultados obtidos nos experimentos anteriores (Figura 12), sendo que, pelas razões já expostas, a temperatura de reação foi mantida constante em 40°C.

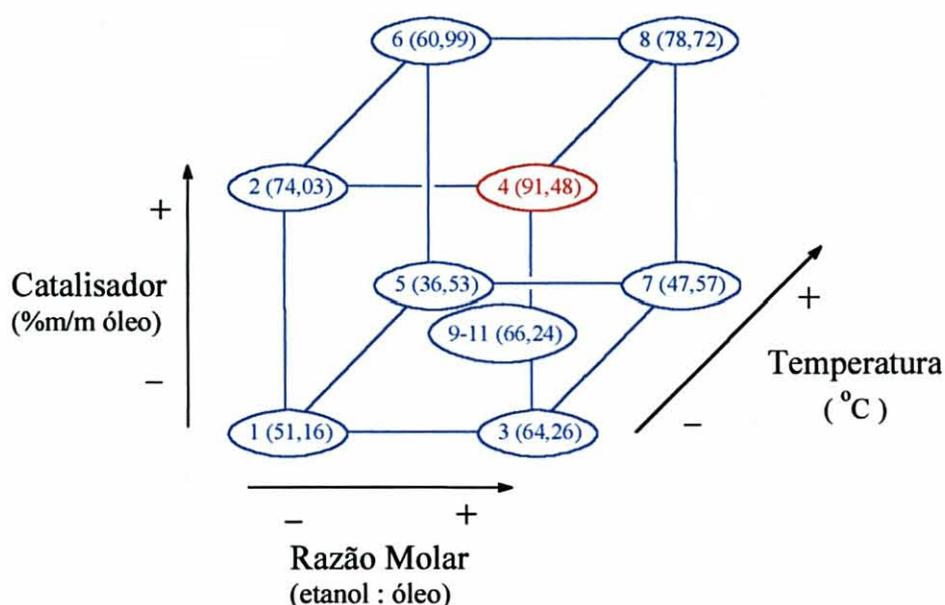


FIGURA 11. PROJEÇÃO CÚBICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 .

Infelizmente, o segundo grupo de experimentos não permitiu atingir níveis de transesterificação muito mais elevados do que aqueles obtidos anteriormente durante a execução do primeiro planejamento experimental (Tabela 12). De qualquer forma, o melhor resultado obtido, tanto na segunda fase como no geral, foi aquele derivado da condição 13 com 93,9% de rendimento em massa de éster (razão molar álcool:óleo de 12:1, catalisador a 0,8% em relação à massa do óleo e temperatura de 40°C). Cromatograficamente, observou-se o consumo total do óleo e a presença de pouco mais de 6% em massa dos

intermediários, sendo 1,38% de diglicerídios e 4,72% de monoglicerídios. Apesar da velocidade de formação do éster diminuir com o aumento do tempo de reação, prevalece ainda a possibilidade de atingir rendimentos em éster ligeiramente mais elevados (entre 96-98%) se as reações forem conduzidas por um tempo um pouco mais prolongado.

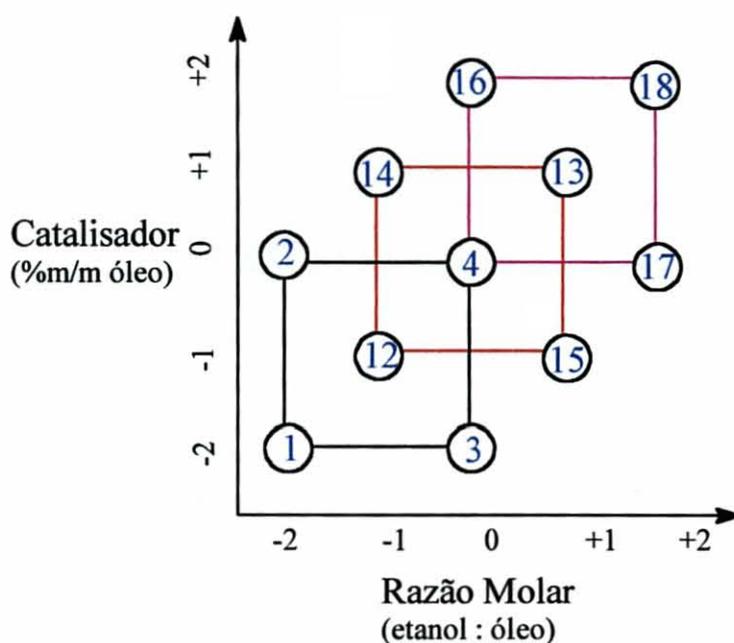


FIGURA 12. GRÁFICO DE EXPANSÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 .

TABELA 12. RENDIMENTO DAS REAÇÕES DE 12 A 18 EM %M/M DE ÉSTERES.

	1 min	10 min	20 min	40 min	60 min
12	19,82	52,27	55,25	56,31	56,34
13	59,02	88,37	91,14	93,50	93,90
14	45,78	78,74	83,09	86,27	87,26
15	27,76	64,36	69,45	72,20	75,32
16	69,43	82,19	83,64	83,91	84,24
17	63,77	nd	85,61	nd	86,64
18	70,40	86,90	88,48	87,97	87,81

4.3. AMPLIAÇÃO DE ESCALA DA PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS DE ÓLEO DE SOJA

A partir dos resultados apresentados em relação ao planejamento fatorial 2^3 , foi definida a estratégia necessária para a realização de um aumento na escala de produção (*scale-up*). Esses experimentos foram importantes para que se determinasse se e como o aumento da escala volumétrica afetaria o rendimento da reação, isto é, como as condições reacionais se comportariam em relação a um sistema realizado em maior escala. Sabe-se, por diversos exemplos, que nem sempre um dado sistema se comporta da mesma maneira quando a reação sai da escala de bancada e é transportada para uma escala piloto ou semi-piloto. Num primeiro momento, a escala foi elevada de cerca de 350 mL para aproximadamente 15 L, ou seja, um aumento de 43 vezes em relação à escala de bancada. As primeiras reações nessa escala foram realizadas sob as mesmas condições do experimento 4 (razão molar álcool:óleo de 10:1, catalisador a 0,6% em relação à massa do óleo e temperatura de 40°C), sendo que os substratos foram exatamente os mesmos, isto é, etanol anidro e óleo de soja degomado. O produto final dessa reação foi também analisado por CPG e os resultados obtidos foram praticamente os mesmos das reações em escala de bancada, isto é, a reação atingiu uma taxa de conversão bastante próxima, com cerca de 88% do óleo convertido em ésteres etílicos (Figura 13). Esses primeiros resultados foram muito importantes pelo fato de permitirem planejamentos mais audaciosos com relação à produção em larga escala do biodiesel derivado de óleo de soja. A partir de agora, existe a necessidade de uma maior expansão na escala de produção (projeto piloto), de modo que sejam finalmente definidas as condições otimizadas para a produção em escala comercial dos ésteres etílicos.

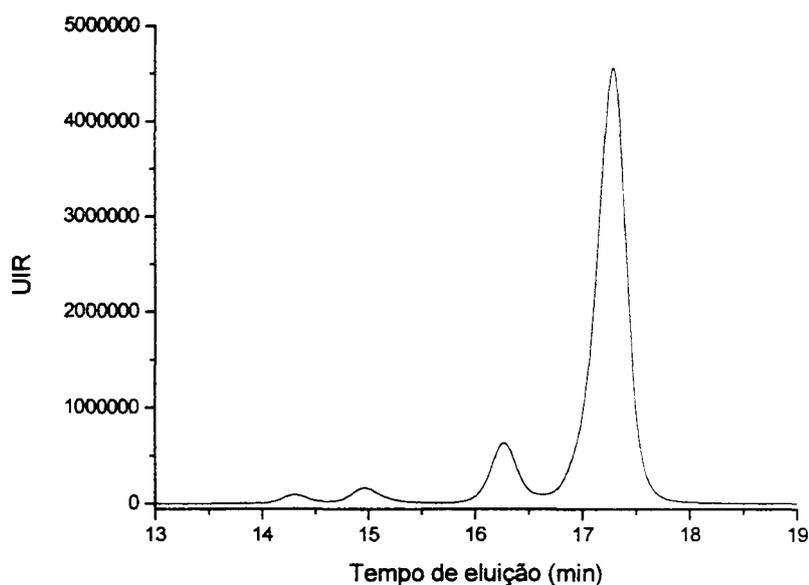


FIGURA 13. CROMATOGRAMA DO EXPERIMENTO DE *SCALE-UP* NO TEMPO DE 60 MIN.

4.4. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA USADO EM FRITURAS

O teste realizado com óleo de soja usado em frituras (reação 19) apresentou bom rendimento (87%) quando comparado ao óleo degomado, sob condições reacionais mais uma vez equivalentes ao experimento 4 (Figura 14). Por tratar-se inicialmente de um óleo refinado, havia uma suspeita de que os resultados com óleo de fritura usado, apesar de suas impurezas, seriam ao menos equivalentes àqueles obtidos a partir do óleo degomado. No entanto, o rendimento da reação foi ligeiramente inferior e isso foi atribuído a reações paralelas, como a hidrólise, que provavelmente ocorreram devido à presença no óleo usado de ácidos graxos livres e água.

A água pode ser incorporada no processo de preparação dos alimentos e os ácidos graxos são formados durante os processos degradativos que o óleo sofre pelo aquecimento. Dessa maneira, nos parece previsível que a aplicação de

um simples pré-tratamento neste óleo usado deverá diminuir consideravelmente a concentração dos interferentes nele presentes. Um processo bastante simples e eficiente para este fim seria o *stream stripping*, que consiste na passagem de vapor seco em contra-corrente ao óleo deteriorado. O vapor seco arrasta consigo a umidade do óleo, tornando-o mais adequado para o processo de transformação.

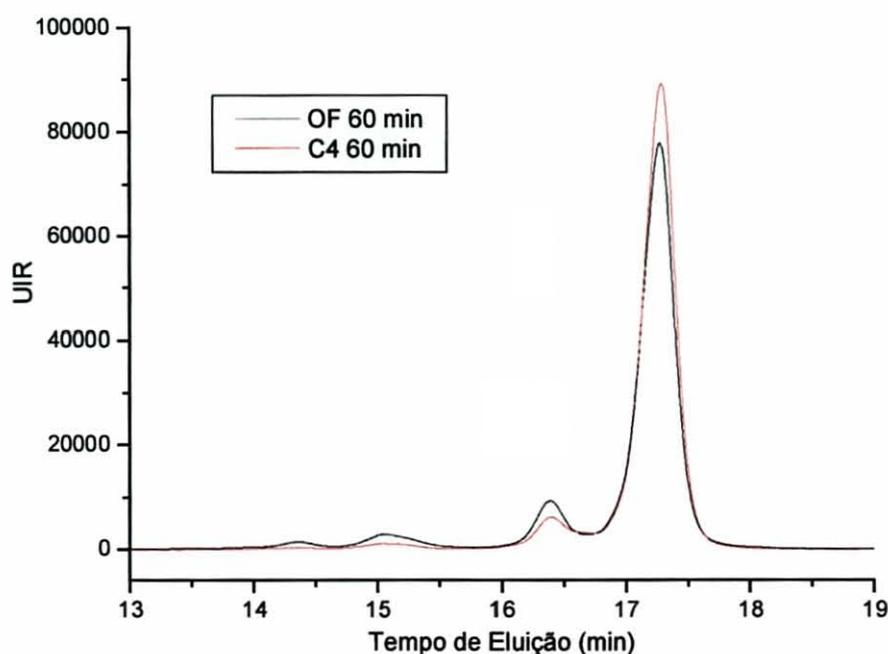


FIGURA 14. CROMATOGRAMAS SUPERPOSTOS DA CINÉTICA COM ÓLEO DE FRITURA (OF) E DA CINÉTICA 4 (C4) NO TEMPO DE 60 MIN.

4.4. ACOMPANHAMENTO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO POR INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.

O objetivo primeiro da utilização da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) foi o de tentar estabelecer uma metodologia analítica inédita para o acompanhamento da reação de transesterificação em tempo real. Essa nova metodologia teria a vantagem de poder ser transferida

para reações em qualquer escala, sendo que nesse caso estaria se visando uma aplicação mais voltada para o nível industrial. Em testes de laboratório, quase sempre a reação é conduzida por um tempo relativamente empírico, que pode ser muitas vezes superior ao necessário, sendo que o mesmo tipo de “excesso” pode ser cometido em relação a outros parâmetros. Esses problemas decorrem em grande parte do fato de ser a transesterificação uma reação reversível, de modo que, imediatamente após ter alcançado o ponto ótimo, a reação pode ter seu rendimento diminuído por uma combinação de vários fatores (Ministério da Indústria e Comércio, 1985). Quando se pensa em volume de produção da ordem de milhares de litros por dia, fica claro que o tempo de reação está diretamente associado ao custo energético que, por sua vez, tem reflexão direta no custo final do processo. Por esses motivos é que há a necessidade de alguma forma direta de controle da reação que possibilite equacionar adequadamente a produtividade com o seu custo.

Os métodos de controle mais comumente utilizados para esta reação são a cromatografia gasosa (CG) e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Esses métodos, apesar de terem fundamentação teórica bastante sólida e permitirem a obtenção de resultados com elevada confiabilidade e exatidão, são métodos que envolvem procedimentos experimentais muitas vezes complexos, tediosos, caros e que acabam por demandar um tempo longo. Além disso, como qualquer método analítico, envolvem o uso de padrões para as análises qualitativas e também a construção de curvas de calibração para análises quantitativas. Em adição, as próprias características da cromatografia, em termos de metodologia e instrumentação, exige que as curvas de calibração sejam freqüentemente revisitadas para que se possa determinar a ocorrência de variações nas respostas do sistema e com isso corrigi-las ou compensá-las, quando necessário. Por outro lado, a maioria das análises por IVTF, com exceção de amostras gasosas, pode ser realizada através de procedimentos bastante

simples. Além disso, as análises comumente demandam pouco tempo e apresentam custo reduzido. A maioria das análises de amostras sólidas é realizada tendo como suporte o sal brometo de potássio (KBr), enquanto que as amostras líquidas são analisadas na forma de filmes, geralmente preparados com solventes de ampla disponibilidade e de menor custo (Silverstein, 1994). Dessa maneira, a utilização da espectroscopia de IVTF mostra-se bastante adequada para o acompanhamento da reação de transesterificação.

O IVTF por si só não é uma ferramenta analítica de caráter quantitativo, ou pelo menos não é usada como tal, principalmente em função da complexidade do sinal analítico e dos freqüentes problemas de não-linearidade (Silverstein, 1994). Geralmente, seu maior potencial de utilização está na capacidade de revelar características estruturais dos compostos analisados. De um modo geral, o que se procura é identificação de bandas de absorção características de grupos funcionais formados em decorrência de uma síntese ou, por outro lado, a caracterização do desaparecimento de um grupo funcional após a sua derivatização. Em geral, espectros de IVTF são obtidos de compostos puros, sendo incomuns as aplicações para sistemas com dois ou mais componentes.

Nos casos em que o sistema em estudo possibilita análises quantitativas, em geral, os compostos analisados são suficientemente diferentes em termos estruturais e, por conseqüência, assim o são os seus espectros. Nesses casos, o uso de padrões e curvas de calibração é igualmente pré-requisito para as análises quantitativas por IVTF. Diferentemente da cromatografia, que é por si, uma técnica analítica tanto qualitativa quanto quantitativa, o IVTF pode ter sua potencialidade como metodologia quantitativa bastante elevada, se certas metodologias matemáticas de tratamento de dados forem usadas complementarmente. Essas metodologias estatísticas de análise combinatória tornam o IVTF uma ferramenta analítica muito poderosa para o estudo de

sistemas relativamente complexos, ou seja, sistemas com dois ou mais componentes ou sistemas onde os componentes sejam semelhantes. Essas ferramentas já são utilizadas em grande extensão na área de óleos vegetais, através de determinações qualitativas e quantitativas tais como a identificação de seus componentes (Velasco *et al.*, 1998), do conteúdo *cis* e *trans* de óleos e gorduras, o monitoramento do processo de oxidação de óleos comestíveis e a determinação do índice de iodo e do número de saponificação de óleos (Van der Voort *et al.*, 1992, 1994, 1995; Van der Voort, 1994).

No sistema em estudo, os espectros IVTF do óleo de soja degomado e dos ésteres dele derivados, assim como do óleo de fritura usado, foram praticamente superponíveis, isso por serem as matérias-primas e os produtos muito semelhantes estruturalmente (Figuras 15). Mesmo assim, pequenas diferenças foram observadas ao longo do espectro, sendo as mais importantes aquelas localizadas na região de absorção da carbonilas ($\sim 1740 \text{ cm}^{-1}$), onde pequenos deslocamentos para regiões de menor número de onda foram observados quando da substituição do glicerol por radicais etila (Figura 16). Essas variações foram pequenas demais para fundamentar uma metodologia analítica que permitisse a quantificação de uma espécie na presença da outra e, portanto, para acompanhar com segurança o decorrer da reação. Desta forma, a utilização de ferramentas de calibração multivariada, que possibilitam a obtenção de resultados adequados mesmo a partir de respostas analíticas pouco seletivas, foi absolutamente fundamental.

Calibração multivariada é o procedimento que permite encontrar um algoritmo que reproduza propriedades de interesse, a partir de resultados multidimensionais registrados por um instrumento. Esse processo ocorre em duas etapas: a modelagem, que estabelece uma relação matemática entre uma propriedade de um analito e sua medida, otimizando aquela relação no sentido de uma melhor descrição do analito de interesse, e a validação, etapa em que novas

amostras, de concentração conhecida, são submetidas ao modelo para avaliar a sua eficiência de previsão (Ferreira *et al.*, 1999).

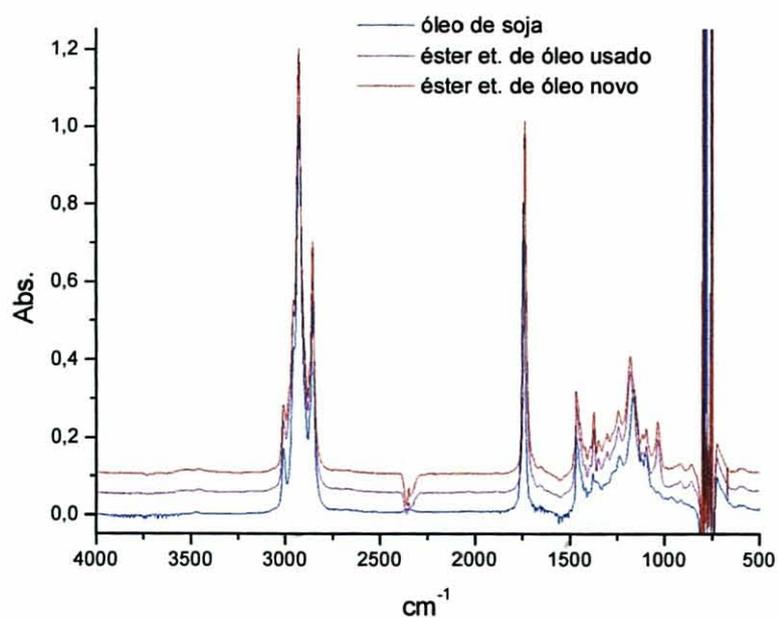


FIGURA 15. IVTF DO ÓLEO DE SOJA NOVO E DOS ÉSTERES ETÍLICOS DE ÓLEO NOVO E USADO.

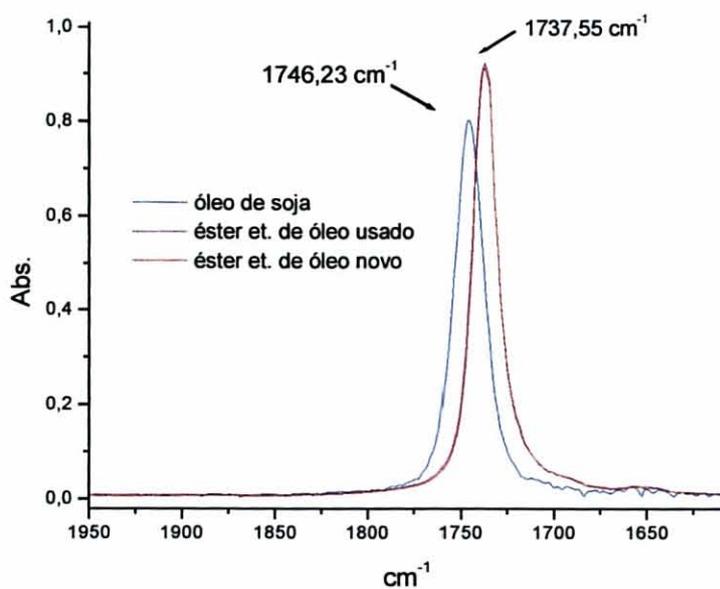


FIGURA 16. AMPLIAÇÃO DA REGIÃO DA CARBONILA NOS ESPECTROS DE IVTF.

Neste trabalho, foram utilizadas as técnicas de Análise de Componentes Principais (ACP) e Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (RMQP) (Ferreira *et al.*, 1999). A primeira técnica foi utilizada com o intuito de verificar a existência de regiões espectrais que poderiam ser utilizadas para diferenciar os diversos graus de conversão obtidos no estudo cinético, enquanto que a segunda foi utilizada para desenvolver um modelo de calibração que permitisse determinar a concentração das espécies de interesse, a partir dos sinais monitorados na região previamente definida.

Tanto para a realização de uma análise exploratória preliminar (*via* ACP), como para desenvolver o modelo da calibração necessário (*via* RMQP), utilizou-se um conjunto de sete misturas padrão, contendo diversas proporções de trioleína e oleato de etila (Tabela 13). Os espectros foram centrados na média, de maneira a compensar problemas associados ao deslocamento da linha base, e processados apenas na região compreendida entre 1700 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} , região do espectro que melhor representou as características estruturais dos compostos em estudo.

TABELA 13. CURVA DE CALIBRAÇÃO USADA NA CONSTRUÇÃO DO MODELO DE CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA.

Amostra	Trioleína (%)	Éster (%)
1	0	100
2	9.9473	90.0527
3	29.8769	70.1231
4	49.85328	50.14672
5	69.87661	30.12339
6	89.94706	10.05294
7	100	0

Este conjunto de espectros, que configura uma matriz multidimensional (53 colunas e 7 amostras), foi submetido a uma análise por ACP, técnica que consiste de um conjunto de ferramentas estatísticas orientadas a comprimir a matriz original, sem perda de informação relevante. Desta maneira, o conjunto de dados obtidos na análise de uma ou mais propriedades de um analito pode ser

convenientemente representada por um número significativamente menor de fatores, o que facilita qualquer análise comparativa posterior. O resultado de uma análise por ACP pode ser representado graficamente como um novo sistema de eixos, chamados comumente de Componentes Principais (CP), capazes de explicar praticamente toda a variância dos dados presentes na matriz original (Ferreira *et al.*, 1999).

A ACP aplicada ao conjunto de calibração revelou serem necessários apenas dois eixos de componentes principais para representar a variância do sistema em estudo, de acordo com a Tabela 14.

TABELA 14. PERCENTUAL DA VARIÂNCIA CAPTURADA PELO MODELO DE ACP

# CP	% variância capturada pela CP	% total da variância capturada
1	92,37	92,37
2	7,58	99,95

O passo seguinte consistiu em verificar se a região espectral monitorada, expressa na forma de duas componentes principais, apresentava condições que permitissem diferenciar os padrões utilizados no estudo e quais as variáveis originais (frequências) que seriam responsáveis por esta diferenciação. Para isto, foi necessária uma análise de *scores* e *loadings* de acordo com a estratégia descrita abaixo.

Os *scores* representam as novas coordenadas de cada uma das amostras no novo sistema de eixos criado pelas CP (Ferreira *et al.*, 1999). A forma como os pontos foram distribuídos na Figura 17 demonstrou a viabilidade de se reconhecer diversos estágios da reação estudada, a partir dos espectros processados. O gráfico de *scores* diferenciou claramente a amostra número 7 (100% trioleína) da amostra 1 (100% éster), e os pontos intermediários formaram uma seqüência coerente, indicando que os espectros de infravermelho contém informação suficiente para diferenciar os diversos graus de conversão da reação

de transesterificação e que toda esta informação pode ser comprimida em um espaço bidimensional formado pelas duas componentes principais.

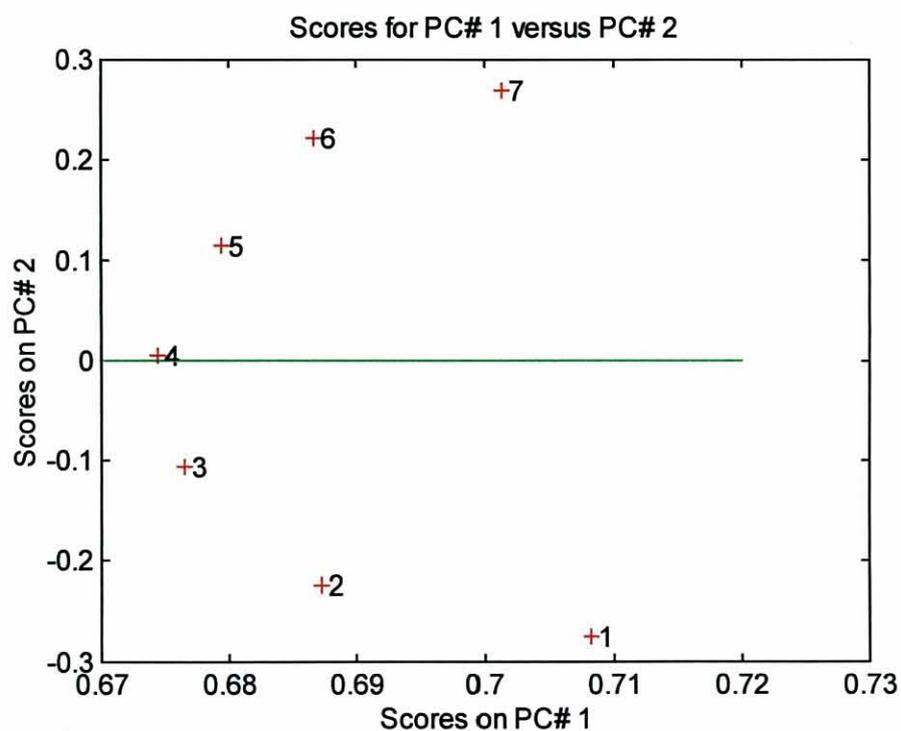


FIGURA 17. RELAÇÃO DE SCORES DE CADA COMPONENTE PRINCIPAL (CP).

Por definição, as componentes principais são o resultado da combinação linear das variáveis originais (absorções em cada valor de número de onda monitorado), amplificadas por um fator representativo da sua importância. Os valores de *loadings* representam o peso que cada variável original teve no estabelecimento de cada componente principal. Desse modo, é possível determinar qual conjunto de valores é o maior responsável na construção das componentes principais, identificando-se aqueles que possuem maior valor modular (Ferreira *et al.*, 1999). Em outras palavras, os *loadings* permitem verificar quais são as variáveis originais que representam informação útil para a diferenciação entre reagente e produto (Figura 18).

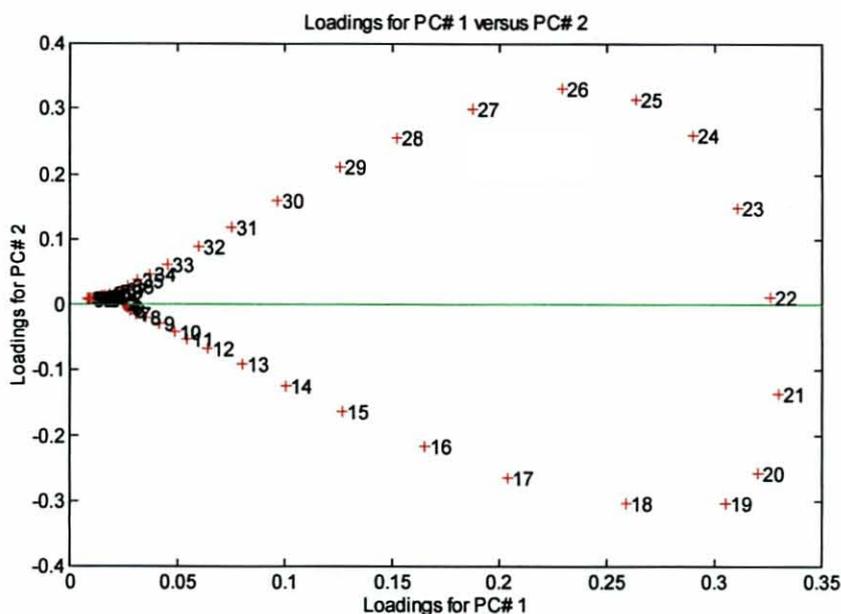


FIGURA 18. RELAÇÃO ENTRE OS VALORES DE *LOADINGS* PARA CADA COMPONENTE PRINCIPAL

Realizando-se um estudo simultâneo de ambos gráficos, é possível verificar que a diferenciação das diversas misturas padrão foi devida principalmente às variáveis originais 12 a 31, que correspondem à região espectral correspondente às carbonilas da trioleína e do éster etílico.

Após a primeira fase de análise exploratória realizada com o ACP, esses dados foram analisados pelo método de RMQP. RMQP é um sistema estatístico de modelagem, que utiliza a técnica de mínimos quadrados parciais para correlacionar matrizes dependentes e independentes através da determinação de um vetor e, assim, ser capaz de prever respostas de acordo com a variação das variáveis. Como no ACP, a análise por RMQP resultou em apenas duas componentes principais, sendo que a escolha das CP foi realizada via procedimentos de validação cruzada (Tabela 15). A validação cruzada é realizada automaticamente pelo RMQP, durante o processo de modelagem. Esse método consiste em retirar do modelo um dos padrões e considerá-lo como amostra. Em seguida, constrói-se outro modelo com os padrões restantes e por fim aquela

“amostra” é analisada por esse novo modelo. Isso é repetido para cada um dos padrões, sempre procurando encontrar algum valor que por ventura esteja afetando negativamente a qualidade do modelo original. No caso em questão, não foi encontrada nenhuma anomalia nos dados analisados.

TABELA 15. PERCENTUAL DA VARIÂNCIA CAPTURADA PELO MÉTODO DE RMQP.

# CP	% variância capturada pela CP	% total da variância captura
1	99,03	99,03
2	0,86	99,98

O método RMQP também utiliza as informações provenientes dos coeficientes de regressão para determinar a região do espectro que possui o sinal mais significativo para o modelo. Novamente, as regiões entre 17 e 20 e entre 24 e 27 foram as que guardaram as informações mais pertinentes para a sua construção (Figura 19). Essas regiões correspondem, no espectro, exatamente os máximos de absorção para a carbonila da trioleína e do éster etílico (Figura 20).

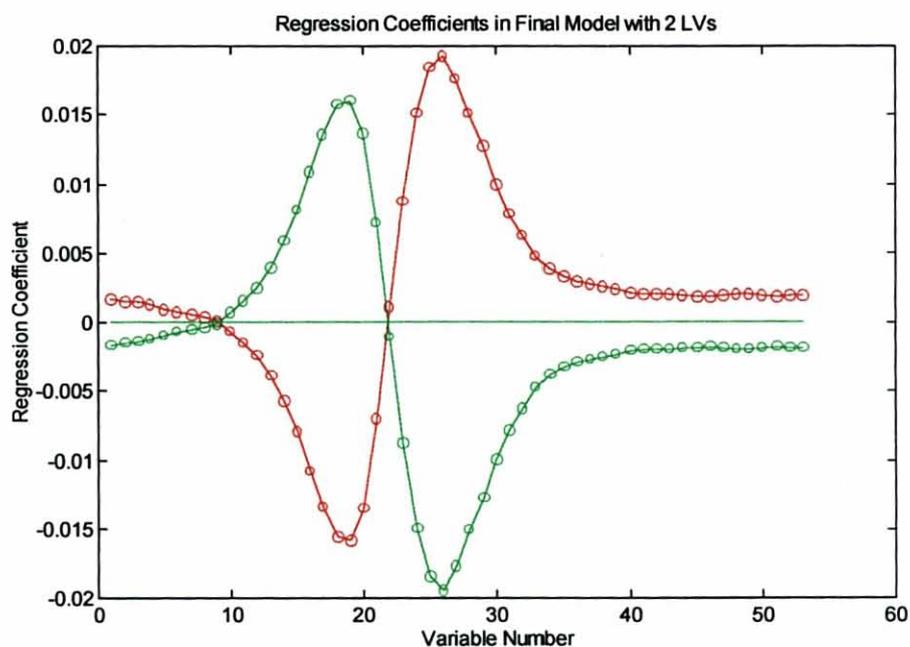


FIGURA 19. RELAÇÃO ENTRE *LOADINGS* E AS VARIÁVEIS DO IVTF (FREQUÊNCIAS).

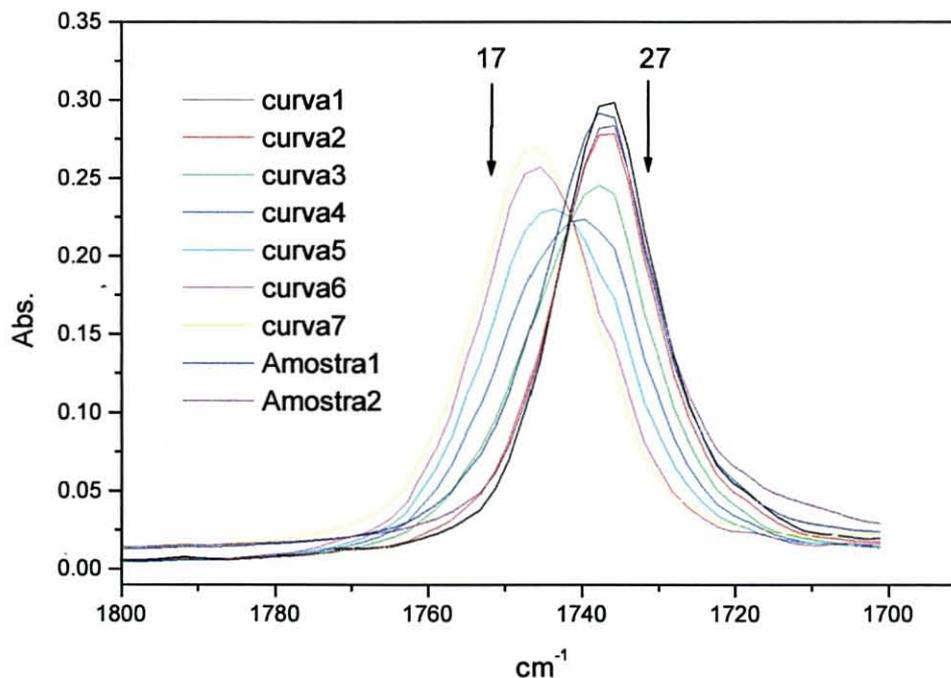


FIGURA 20. REGIÃO DO ESPECTRO EVIDENCIADA PELA ANÁLISE DE *LOADINGS*.

O resultado final do processo de modelagem dos dados espectrais foi a previsão de valores de concentração das soluções padrão utilizadas (Tabela 16). A relação entre os valores práticos e os previstos, para a curva de calibração, demonstrou que o modelo construído apresenta bom nível de previsão e que pode ser utilizado na análise de amostras reais (Figuras 21 e 22).

TABELA 16. PREVISÃO DE RENDIMENTO PARA AS AMOSTRAS NA FASE DE CALIBRAÇÃO.

Amostra	Adicionado		Previsto	
	Trioleína (%)	Éster (%)	Trioleína (%)	Éster (%)
1	0	100	0.5952	99.4048
2	9.9473	90.0527	8.9110	91.0890
3	29.8769	70.1231	30.0712	69.9288
4	49.85328	50.14672	50.1875	49.8125
5	69.87661	30.12339	70.1219	29.8781
6	89.94706	10.05294	89.6750	10.3250
7	100	0	99.9181	0.0891

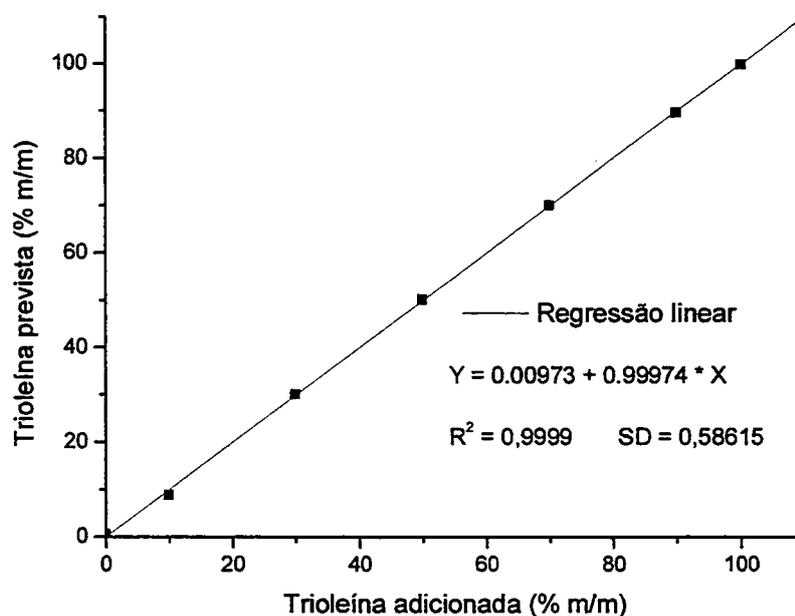


FIGURA 21. RELAÇÃO ENTRE CONCENTRAÇÕES REAIS E PREVISTAS PELO MODELO PARA AS CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE TRIOLEÍNA. A EQUAÇÃO DE REGRESSÃO E O COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR ENCONTRAM-SE REGISTRADAS NO GRÁFICO.

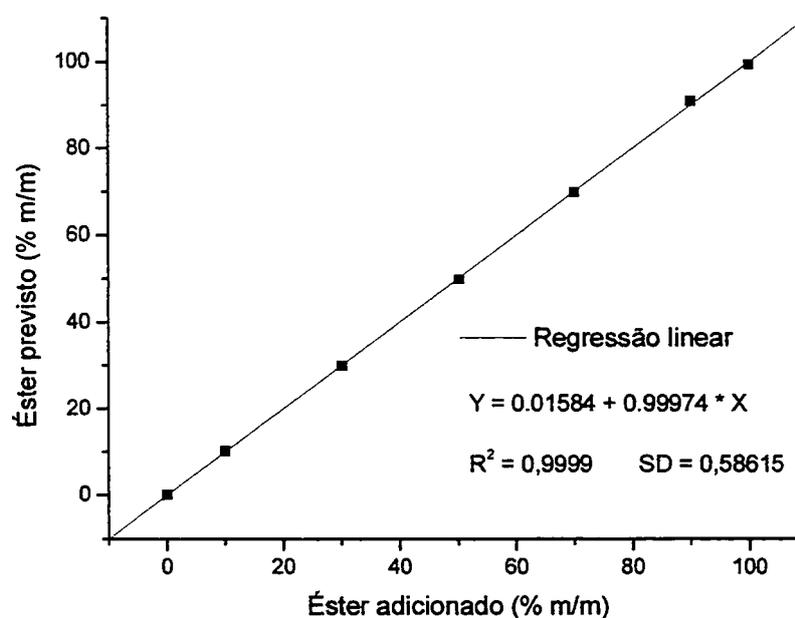


FIGURA 22. RELAÇÃO ENTRE CONCENTRAÇÕES REAIS E PREVISTAS PELO MODELO PARA AS CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE ÉSTER. A EQUAÇÃO DE REGRESSÃO E O COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR ENCONTRAM-SE REGISTRADAS NO GRÁFICO.

Como citado anteriormente, após a etapa de construção do modelo, houve a necessidade de sua validação e as amostras 8 e 9 foram utilizadas para este fim (Tabela 17). Essa validação foi importante pois confrontou o modelo com amostras diferentes daquelas utilizadas para sua confecção, sendo uma delas representativa de um sistema real, isto é, não constituída de padrões. Os valores previstos para os ésteres foram muito próximos dos considerados reais, de modo que a validação pode ser considerada bem sucedida por ser o éster o analito cuja determinação era de maior interesse.

TABELA 17. PREVISÃO PARA AS AMOSTRAS DA FASE DE PREVISÃO

Amostra	Adicionado		Previsto (erro, %)	
	Trioleína (%)	Éster (%)	Trioleína (%)	Éster (%)
8	19.90626	80.09374	19.2735 (-5,2)	80.7265 (+1,2)
Amostra da cinética 4, tempo 60'				
9	8.52	91.48	8.1509 (-4,3)	91.8491 (+0,4)

Através do tratamento dos dados espectrais de todos os meios de reação coletados ao longo do processo, observou-se que as análises de IVTF poderiam ser feitas apenas com as alíquotas de 1, 20 e 60 min sem que houvesse perda na qualidade do resultado obtido. Esses pontos representariam o início da reação, a aproximação do equilíbrio no sistema e, finalmente, o ponto no qual a reação foi interrompida.

Quando os valores de concentração dos ésteres etílicos obtidos através das duas técnicas analíticas foram correlacionados, pode-se ter, então, a real dimensão da possibilidade de emprego do modelo desenvolvido para a análise de sistemas reais (Figura 23). Nesse caso, ficou claro que o modelo é perfeitamente capaz de prever o andamento da reação de transesterificação etílica de óleo de soja, assim como de qualquer outro óleo vegetal que possa ser adequadamente quantificado pelos mesmos padrões utilizados.

Tal como esperado, os valores absolutos de concentração obtidos a partir destas duas técnicas não foram exatamente iguais. Na cromatografia, a

identificação e quantificação de reagentes e produtos da reação são feitas individualmente, processando-se sinais sem a interferência direta de outros intermediários da reação. Isto faz com que a utilização de curvas de calibração individuais seja perfeitamente viável. Por sua vez, quando associa-se a espectroscopia IVTF com as técnicas de calibração multivariada, procura-se desenvolver um modelo que permita prever as concentrações de interesse a partir de uma resposta instrumental que apresenta baixíssima seletividade.

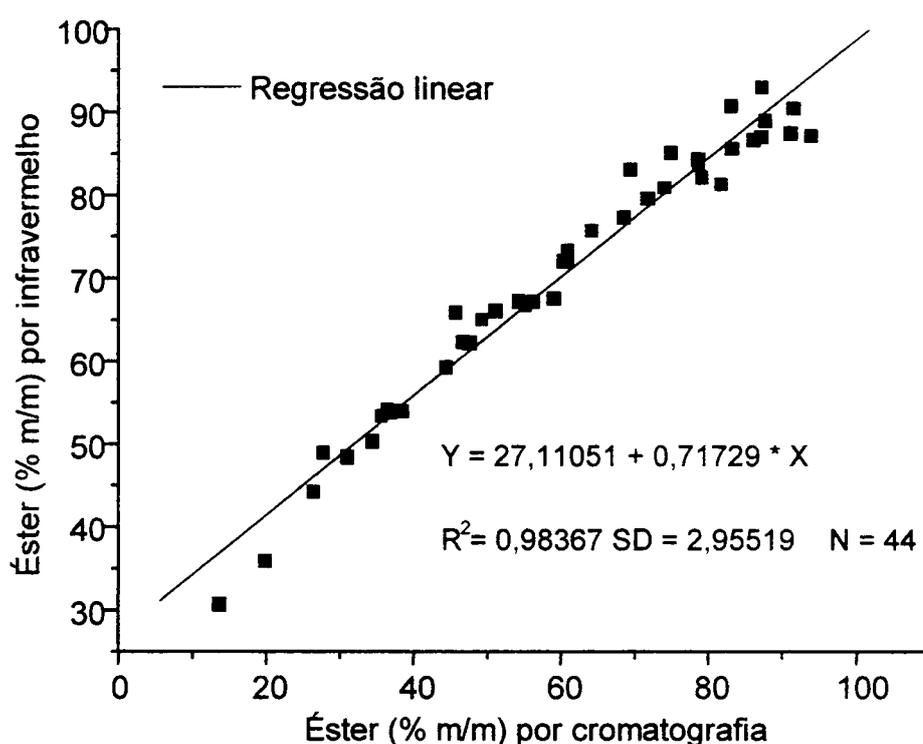


FIGURA 23. RELAÇÃO ENTRE IVTF E CPG, MOSTRANDO EQUAÇÃO DE REGRESSÃO E O COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR.

Uma vez que o modelo foi desenvolvido a partir de misturas sintéticas, contendo apenas triacilglicerol e éster, o aparecimento de espécies intermediárias que apresentaram sinais diferenciados na região monitorada necessariamente diminuiu a capacidade de previsão do modelo desenvolvido. Além disso, houve ainda alguma dispersão associada à aquisição dos espectros IVTF,

principalmente por conta das etapas de manipulação e preparo de amostras. Neste sentido, a utilização de uma sonda de fibra ótica seria altamente favorável, uma vez que permitiria a aquisição de espectros em tempo real e *in situ*, eliminando etapas que contribuem com a variância do sistema.

Em última análise, embora exista alguma distância entre os resultados obtidos por cromatografia (considerados como corretos) e IVTF, parece claro que esta última técnica, associada às ferramentas de calibração multivariada, apresenta boas características para fundamentar uma metodologia analítica orientada a acompanhar o decorrer da reação de transesterificação.

4.6. CARACTERÍSTICAS COMBUSTÍVEIS DO BIODIESEL

Previsões importantes em relação ao comportamento de um combustível, frente a sua utilização em motores do ciclo Diesel, podem ser abstraídas de algumas de suas propriedades.

Amostras dos ésteres etílicos, obtidos durante os experimentos em maior escala, foram submetidos a análises físico-químicas. Além do éster etílico puro derivado de óleo de soja degomado (EEOSD), foi também analisada uma mistura contendo 20% em volume de éster etílico em óleo diesel (B20). Desse modo, foi possível comparar algumas de suas propriedades em relação às aquelas apresentadas pelo óleo diesel derivado de petróleo (Tabela 18).

Pode-se observar que o processo de transesterificação foi capaz de proporcionar ao óleo vegetal um aprimoramento bastante interessante em diversas de suas propriedades, tais como viscosidade e ponto de entupimento. O EEOSD e a mistura B20 apresentaram valores de viscosidade muito menores que o óleo original (4,11; 4,15 e 36,8 cSt, respectivamente) e bastante próximos aos valores do óleo diesel (3,04). Isso lhe garante melhor qualidade de

atomização nos bicos injetores, resultando em queima mais adequada e completa, o que por fim acaba influenciando na melhor qualidade das emissões. O mesmo comportamento foi observado com relação ao ponto de entupimento, cujos resultados foram melhores para a mistura B20 (-1°C) devido à influência da presença de óleo diesel em maior proporção. Todavia, esses valores já remetem a uma melhor qualidade de ignição a frio, fator esse muito importante principalmente em regiões de clima temperado como a região sul brasileira (Ministério da Indústria e Comércio, 1985).

TABELA 18. PROPRIEDADES COMBUSTÍVEIS DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO, DO ÉSTER ETÍLICO DE ÓLEO DE SOJA DEGOMADO (EEOSD), DA MISTURA B20 E DO ÓLEO DIESEL TIPO B.

Propriedade	Óleo de soja	EEOSD	B20	Óleo diesel*
Viscosidade, cSt a 40°C	36,8	4,110	4,150	3,04
Densidade a 20°C	0,917	0,8778	0,8704	0,84
Ponto de entupimento, °C	13	8	-1	-17
Ponto de fulgor, °C	nd**	188	54	55
Resíduo de Carbono de Ramsbottom (%peso)	0,54	0,79	0,54	0,35
Índice de cetana calculado	38,9	60,7	57,2	40
Umidade, %	<1	<1	<1	nd

* Dados de Costa Neto *et al.*, 2000

**nd = não determinado

O índice de cetano, que define o poder de autoinflamação e combustão do óleo, apresenta valores significativamente elevados tanto para seu derivado etanolizado como na mistura B20. Isso demonstra, que mesmo na proporção de 20%, existe um aprimoramento importante na propriedade do óleo diesel, significando que a combustão será mais próxima da ideal e que irá gerar uma menor carga de emissões.

Por outro lado, os valores para resíduo de carbono Ramsbottom demonstraram que, ao contrário do esperado, ainda persistem algumas questões que necessitarão de estudos mais aprofundados. O aumento no resíduo de carbono Ramsbottom para o EEOSD indicou que o uso extensivo desse material

poderá vir a acarretar um número maior de paradas para manutenção, gerando um custo global maior para a sua utilização.

Os dados complementares, apresentados na Tabela 18, ainda forneceram uma forte indicação de que a utilização de misturas de ésteres etílicos a 20% em óleo diesel gera uma solução homogênea cujas propriedades mostraram-se bastante adequadas para o fim a que se destina. De modo análogo, foi detectada uma excelente compatibilidade entre as curvas de destilação da mistura B20 e do óleo diesel tipo B (Tabela 19). Isso significa que o comportamento de ambos durante a combustão no motor deverá ser bastante semelhante. Por outro lado, a faixa bastante estreita de temperatura de destilação para o EEOSD demonstra que o produto está num grau de pureza elevado, já que as temperaturas estão de acordo com as esperadas para ésteres etílicos graxos.

TABELA 19. CURVAS DE DESTILAÇÃO PARA O ÉSTER ETÍLICO DE ÓLEO DE SOJA DEGOMADO (EEOSD), MISTURA B20 E ÓLEO DIESEL B.

Temperatura (°C)	EEOSD	B20	Óleo diesel B*
ponto inicial de destilação	302	137	131,2
5%	338	218	165,5
10%	340	306	185,8
20%	342	329	214,5
30%	345	339	238,2
40%	346	344	259,6
50%	347	346	278,7
60%	347	346	298,1
70%	347	348	319,1
80%	349	350	342,5
85%	357	352	356,3
90%	364	354	373,5

* Laurindo e Bussyguin, 1999

A análise elementar confirmou o aumento na proporção de oxigênio na composição centesimal do produto, efeito este decorrente da reação de transesterificação (Tabela 20). Como este maior teor de oxigênio resulta em um melhor comportamento durante a combustão, a combustão é mais completa e acaba por gerar menor carga de emissões. A presença de nitrogênio detectada,

apesar de pequena, pode estar associada a fontes protéicas originais do óleo degomado e que ainda estão presentes no produto acabado. Contudo, sua presença em níveis residuais não deverá gerar problemas em relação ao motor e suas emissões. Por afim, a ausência de enxofre no produto analisado era esperada e, como já comentado, sua ausência remete a emissões livres de compostos sulfurados, sendo este um dos itens desejados na substituição de derivados de petróleo.

TABELA 20. COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DA ANÁLISE ELEMENTAR PARA O ÉSTER ETÍLICO DE ÓLEO DE SOJA DEGOMADO (EEOSD), DA MISTURA B20 E ÓLEO DIESEL B.

Amostra	Carbono, % massa	Hidrogênio, % massa	Nitrogênio, % massa	Enxofre, % massa	Oxigênio, % massa
Óleo de soja degomado	76,7	10,9	0,29	-	12,08
EEOSD	73,5	10,9	0,40	-	15,22
Óleo diesel B*	84,6	13,5	-	0,22	1,7

* Laurindo e Bussyguin, 1999

Dessa maneira, pode-se dizer que a substituição ainda que parcial do óleo diesel por ésteres etílicos é perfeitamente viável do ponto de vista tecnológico. Relacionado-se as possíveis vantagens e desvantagens dessa estratégia, é possível considerar que existe uma forte tendência à aprovação desses materiais como substituintes de derivados do petróleo, pois os produtos de transesterificação, além de ambientalmente corretos, são aqueles que melhor se adequam às propriedades carburantes do óleo diesel convencional. Dessa maneira, o processo de transesterificação apresenta-se como o meio mais imediato e tecnicamente viável à substituição de combustíveis fósseis em motores do ciclo Diesel.

5. CONCLUSÕES

A transesterificação etílica do óleo de soja é um processo perfeitamente viável em uma única etapa reacional, desde que alguns cuidados sejam tomados na condução da reação para que os rendimentos sejam máximos.

As condições consideradas ótimas para a obtenção de ésteres etílicos de óleo de soja degomado são: razão molar álcool:óleo de 12:1, catalisador (KOH) a 0,8% em relação à massa do óleo e temperatura de 40°C. Porém, apesar de acarretarem ligeiras reduções no rendimento em ésteres, razões molares inferiores (e.g., 10:1 para uma concentração de 0,6% em KOH) podem ser consideradas interessantes por aumentarem a capacidade volumétrica do reator. Nestes casos, tempos de reação superiores a 60 min deverão ser considerados.

O método cromatográfico de permeação em gel apresentou-se de grande simplicidade e alta confiabilidade analítica para o monitoramento da reação de transesterificação, proporcionando excelente reprodutibilidade dentre os ensaios realizados. Já o desvio padrão relativo do procedimento como todo, determinado a partir das condições reacionais estabelecidas para o ponto central do planejamento, não foi superior a 1,6%, reiterando a validade estatística e confiabilidade dos dados.

O aumento da temperatura acarretou um efeito negativo sobre o rendimento de transesterificação para tempos de reação superiores a 20 min, o que na verdade contraria a maior parte dos estudos encontrados na literatura.

As condições de reação otimizadas neste estudo se mostraram

adequadas a transesterificação de óleo de fritura usado, cabendo ainda a possibilidade de aprimoramento dos rendimentos desde que o óleo usado seja submetido a um processo simples de pré-tratamento para redução de seus teores em água e ácidos graxos livres.

O acompanhamento do processo por IVTF mostrou-se mais simples e mais rápido que a cromatografia líquida, sendo perfeitamente aplicável desde que seja auxiliado por ferramentas de calibração multivariada. O desvio padrão relativo dos resultados obtidos por IVTF, em relação aos determinados por cromatografia líquida, foi de apenas 2,95%, assegurando portanto a confiabilidade do método.

Os resultados obtidos na expansão da escala de produção foram perfeitamente compatíveis com os experimentos em escala de bancada, demonstrando que o processo pode ser conduzido à escala comercial.

Finalmente, os ésteres etílicos produzidos neste estudo se demonstraram perfeitamente apropriados para a substituição, quer total ou parcial, do óleo diesel automotivo. A viabilidade do processo depende agora de uma maior expansão na escala de produção, de cuja avaliação econômica dependerá a sua implementação industrial.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHMED, I.; CLEMENTS, L. D.; VAN DYNE, D. L. Non-fuel industrial uses of soybean oil-based esters. *National Biodiesel Board*, 1997.
2. BARRETO, C. R. Óleo de dendê substitui petróleo como combustível e matéria-prima. *Petro & Química*. v. 5, no. 50, 1982.
3. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Planejamento e Otimização de Experimentos. 1ª ed.; Campinas, 1995.
4. BASHEER, S.; COGAN, U.; NAKAJIMA, M. Esterification kinetics of long-chain fatty acids and fatty alcohols with a surfactant-coated lipase in *n*-hexane. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v.75, n.12, p.1785-1790, 1998.
5. BASU, H.; ROBLEY, E.; NORRIS, M. Preparation of glycol derivatives of partially hydrogenated soybean oil fatty acids and their potencial as lubricants. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v.71, n.11, p.1227-1230, 1984.
6. BHATIA, V. K.; CHAUDHRY, A.; SIVASANKARAN G. A.; BISHT, R. P. S.; KASHYAP, M. Modification of jojoba oil for lubricant formulations. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v.67, n.1, p.1-7, 1990.
7. BILLAUD, F.; DOMINGUEZ, V.; BROUTIN, P.; BUSSON, C. Production of hydrocarbons by pyrolysis of methyl esters from rapeseed oil. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v.72, n.10, p.1149-1154, 1995.
8. BOOCOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; MAO, V.; LEE, C.; BULIGAN, S. Fast formation of high-purity methyl esters from vegetable oils. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v.75, n.9, p.1167-1172, 1998.
9. COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*, v.23, n.4, p.531-537, 2000.
10. COSTA NETO, P. R.; FREITAS, R. J. S. Purificação de Óleo de Fritura. *Boletim Ceppa*, v. 14, n. 2, p. 163, 1996.
11. DE FILIPPIS, P.; GIAVARINI, C.; SCARSELLA. M.; SORRENTINO, M. Transesterification processes for vegetable oils: A simple control method of methyl ester content. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v.72, n.11, p.1399-1404, 1995.
12. DELMER, L. H.; SCHAFFNER, L. W. Economics of on-farm processing of sunflower oil. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v. 60, n. 8, p. 1561-1566, 1983.
13. *Dirigente Industrial*, v. 52, n. 4, p. 50-51, 1981.
14. DUNN, R. O.; SHOCKLEY, M. W.; BAGBY, M. O. Improving the low-temperature properties of alternative diesel fuels: vegetable oil-derived methyl esters. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v. 73, n. 12, p. 1719-1728, 1996.

15. FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: Calibração multivariada, um tutorial. *Química Nova*, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.
16. FOIDL, N.; FOIDL, G.; SANCHEZ, M.; MITTELBACH, M.; HACKER, S. *Jatropha Curcas L.* as a source for the production of biodiesel in Nicaragua. *Bioresource Technology*, v. 58, p. 77-82, 1996.
17. FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v. 63, n. 10, p. 1375-1380, 1986.
18. FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v. 61, n. 10, p. 1638-1643, 1984.
19. GOERING, C.; FRY, B. Engine durability screening test of a diesel oil/soy oil/alcohol microemulsion fuel. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v. 61, n. 10, p. 1627-1632, 1984.
20. GONÇALVES, D.; WAL, E.; SANTOS, F. C.; ALMEIDA, R. R. Ésteres metílicos de ácidos graxos. *Trib. Farm.* v. 51, p. 59-69, 1983.
21. HERRERA, C. G. Ésteres metílicos de ácidos grasos como carburentes. Implicaciones económicas, ecológicas y energéticas. *Grasas y Aceites*, n. 2, p. 121-129, 1995.
22. Inventure Place - National Inventors Hall of Fame. www.invent.org
23. LAURINDO, J. C. In: Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos; Instituto de Tecnologia do Paraná; Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior; Curitiba, PR, 19 a 22 de julho, 1998, p. 22.
24. LAURINDO, J. C.; BUSSYGUIN, G. In: Anais do Congresso Brasileiro de Soja; Centro Nacional de Pesquisa de Soja; Empresa Nacional de Pesquisa Agropecuária, Londrina, PR, 17 a 20 de maio, 1999, p. 237.
25. LEE, I.; JOHNSON, L. A.; HAMMOND, E. G. Use of branched-chain esters to reduce the crystallization temperature of biodiesel. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v. 72, n. 10, p. 1155-1160, 1995.
26. LIU, K.; CHEN, S.; SHAW, J. Lipase-catalyzed transesterification of propylene glycol with triglyceride in organic solvents. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v. 46, p. 3835-3838, 1998.
27. MA, F.; HANNA, M. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70, p. 1-15, 1999.
28. MANN, P. In: Comercialization of biodiesel: Producing a Quality Fuel; Conference Proceedings; Boise, Idaho, USA, 9 a 10 de julho, 1997, p. 13.
29. MASJUK, H.; ZAKI, A. M.; SAPUAN, S. M. A rapid test to performance, emission and wear of a diesel engine fueled with palm oil diesel. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v. 70, n. 10, p. 1021-1025, 1993.
30. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. www.agricultura.gov.br

31. Ministério da Indústria e do Comércio, MIC; *Produção de Combustíveis Líquidos a Partir de Óleos Vegetais*. Secretaria de Tecnologia Industrial, Coordenadoria de Informações Tecnológicas, Brasília, DF, Brasil, 1985
32. Ministério de Minas e Energia. www.mme.gov.br
33. MITTELBACH, M.; TRITTHART, P. Diesel fuel derived from vegetable oils, III: emission tests using methyl esters of used frying oil. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v. 65, p. 1185-1187, 1988.
34. MITTELBACH, M. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: specifications and quality control of biodiesel. *Bioresource Technology*, v. 56, p. 7-11, 1996.
35. MITTELBACH, M.; TRITTHART, P.; JUNEK, H. Diesel fuel derived from vegetable oils, II: emission tests using rape oil methyl ester. *Energy in Agriculture*, v. 4, p. 207-215, 1985.
36. MITTELBACH, M.; ROTH, G.; BERGMANN, A.; *Chromatographia*, v. 42, p. 431, 1996.
37. MITTELBACH, M. Lipase catalyzed alcoholysis of sunflower oil. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v. 67, n. 3, p. 168-170, 1990a.
38. MITTELBACH, M.; TRATHNIGG, B. Kinetics of alkaline catalysed methanolysis of sunflower oil. *fat. Science Technology*, v. 92, n. 4, p. 145-148, 1990b.
39. MITTELBACH, M.; WÖRGETTER, M.; PERNKOPF, J.; JUNEK, H. Diesel fuel derived from vegetable oils: preparation and use of rape oil methyl ester. *Energy in Agriculture*, v. 2, p. 369-384, 1983.
40. NAG, A.; BHATTACHARYA, S.; DE, K. B. New utilization of vegetable oils. *The Journal Of American Oil Chemical Society*, v. 72, n. 12, p. 1591-1593, 1995.
41. NELSON, L. A.; FOGLIA, T. A.; MARMER, W. N. Lipase-catalyzed production of biodiesel. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v. 73, n. 8, p. 1191-1195, 1996.
42. NYE, M.J.; WILLIAMSON, T. W.; DESHPANDE, S.; SCHRADER, J. H.; SNIVELY, W. H.; YURKEWICH, T. P.; FRENCH, C. L. Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: preliminary tests. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v. 60, n. 8, p. 1598-1601, 1983.
43. PETERSON C. L.; FELDMAN, M.; KORUS, R.; AULD, D. L. Batch type transesterification process for winter rape oil. *Applied Engineering in Agriculture*, v. 7, n. 6, p. 711-716, 1991.
44. PETERSON, C. L.; AULD, D. L.; KORUS, R. A. Winter Rape Oil Fuel for Diesel Engines: Recovery and Utilization. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v. 60, n. 8, p. 1579-1586, 1983.
45. PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T. Carbon Cycle for Rapeseed Oil Biodiesel Fuels. *Biomass and Bioenergy*, v. 14, n. 2, p. 91-101, 1998.
46. Petrobras – Petróleo Brasileiro S.A. – www.petrobras.com.br

47. PIYAPORN, K.; JEYASHOKE, N.; KANIT, K. Survey of Seed Oils for Use as Diesel Fuels. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v. 73, n. 4, p. 471-474, 1996.
48. PLANK, C.; LORBEER, E. On-Line Liquid Chromatography-Gas for the Analysis of Free and Esterified Sterols in Vegetable Oil Methyl Esters Used as Diesel Fuel Substitutes. *Journal of Chromatography*, n. 683, p. 95-104, 1994.
49. PLANK, C.; LORBEER, E.. Simultaneous Determination of Glycerol, and Mono-, Di- and Triglycerides in Vegetableoil Methyl Esteres by Capillary Gas Chromatography. *Journal Of Chromatography*, n. 697, p. 461-468, 1995.
50. PRYDE, E. H. Vegetable Oils as Diesel Fuels. *The Journal Of American Oil Chemical Society*, v. 60, n. 8, p. 1557, 1983.
51. PRYDE, E H. Vegetable Oils as Fuel Alternatives – Symposium Overview. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v. 61, p. 1609-1610, 1984.
52. RAMOS, L. P. In: Anais do Congresso Brasileiro de Soja; Centro Nacional de Pesquisa de Soja; Empresa Nacional de Pesquisa Agropecuária, Londrina, PR, 17 a 20 de maio, 1999, p. 233.
53. RAMOS, L. P. In: Anais do Congresso Tecnologia e Competitividade da Soja no Mercado Global; Cuiabá, MT, 28 a 30 de agosto, 2000, p. 111.
54. SCHARMER, K. Biodiesel from set-aside land. A story of success? Sustainable Agriculture for Food, Energy and Industry, p. 844-848, 1998 James & James Ltd. Germany.
55. SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS R.M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *Journal of Brazilian Chemical Society* v. 9, p. 199-210, 1998.
56. SCHWAB, A. W.; BAGBY, M. O.; FREEDMAN, B. Preparation and Properties of Diesel Fuels from Vegetable Oils. *Fuels*, v. 66, 1987, p. 1372-1378
57. SCHWAB, A. W.; DYKSTRA, G. J.; SELKE, E.; SORENSON, S. C.; PRYDE, E. H. Diesel Fuel from Thermal Decomposition of Soybean Oil. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v. 65, n. 11, p. 1781-1785, 1988.
58. SERRUYA, H. Óleos Vegetais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA 31; 1991, Recife
59. SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. *Biomass and Bioenergy* v. 4, p. 227-242. 1993.
60. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 6ª ed., Rio de Janeiro, 1994, p. 85-152.
61. STOURNAS, S., LOIS, E. and SERDARI, A. Effects of Fatty Acid Derivatives on the Ignition Quality and Cold Flow of Diesel Fuel. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v. 72, n. 4, p. 436-437, 1995.

62. STRAYER, R. C., BLAKE, J. A. and CRAIG, W. K. Canola and High Erucic Rapeseed Oil as Substitutes for Diesel Fuel: Preliminary Tests. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v. 60, p. 8, 1983.
63. VAN DE VOORT, F. R.; ISMAIL, A. A.; SEDMAN, J.; EMO, G. Monitoring the Oxidation of Edible Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v. 71, n. 3, p. 243-253, 1994a.
64. VAN DER VOORT, F. R. FTIR Spectroscopy in Edible Oil Analysis. *INFORM*, v. 5, n. 9, p. 1038-1042, 1994b.
65. VAN DER VOORT, F. R.; ISMAIL, A. A.; SEDMAN, J. A Rapid, Automated Method for the Determination of *cis* and *trans* Content of Fats and Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *The Journal Of American Oil Chemical Society*, v. 72, n. 8, p. 873-880, 1995.
66. VAN DER VOORT, F. R.; SEDMAN, J.; EMO, G.; ISMAIL, A. A. Rapid and Direct Iodine Value and Saponification Number Determination of Fats and Oils by Attenuated Total Reflectance/Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v. 69, n. 11, p. 1118-1123, 1992.
67. VELASCO, L.; PÉREZ-VICH, B.; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, J. M.. A Rapid and Simple Approach to Identify Different Sunflower Oil Types by Means of Near-Infrared Reflectance Spectroscopy. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v. 75, n. 12, p. 1883-1888, 1998.
68. WRIGHT, H. J.; SEGUR, J. B.; CLARK, H. V.; COBURN, S. K.; LANGDON, E. E.; DuPUIS, R. N. A Report on ester interchange. *Oil and Soap*, v. 21, p. 145-148, 1944.
69. ZIEJEWSKI, M. and KAUFMAN, K. R. Laboratory Endurance test of a Sunflower Oil Blend in a Diesel Engine. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v. 60, n. 8, p. 1567-1573, 1983.
70. ZIEJEWSKI, M. and KENTON, K. R. Diesel Engine Evaluation of a Nonionic Sunflower Oil-Aqueous Ethanol Microemulsion. *The Journal of American Oil Chemical Society*, v. 61, n. 10, p. 1620-1626, 1984.