



UFAL

**INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE MISTURAS DE ÓLEOS E ÓLEOS
INTERESTERIFICADOS.**

PAULO FELISBERTO DA ROCHA

Universidade Federal de Alagoas

**Campus A. C. Simões
Tabuleiro do Martins
57072-970 - Maceió-AL**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

PAULO FELISBERTO DA ROCHA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE MISTURAS DE ÓLEOS E ÓLEOS
INTERESTERIFICADOS.**

MACEIÓ – AL

2015

PAULO FELISBERTO DA ROCHA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE MISTURAS DE ÓLEOS E ÓLEOS
INTERESTERIFICADOS.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia – PPGQB – do Instituto de Química e Biotecnologia – IQB – da Universidade Federal de Alagoas – UFAL – como requisito final à obtenção do título de doutor na área de Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti

Coorientadora: Profa. Dr.ª Janaína Heberle Bortoluzzi

MACEIÓ – AL

2015

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecária Responsável: Maria Helena Mendes Lessa

R672p Rocha, Paulo Felisberto da.
Produção de biodiesel a partir de misturas de óleos e óleos
interesterificados / Paulo Felisberto da Rocha. – 2015.
104 f.: il.

Orientador: Mário Roberto Meneghetti.
Coorientadora: Janáina Heberle Bortoluzzi.
Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal
de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2015.

Bibliografia: f. 90-96.
Apêndices: f. 96-104.

1. Ésteres metílicos. 2. Reação de interesterificação. 4. Reação de
transesterificação. I. Título.

CDU: 546



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

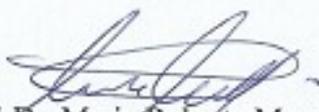


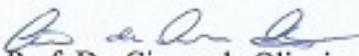
BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

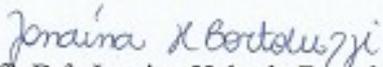
FOLHA DE APROVAÇÃO

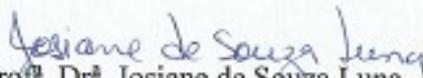
Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese do Doutorando **Paulo Felisberto da Rocha**, intitulada: **“Produção de biodiesel a partir de misturas de óleos e óleos interesterificados”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 27 de fevereiro de 2015, às 14h30min, na Sala de Aulas do PPGQB, na Universidade Federal de Alagoas.

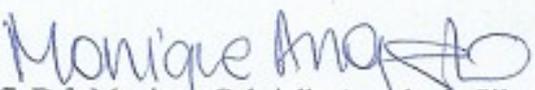
COMISSÃO JULGADORA


Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti
(Orientador - PPGQB/IQB/UFAL)


Prof. Dr. Cicero de Oliveira Costa
(IFAL - Campus Satuba)


Prof.ª Dr.ª Janaina Heberle Bortoluzzi
(PPGQB/IQB/UFAL)


Prof.ª Dr.ª Josiane de Souza Luna
(IFAL - Campus Satuba)


Prof.ª Dr.ª Monique Gabriella Angelo da Silva
(IQB/UFAL)

Aos meus pais Durval Barbosa da Rocha (*in memoriam*) e Alzira Felisberto da Rocha, que são os grandes responsáveis pelo início dessa jornada;

Aos meus irmãos Durval, Teresinha, Ari (*in memoriam*) e Sandra. Cada um de nós, com nossos caminhos e olhares, no fim, temos o mesmo caminho;

A minha companheira Neide Aparecida que, com sua paciência, persistência e labor incansável tornou minhas ausências menos difíceis a todos e a minha sobrevivência possível;

Aos meus filhos Ana Carolina, Paulo Filho, Lucca e Desirée, aos quais amo incondicionalmente e, mesmo que a jornada se torne ácida e insustentável, busco ser exemplo, na estrita medida do possível;

Aos meus alunos, sem os quais o esforço e a luta não seriam justificáveis.

A todos a quem amo, dedico.

Os astrônomos pensam que as estrelas são imensas bolas de gás em combustão;

Os poetas as veem como lágrimas dos amantes ou promessas de novos amores;

Os astrólogos, como mapas do futuro e desígnios da existência.

Eu, entretanto, as vejo como espíritos iluminados que, tendo cumprido suas missões, vão para os espaços celestes brilhar entre os grandes a nos lembrar de nossa pequenez.

A minha pequena e adorada estrela **Pedro Otávio** de cuja saudade padeço e padecerei pelo tempo de minha existência, pois a saudade, ainda, é melhor que caminhar sozinho.

A você, meu amado filho, eu dedico minha jornada.

Eu te amo!!!

AGRADECIMENTOS

A Deus Pai, fonte de toda luz e conhecimento e a minha Nossa Senhora. Por minha fé e devoção;

Ao meu orientador Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti, pela disposição em ajudar, pelo sentimento de amizade que terminou por nutrir, pelo respeito que impôs, mas, principalmente, por olhar com olhos desprovidos de preconceito;

A minha Co-Orientadora, Prof.a Dr.a. Janaína Heberle Bortoluzzi pela competência, disposição, atenção, incentivo e carinho;

A minha orientanda de iniciação científica, Michele Silva Tavares, pelo esforço para muito além de suas obrigações acadêmicas e pela paciência (impaciente) em muitos momentos delicados da pesquisa;

Ao amigo Prof. M. Sc. Eduardo Venâncio que, no princípio, exauriu esforços para que essa jornada aqui terminasse;

Aos colegas de iniciação científica, mestrado e doutorado do Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR) que, embora estivessem nos seus afazeres, não deixaram de contribuir substancialmente nos meus, especialmente Jhosianna Patrícia Vilela Silva, cujo altruísmo é de todos conhecido;

Aos professores e funcionários do IQB/UFAL sem os quais nada se teria feito;

Aos colegas do IFAL, particularmente aos professores José Jonas de Melo Alves, Anselmo Lúcio Arouxa e Alonso Pereira de Farias e ao Magnífico Reitor, professor Sérgio Teixeira, que possibilitaram, no campo pessoal e administrativo, a condução desse processo;

A todos, meu muito obrigado.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi analisar, comparativamente, a cinética da transesterificação de óleos de soja e de mamona misturados em relação ao óleo gerado no processo de interesterificação desses mesmos óleos de partida. Inicialmente, fez-se a transesterificação da mistura dos óleos e determinação do seu rendimento; em seguida, os óleos de partida foram submetidos ao processo de interesterificação e o óleo obtido foi transesterificado, determinando-se os seus rendimentos em termos de ésteres metílicos (biodiesel). Nos dois casos, as reações foram realizadas nas mesmas condições reacionais, sendo variados apenas os tempos reacionais. Foram feitas transesterificações em 5, 10, 15, 30, 45, 60, 120 e 180 minutos. Tanto a mistura de óleos quanto o óleo interesterificado foram caracterizados por cromatografia gasosa, viscosidade cinemática e índice de acidez. Os biodieseis obtidos, a partir da mistura e do óleo interesterificado, foram caracterizados por cromatografia gasosa, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e ressonância magnética nuclear de hidrogênio. Para fins de obtenção do fator de correção foram produzidos padrões de biodiesel (B100) tanto para a mistura quanto para o óleo interesterificado. Desse último, o padrão precisou ser feito cinco vezes até a obtenção do B100 desejado. Verificou-se que a simples obtenção da composição em ácidos graxos de uma mistura de óleos, não é suficiente para a previsão cinética da reação. Verificou-se, igualmente, que o óleo interesterificado a partir da mistura de óleos de mamona e soja (1:1) tem características diferentes, quanto a sua composição em TAGs, daquele da simples mistura original. A viscosidade desses óleos e a cinética de reação são significativamente diferentes, mesmo que levem ao mesmo produto final.

Palavras-Chave: Ésteres Metílicos, Reação de Interesterificação, Reação de Transesterificação.

ABSTRACT

The objective of this study was to analyze comparatively the kinetics of transesterification of soy bean oils and castor oil mixed with respect to the submitted oil to the interesterification process of the same starting oils. Initially, it was done the transesterification of the mixture of oils and determination of their income; then, the starting oils were subjected to interesterification process and the obtained oil was transesterified by determining incomes of it as methylesters (biodiesel). In both cases, the reactions were carried out under the same reaction conditions, but at different times. Transesterifications were performed at 5, 10, 15, 30, 45, 60, 120 and 180 minutes. Both the mixture of those oils and the interesterified oil were subjected to chromatographic analysis, infrared spectroscopy Fourier transform, nuclear magnetic resonance of hydrogen, determination of kinematic viscosity. Analogous procedures have been developed for biodiesel obtained from the mixture and the interesterified oil. For purposes of obtaining the correction factor were produced biodiesel standards (B100) for both the mixture and for the interesterified oil. In the latter, the standard had to be done again five times to obtain the desired B100. The result of analyzes confirmed that the transesterification of interesterified oil is not the best route for the production of biodiesel, for comprise more costly and time consuming, complex and presents greater difficulties in reaction than the transesterification of the mixture of soy bean oil and castor oil.

Keywords: Biodiesel. Interesterification Reaction. Transesterification Reaction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – preços B100 x diesel mineral.	23
Figura 2 – mecanismo de reação do processo de interesterificação. “R” = radicais acila ou alquila; “Me” = metila.....	37
Figura 3 – reação de transesterificação.	39
Figura 4 – reação de transesterificação para obtenção de biodiesel.	39
Figura 5 – reações intermediárias da transesterificação na produção de biodiesel.	40
Figura 6 – mecanismo reacional da transesterificação em 3 etapas.	41
Figura 7 – espectro de RMN do ¹ H do monitoramento de uma reação de transesterificação.	48
Figura 8 – cromatograma do óleo de soja dos íons totais.	68
Figura 9 – (B) espectro de massas do pico em destaque e Identificação por comparação com os espectros de massas das bibliotecas NIST 62 e NIST 12, empregando índices de similaridade (IS).....	69
Figura 10 – cromatograma do óleo de mamona dos íons totais (A) , (B) 1* espectro de massas do pico em destaque e Identificação por comparação (B) 2* com os espectros de massas das bibliotecas NIST 62 e NIST 12, empregando índices de similaridade (IS).....	70
Figura 11 – cromatograma dos óleos de soja (em preto), mamona (em rosa) e mistura em (azul).....	71
Figura 12 – cromatograma da mistura e do óleo interesterificado obtidos a partir dos óleos de soja e mamona, preto e rosa respectivamente.	72
Figura 13 – picos integrados admitindo-se uma área mínima dos óleos misturados.	73
Figura 14 – picos integrados admitindo-se uma área mínima. dos óleos interesterificados.	73
Figura 15 – espectros de RMN de ¹ H da mistura de óleos (A), do óleo interesterificado (B) e (C) sobreposição dos espectros (A) e (B).	76
Figura 16 – Comparação dos cromatogramas obtido para o biodiesel do óleo interesterificado (em rosa) e da mistura de óleos (preto) apresentando picos de triacilglicerídeo, área destacada pelo retângulo preto, após o pico do padrão interno (t _R tricaprilina = 16 min, aproximadamente)	78
Figura 17 – cromatograma do biodiesel padrão obtido com o óleo interesterificado por GC/MS íons totais (TIC) (A), (B) o espectro de massas do pico em destaque e no (C) e Identificação por comparação com os espectros de massas das bibliotecas NIST 62 e NIST 12, empregando índices de similaridade.	79

Figura 18 – cromatograma do biodiesel padrão obtido com o óleo misturado por GC/MS.	80
Figura 19 – padrão do biodiesel obtido com o óleo misturado (em negro) e com o óleo interesterificado (em vermelho)	81
Figura 20 – espectros de RMN ¹ H dos biodieseis padrão obtidos a partir da mistura de óleos de soja e de mamona (A), do sistema interesterificado (B), e a sobreposição entre os dois espectros (C).	82
Figura 21 – espectros de IV dos biodieseis obtidos a partir do óleo interesterificado (em negro) e da mistura dos óleos de soja e de mamona (em vermelho).	83
Figura 22 – cromatograma (em preto) representando uma reação de transesterificação de mistura de OSOM (60') e cromatograma (em vermelho) representando uma reação de transesterificação de óleo interesterificado (30').....	84
Figura 23 – curva comparativa entre as transesterificações dos óleos misturados (em negro) e do óleo interesterificado (em vermelho).	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – relação entre a produtividade e a produção anual de óleos.	26
Tabela 2 – resumo comparativo das oleaginosas – soja e mamona.....	33
Tabela 3 – composição química do óleo de Soja.....	35
Tabela 4 – composição química do óleo de mamona.	36
Tabela 5 – parâmetros de qualidade do biodiesel no Brasil.....	44
Tabela 6 – algumas fases estacionárias para a cromatografia gás-líquido.....	53
Tabela 7 – rampa de aquecimento utilizada na metodologia analítica para reações de interesterificação.	64
Tabela 8 – rampa de aquecimento utilizada na metodologia analítica para reações de transesterificação.	65
Tabela 9 – viscosidade cinemática dos óleos de partida, da mistura de óleos e do óleo interesterificado.	74
Tabela 10 – resultados dos índices de acidez das amostras	75
Tabela 11 – tempos de retenção dos ésteres metílicos e do padrão interno do biodiesel obtido com o óleo interesterificado e com o óleo misturado....	81
Tabela 12 – Tabela comparativa de rendimento da reação de transesterificação de OSOM-Mist e OSOM-Inter	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AG: Ácido Graxo.

ANP: Agência Nacional de Petróleo.

CNPE: Conselho Nacional de Política Energética.

CONAB: Companhia Nacional de Abastecimento.

EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.

EtOH: Etanol.

FECOMBUSTÍVEIS: Federação Nacional de Comércio de Combustíveis e Lubrificantes.

FTIR: Infravermelho por Transformada de Fourier

GEE: Gases do Efeito Estufa.

IA: Índice de Acidez.

MeOH: Metanol.

MP: Medida Provisória.

OM: Óleo de Mamona.

OS: Óleo de Soja.

OSOM-Inter.: Óleo Interesterificado de Soja e Mamona.

OSOM-Mist.: Mistura de Óleo de Soja e Óleo de Mamona.

Petrobras: Petróleo Brasileiro S.A.

ppm: partes por milhão

RMN ¹H: Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

TAG: Triacilglicerol.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Considerações Iniciais	13
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo Geral	16
2.2	Objetivos Específicos	16
3	REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1	Normatividade e Pesquisa	17
3.2	Biocombustíveis e Biodiesel	20
3.2.1	Óleos e gorduras	20
3.2.2	Biocombustíveis.....	20
3.3	A Matéria Prima na Produção do Biodiesel – Soja e Mamona	25
3.3.1	Mamona.....	26
3.3.1.1	requerimentos climáticos	27
3.3.1.2	produção de mamona em Alagoas	28
3.3.1.3	situação atual da mamona em Alagoas.....	29
3.3.2	Soja	30
3.3.2.1	requerimentos climáticos da cultura da soja	30
3.3.2.2	produção de soja em Alagoas	31
3.3.3	Resumo comparativo das oleaginosas soja e mamona.....	32
3.4	Reações de Interesterificação	33
3.5	Reações de Transesterificação	38
3.6	Aspectos Relativos à Qualidade do Biodiesel Gerado	42
3.7	Técnicas Analíticas Empregadas na Caracterização do Biodiesel	46
3.7.1	Ressonância magnética nuclear.....	46
3.7.2	Espectroscopia no infravermelho.....	49
3.7.3	Métodos cromatográficos	51
3.7.4	Determinação da densidade	59
3.7.5	Determinação da viscosidade cinemática.....	59
3.7.6	Índice de acidez.....	60
4	MATERIAIS E MÉTODOS	62
4.1	Reações de Interesterificação	62
4.2	Reações de Transesterificação	63

4.3	Técnicas Analíticas Utilizadas na Caracterização dos Óleos e do Biodiesel.....	63
4.3.1	Ressonância magnética nuclear.....	63
4.3.2	cromatografia gasosa	63
4.3.2.1	reações de interesterificação	64
4.3.2.2	reação de transesterificação.....	64
4.3.3	Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	65
4.3.4	Determinação da densidade ou massa específica	66
4.3.5	Determinação da viscosidade cinemática.....	66
4.3.6	Índice de acidez.....	67
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
5.1	Caracterização do Óleo Interesterificado e da Mistura Óleo de Mamona:Soja (1:1).....	68
5.1.1	Cromatografia gasosa	68
5.1.2	Determinação da viscosidade cinemática.....	74
5.1.3	Índice de acidez.....	75
5.1.4	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹ H) – óleos	76
5.2	Obtenção de Biodiesel Padrão por Transesterificação de Misturas de Óleos e do Óleo Interesterificado.....	77
5.2.1	Cromatografia gasosa	77
5.2.2	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹ H) – Biodiesel	81
5.2.3	FTIR.....	82
5.3	Estudo cinético da transesterificação de diferentes óleos.....	83
6	CONCLUSÃO.....	88
7	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	89
	REFERÊNCIAS	90
	APÊNDICE A – Relação de Normas Ambientais Vigentes no Ordenamento Jurídico Brasileiro.....	96
	APÊNDICE B – Estrutura dos ácidos componentes dos triacilglicerídeos	101
	APÊNDICE C – integração dos cromatogramas dos óleos misturados e interesterificado.....	103

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

Mesmo com o advento da descoberta do pré-sal, área sob uma camada de sal de aproximadamente 2 mil metros de espessura e que se constitui de uma sequência de rochas sedimentares com uma área de 149 Km² (PETROBRAS, 2014), pesquisas no campo das energias renováveis se manterão em curso. Com uma produção diária de 411 mil barris (até maio de 2014, PETROBRAS, 2014) o país se consolida na produção mundial de petróleo no caminho da autossuficiência.

O que justifica a continuidade das pesquisas no campo dos combustíveis renováveis, entre outros, é o fato de que os fósseis são altamente poluentes e sua substituição, mesmo que parcial, deverá ser alcançada por alternativas ecologicamente viáveis, que agridam menos o meio ambiente e que sejam confiáveis quanto ao aspecto de sua contínua obtenção.

A produção de biodiesel, pela via da transesterificação, ocorre a partir de óleos e gorduras, de origem animal e vegetal, sendo por essa razão um combustível renovável. Gradualmente, maiores áreas são utilizadas para o desenvolvimento de cultivares que constituem a fonte das oleaginosas que se destinam à produção de triacilglicerídeos utilizados nesses processos.

Embora outras formas de produção do biodiesel não devam ser desconsideradas, a esterificação e o craqueamento também são formas de obtenção de biodiesel. Além disso não se deve deixar de lembrar que o biodiesel não é o único biocombustível, nem o único renovável. Energia eólica, solar, etanol, carvão mineral, dentre outros, possui tanta importância quanto aquele primeiro nos estudos nessa área.

Deve-se entender como combustíveis renováveis todos aqueles cuja origem está na biomassa, decorrente da produção humana, e nos recursos naturais que são naturalmente reabastecidos. Essa é a grande distinção entre esses e os combustíveis fósseis que não apresentam essa capacidade de regeneração por atividade humana direta ou por atuação sobre os recursos naturais existentes.

O grande embate moderno, quando se faz menção ao biodiesel e ao etanol particularmente, diz respeito à destinação de áreas cultiváveis para a produção de oleaginosas e cana-de-açúcar em detrimento de sua aplicação para

produção de alimentos. Henrique Dantas Neder (2014) da Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, ao ser indagado sobre se a produção de biocombustíveis comprometerá a produção de alimentos, responde com um taxativo “sim”. Para ele a destinação de terras para a produção de biocombustíveis, em particular o etanol, está deslocando a produção para fins alimentares para a fronteira da área produtiva, encarecendo o valor da terra e o transporte dos produtos obtidos além dos insumos necessários a sua produção. Além disso, os custos dessa última tem se elevado e isso tem comprometido a agricultura familiar, forte traço da produção agrícola brasileira. O pesquisador defende que desde meados da década de 80 vem ocorrendo uma redução das áreas destinadas à produção para fins alimentares e isso tem enfraquecido o subsetor.

Esses deslocamentos das áreas produtivas implicam, ainda segundo o autor, na demanda de terras ocupadas não apenas com cultivares que se destinam à produção de alimentos, mas se estende a áreas de preservação ambiental já que, segundo sua visão, a demanda por áreas cultiváveis crescerá exponencialmente à medida que o consumo dos bioenergéticos crescer.

Os defensores da produção nacional de biocombustíveis, tais como Daniel Furlan Amaral e Marcelo Valadares Galdos, por outro lado, argumentam que a emissão de Gases de Efeito Estufa (GEE) são reduzidos em 57%, de acordo com estudos americanos, e 70% consideradas as pesquisas francesas. Além disso, estabelecem uma segurança energética, pela diminuição da dependência do petróleo e da geração de emprego e renda no campo. (AMARAL; GALDOS, 2014).

Os mesmos autores afirmam que a questão envolvendo a segurança alimentar não está relacionada com a destinação de áreas de produção agrícola para a cultura das fontes de biocombustíveis e ressaltam que a preocupação estaria centrada na eficiência da conversão. Outro ponto relevante diz respeito a crise econômica de 2008 onde se pode observar um aumento significativo da demanda por produtos primários associado a queda nos preços das *commodities* agrícolas.(AMARAL; GALDOS, 2014).

Qualquer que seja a inclinação, pela defesa ou ataque à produção de biocombustíveis no país, o certo é que sempre haverá argumentos de ambas as partes já que um consenso, dialético, obtido desse embate fundamentado em questões de natureza econômica são muito pouco prováveis.

Na presente pesquisa, onde serão apresentadas metodologia, resultados e discussões acerca da cinética de transesterificação de óleos de soja e de mamona, partindo-se da mistura simples desses triacilglicerídeos e da mistura interesterificada dos mesmos óleos iniciais, busca-se, igualmente, discutir questões de natureza normativa (legal), técnica e ambiental.

Ainda, que grande número de estudos tenham sido desenvolvidos nessa área, ou seja, na produção de biodiesel a partir do óleo de soja, óleo de mamona ou mesmo de sua mistura, o que se faz de inédito, na presente tese, é a verificação cinética comparativa da produção do biodiesel a partir desses dois óleos, sem qualquer modificação e sua mistura tendo sofrido um processo de randomização dos ligantes acilésteres do glicerol pelo processo da interesterificação.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- ✓ Descrever cineticamente as reações de transesterificação de óleos de soja e de mamona, 1:1, simplesmente misturados e interesterificados.

2.2 Objetivos Específicos

1. Estudar o processo de interesterificação de triacilglicerídeos (óleos de soja e de mamona);
2. Analisar as características físicas dessas misturas e dos produtos das interesterificações;
3. Estudar o processo de transesterificação de triacilglicerídeos (mistura de óleos de soja e de mamona, e óleos de soja e de mamona interesterificados);
4. Analisar comparativamente a cinética de transesterificação da mistura simples de óleos de soja e de mamona e dos óleos interesterificados.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Normatividade e Pesquisa

O Homem – aqui entendido como gênero humano – para viver em sociedade precisa se submeter a certas normas de convivência que tanto podem estar no campo da moral, da ética, quanto no campo jurídico, diferenciando-se esse último daquelas no que diz respeito a coercibilidade que lhe caracteriza.

Organizando-se em grupos cada vez maiores, o Homem foi compelido a criar normas que lhe disciplinassem a convivência tornando-a mais pacífica e igualitária bem como, regulando a relação de seu grupo com outros grupos sociais que com esses estabelecessem relações de convivência.

Em regimes democráticos, como no caso brasileiro, a ordem jurídica pátria, em razão da evolução da complexidade das relações sociais estabelecidas a partir dos primórdios da civilização, segue uma relação hierárquica que começa com a denominada Norma Fundamental e continua pelas Normas Individuais.

Essas últimas, destinam-se a aplicação no caso concreto para o qual foram geradas, deixando a abstração generalista de suas superiores para ser realidade na vida dos sujeitos sociais individual, coletiva e transindividualmente.

Esse Ordenamento Jurídico, num contínuo processo de construção e reformulação, busca se manter *pari passu* com a dinâmica social do qual emerge, que considera inacabado e imperfeito, estabelecendo sujeitos de Direito que passam a gozar de sua existência e imposição social. A única regra para estabelecimento de sua legitimidade é a de que seja decorrente de um ato de poder igualmente legítimo.

Esse poder, ao seu turno, para ser legitimado, carece do amparo da origem dele mesmo. Em outras palavras, para que se configure nos espaços do Ordenamento Jurídico Pátrio é mister que tenha seu nascedouro dessa fonte a qual os jurisconsultos denominam Norma Fundamental.

A vontade do povo constitui essa mesma Norma Fundamental e está assegurada sua representação quando da manifestação do voto popular nas urnas. (BOBBIO, 2014)

Desse modo, toda a construção normativa que constitui o já referido Ordenamento Jurídico Pátrio, nasce da vontade do povo. Não da vontade direta, da direta manifestação de seus anseios já que isso, no campo pragmático, seria inexecutável, mas a partir da representação que é outorgada aos terceiros que, por

prazo certo, ocuparão os espaços decisórios numa das dimensões do poder tripartite do Estado, qual seja, do Legislativo.

Em tese, todos os representantes lá colocados o são em razão da vontade popular e lá estão para representar essa vontade. Se, ao longo dos anos, o costume legislativo se desvirtuou dessa trajetória que, inclusive, o legitima, são outros vieses da discussão ora levantada que não encontram razão de ser na presente tese.

Fato é que lá estão para representar, defender e normatizar essa vontade popular numa aplicação direta e verdadeira do poder que lhes foi imbuído.

Na teoria jurídica os sujeitos desses direitos são de três ordens: os de primeira, de segunda e de terceira geração, assim entendidos, como os já mencionados, individualmente, coletivamente e transcoletivamente como humanidade em seu sentido mais amplo.

Foi assim que evoluiu a Ciência Jurídica no campo dos sujeitos de direito: inicialmente voltado ao homem em seus direitos mais básicos como a vida, a dignidade da pessoa humana, a honra e todos os demais a constituir os chamados Direitos Fundamentais constantes da Magna Carta de 1988, passando a vê-lo numa dimensão coletiva, como grupo social e, finalmente, vendo-o numa perspectiva para além dessas fronteiras materiais, numa ampliação mais abstrata.

Essa última constitui o *locus* da reflexão jurídica do Direito de terceira geração e é essa a preocupação inicial da presente tese.

A Constituição Federal de 1988 cria, no ordenamento pátrio brasileiro, sujeitos de direito de terceira geração e o faz, justamente, quando estabelece a norma constitucional relativa ao meio ambiente, *verbis*:

Art. 225. Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e **futuras gerações**. (grifos nossos) (CF/88)

Ao estender o Direito ao meio ambiente, ecologicamente equilibrado, às gerações futuras, a CF/88 cria os sujeitos de direito de terceira geração, os ainda não nascidos. Imprime, dessa forma, ao meio ambiente o *status* de Direito Fundamental externando a preocupação do legislador, e de toda a sociedade, com o futuro dessas gerações do porvir.

Empresta, finalmente, consequências jurídicas ou tutela a essas gerações na medida em que o faz ao meio ambiente e a reconhece como sujeitos de direito da mesma forma a outros entes despersonalizados a exemplo do “[...] nascituro, os concebidos *in vitro*, entes humanos futuros ou prole eventual [...]” (GUILHERMINO, 2012. p. 46-47).

A questão ambiental deixa de ser, por força da norma positiva (escrita), uma abstração social ou mera discussão acadêmica e passa a ser vista como imposição normativa concreta a ser tutelada pelo Poder Estado.

Guilhermino (2012), afirma que a preocupação com a questão ambiental transcende à Carta Magna e, em decorrência dela, é também tratada em outros dispositivos normativos, mesmo que de maneira indireta, por vezes.

Numa seara infraconstitucional, o Código Civil contempla uma tímida proteção ao meio ambiente, todavia, não de menor importância. O capítulo destinado aos direitos de vizinhança traz um importante passo à tutela do ambiente nas relações privadas, ao se dar proteção contra as perturbações de natureza ambiental. Trata-se de um remédio contra o uso inadequado da propriedade, respeitando-se os deveres de proteção do proprietário aos bens ambientais. (GUILHERMINO, p. 44)

Desse modo, a questão ambiental já não mais se encontra adstrita à Constituição Federal, muito embora sua simples presença nos dispositivos ínsitos naquela Carta já fosse suficiente para gerar na sociedade toda uma movimentação, por força jurídica, no sentido de sua preservação e recomposição.

A legislação ambiental no Brasil é muito vasta, tendo-se gerado um elevado número de diplomas normativos que vai desde a criação do Código Florestal, na década de sessenta do século passado, até a que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, em dois mil e dez.

Uma lista dessa legislação, embora longa, como já dito, é apresentada nos anexos da presente tese visa facilitar aos pesquisadores o acesso à normatização pertinente.

Em face da produção legislativa muitas novidades foram encetadas no cenário ambiental nacional e as pesquisas, voltadas às questões ambientais, igualmente, passam a se configurar como necessidade, agora não apenas científicas e sociais, mas legais em sentido amplo e, portanto, impostas à sociedade acadêmica como um todo. Pode-se ver tal determinante normativo em diversos lugares, em especial no conteúdo ínsito da norma 9.478 de 6 de agosto de 1997.

A busca por alternativas energéticas, como tantas outras vertentes da pesquisa científica e tecnológica, assume ares de obrigatoriedade exigindo investimentos públicos e dedicação humana para sua concreção.

Essas alternativas, mormente a questão do biodiesel, encontra berço no topo da pirâmide do ordenamento jurídico pátrio, sob o manto da Norma Fundamental e, por isso mesmo, por ela legitimado.

Não se trata, pois, de uma questão de vontade dos centros de pesquisa, mas uma exigência que transcende o aspecto científico e tecnológico e alcança uma dimensão de imposição à ciência moderna.

3.2 Biocombustíveis e Biodiesel

3.2.1 Óleos e gorduras

Antes de iniciarmos nossas considerações acerca da definição de biocombustíveis, particularmente no tocante ao biodiesel, uma pequena incursão pela notação de óleos e gorduras, fonte renovável desse último, parece ser prudente.

Por definição, óleos e gorduras são estruturas formadas a partir da ligação entre ácidos graxos e moléculas de glicerol, um triálcool conhecido como glicerina, e cuja diferença está tão somente no estado físico no qual se encontram a temperatura ambiente, sendo os primeiros líquidos e os últimos sólidos. (ATKINS, 2006).

Na estrutura do glicerol, os oxigênios ativam os seus hidrogênios formando pontes de hidrogênio que promovem a agregação das moléculas resultando em líquido de elevada viscosidade. Além dessa propriedade, o glicerol é capaz de agregar moléculas de água na sua vizinhança, por intermédio de seus hidrogênios (idem).

3.2.2 Biocombustíveis

O biodiesel é obtido, como se verá mais adiante, pelas reações de transesterificação, cuja base é a obtenção de ésteres metílicos ou etílicos (essa variação decorre do reagente a ser utilizado no processo, que tanto pode ser o metanol quanto o etanol) dos triacilglicerídeos originais.

A grande vantagem, sob o ponto de vista da autonomia de combustíveis, é sua natureza renovável já que o referido combustível é obtido a partir da transformação de óleos ou gorduras, vegetais e/ou animais, não apresentando, desse modo, um limite esgotável como se dá com aqueles decorrentes do petróleo.

A Lei 9.478/97, a partir da regulamentação dada pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), define biocombustíveis como sendo a:

[...] substância derivada de biomassa renovável, tal como biodiesel, etanol e outras substâncias estabelecidas em regulamento da ANP, que pode ser empregada diretamente ou mediante alterações em motores a combustão interna ou para outro tipo de geração de energia, podendo substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil. (BRASIL, Lei Nº 9.478 de 6 de agosto de 1997)

Desse modo, deve-se entender que todas as substâncias capazes de fazer funcionar de modo integral um motor de combustão interna e que seja derivado da biomassa é considerado biocombustível.

Na sociedade moderna não é possível (sob o ponto de vista tecnológico) se prescindir do uso de fontes energéticas. O transporte de pessoas, bens e serviços, necessários ao pleno funcionamento da estrutura social se baseia na produção, distribuição e consumo desse tipo de substância. No caso brasileiro, em particular, onde metade de todo transporte de cargase faz por malha viária (em confuso detrimento das malhas marítimas e ferroviárias) a situação é ainda mais caótica (SCHROEDER; CASTRO, 2014).

Ainda para entendermos as ideias aqui apresentadas, outro importante conceito é necessário e diz respeito à biomassa. Para o Ministério do Meio Ambiente biomassa é “[...] todo recurso renovável que provêm de matéria orgânica - de origem vegetal ou animal - tendo por objetivo principal a produção de energia.” (MMA, 2014.a).

Em síntese, então, biocombustíveis são os combustíveis não fósseis, obtidos a partir de organismos vivos recentes, seja pela utilização direta, seja pela transformação desses em combustíveis mais complexos, sendo os dois mais importantes exemplos o etanol (no caso brasileiro obtido da cana de açúcar) e o biodiesel, embora haja “[...]vários tipos de biocombustíveis: [...], biogás, biomassa, biometanol - estes os mais utilizados -, bioéter dimetilico, bio-ETBE, bio-MTBE, biocombustíveis sintéticos e biohidrogênio”. (MMA, 2014.b)

O biodiesel é a mistura de ésteres alquílicos resultante das reações de transesterificação de triacilglicerídeos, podendo igualmente ser proveniente de reações de esterificação ou pelo processo de craqueamento. Para a ANP (2014), trata-se de combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos ou gorduras de origem vegetal e/ou animal. Os triacilglicerídeos, fonte de produção do biodiesel, podem ser obtidos de oleaginosas (vegetais que possuem óleos e/ou gorduras que podem ser extraídos por processos industriais) tais como a soja (mais importante entre as fontes e objeto de reflexão da presente tese), mamona (igualmente, foco do presente estudo), milho, babaçu, dendê, amendoim, girassol, palma entre muitos outros, além de poder ser obtido do produto das interesterificações de dois ou mais desses óleos. (ANP, 2014)

Além dos biocombustíveis mencionados, devem-se destacar, também, o biogás, bio-óleo, lenha, carvão vegetal e turva, esses três últimos utilizados como fonte energética *in natura*.

No Brasil o biodiesel é produzido puro (B100) e misturado ao óleo diesel 7%, desde 1º de novembro de 2014.

A nomenclatura define a composição do diesel/biodiesel, no Brasil, com a letra B acompanhada de um número, sendo a letra relativa ao biocombustível e o número seu percentual em volume na mistura. Desse modo, temos B5, B6, B7, B100, representando, respectivamente, misturas de diesel:biodiesel nas razões de 95%:5%, 94%:6%, 93%:7% e biodiesel puro, respectivamente.

Com o advento da medida provisória Nº 647 de 28 de maio de 2014, que estabeleceu a atual composição do combustível utilizado pela frota brasileira (B7), houve um incremento na demanda do biocombustível de cerca de 3,12 milhões de metros cúbicos desse biocombustível em face do volume de 52 milhões de metros cúbicos de diesel de petróleo comercializados em 2011, segundo a Federação Nacional de Comércio de Combustíveis e de Lubrificantes – FECOMBUSTÍVEIS (2014).

O diploma normativo em epígrafe reserva ao Conselho Nacional de Política Energética – CNPE o poder de, “[...] a qualquer tempo, por motivo justificado de interesse público, reduzir esse percentual para até cinco por cento, restabelecendo-o quando da normalização das condições que motivaram a redução do percentual.” A medida provisória com esse dispositivo, pretende assegurar, dentro dos limites da capacidade da produção nacional de biodiesel uma garantia de

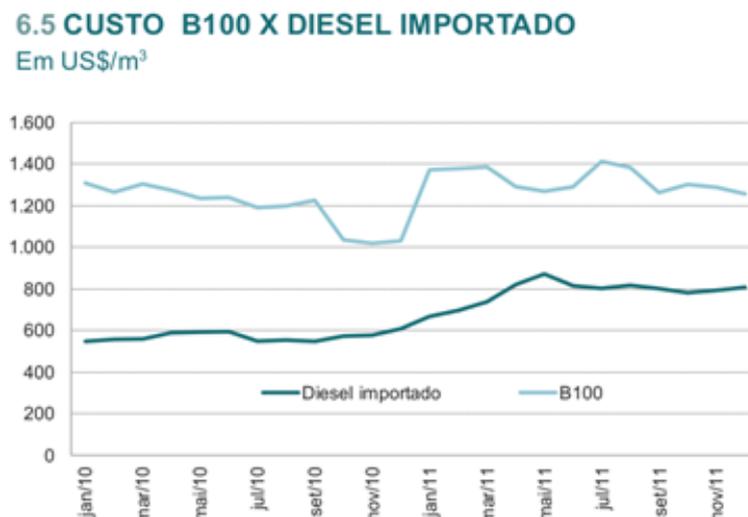
acréscimo mínimo de 5%, que já está em vigor dentro do território nacional, sem comprometimento da capacidade produtora.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP é responsável pelo estabelecimento de limites de variação admissíveis para efeito de medição do percentual de adição de biodiesel ao diesel de petróleo o que implica afirmar que cabe a essa agência a regulação das normas de qualidade do combustível misturado além de deter o poder de dispensar a adição desse naquele quando considerados critérios de aplicabilidade, razoabilidade e segurança do abastecimento nacional de combustíveis. (ANP).

O uso do biodiesel está longe de ser consenso entre as partes interessadas em sua implementação, particularmente quando se trata do B100. Donos de postos reclamam da formação de borra em tanques, entupimento de filtros e reclamações dos consumidores. Sua Federação questiona, por exemplo, a redução dos custos com o combustível importado (cerca de 10% do consumo total nacional, segundo a ANP) já que o biodiesel é cerca de 60% (2013) mais caro que o diesel mineral havendo uma compensação entre o preço do galão e os custos de importação. (FECOMBUSTÍVEIS)

A Figura 1, a seguir, representa um comparativo de custos dos dois combustíveis.

Figura 1 – preços B100 x diesel mineral.



Fonte: FECOMBUSTÍVEIS e ANP, 2013.

Em regiões como o sertão alagoano – onde a terra é rica em macro e micro nutrientes absorvidos pelas plantas para seu desenvolvimento – a agricultura familiar está centrada na produção de milho e feijão, sempre sofrível em decorrência

dos longos períodos de estiagem e da baixa tecnologia empregada na produção de grãos. Não bastasse essa condição, ainda divide os espaços dessas cultivares para a cultura da palma destinada à ração animal – quase sempre a única fonte de volumoso¹ capaz de atender a demanda pecuária nos períodos de seca. Se já se apresenta tão limitada em sua capacidade produtiva em relação aos produtos que se destinam à alimentação, de seres humanos e animais, o que se deve dizer da inserção de uma “nova” cultivar (a soja e a mamona) que se destine a produção de biodiesel?

Outra discussão, igualmente importante, diz respeito à tecnologia necessária à conversão dos motores hoje existentes naqueles que estariam em condições de fazer uso, exclusivo, do B100. São muitas as dificuldades técnicas apontadas e não parece haver interesse da indústria automotiva na adoção de modelos otimizados. Entretanto, no dizer de Raneses (1999, apud ALGORTA PLÁ, 2002, p. 179), tais preocupações não tem mais cabimento no modelo produtivo atual que se utiliza, dentre outros, de processos de transesterificação com catalisadores alcalinos, nos mesmo moldes da metodologia desenvolvida na presente pesquisa:

No começo do século XX, ficou comprovado que a utilização de óleos vegetais sem qualquer modificação causava problemas ao funcionamento dos motores. O uso prolongado desses óleos, devido a uma combustão incompleta, produzia depósitos carbonosos nos motores, provocando a adesão dos anéis, assim como o entupimento dos injetores, o que conduzia, eventualmente, à falha geral dos motores. Esses problemas puderam ser contornados por convenientes modificações nos óleos, que originaram os diversos tipos de biodiesel. Tais processos podem ser caracterizados como de pirólise, de transesterificação com catalisador alcalino ou com catalisador ácido. Na atualidade, o método mais difundido é o de transesterificação com catalisador alcalino (RANESES, et al., 1999).

O que se tem observado, entretanto, nos dias atuais é que os problemas relacionados ao funcionamento dos motores a biodiesel são os mesmos apresentados por aqueles cujo funcionamento se dá por diesel de petróleo.

Outro grave problema na utilização do biodiesel está em sua aplicação como combustível aquaviário, e hoje, representa outra barreira a adoção desse biocombustível. A Norma Técnica Internacional ISO 8712 não recomenda a utilização da mistura BX em nenhuma proporção dadas as especificidades técnicas relativas ao combustível utilizado em embarcações aquaviárias. A elevada umidade,

¹São alimentos volumosos aqueles que possuem teor de fibra bruta superior a 18% na matéria seca, como é o caso dos capins verdes, silagens, fenos, palhadas etc. (EMBRAPA, 2014)

tempo de permanência em estocagem e o acúmulo de resíduos nos filtros e tubulações são os principais obstáculos a utilização dessa mistura. Enquanto persistirem essas dificuldades técnicas, ou em outras palavras, enquanto não forem resolvidas as questões relativas a armazenagem, desumidificação do ambiente, entre outras, os consumidores dessas não farão uso do biodiesel.

Por outro lado, são muitas as vantagens econômicas e ambientais na utilização do biodiesel. Por exemplo, a MP Nº 647, já mencionada anteriormente, determina (Art. 3º) que o biodiesel deve ser fabricado preferencialmente a partir de matérias-primas derivadas da agricultura familiar o que, por si, garantiria o escoamento da produção desses pequenos produtores tão carentes de iniciativas do governo federal para manutenção de suas unidades produtivas. (BRASIL, 2014)

Particularmente no caso do sertão nordestino, no qual as condições climáticas são tão adversas, estímulos dessa natureza viriam, inclusive, a fixar o homem em suas regiões de origem, minimizando o ainda existente êxodo para outras regiões do país.

Fato é que cada vez mais evidente fica a necessidade de encontrar alternativas ao petróleo e seus derivados, mesmo considerando todas as dificuldades inerentes à reformulação das bases tecnológicas e científicas existentes, seja por razões econômicas, sociais, demográficas ou, principalmente, ambientais.

3.3 A Matéria Prima na Produção do Biodiesel – Soja e Mamona

A mamona, comparativamente ao dendê e ao pinhão manso, apresenta baixa produtividade em grãos e em óleo por hectare/ano, embora seu teor de óleo por grão, em média, seja superior a desses últimos.

Em relação à soja sua produção de óleo por hectare ano é quase duas vezes maior, apesar de apresentar menor produtividade no tocante aos grãos o que é perfeitamente compreensível se compararmos os teores de óleos por grão das duas cultivares (50% e 18%, respectivamente). (CONAB, 2004).

Em decorrência, deve-se afirmar que, considerando que a mamona não é utilizada na alimentação humana, como fonte de biodiesel, ela é a melhor opção, apesar de questões técnicas relativas a essa produção que serão tratadas em momento oportuno.

Com relação às demais, há que se considerar ainda o fato de que a grande maioria desses vegetais tem função alimentícia e a destinação de grandes áreas para seu cultivo é condição necessária para a preservação da espécie humana. Exceção se faz ao algodão, importante grão da cadeia produtiva têxtil nacional.

Nesse sentido, produzir oleaginosas para fins energéticos, em boa medida, vai de encontro as intenções agropastoris e é necessário se encontrar alternativas ao problema.

A região do semiárido nordestino apresenta como principal problema a mamona, sua baixa precipitação pluviométrica, solo raso e pedregoso. Essa cultivar exige, ao contrário, solo profundo e elevado volume de chuvas.

A Tabela 1, apresenta as principais fontes de obtenção do biodiesel, seu teor de óleo por grão, sua produtividade ano em termos de grãos e de óleo.

Tabela 1 – relação entre a produtividade e a produção anual de óleos.

MATÉRIA-PRIMA	TEOR DE ÓLEO (% média)	PRODUTIVIDADE (t/ha.ano)	PRODUÇÃO DE ÓLEO (kg/ha.ano)
Mamona(<i>Ricinus communis</i> L.)	50	1.500	750
Girassol	42	1.600	672
Amendoim	39	1.800	702
Canola (colza)	38	1.800	684
Palma (dendê)	20	10.000	2.000
Soja(<i>Glycine max</i> (L.) <i>Merrill</i>)	18	2.200	396
Algodão	15	1.800	270
Pinão Manso	40	6.000	2.400
Babaçu	6	15.000	900

Fonte: CONAB (Abril, 2004)

3.3.1 Mamona

A mamona (*Ricinus Communis. L.*) é uma planta, provavelmente, originária da África ou da Índia, e segundo relatos foi trazida para o Brasil pelos colonizadores portugueses. Possui várias espécies e sua semente tem alto teor de óleo (50%). Quando cultivada em condições adequadas pode atingir produtividade em torno de

1.500 kg/ha em sistema de cultivo em sequeiro, embora a produtividade brasileira esteja inferior a 500 kg/ha em função da falta do emprego de técnicas de cultivo adequados para a cultura. (EMBRAPA, 2015).

A rusticidade, a capacidade de adaptação aos fatores edafoclimáticos bem como as diversas utilidades de seu óleo (lubrificante para motores de alta rotação, na fabricação de produtos farmacêuticos, sabões, shampoos, perfumes e dentre outros) fizeram com que a mamona fosse cultivada em quase todos os estados Brasileiros, especialmente nos estados da Bahia, Paraná, São Paulo, Ceará e Pernambuco, considerados como os principais produtores. (EMBRAPA, 2015).

3.3.1.1 requerimentos climáticos

Os fatores climáticos são requisitos indispensáveis e determinantes para seleção de espécies e ou cultivares a serem adotadas como culturas de exploração socioeconômica viável para uma determinada região. No caso específico da cultura da mamona a EMBRAPA (2015) recomenda o nível de temperatura entre 20 °C e 26 °C, além de outras recomendações como o foto período de, no mínimo, 12 horas de duração e precipitação pluviométrica de, no mínimo, 600 a 700 mm, tendo como prioridade a fase do estágio de desenvolvimento vegetativo da referida cultura, o que garante a faixa de produtividade dentro dos parâmetros esperados.

O Diário Oficial da União de 13 de outubro de 2008 e de 31 de março de 2009, resolve, Aprovar o Zoneamento Agrícola de Risco Climático para a cultura de mamona no Estado de Alagoas, ano-safra 2013/2014, e, a Nota Técnica, no que se refere as recomendações de clima e solo, aprova o cultivo da cultura da mamona em regiões que:

A faixa de temperatura para obtenção de produções economicamente viáveis situa-se entre 20 °C a 30 °C, com ótimo em torno de 30 °C. Temperaturas superiores a 40 °C provocam abortamento das flores, reversão sexual das flores femininas e masculinas e redução substancial do teor de óleo das sementes. A cultura desenvolve-se e produz bem em vários tipos de solos, com exceção daqueles de textura muito argilosa, que apresentam deficiência de drenagem.

Diante das recomendações da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, bem como o atendimento ao pré-requisitos que trata a NOTA TÉCNICA do o Diário Oficial da União de 13 de outubro de 2008 e de 31 de março de 2009, podemos afirmar que o Estado de Alagoas, apesar de não estar

classificado entre os estados produtores, apresenta condições favoráveis (especialmente clima e solo) que o classifica como mais uma referência de produtor de mamona no cenário nacional, oportunizando para os alagoanos, especialmente para agricultura familiar, mais uma opção de geração de emprego, renda e melhoria da qualidade de vida de muitas famílias camponesas.

3.3.1.2 produção de mamona em Alagoas

No caso específico da cultura da mamona em Alagoas, 32 cidades foram zoneadas, em 2006, pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) sob coordenação do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e foram selecionados os seguintes municípios: Água Branca, Arapiraca, Belém, Cacimbinhas, Canapi, Chã Preta, Coité do Nóia, Colônia Leopoldina, Craíbas, Estrela de Alagoas, Girau do Ponciano, Iateguara, Igaci, Inhapi, Lagoa da Canoa, Mar Vermelho, Maravilha, Maribondo, Mata Grande, Minador do Negrão, Ouro Branco, Palmeira dos Índios, Pariconha, Paulo Jacinto, Poço dos Trincheiras, Quebrangulo, Santana do Mundaú, São José da Laje, Tanque D'arca, Taquarana, União dos Palmares e Viçosa. O zoneamento teve como objetivo identificar os riscos climáticos para cada lavoura ou cultura, definindo os períodos favoráveis de plantio para cada município, bem como os diferentes tipos de solos cultivados o déficit hídrico que a planta sofreria na sua fase mais crítica, a capacidade de retenção de água e o índice de satisfação das necessidades de água.

Os parâmetros utilizados foram por meio de um sistema geográfico de informações, permitindo a geração de mapas e o cruzamento com a malha municipal do Estado, para estimar, em cada município, a área e a porcentagem de ocorrência das diversas classes de aptidão. Para a definição dos melhores períodos para a semeadura, foi utilizado um modelo de balanço hídrico da cultura, aplicado para períodos decendiais. O modelo agroclimático avaliou, principalmente, o índice de satisfação da necessidade de água (ISNA), não considerando as limitações de fertilidade dos solos e os danos devido à incidência de pragas ou doenças.

Ainda nesse contexto vale salientar que os parâmetros técnicos supracitados deverão estar atrelados às características das cultivares a serem cultivadas nas respectivas regiões levando-se em consideração as exigências da cultura em relação especialmente as características físico-químicas do solo, altitude

e os fatores climáticos. Vale salientar que fazer parte dos municípios zoneados para o cultivo não é o suficiente para que o negócio da mamona seja bem sucedido. É preciso ter conhecimento sobre as técnicas de cultivo, estar disponível para fazer parte de organização de classe como associação, cooperativa, ou outros, e disponibilidade de assistência técnica que, no caso da agricultura familiar, deverá ser promovida pelo poder público.

3.3.1.3 situação atual da mamona em Alagoas

Em uma reportagem da Gazeta de Alagoas, intitulada “Mamona, a semente que não vingou em AL”, esclarece alguns fatos decorridos nos últimos anos sobre o insucesso da mamona em nosso estado. Segundo a reportagem, o plantio da mamona para a produção do biodiesel foi apontado pelo Estado como salvação para a agricultura familiar nas regiões Agreste e Sertão. Na época, o então governador Teotônio Vilela Filho (PSDB) foi à Brasília pedir a inclusão de Alagoas no Programa do Biodiesel, do governo federal, e distribuiu 16 toneladas de sementes, beneficiando 500 famílias de agricultores familiares que, em 2007, plantaram cerca de dois mil hectares da oleaginosa. (BASTOS, 2014)

A despeito da expectativa da época, que era ampliar a área cultivada de mamona para 30 mil hectares, a produção continua tímida.

Segundo dados da Secretaria Estadual de Agricultura e Desenvolvimento Agrário (SEAGRI), em 2011 foram plantados aproximadamente 500 hectares de mamona e 240 pequenos produtores foram integrados ao programa estadual do biodiesel, o Probiodiesel, que cedeu tratores para arar a terra, distribuiu sementes e forneceu bateadeiras. Entretanto, o principal incentivo para o agricultor previsto no programa, a concessão de R\$ 200,00 para ajuda de custo por hectare plantado, que poderia chegar no máximo a R\$ 600 por beneficiado, não saiu do papel.

Conforme informações do presidente da Cooperativa Agropecuária e Industrial de Arapiraca – CAPIAL, Francisco de Souza Irmão, o projeto da Mamona-Biodiesel era o maior trabalho de inclusão social em andamento no Estado de Alagoas. Porém, estranhamente, é o mais atrasado, quando comparado aos de outras unidades da federação.

Diante desse cenário, o presidente da Capial, Francisco de Souza Irmão, acredita no potencial da cultura, espera contar com o apoio do poder público e vislumbra um cenário de franco desenvolvimento para a cultura da mamona nos

próximos anos, substituindo até mesmo parte da área plantada de fumo no Agreste. Segundo ele, quando a produção da oleaginosa em Alagoas for suficiente para colocar usinas de biodiesel em funcionamento, vai promover uma mudança na vida do homem do campo. Afirma ainda que Alagoas poderá implantar até 100 mil hectares de área plantada de mamona em 83 municípios zoneados. Quando chegar nesse patamar, todos os agricultores poderão obter financiamento da lavoura por meio dos bancos. A produção poderá chegar a 130 mil toneladas de mamona na área zoneada, que poderá produzir também “140 mil toneladas de feijão”, destacou.

3.3.2 Soja

A soja (*Glycine max (L.) Merrill*) hoje produzida no Brasil tem suas origens em espécies de plantas rasteiras oriundas da costa leste da Ásia, particularmente, as margens do Rio Amarelo, na China, e há registro de seu uso datado de cinco mil anos. Ela foi trazida para o Brasil pelo professor da Escola de Agronomia da Bahia, Gustavo Dutra, em 1882, só alcançando importância econômica, no Brasil, a partir de 1940. (EMBRAPA, 2015).

Sendo o segundo maior produtor mundial de soja, com uma produção anual de 81,5 milhões de toneladas (2013), o Brasil se coloca apenas atrás dos Estados Unidos na produção dessa importante cultivar alimentícia. Seus grãos alcançam uma média de 18% de teor de óleo, sendo o mais importante para o uso na culinária brasileira. (EMBRAPA, 2015)

3.3.2.1 requerimentos climáticos da cultura da soja

A água é imprescindível em volume diferenciado em toda a fase de desenvolvimento da cultura da soja e isso pode ser demonstrado pela sua constituição que é composta por aproximadamente 90% do peso da planta. (EMBRAPA, 2011).

Os efeitos do déficit hídrico poderão ser minimizados com adoção de medidas culturais preventivas como: seleção de cultivares adaptadas à região; a escolha de solo adequado para o cultivo; manejo adequado de preparo e correção do solo; adotar práticas como plantio direto e dentre outras que favoreçam o armazenamento de água pelo solo. (EMBRAPA, 2005).

Quanto a temperatura a soja se desenvolve bem numa faixa de variação entre 20e 30 °C. Temperaturas acima de 40 °C têm efeito adverso na taxa de

crescimento, provocam distúrbios na floração e diminuem a capacidade de retenção de vagens. Esses problemas se acentuam com a ocorrência de déficits hídricos. (EMBRAPA, 2011).

A escolha do tipo de solo é fator indispensável para o sucesso do empreendimento agrícola e independe do tipo de lavoura a ser cultivada. A soja é uma cultura que pode ser cultivada praticamente em todo território brasileiro. O solo ideal é o de textura média ou solos ligeiramente argilosos, desde que tenha boa capacidade de drenagem, profundo e com boa capacidade de retenção de água. Deve-se evitar solos rasos e ou com afloramento de rochas e os sujeitos a saturação ou com baixa capacidade de drenagem. Tendo a preocupação ainda de selecionar áreas de topografia plana ou suavemente ondulada, ou seja, com declividade de até 12%, o que possibilita o controle da erosão e facilitar a mecanização e demais atividades durante o cultivo. (EMBRAPA, 2011).

3.3.2.2 produção de soja em Alagoas

O passo inicial para o cultivo da soja em Alagoas se deu pela vinda de representantes do governo e da cadeia produtiva avícola de Alagoas à participarem de uma reunião com chefes e pesquisadores do Centro de Soja da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA SOJA). O encontro resultou em um acordo de cooperação técnica para introduzir a soja no sistema agrícola deste Estado. O governo desejava, com esse trabalho, suprir a demanda de soja na época, estimada em 140 mil toneladas, objetivando principalmente do mercado de ração animal.

Alagoas passava por um momento de crescimento da produção avícola. De acordo com os dados da Secretaria de Estado da Agricultura, Abastecimento e Pesca de Alagoas, entre 1993 a 1997 o número de aves aumentou 50%, passando de 2,6 milhões para 3,9 milhões unidades. Para atender o crescimento, o governo alagoano lançou o Programa de Revitalização da Cultura do Milho, com apoio do Ministério da Agricultura e do Abastecimento. (PONTO RURAL, 2015).

A parceria com a Embrapa Soja buscou suprir mais uma dificuldade do setor. "O frango é mais viável onde tem milho e soja", na época o fato foi lembrado por Clóvis Puperi, diretor executivo da União Brasileira de Avicultura (UBA). Enquanto o milho é um alimento energético, a soja garante as proteínas para o desenvolvimento da ave. "É assim que produzimos o frango verde, que figura a

vantagem brasileira no mercado externo", frisou Puperi. A expectativa era que, em três ou quatro anos, Alagoas estivesse produzindo soja. Assim se tornaria o quarto Estado nordestino a cultivar o grão.

Com a introdução da soja na região, os custos de produção de carne de frango e ovos seriam reduzidos. Para suprir a demanda de farelo de soja, os avicultores têm comprado o produto na região de Balsas (MA) e em Barreiras (BA). Na época já havia constatação do aumento de custo da produção de frangos e ovos, o transporte e os impostos elevando o preço da saca de soja, era comprada em Barreiras a R\$ 16 e chega a Arapiraca por R\$ 23. "Inclusive, a disposição dos produtores de ração de Alagoas é de, inicialmente, pagar esse preço ao produtor, para estimular o cultivo", conta Vidor. O chefe da instituição de pesquisa acreditava que em cinco anos Alagoas estaria produzindo cerca de 350 mil toneladas de soja.

O estado não atendeu a dois requisitos indispensáveis para atrair os produtores que já tinham se decepcionado com a questão da revitalização da cultura do milho: o primeiro foi a falta de atendimento em relação a infraestrutura e por fim, não havia credibilidade em relação a garantia da assistência técnica, pois o quadro técnico da secretaria já era insuficiente para atender a demanda dos produtores

3.3.3 Resumo comparativo das oleaginosas soja e mamona

A fim de traçar um quadro comparativo entre as duas culturas analisadas no presente item, elaborou-se uma Tabela (Tabela 2) comparativa entre ambas, trazendo-se, inclusive, a questão social e econômica em tela.

Tabela 2 – resumo comparativo das oleaginosas – soja e mamona

A Matéria Prima na Produção do Biodiesel – Soja e Mamona		
Dados	Mamona	Soja
Nome Científico	<i>Ricinus Communis. L.</i>	<i>((Glycine max (L.) Merrill</i>
Origem	África ou Índia	costa leste da Ásia, particularmente, as margens do Rio Amarelo, na China
Teor em óleo	Aproximadamente, 50%	Aproximadamente, 18%
Máxima produtividade	1500 kg/há (750 kg/há)	2842 kg/ha (511 kg/há) (CONAB, 2014)
Principais produtores nacionais	Bahia, Paraná, São Paulo, Ceará e Pernambuco	Mato Grosso e Paraná
Fatores climáticos	20-26 °C/foto período 12 horas/precipitação pluviométrica 600-700 mm.	20-30 °C/foto período curto dependente da cultivar/precipitação pluviométrica 450-800 mm.
Tipo de solo	Arenoso	Ligeiramente argiloso.
Zoneamento em Alagoas	Todo o estado.	Todo o estado, exceção ao semiárido.
Cenário em Alagoas	De tímido a franco desenvolvimento.	De tímido a inexistente.

Fonte: o autor, 2014.

3.4 Reações de Interesterificação

McMurry (1997) explica que as reações orgânicas podem ser classificadas de duas diferentes formas: pelo tipo das reações (adição, eliminação, substituição e de rearranjo) e pelo mecanismo reacional (radicalares, polares e pericíclicas). As reações de interesterificação são do tipo rearranjo, no qual as moléculas dos reagentes sofrem um reagrupamento molecular formando isômeros. [p. 187]

As reações de interesterificação consistem na reestruturação, ao acaso, de moléculas conhecidas de dois triacilglicerídeos, pelo menos, ou de um triacilglicerol com ácidos graxos (EDITORA INSUMOS, 2010), na síntese de um “novo” composto com a mesma definição química. Ribeiro, (e colaboradores, 2007)

afirmam que nesse processo não há isomerização das duplas ligações dos ácidos graxos envolvidos nem modificação do grau de saturação destes.

O que difere no produto da reação é o fato de que estará modificada a distribuição dos ácidos graxos constituintes das moléculas iniciais e/ou sua distribuição nas moléculas de glicerol, decorrente de sua randomização completa. A interesterificação química é um processo que não se presta à obtenção de lipídios com composições muito específicas sendo preferível, nesses casos, o processo de interesterificação enzimática (SILVA; ESCOBEDO; GIOIELLI, 2008).

A distinção entre os dois processos, ou seja, a interesterificação química e a interesterificação enzimática, está na forma de promoção da reação que, no primeiro, consiste no uso de catalisadores mais ativos como o metóxido de sódio, além de bases, ácidos e outros metais. No segundo, utilizam-se biocatalisadores como lipases microbianas. Neste processo, os resultados são mais fáceis de controlar que o primeiro, com isso sua preferência quando se desejam produtos com funcionalidades específicas. (RIBEIRO et al., 2007, p. 1297).

O principal propósito da submissão ao processo de interesterificação é à obtenção de lipídios com propriedades físicas, químicas e nutricionais específicas, diferentes das observadas nos reagentes da reação, tais como consistência, viscosidade e plasticidade (RODRIGUES; ANTON; GIOIELLI, 2003, p.93).

Oliveira, (e colaboradores, 2004) assinalam que o termo interesterificação não se aplica somente ao processo de randomização de triacilglicerídeos entre si:

O termo interesterificação refere-se à troca de radicais acil entre um éster e um ácido (acidólise), um éster e um álcool (alcoólise) ou um éster e outro éster (transesterificação). Nessas reações o triglicerídeo reage com um ácido graxo, um álcool ou outro éster, resultando em um rearranjo dos grupos de ácidos graxos do triglicerídeo de forma a produzir-se um novo triglicerídeo. O rearranjo é o resultado de reações concorrentes de hidrólise e esterificação.

Para compreendermos o processo de interesterificação entre dois triacilglicerídeos, o primeiro passo é conhecer a composição química (em ácidos graxos) dos dois óleos que serão submetidos à reação.

Nas Tabelas 3 e 4 estão demonstradas a composição química (em ácidos graxos) do óleo de soja e do óleo de mamona, respectivamente.

Tabela 3 – composição química do óleo de Soja.

Ácidos Graxos	Contribuição percentual (%)
Ácido Mirístico (C14:0)	< 0,5
Ácido Palmítico (C 16:0)	7,0 – 14,0
Ácido Palmitoleico (C 16:1)	< 0,5
Ácido Esteárico (C 18:0)	1,4 – 5,5
Ácido Oleico (C 18:1)	19,0 – 30,0
Ácido Linoleico (C 18:2)	44,0 – 62,0
Ácido Linolênico (C18:3)	4,0 – 11,0
Ácido Araquídico (C 20:0)	< 0,1
Ácido Eicosenoico (C 20:1)	< 0,1
Ácido Behênico (C 22:0)	< 0,5

Fonte: Campestre, apud, Teixeira, 2010, p. 36.

A representação dos ácidos graxos, no modelo C_x:y(z) correspondem a: x o número de átomos de carbono na estrutura; y o número de insaturações duplas no ácido; e, z a posição da insaturação presente, embora essa última informação nem sempre seja utilizada.

Verifica-se, na Tabela 3, uma contribuição superior do ácido linoleico, variando entre 44 e 62% da composição do óleo de soja, muitas vezes superior aquela vista pelos mirístico, palmitoleico, araquídico, eicosenoico e behênico. As maiores proporções são justamente dos ácidos saturados cuja contribuição varia de 22% (média mínima) a 34% (máxima).

De acordo com a Tabela 4, verifica-se, ainda, que na composição química do óleo de mamona ocorre a predominância do ácido ricinoléico (90,50%), sendo discreta do linoléico e do oleico, todos igualmente saturados como ocorre com o OS.

Tabela 4 – composição química do óleo de mamona.

Ácidos Graxos	Contribuição percentual (%)
Ricínoléico (C 18:1 (9))	90,5
Palmítico (C 16:0)	1,0
Esteárico (C 18:0)	1,0
Oléico (C 18:1)	3,0
Linoléico (C 18:2)	4,2
Linolênico (C 18:3)	0,3
9-10-di-hidroxi-esteárico (C18:2(OH))	0,7
Eicosenoico (C 20:1)	0,3

Fonte: Haertel, 2009, p. 72.

Outro dado que merece relevo é o que essas composições químicas variam em razão de uma série de fatores tais como clima, solo e condições de plantio das culturas que lhe dão origem. (EMBRAPA, 2015)

Nesse processo, a randomização será capaz de gerar uma fração teórica de TAGs que dependerá do número de ácidos graxos presentes e da fração molar de cada um deles, cuja quantidade pode ser obtida a partir da expressão (EDITORA INSUMOS, 2010):

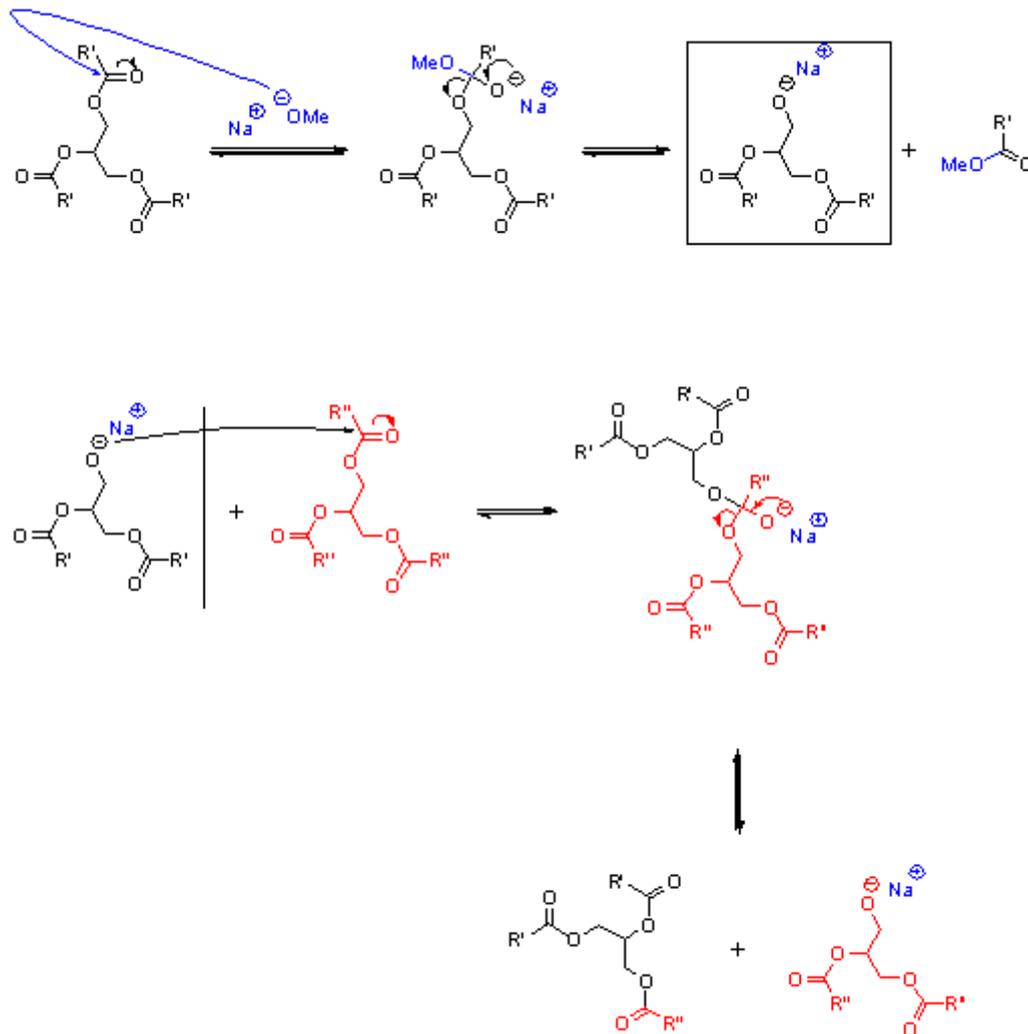
$$\frac{n^3}{6} + \frac{n^2}{2} + \frac{n}{3} = N_{TAGs}^o \quad (1)$$

Na interesterificação de triacilglicerídeos onde o "n" seja, por exemplo, igual a 4, o número de triacilglicerídeos formados é igual a vinte; se esse valor de "n" passa a ser igual a seis, o número passa a 56. Esse número "n", corresponde ao número total de ácidos graxos presentes nas composições dos triacilglicerídeos. No caso da soja, por exemplo, o número total de ácidos graxos (AG) é de dez, enquanto que na mamona o valor é igual a oito. Desses ácidos graxos, seis são comuns aos dois triacilglicerídeos, em outras palavras, estão presentes nos dois óleos. A soma dos ácidos graxos desses dois óleos, então, passa a ser a soma dos AG da soja, mais os AG da mamona, subtraídos os AG comuns aos dois. Logo, "n" será igual a 12.

A Interesterificação influencia no comportamento de fusão, melhora ou modifica o comportamento cristalino e altera as propriedades organolépticas e químicas dos produtos obtidos. Além disso, é utilizada como alternativa à hidrogenação de TAG para produção de margarinas e gorduras com baixos teores de ácidos graxos *trans*.

O mecanismo reacional pode ser observado na Figura2.

Figura 2 – mecanismo de reação do processo de interesterificação. “R” = radicais acila ou alquila; “Me” = metila.



Fonte: o autor, 2015.

Rissato (2010) explica o mecanismo reacional da interesterificação quando usado, como catalisador, o metóxido de sódio. No primeiro estágio, de dois, do processo o catalisador ataca o triacilglicerídeo em um dos pontos da carbonila com a troca do ânion do primeiro com o grupo alcóxi do último. No segundo e último

momento, permanece uma quantidade de ésteres metílicos de ácidos graxos equivalentes a quantidade de catalisador metóxido de sódio usada. A reação prossegue até que seja alcançado o equilíbrio.

Essa randomização tanto ocorre entre moléculas quanto dentro de uma mesma molécula de modo intramolecular, cuja taxa é superior a da randomização geral.

Ribeiro (e colaboradores, 2009), entretanto, afirmam que a reação de interesterificação consiste em três estágios: a ativação do catalisador, clivagem das ligações éster e o intercâmbio dos ácidos graxos.

3.5 Reações de Transesterificação

As reações de transesterificação são comumente chamadas de alcoólise em virtude do fato de um dos reagente ser um álcool. Os principais produtos dessa reação são os ésteres alquílicos provenientes do triacilglicerol e o próprio glicerol. (SPINELLI, 2012)

Normalmente, o álcool utilizado na reações de transesterificação é o metanol (MeOH). Entretanto é possível também utilizar outros álcoois como o etanol (EtOH). A preferência pelo primeiro decorre da cinética da reação que é, comparativamente, muito melhor que a do EtOH, promovendo uma reação com menores temperaturas e tempos, devido a sua reatividade, muito superior e seu baixo custo. (SPINELLI, 2012).

Por outro lado, Spinelli menciona vantagens do EtOH, principalmente por ele ser considerado menos tóxico. Além disso, o etanol é largamente produzido no Brasil e sua origem é renovável sendo, no caso brasileiro, obtido a partir da cana de açúcar. Por outro lado, o metanol tem sua origem no petróleo o que leva a uma discussão filosófica acerca da característica de combustível renovável do biodiesel obtido a partir do MeOH. O prefixo bio, em biodiesel, decorre do fato dele ser obtido a partir de fontes renováveis como do óleo de soja, canola, milho, mamona ou outro, mas, quando se utiliza um reagente de petróleo em sua produção essa propriedade, a vista de alguns, descaracterizaria o biodiesel de metanol como renovável. Porém, as vantagens ambientais e energéticas desse combustível são incomparavelmente melhores que a do diesel de petróleo.

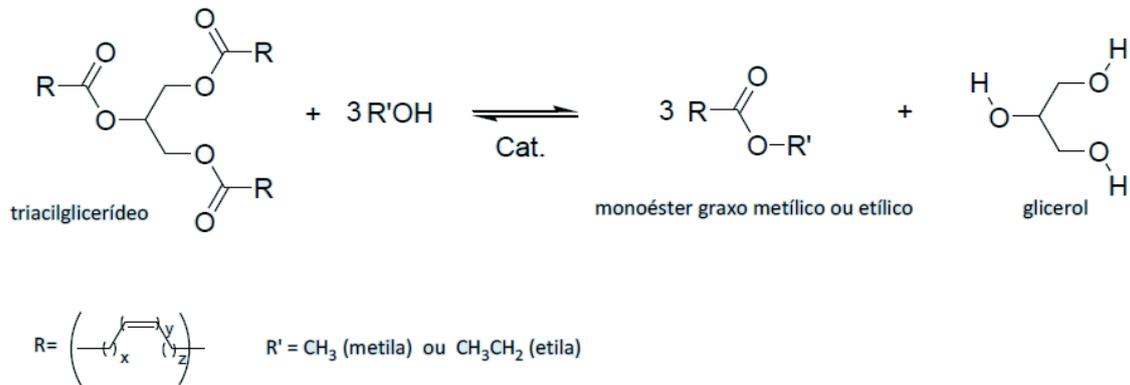
A reação de transesterificação, simplificada, pode ser observada na Figura 3, onde R' e R" podem ser radicais alquila ou arila.

Figura 3 – reação de transesterificação.

Fonte: Meneghetti, 2013.

A reação ocorre entre um éster e um álcool, produzindo outro éster e outro álcool. Entretanto, as reações de transesterificação de interesse na presente tese são aquelas em que ocorre a reação entre um triacilglicerol e um álcool, como já descrita. A Figura 4 representa, esquematicamente, esse último mecanismo reacional.

Figura 4 – reação de transesterificação para obtenção de biodiesel.



Fonte: Meneghetti, 2013.

Entretanto, o que se verifica experimentalmente é que a reação, acima, Figura 4, descrita, não ocorre em uma única etapa. O triacilglicerídeo passa, inicialmente, a diacilglicerídeo, na sequência, a monoacilglicerídeo e finalmente a ésteres alquílicos e glicerol decorrente da progressiva retirada de radicais alquila/arila da estrutura de partida. (MENEGHETTI, 2013).

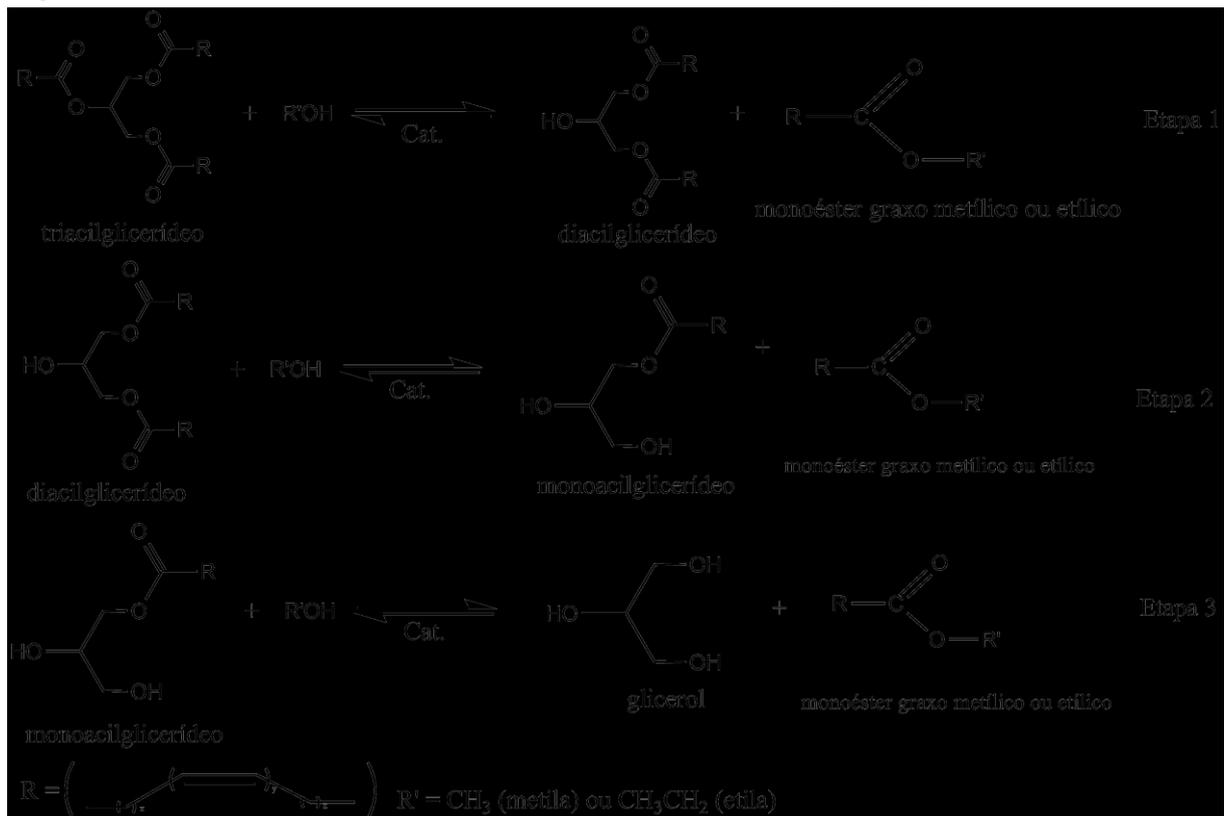
Um dado relevante diz respeito a razão molar entre os reagentes. Observamos, no esquema anterior, que essa relação é de 1:3. Entretanto, na prática essa relação não é a utilizada por dois motivos: em primeiro lugar, a reação é altamente reversível e em segundo lugar o excesso de álcool na reação, numa razão molar de 1:6 promove a conversão integral do triacilglicerídeo, aumentando a rentabilidade reacional e, conseqüentemente, a qualidade do biodiesel formado, em decorrência do deslocamento do equilíbrio da reação no sentido dos reagentes, além de contribuir na separação entre o glicerol e o éster formado (GERIS, 2007).

Outro fator importante a ser observado é a temperatura da reação que deve ser próxima a de ebulição do álcool utilizado como reagente. Para o MeOH em torno de 65 °C e para o EtOH 85 °C. Para se garantir a permanência do reagente no meio reacional, faz-se uso de um sistema de refluxo ou um reator de aço inoxidável. (SPINELLI, 2012)

O tempo da reação é de 90 min quando utilizado o MeOH, com rendimento de 98,35% e razão molar de 1:5,84, utilizando-se 1% de catalisador; já para a reação em que se usa o EtOH o tempo é de 60 min, com rendimento de 64,07%, utilizando-se 2% de catalisador. Esses são dados obtidos na produção otimizada de biodiesel metílico e etílico de soja, segundo Brandão e colaboradores (2006).

Na Figura 5 podem ser observadas todas as etapas reacionais da transesterificação.

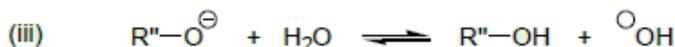
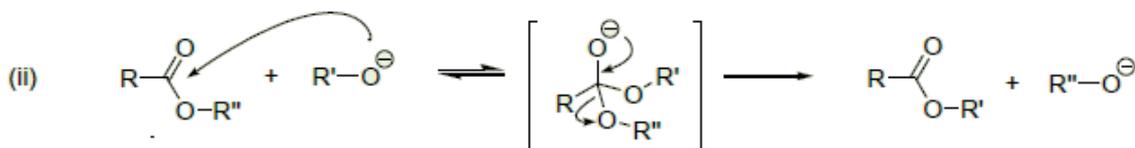
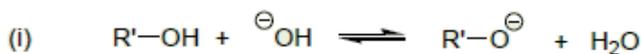
Figura 5 – reações intermediárias da transesterificação na produção de biodiesel.



Fonte: Meneghetti, 2013

A Figura 6 apresenta o mecanismo reacional da reação de transesterificação em 3 etapas, onde R' e R" são radicais acil ou alquil.

Figura 6 – mecanismo reacional da transesterificação em 3 etapas.



Fonte: Meneghetti (2013)

Esse mecanismo amplamente aceito (MENEGETTI e colaboradores, 2013) consiste numa reação em três etapas (Figura 6). Na primeira, (i) podemos verificar a formação da espécie ativa (alcóxido) a partir da reação entre o catalisador e o álcool.

Meneghetti (e colaboradores, 2013) discutem o problema da formação de água, chamando atenção para o fato de que esse produto pode conduzir às reações de hidrólise e de saponificação (a hidrólise do éster em meio básico), indesejáveis à reação de formação de biodiesel. Outro relevante detalhe é o de que além das bases de Brønsted é possível promover a catálise da reação com a utilização de ácidos de Brønsted. Entretanto esses últimos são menos convenientes já que além da corrosão que promovem nos equipamentos industriais apresentam, comparativamente, baixa rentabilidade reacional.

Esse alcóxido vai, lentamente, promovendo o ataque nucleofílico às carbonilas dos acilglicerídeos com a formação de intermediários tetraédricos (Figura 6, reação ii). Esses intermediários sofrem rearranjos havendo a formação do éster e de outro alcóxido.

Com a desprotonação do ácido conjugado da base, regenera-se a base utilizada como catalisador, (iii) repetindo-se sucessivamente esse processo até que praticamente, todos os tri-, di- e monoacilglicerídeos sejam transformados em ésteres alquílicos e todo o catalisador inicial seja recuperado. Outro produto formado é o glicerol que servia inicialmente de suporte aos radicais acila que, após a transformação em ésteres, volta a sua estrutura inicial.

3.6 Aspectos Relativos à Qualidade do Biodiesel Gerado

Uma vez que se tenha obtido o biocombustível surge a preocupação quanto a sua qualidade. Alguns fatores devem ser levados em conta nesse momento, tais como, a segurança no transporte e manuseio, o desempenho e a integridade do motor, dentre outros, o que deverá ser determinado na análise dos teores dos contaminantes que geram, inclusive, emissões de resíduos poluentes quando de sua combustão. (LÔBO, et al., 2009).

Ivon Pinheiro Lôbo (et al., 2009) destacam que a capacidade energética do biodiesel é de cerca de 10% menor que a do diesel de petróleo. Apesar dessa condição os autores afirmam que seu desempenho no motor, no que diz respeito ao torque e à potência são praticamente os mesmos.

Para fins de controle da qualidade do produto obtido, algumas análises devem ser realizadas a fim de se verificar a conformidade do produto obtido com os limites impostos legalmente, pela Resolução ANP Nº 14, de 11 de maio de 2012 (RANP 14/2012), da Agência Nacional de Petróleo.

Ivon Pinheiro (e colaboradores, 2009) dividem as análises em quatro grupos de métodos analíticos: 1. para determinação de contaminantes provenientes da matéria prima; 2. para avaliação do processo produtivo; 3. para avaliação das propriedades inerentes às estruturas moleculares; e 4. para monitoramento da qualidade do biodiesel durante o processo de estocagem.

1. Métodos analíticos para determinação de contaminantes provenientes da matéria prima: teor de fósforo e enxofre, determinação de cálcio e magnésio. Tanto fósforo quanto enxofre atuam como venenos catalíticos e a presença de ambos resulta na emissão de material particulado. Uma das principais vantagens do biodiesel em relação ao diesel mineral está justamente na ausência de enxofre, potente elemento poluidor do ar atmosférico. A corrosividade ao cobre é determinada com o propósito de se verificar o poder corrosivo do combustível nas peças automotivas, quando de sua utilização. Essa característica deve ser evitada e tem sido um grande problema para a adoção do B100 já que exigiria a adaptação dos motores existentes o que, por sua vez, demandaria elevado custo. Outro problema que se pode ter com a utilização do B100 está associado a formação de crostas na superfície metálica das peças devido à presença de cálcio e magnésio no biocombustível.

2. Métodos analíticos para avaliação do processo produtivo: aspecto, contaminação total, glicerina livre e total, resíduo de carbono, teor de éster, ponto de fulgor, metanol e etanol, cinzas sulfatadas, e sódio e potássio. Quando da análise do aspecto do B100 o que se busca verificar é a presença de sólidos em suspensão, sedimentos ou turvação. Essa é uma verificação preliminar. Numa análise mais apurada, é possível verificar a presença de material sólido no combustível através de sua filtração, determinando a contaminação total do material obtido. Como já mencionado, a glicerina é um dos produtos da reação de transesterificação e sua total retirada constitui prova da qualidade do processo de purificação do biodiesel, logo a necessidade de sua determinação. Para verificar a tendência que o produto apresenta na formação de depósitos nas câmaras de combustão dos motores é feita a determinação do teor de resíduo de carbono. O rendimento da reação é obtido com a determinação do teor de ésteres. Convém lembrar que o biodiesel é uma mistura de ésteres (normalmente metílicos) e essa determinação é importante para se verificar a qualidade final do combustível. O ponto de fulgor determina a segurança na produção, transporte e estocagem do biocombustível. Para o biodiesel esse ponto está em torno de 170 °C, considerado, na literatura, como elevado. Entretanto, resíduos do álcool utilizado na produção diminuem esse ponto tornando instável o produto. Essa é uma das razões da determinação do teor de álcool residual além de contribuir na determinação da qualidade do produto obtido. Para se verificar a presença de contaminantes inorgânicos no biocombustível, faz-se a determinação de cinzas sulfatadas. Na literatura consultada não são apresentadas as razões técnicas para determinação sódio e potássio.

3. Métodos analíticos para avaliação das propriedades inerentes às estruturas moleculares: massa específica, viscosidade cinemática, índice de iodo, número de cetano, ponto de névoa, ponto de entupimento de filtro a frio e ponto de fluidez. As características nas estruturas moleculares dos ésteres de composição do biodiesel, como a presença de insaturações e o comprimento das moléculas, alteram o padrão de qualidade do combustível.

4. Métodos analíticos para monitoramento da qualidade do biodiesel durante o processo de estocagem: estabilidade à oxidação a 110 °C, água e sedimentos e índice de acidez. A degradação do biodiesel, térmica e oxidativa, levam à formação de material que se deposita nos sistemas de injeção dos automotores causando problemas em seu funcionamento. A presença de água pode

promover a hidrólise do combustível tornando-o sujeito à proliferação de micro-organismos, formação de ácidos graxos livres, corrosão dos tanques de armazenagem e deposição de sedimentos. Uma das análises que se destinam à determinação da presença de ácidos graxos livres é o índice de acidez que resulta, inclusive, na determinação da presença de água tão indesejável no processo de produção e armazenagem.

Os parâmetros de qualidade avaliados no biodiesel, de acordo com a ANP, são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – parâmetros de qualidade do biodiesel no Brasil

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	(2)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662 NBR 15995
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono, máx. (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538

Tab. 5 – Continuação

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (8)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (8) 15771 - -	6584 (8) -	EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx. (9)	% massa	0,25	15344 15908	6584 (8) -	EN 14105 (8)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,80	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Diacilglicerol, max.	% massa	0,20	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (8)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín. (10)	h	6	-	-	EN 14112 EN 15751 (8)

Fonte: ANP, 2014

Notas:

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.

(2) Será admitido o limite de 380 mg/kg 60 dias após a publicação da Resolução. A partir de 1º de janeiro de 2013 até 31 de dezembro de 2013 será admitido o limite máximo de 350 mg/kg e a partir de 1º de janeiro de 2014, o limite máximo será de 200 mg/kg.

- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130° C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (5) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.
- (6) O método ASTM D6890-2006 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.
- (7) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19 °C.
- (8) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.
- (9) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584-2007 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.
- (10) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

3.7 Técnicas Analíticas Empregadas na Caracterização do Biodiesel

A presente seção destina-se à discussão desses aspectos da química analítica e está adstrita aquelas usadas na presente tese.

3.7.1 Ressonância magnética nuclear

A ressonância magnética nuclear é um fenômeno em que partículas atômicas, que apresentam momento angular e momento magnético, exibem um movimento de rotação de seu eixo que gira em decorrência de um campo magnético ao qual está sujeito. (MAZZOLA, 2009).

A técnica da ressonância magnética nuclear constitui um importante método espectroscópico:

A **ressonância magnética nuclear** (RMN) é o método espectroscópico mais poderoso e mais usado para a determinação de estruturas moleculares em solução e de líquidos puros. Em muitos casos, ela fornece informações sobre a forma e a simetria com maior confiabilidade do que é possível com outras técnicas espectroscópicas, tais como espectroscopias IV e Raman. O RMN também fornece informações sobre a velocidade e a natureza da troca de ligantes em moléculas fluxionais. [...] A sensibilidade do RMN depende de vários parâmetros, incluindo a abundância do isótopo e o tamanho de seu momento magnético nuclear. Por exemplo, o ^1H , com 99,98% de abundância natural e um grande momento magnético, é mais fácil de ser observado do que o ^{13}C , que tem um momento magnético menor e somente 1,1% de abundância natural. (grifos dos autores) (SHRIVER; ATKINS, 2008, p. 199).

A propriedade angular, mencionada, está relacionada ao spin ou momento angular de um átomo. Particularmente em relação aos átomos de hidrogênio, tem-se que estes possuem núcleos positivamente carregados pela presença de um único próton ($Z = 1$). Igualmente, apresentam um único elétron na sua camada de valência (K) e essa subpartícula, ao seu turno, possui um momento angular próprio.

Gil e Geraldles (2002, p. 9) explicam o fenômeno de RMN:

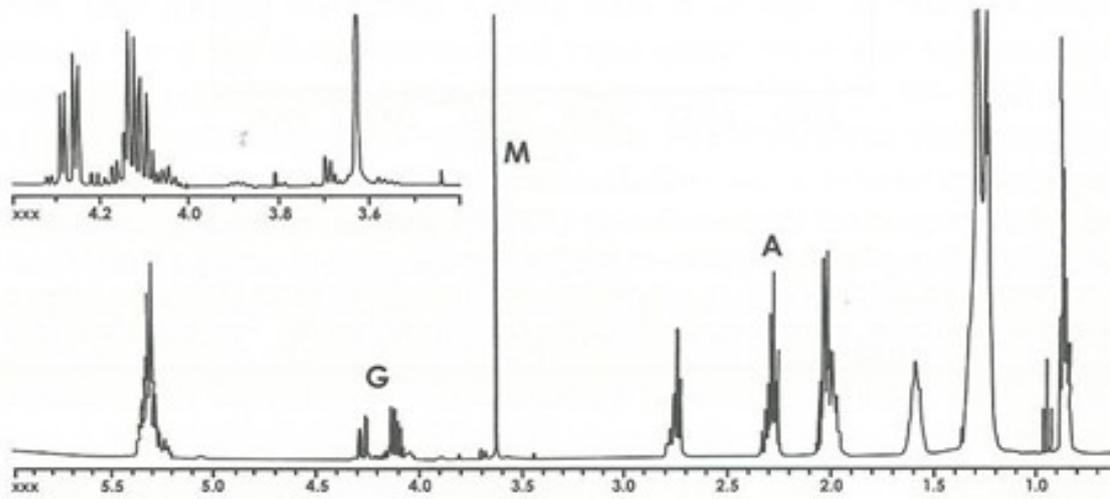
As técnicas de ressonância magnética nuclear fundamentam-se na absorção selectiva de ondas de rádio por amostras colocadas num campo magnético. A amostra assim excitada [...] regressa ao estado inicial emitindo energia radiante no domínio das radiofrequências. A determinação precisa dos valores destas radiofrequências específicas emitidas e da velocidade com que a mostra regressa ao estado de partida (relaxação) constituem a essência da informação pormenorizada que é possível obter tanto sobre a estrutura molecular da amostra como sobre a dinâmica interna e global das respectivas moléculas. [...] só são moléculas 'activas' para RMN as que possuam núcleos magnéticos.

O átomo de hidrogênio, em diferentes estruturas, apresentará, igualmente, diferentes emissões energéticas que serão “medidas” no espectro de RMN em termos de ppm.

O método de ressonância magnética nuclear é amplamente utilizado no monitoramento das reações de transesterificação de triacilglicerídeos. Isso se justifica pelo fato de que o produto da reação completa (rendimento de 100% em ésteres alquílicos) não apresenta prótons ligados à porção glicerol dos TAG envolvidos no processo. Desse modo, o pico “G”, presente no espectro entre 4,1-4,4 ppm, da Figura 7, indica a presença, ainda, desses compostos o que não se verifica quando os produtos da reação são, tão somente, os ésteres obtidos. (KNOTHE, 2006)

Ora, enquanto aparecer no espectro esse multiplete (pico G) a reação não deverá ser admitida como integral, pois ele indica a presença de mono-, di- ou triacilglicerídeos não convertidos, constituindo desse modo a amostra, sob análise, uma mistura de reagentes e produtos da reação. Da mesma forma, quando o espectro apresenta apenas o forte singlete (em “M”, 3,6 ppm, Figura 7) e o pico “G” está ausente, há que se admitir que todo TAG foi convertido em ésteres alquílicos (biodiesel). (KNOTHE, 2006)

Figura 7 – espectro de RMN do ^1H do monitoramento de uma reação de transesterificação.



Fonte: Knothe, et al., 2006.

O singlete “M”, apresentado pelo espectro na Figura 7, indica a presença dos ésteres metílicos produtos da reação de transesterificação.

A aplicação da ressonância magnética nuclear de Próton (RMN ^1H) na oleoquímica é extremamente vasta. Rodrigues (e colaboradores, 2003.a.), observando as modificações na estrutura cristalina de lipídios estruturados obtidos a partir de gordura do leite e óleo de milho, utilizam a técnica de RMN de baixa resolução na determinação da cinética de cristalização desses compostos, medindo o conteúdo da gordura sólida na mistura (leite e óleo de milho) em função do tempo, seguindo as normas da *American Oil Chemists Society* “AOCS”, método Cd 16b-93.

Grimaldi, Gonçalves e Ando (2005) repetem a técnica e o método quando determinam o conteúdo de gordura sólida no produto da reação de interesterificação química intramolecular, do óleo de palma.

Ainda, Silva e Gioielli (2006), fazem uso da mesma técnica para determinação do conteúdo de gordura sólida nas misturas de banha suína e óleo de soja interesterificadas, usando, diferentemente dos anteriores, o método AOCS, Cd 16-81, (1990).

Ribeiro (et al., 2009) usam a mesma técnica e o mesmo método quando da determinação do conteúdo de gordura sólida do produto da interesterificação química de óleo de soja e óleo de soja totalmente hidrogenado.

Geris (e colaboradores, 2007) fizeram uso da ressonância magnética nuclear de próton a fim de determinar a presença de triacilglicerídeos nos óleos de

partida e a ausência desses no produto da reação de transesterificação do óleo de soja, identificando o sinal que caracteriza a presença dos ésteres metílicos de ácidos graxos nos produtos a fim de confirmar a realização da reação de obtenção do biodiesel.

Urioste (et al., 2008) realizaram a confirmação das estruturas químicas dos ésteres de ácidos graxos derivados da transesterificação do óleo de babaçu, através de espectros de RMN ^1H , utilizando equipamento Varian modelo Mercury 300 MHz, referenciado pelo sinal do tetrametilsilano (TMS).

Os ésteres de ácidos graxos [mencionados] foram purificados por destilação sob pressão reduzida e suas estruturas químicas confirmadas pela análise de ressonância magnética nuclear de próton. [...] Cada espectro foi analisado calculando-se a integração dos números relativos de hidrogênio presente na estrutura química do monoéster de ácido em 0,00-6,00 ppm. (p. 408)

Semelhante trabalho foi desenvolvido por Mello e associados (2008) na determinação de ésteres metílicos de ácidos graxos em biodiesel, obtidos a partir de reação de esterificação dos ácidos obtidos por saponificação de óleo de soja refinado, com utilização do mesmo equipamento Varian modelo Mercury 300 MHz.

Santos (e colaboradores, 2012) utilizaram a técnica de RMN na determinação do teor de óleo em grãos de amendoim, em diferentes genótipos. Fagundes (et al., 2005), quando realizaram seus estudos de avaliação das propriedades do óleo de mamona na produção de biocombustível, utilizaram a técnica na determinação da presença da tri-ricinoleína do óleo de mamona. Utilizaram, igualmente, a técnica a fim de comprovar os deslocamentos químicos dos hidrogênios metilênicos e hidrogênios metílicos da porção etanólica.

3.7.2 Espectroscopia no infravermelho

A faixa de radiação que promove uma vibração molecular, compreendida entre 10000 e 100 cm^{-1} , é conhecida como infravermelho.

Diferentemente das radiações nas regiões do ultravioleta e do visível, que ao incidirem sobre uma molécula causam transições eletrônicas, a radiação infravermelha causa alteração nos modos rotacionais e vibracionais das moléculas. Assim, a radiação infravermelha, com número de ondas entre 10000 e 100 cm^{-1} , ao ser absorvida por um composto é transformada em energia vibracional e aquela com número de ondas menor que 100 cm^{-1} (portanto menor energia), convertida em energia de rotação molecular. (VOGEL, 1992).

A faixa de interesse na espectroscopia no infravermelho é a que vai de 2,5 a 25 μm , ou seja, do número de onda 4000 a 400 cm^{-1} e que, portanto, encontra-se na região do infravermelho médio.

Oliveira, (e colaboradores, 2006) afirmam que a literatura é muito escassa em relação à utilização de métodos espectroscópicos acoplados a análise multivariada como ferramenta analítica para avaliar as características de biodiesel. Os autores aplicam a técnica na determinação de metil ésteres em misturas de biodiesel e diesel mineral. Nesse trabalho, voltado a determinação dos componentes de biodiesel, os autores apresentam, por exemplo, o espectro de infravermelho para os ésteres metílicos puros do óleo de soja, óleo de soja de fritura, óleo de dendê e óleo de babaçu. Apresentam, também, espectros das misturas de diesel e ésteres metílicos, constituindo uma importante fonte de dados para os estudiosos na área da oleoquímica associada à espectroscopia no infravermelho.

Fagundes (e colaboradores, 2007), destacam, ainda, que a literatura relata múltiplas vantagens no uso de métodos espectroscópicos (FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier –, RMN¹H) e cromatográficos para monitorar as reações de transesterificação dos triacilglicerídeos e para determinar a qualidade dos ésteres metílicos particularmente no caso do derivado óleo de mamona.

A literatura relata múltiplas vantagens no uso de métodos espectroscópicos e cromatográficos para monitorar a transesterificação dos triglicerídeos e avaliar a qualidade dos ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel) produzidos. No que se refere à determinação da porcentagem de biodiesel em misturas com o diesel, os métodos cromatográficos têm se mostrado menos apropriados, devido, à complexidade do diesel. No caso do uso de cromatografia em fase gasosa, ajustes são necessários, principalmente, aqueles relacionados à escolha de um detector específico e, devido à complexidade das informações não estruturais, a dificuldade de interpretação dos inúmeros picos. A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) aparece como método mais adequado, pelo fato dos compostos presentes na mistura sofrerem eluição em conjunto, ao invés de individualmente (KNOTHE, 2001).

Os métodos espectroscópicos, por outro lado, monitoram as variações de estados de energia de uma molécula quando esta interage com a radiação eletromagnética (KNOTHE, 2001). Esses métodos são ferramentas rotineiras na elucidação, identificação e quantificação de estruturas químicas (SILVERSTEIN, 1979). Sua sensibilidade é, geralmente, menor quando comparada à dos métodos cromatográficos. Em contrapartida, a aquisição das informações obtidas é frequentemente mais rápida e de fácil interpretação (KNOTHE, 2001). Dessa forma, esse trabalho descreve o emprego das técnicas, infravermelho (IV) e RMN ¹H, na determinação do percentual das misturas biodiesel/diesel e avalia o grau de confiabilidade dos métodos na análise de possíveis adulterações nos níveis das mesmas.

Outra utilização da técnica de FTIR, diz respeito a determinação de ácidos graxos livres em óleos de peixe destinados à produção de biodiesel (ARYEE e colaboradores, 2008).

Mirghani, (e colaboradores, 2011), utilizam a mesma técnica na determinação da umidade no biodiesel. No desenvolvimento de um método conveniente e rápido para determinação da umidade contida no biodiesel, com a utilização da técnica FTIR, utilizaram amostras desse combustível produzidas a partir de óleo de palma, na identificação dos grupos funcionais C-H, C=O, C=C, C-O e C-C, dentre outros. Os autores concluíram que, consideradas as condições experimentais aplicadas ao estudo, os valores do comprimento de onda da absorbância, relativas a essa umidade, na faixa de 3075-3700 e 1500-1700 cm^{-1} são as mais indicadas na determinação da umidade contida nas amostras de biodiesel.

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), diferentemente dos métodos espectroscópicos acoplados a análise multivariada, é muito utilizada na oleoquímica. Pacheco (e colaboradores, 2013) afirmam que a técnica FTIR constitui uma excelente análise para a determinação de variados compostos, especialmente, ácidos graxos e álcoois em função da absorção característica e de fácil identificação que estes grupos funcionais apresentam.

Pacheco (2013), a partir do monitoramento da síntese de cera, obtida pela transesterificação do óleo de canola utilizando o decanol, por técnica de espectroscopia de infravermelho, puderam monitorar a reação observando a presença do decanol, antes e depois do período reacional, devido à presença de absorção característica de ligação O-H (aproximadamente 3000 cm^{-1}). Uma vez que se tenha realizada a destilação do decanol, esse desaparece restando apenas os espectros de absorção da ligação C=O, carbonila, e C-O característica do éster (respectivamente, 1700 cm^{-1} e 1200 cm^{-1}).

3.7.3 Métodos cromatográficos

A cromatografia é um método analítico de elevada importância no estudo dos compostos químicos, e consiste, fundamentalmente, na separação de uma mistura através de diferentes interações entre uma fase estacionária e outra móvel.

A cromatografia compreende um grupo diversificado e importante de métodos que permitem ao cientista separar componentes muito semelhantes de misturas complexas. Muitas dessas separações são impossíveis por outros meios. Em todas as separações cromatográficas, a amostra é transportada por uma *fase móvel*, que pode ser um gás, um líquido ou um fluido supercrítico. Essa fase móvel é então forçada através de uma *fase estacionária* imiscível fixa, colocada na coluna ou em uma superfície sólida. As duas fases são escolhidas de modo que os componentes da amostra se distribuam entre as fases móvel e estacionária em vários graus. (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009, p. 598).

Para a cromatografia gasosa, teremos como possibilidade de fase estacionária um líquido, um sólido ou uma fase ligada. Como processo de separação, teremos a adsorção, troca iônica, partição ou exclusão.

O equipamento em si é relativamente simples de ser compreendido. Ele possui um injetor, uma coluna e um detector (principais componentes). Uma das maneiras de se inserir a amostra no equipamento é com o auxílio de uma micro seringa com a qual se injeta uma quantidade suficiente da solução do analito, (cujo solvente deve ser conhecido), no injetor.

Essa mistura de compostos (o analito) percorrerá todo o comprimento da coluna (capilar ou empacotada) do cromatógrafo gasoso indo até o detector, que irá identificar os analitos que são diferentes do gás de arraste. Cada uma das substâncias da mistura levará um determinado e diferente tempo para percorrer toda a coluna e chegar até o detector. Em razão da polaridade de cada uma delas, umas ficarão retidas por mais tempo dentro da coluna que outras, constituindo o que denominamos *tempo de retenção* (t_R).

O solvente será o primeiro a sair gerando o pico inicial do cromatograma. O tempo que este demorará para ser identificado no detector, denominado *tempo morto* (t_M). “As posições dos picos no eixo do tempo pode identificar os componentes da amostra. As áreas sob os picos dão uma medida quantitativa de cada componente da amostra”.(HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009, p. 600).

Tanto o *tempo morto* quanto o *tempo de retenção* são funções da polaridade da substância sob arraste. Assim, a fim de ilustração, podemos dizer que uma ordem aceitável dessa polaridade, caso a fase estacionária fosse apolar, seria: ácido > amida > amina > álcool > cetona > aldeído > éster > nitro compostos > éteres > haletos orgânicos > hidrocarbonetos aromáticos > olefinas >

hidrocarbonetos saturados. Então, se tivermos uma coluna de elevada polaridade, onde seja injetada uma mistura de ácido, éster e hidrocarboneto, os picos (em função do tempo) serão, respectivamente: solvente, hidrocarbonetos, éster e ácido, nessa ordem.

São muito variados os solventes que se podem ser usados em cromatografia gasosa onde escolhe-se em função da sua temperatura de ebulição, para que não ocorra coeluições com os analitos. Tetrahidrofurano, clorofórmio, acetonitrila e hexano são exemplos de alguns deles.

As colunas podem ser do tipo recheadas e empacotadas ou capilares, sendo essa última, mais eficientes e rápidas. Esse elemento do cromatógrafo pode apresentar extensão que varia de dois a cinquenta metros (ou até mais), e possuir diâmetro interno de 0,1 a 0,75 milímetros.

Seu revestimento interno, a fase estacionária, também apresenta uma diversidade considerável em sua composição. A Tabela 6, apresenta um resumo das mais importantes FE em ordem crescente de polaridade.

Tabela 6 – algumas fases estacionárias para a cromatografia gás-líquido.

Fase Estacionária	Temperatura Máxima °C	Aplicações comuns
Polidimetilsiloxano	350	Fase não polar de uso geral, hidrocarbonetos aromáticos, polinucleares, esteroides, PCBs (Bifenilas policloradas).
5% fenil-polidimetilsiloxano	350	Éteres metílicos de ácidos graxos, alcalóides, drogas, compostos halogenados.
50% fenil-polidimetilsiloxano	250	Drogas, esteróides, pesticidas, glicóis
50% trifluorpropil-polidimetilsiloxano	200	Aeromáticos clorados, nitroaromáticos, benzenos alquil substituídos
Polietileno glicol	250	Ácidos livres, álcoois, éteres, óleos essenciais, glicóis.
50% cianopropil-polidimetilsiloxano	240	Ácidos graxos poli-insaturados, ácidos rosíneos, ácidos livres, álcoois.

Fonte: Skoog, et al., 2007, p. 913.

O gás de arraste deve ser inerte, não reagindo com a amostra, nem com a fase estacionária, nem com as superfícies do instrumento, além de apresentar elevada pureza, já que algumas delas causam transtornos operacionais significativos.

A cromatografia gasosa (CG) é amplamente utilizada nas determinações de ésteres metílicos e etílicos obtidos a partir das reações de transesterificação, na determinação da composição em ácidos graxos dos óleos de partida ou naqueles

obtidos a partir de reações de interesterificação, além de várias outras utilizações no campo da oleoquímica.

A cromatografia gasosa também foi utilizada por Brüscheiler e Dieffenbacher (1991) para determinação de mono e diacilglicerídeos. Os autores reportam diversas condições operacionais para essa determinação com a utilização da cromatografia gasosa, decorrentes das contribuições de seus colaboradores. Em todos os casos, as colunas adotadas foram capilares. Cinco dos laboratórios que contribuíram com o trabalho usaram injetor do tipo Split e três *on-column*. Os autores identificaram como melhor condição operacional a utilização de uma coluna capilar, com 25 m de comprimento e 0,31 mm de espessura. Filme com espessura de 0,17 µm, constituído de 5% de fenilpolidimetilsiloxano. O tempo de corrida foi de 40 min com temperatura inicial de 80 °C e 320 °C na coluna, programada à razão de 10 °C por minuto, finalizando em 360 °C, com isoterma de 15 minutos e detector, FID, em 350 °C. Nessas condições foram determinados os tempos de retenção de 22 componentes da mistura, tais como, glicerol, diacilglicerol, ácido hexanodióico, triacilglicerol, C₄₈, C₅₀, C₅₂, C₅₄, dentre outros.

García Regueiro e J. Gibert (1994) também utilizam a cromatografia gasosa em seu trabalho sobre a determinação de lipídios neutros de gordura subcutânea de presunto curado. A determinação, com utilização de GC, se deu em termos de FAMES, com a utilização de coluna 25m x 0,25mm x 0,20 µm revestida com 60% de cyanopropylsilica, com a corrida tendo como duração 18,33 minutos. A programação se deu com temperatura inicial de 140 °C até 180 °C, com razão de 3 °C/min, permanecendo nessa isoterma por 5 minutos. Tanto o injetor (Split/1:40) como o detector permaneceram em isoterma de 250 °C, tendo sido utilizado o hélio, como gás de arraste.

Plank e Lorbeer (1995), da Universidade de Viena, também trabalharam com cromatografia gasosa na determinação de glicerol e mono-, di- e triacilglicerídeos em ésteres metílicos de óleos vegetais, utilizando injetor do tipo *on-column*. A temperatura da coluna inicia a 50 °C e foi mantida por 1 min, passou a ser aquecida 15 °C por min até atingir a temperatura de 180 °C, seguido de 7 °C por minuto, até 230 °C e, finalmente, elevando-se até 370 °C, mantidos por 10 min. O gás de arraste foi o hidrogênio, utilizado muito frequentemente. O detector, do tipo FID, foi mantido a 370 °C o tempo de duração da corrida foi de 30 minutos. O sistema foi dotado de uma pré-coluna de 2m x 0,53 mm de sílica fundida, conectada

em série com uma de 10m x 0,32 mm revestida com uma fase estacionária de 5% difenil – 95% de dimetil polisiloxano (DB-5). Os autores destacam que a importância da técnica analítica reside no fato de que esses componentes são os principais contaminantes do biodiesel e que, por isso, sua determinação é importante para avaliar a qualidade do produto obtido pela via alcoólica.

A indústria de alimentos também utiliza métodos cromatográficos nas determinações de mono- e diacilgliceróis. Bareth, Strohmar e Kitzelmann (2003) relatam a utilização dessa técnica na detecção desses compostos no leite e em seus derivados, com a utilização de uma coluna capilar de 25 m x 0,247 mm x 0,25 µm, com fase estacionária de 5% difenil – 95% dimetilpolisiloxano (DB-5). A metodologia teve duração de 25 min e foi utilizado o detector FID.

Também para determinação da composição em ácidos graxos, Rodrigues e associados (2003. b.), ao desenvolverem estudos das propriedades físicas de lipídios estruturados, tais como plasticidade, conteúdo de gordura sólida e consistência, obtidos de misturas de gordura do leite e óleo de milho, utilizaram GC com coluna capilar de sílica fundida, 30m x 0,25mm x 0,25 µm, sendo a fase estacionária constituída de polietilenoglicol. O injetor (Split/50:1) foi mantido à temperatura de 250 °C, enquanto o detector à 280 °C. A temperatura inicial da coluna foi de 75 °C, mantidos por 3 min e programada até 150 °C, numa razão de 37,5 °C/min e novamente programada até 215 °C numa razão de 3 °C/min. O tempo total da corrida foi de, aproximadamente, 26 min.

Oliveira (e colaboradores, 2004), utilizaram a GC para em um estudo com o objetivo de determinar o rendimento na produção de ésteres etílicos por alcoólise enzimática do óleo de mamona, usando n-hexano como solvente e uma lipase comercial (Lipozyme IM) como catalisador. Os experimentos foram realizados variando temperatura, concentração de água e enzima no meio reacional e razão molar óleo-etanol.

Numa extensa revisão da literatura, Meher, Sagar e Naik (2004) verificaram que foram desenvolvidos vários métodos analíticos para análise de misturas contendo ésteres de ácidos graxos e mono-, di- e triacilglicerídeos, obtidos por transesterificação. Uma das metodologias relatada na literatura utiliza a técnica de cromatografia de camada fina e detector de ionização em chama (TLC/FID). Um método de cromatografia gasosa para a determinação simultânea de glicerol, mono-, di- e triacilglicerídeos em biodiesel de óleos vegetais foi desenvolvido com a

utilização de uma coluna capilar, levemente polar, de 10m, com filme de 0,1 µm de DB-5 (5% fenil – 95% dimetilsiloxano – polaridade intermediária). Os autores também assinalam que a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), constitui outro importante método analítico para os componentes da mistura assinalados.

Ferrari, Oliveira e Scabio (2005), num estudo acerca da taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia do biodiesel de soja, destacam o uso da cromatografia gasosa na caracterização quanto à composição desses compostos de ácidos graxos. O sistema GC/FID utilizado pelas autoras contou com uma coluna 10% DEGS (succinato de dietileno glicol – altamente polar), com temperaturas do injetor e do detector mantidas em 225 °C e a temperatura da coluna em 175 °C.

Nos estudos sobre a otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma, Grimaldi (e associados, 2005), realizaram análises da composição triacilglicéridica, preparando os ésteres metílicos através do método AOCS Ce 2-66. Foi utilizada coluna capilar 50% cyanopropyl-methylpolysiloxano, de 60m x 0,25 mm x 0,25 µm, tendo a corrida temperatura inicial de 195 °C, mantidos por 20 min, elevada à razão de 5 °C/min até 215 °C, mantidos por 16 min, num tempo de corrida total de 40 min. O detector foi mantido a 280 °C e o injetor (Split/1:50) a 250 °C, sendo o He o gás de arraste.

Silva e Gioielli (2006) realizaram determinação da composição em ácidos graxos de lipídios estruturados obtidos a partir de banha suína e óleo de soja, submetidos ao processo de interesterificação química.

Lipídios estruturados podem ser definidos como triacilglicéris reestruturados ou modificados para alterar a composição em ácidos graxos e/ou sua distribuição nas moléculas de glicerol, por métodos químicos, enzimáticos ou de engenharia genética. (p. 224)

Os pesquisadores utilizaram GC/FID, dotado de coluna capilar de polietilenoglicol, de 30m x 0,25mm x 0,25 µm. O injetor (Split/50:1) foi mantido a 250 °C, enquanto que o detector foi mantido à temperatura de 280 °C. As condições da corrida foram com temperatura inicial de 150 °C, mantida por 5 min, programada até 215 °C, à razão de 3 °C/min, totalizando 26,6 minutos. O gás de arraste foi o He.

Na determinação de ésteres metílicos de ácidos graxos, Naviglio (e colaboradores, 2007), destacam a importância da GC como método analítico. Duas

metodologias foram utilizadas: a primeira uma análise extremamente rápida; e na segunda uma análise lenta. A coluna utilizada foi 90% biscianopropil / 10% cianopropilfenil siloxano de 50m x 0,25 mm x 0,25 μ m. A corrida rápida, de 3 minutos, com temperatura inicial 50 °C por 15 segundos, com incremento de 900 °C/min até alcançar a temperatura de 250 °C, mantida por 3 min, resultando numa corrida de, aproximadamente, 3min e 28 segundos. Na análise lenta a mesma coluna foi programada para temperatura inicial de 50 °C mantida por 2 min, com incremento de 7 °C/min até alcançar a temperatura de 250 °C, mantida por 3 min totalizando, numa corrida de, aproximadamente, 33 minutos e 34 segundos, ou seja, aproximadamente dez vezes superior a primeira. Nos dois casos, o detector utilizado foi o FID e o gás de arraste o hélio. O injetor foi do tipo Split, programado para uma razão de 1:80 nos dois casos. Os métodos propostos foram utilizados como coadjuvantes nas metodologias empregadas na determinação de glicerol em alimentos.

Urioste (et al., 2008), promoveram a análise de monoésteres de etila, propila e butila obtidos a partir da transesterificação enzimática do óleo de babaçu, utilizando CG com detector FID a 230 °C e injetor a 190 °C, em análises que duraram 25 minutos. Os maiores rendimentos foram obtidos nas reações com duração de 72 horas, na alcoólise enzimática onde o álcool foi o butanol. Nas demais alcoólises o tempo de máximo de rendimento chegou a 96 horas.

Ribeiro (e colaboradores, 2009), realizaram análise da composição em ácidos graxos presentes em óleo de soja e óleo de soja totalmente hidrogenado que foram submetidos ao processo de interesterificação. Os FAMES foram separados em coluna capilar 50% cianopropil-metilpolisiloxano, de 60m x 0,25 mm x 0,25 μ m, tendo a coluna temperatura inicial de 110 °C, mantidos por 5 min, elevando-se a temperatura até 215 °C, à razão de 5 °C/min, e mantendo-se a isoterma por 24 min. O tempo total da corrida foi de 50 min. O detector foi mantido à temperatura de 280 °C, enquanto o injetor (Split/1:50) a 250 °C.

Na determinação da composição triacilglicéridica, Ribeiro (e colaboradores, 2009), utilizaram coluna capilar 50% fenil-metilpolisiloxano, com 15m x 0,25mm x 0,15 μ m. A razão de Split foi de 1:100, a coluna teve temperatura inicial de 250 °C, sendo elevada à razão de 5 °C/min até 350 °C, totalizando uma corrida de 20 min. O gás de arraste foi o He, com temperatura do injetor em 360 °C e do detector 375 °C.

Santos (e colaboradores, 2012), fizeram a determinação dos ésteres metílicos do biodiesel formado a partir do óleo de amendoim com a utilização de um cromatógrafo a gás, acoplado a um detector tipo FID, com sistema de injeção Split, razão de 1:50. A temperatura do injetor foi de 250 °C enquanto que a coluna, com 30 m de comprimento por 0,32 mm de espessura, esteve sob temperatura de 210 °C (capilar Select Biodiesel – FAME).

Carvalho (e colaboradores, 2012) desenvolvem um trabalho na quantificação de ésteres metílicos de ácidos graxos por HPLC e GC-FID. As condições de trabalho são muito semelhantes as já descritas nos métodos anteriores, salvo pelo fato de que utilizaram uma coluna revestida de 90% biscianopropil / 10% cianopropilfenil siloxano, com 30m x 0,25mm x 0,2 µm. A temperatura inicial da coluna foi de 140 °C, com variação de 5 °C por minuto até alcançar a temperatura de 240 °C, mantida por 30 min. Detector e injetor (Split/splitness) foram mantidos a 260 °C, com razão de 1:100.

A literatura é vasta quando se pesquisa a aplicação prática da cromatografia gasosa tanto nas reações de transesterificação, quanto nas de interesterificação.

As referências aqui mencionadas são exemplos claros do que se disse. A variação no uso de diferentes condições cromatográficas (como dimensionamento da coluna e tipo de fase estacionária), bem como o tipo e injetor (Split/Splitless, *on column*) são fruto dos muitos trabalhos desenvolvidos na área.

A literatura em oleoquímica apresenta também aplicação da cromatografia gasosa bidimensional abrangente, como no trabalho de Bortuluzzi (e colaboradores, 2011). Neste trabalho a técnica foi aplicada na quantificação das misturas de biodiesel-diesel, especificamente aplicadas ao biodiesel de sebo bovino e a mistura da mesma com diesel. Comprovou-se a eficiência da técnica de cromatografia bidimensional (GCxGC-FID), para separação dos compostos provenientes do diesel e do biodiesel e que coeluem na monodimensional (GC-FID). Foram testados dois conjuntos de colunas, um do tipo convencional (DB-5, 30mx0,25mm x 0,25 µm e DB-17ms, 1,2m x 0,18 mm x 0,18 µm) e outro inverso (HP-50, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm e DB-1ms, 1,9m x 0,1 mm x 0,1 µm). Concluiu-se que os sistema convencional apresenta resultados superiores. As análises tiveram duração máxima de 39 minutos.

3.7.4 Determinação da densidade

A norma ASTM D4052-2009 define densidade absoluta como sendo a relação entre a massa por unidade de volume, em determinada temperatura. A densidade relativa é àquela que se obtém pela razão entre a densidade absoluta, em temperatura definida, da substância sob análise e a da água, na mesma temperatura.

A densidade é considerada uma propriedade física fundamental, e a sua determinação é normalmente associada a outras propriedades físicas.

3.7.5 Determinação da viscosidade cinemática

A viscosidade é uma propriedade específica de cada fluido, variando em função de suas condições, particularmente à pressão e à temperatura a que estão submetidos. Por definição, fluidos são substâncias líquidas ou gasosas, que não apresentam forma definida e, no caso dos gases, volume variável. Isso coloca àquela, em estado sólido, fora do conceito e, desse modo, não se aplica a notação de viscosidade para os sólidos. (BRUNETTI, 2008).

Quando pontos de um fluido estão em contato com uma superfície imóvel sólida, aderem a ela e adotam uma velocidade igual a zero. Esse efeito é denominado *Princípio da Aderência*. Os demais pontos, desde que submetidos a uma força tangencial, apresentarão velocidades que variam desde o zero até aquela imposta pela força. Isso gera, a partir da análise da seção transversal do fluido, um diagrama de velocidades. Logo, verifica-se que parte dos pontos transversais do fluido estão em movimento de deslizamento por sobre outros pontos do mesmo fluido. (BRUNETTI, 2008).

Esse deslizamento entre as camadas origina tensões de cisalhamento que estão diretamente relacionadas a força tangencial e a área da seção transversal em análise, provocando no fluido uma deformação contínua. Durante esse deslizamento a coesão entre as moléculas e os choques que sofrem promovem uma resistência a sua fluidez. Essa resistência é a viscosidade dinâmica, ou seja “[...] é a propriedade dos fluidos que permite equilibrar, dinamicamente, forças tangenciais externas quando os fluidos estão em movimento”. (BRUNETTI, 2008, p. 5).

A cada fluido se associa, em função de sua massa específica, uma viscosidade própria. A massa específica é a massa de fluido por unidade de volume. Como diferentes fluidos apresentarão diferentes massas, considerado o mesmo volume, resulta que cada um apresentará, igualmente, uma viscosidade específica. Essa viscosidade é denominada viscosidade cinemática e constitui o quociente entre a viscosidade dinâmica e a massa específica de cada fluido. (FOX e colaboradores, 2006)

3.7.6 Índice de acidez

A transesterificação de TAGs pode ser viabilizada por catalisadores alcalinos ou ácidos, que constitui o principal método industrial de produção de biodiesel na atualidade (MENEGETTI, e colaboradores, 2013). Essa produção pressupõe elevada qualidade do material de partida que deve estar livre de água, fosfolípidos e deve apresentar baixos teores de ácidos graxos livres. (DABDOUB; BRONZEL, 2009)

Meneghetti (e colaboradores, 2013), afirmam que a presença de ácidos graxos livres nos triacilglicerídeos que constituem a fonte renovável de matéria prima que se destina a transformação em biodiesel, poderá acarretar prejuízos na produção desse, já que, se presentes durante o processo, geram sabões, através das reações de saponificação, além de reduzir a capacidade catalítica da parte alcalina vez que reage com essas, desativando-as. Além disso, podem ocasionar a formação de emulsões, dificultando a purificação do biodiesel (na separação dos ésteres e glicerina).

Mas a importância da determinação do índice de acidez não está adstrita apenas a essa:

A determinação da acidez pode fornecer um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo. Um processo de decomposição, seja por hidrólise, oxidação ou fermentação, altera quase sempre a concentração dos íons hidrogênio. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, sendo a rancidez quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres. (INSTITUTO ADOLF LUTZ, 2008, p. 595).

Em face dessas características, é essencial determinar o teor de ácidos graxos livres presentes no triacilglicerídeo de partida.

Segundo a norma ASTM D664-2009 (177/96), o método de teste B foi desenvolvido especificamente para biodiesel e misturas de biodiesel com baixa

acidez e solubilidade ligeiramente diferente. Este método de ensaio requer a utilização de um titulador automático.

A quantidade de base gasta na titulação dos ácidos graxos livres é expressa em miligramas de hidróxido de potássio por grama da amostra.

Desse modo, na determinação do índice de acidez em óleos e gorduras, em regra, utiliza-se como solução padrão o hidróxido de sódio (NaOH), 0,1 mol.L⁻¹. A solução problema é preparada com a diluição do TAG, em uma mistura de solventes éter etanol 2:1, usando-se a fenolftaleína como indicador. Esse método, embora não seja o único, está consagrado na literatura e é conhecido como metodologia do Instituto Adolf Lutz (2004).

O índice de acidez é determinado pela equação:

$$Ac = \frac{Vxfx5,61}{P} \quad (2)$$

Onde: *Ac* é o índice de acidez; *V* é o volume de NaOH necessário para titular a amostra; *f* é o fator de correção da solução de NaOH; 5,61 corresponde ao equivalente grama do KOH e; *P* a quantidade, em gramas da amostra.

É possível expressar essa grandeza em termos de acidez em solução molar, dividindo o resultado por 1,78, acidez em ácido oleico, por 1,99 e acidez em solução normal, dividindo o resultado em ácido oleico por 3,55. (INSTITUTO ADOLF LUTZ, 2004).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reações de Interesterificação

Realizou-se a reação de interesterificação, fazendo-se reagir quantidades iguais dos dois óleos de partida, ou seja, os óleos de soja (OS) e mamona (OM) e utilizando-se 0,4% de catalisador (metanoato de sódio). Tomou-se cuidado com o catalisador desde o momento de sua pesagem, fazendo-a em ambiente inerte de argônio para se evitar contato com a umidade do ar, já que essa substância é altamente higroscópica e extremamente suscetível à água e a ácidos graxos livres (RISSATO, 2010).

Na fase de preparação, os óleos de partida, uma vez pesados e misturados, formando a mistura simples dos dois óleos (OSOM), foram colocados em balão de fundo redondo de 50 mL, em alto vácuo, para retirada das bolhas de ar. Acrescentou-se o catalisador, aqueceu-se o sistema à 120 °C em banho de óleo, durante 45 (quarenta e cinco) minutos, à vácuo e homogeneizou-se constantemente sobre agitador magnético.

Durante a reação foi possível observar uma mudança da coloração de amarelo para marrom avermelhado (GRIMALDI e colaboradores, 2005; RISSATO, 2010) e uma maior resistência mecânica da homogeneização, decorrente do aumento da viscosidade verificada.

Na sequência a reação foi interrompida, com a utilização de ácido fosfórico à 5% em massa. Depois dessa neutralização com ácido foi promovida a lavagem com solução saturada de cloreto de sódio até alcançar o pH 7.

Posteriormente, submeteu-se o produto à centrifugação em 3000 rpm por 25 minutos e retirou-se o sobrenadante. Na sequência, acrescentou-se o dessecante ($MgSO_4$) e centrifugou-se novamente nas mesmas condições anteriores e retirou-se o sobrenadante. Seguiu-se à submissão da amostra a ambiente em vácuo, para retirada de umidade residual e posterior filtração com filtro Whatman®, com diâmetro de 25 mm, com poros de 0,45µm, fabricado em material polimérico de fluoreto de polivinilideno (PVDF).

Todo o procedimento, acima descrito, foi utilizado na preparação das amostras de óleo. Tanto o óleo interesterificado quanto a mistura de óleos, depois de submetidas a esse tratamento, foram analisados por cromatografia gasosa.

4.2 Reações de Transesterificação

Nas reações de transesterificação utilizou-se uma razão molar da ordem de 6,00:1,00:0,10 (MeOH:OSOM:KOH) na produção do biodiesel padrão. A reação ocorreu sob agitação constante, à temperatura de 80 °C, em banho de óleo, em sistema de refluxo, durante quatro horas. Para este procedimento, utilizou-se um balão de fundo redondo de 50 mL e placa de aquecimento com termopar, além de sistema de resfriamento para o refluxo.

As reações para determinação das características cinéticas foram realizadas com tempos reacionais de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 minutos mantidas com as condições reacionais utilizadas na produção do biodiesel padrão, salvo a razão molar que foi alterada para 6,00:1,00:0,05 (MeOH:OSOM:KOH), sendo, em todos os casos, utilizado o hidróxido de potássio como catalisador.

Para as reações de transesterificação fez-se uso de uma solução estoque alcoólica de catalisador, concentração 12,28 g/L, em virtude da pequena quantidade em massa desse hidróxido, evitando maiores erros na pesagem do catalisador. O álcool utilizado no preparo desta solução, assim como aquele destinado a reação, foi seco com dessecante (MgSO₄) e submetido à filtração.

4.3 Técnicas Analíticas Utilizadas na Caracterização dos Óleos e do Biodiesel

4.3.1 Ressonância magnética nuclear

A análises de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, RMN ¹H, foram realizadas em equipamento Bruker Avance, 400 MHz, na temperatura de 22 °C. As amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado.

4.3.2 cromatografia gasosa

Os produtos das reações de interesterificação e transesterificação foram submetidos a análise cromatográfica em equipamento ShimadzuCG-2010, com injetor do tipo Split/Splitless e detector de ionização em chama (FID).

As injeções foram de 1 µL da amostra, com a utilização de microseringa de 10 µL, marca Hamilton. Em virtude do uso de óleo de mamona e do clorofórmio houve cuidado redobrado na limpeza da microseringa, pois os mesmos provocam entupimento, mesmo após a filtração da amostra.

As amostras foram homogeneizadas em equipamento de ultrassom, marca Unique, e vortex, marca Warmnest-VX38.

Utilizaram-se duas metodologias distintas para a análise dos produtos das reações de interesterificação e transesterificação, itens 4.3.2.1. e 4.3.2.2., respectivamente.

4.3.2.1 reações de interesterificação

Utilizou-se a coluna capilar VF-5HT Varian, com fase estacionária de 5% fenil-polidimetilsiloxano, baixa polaridade, com temperatura máxima de 400 °C, comprimento de 15,0 metros, diâmetro de 0,25 mm e espessura do filme de 0,10 µm. A razão de Split utilizada foi de 1:20. As temperaturas do Injetor e do Detector foram de 360 °C e o tempo de corrida de 39,63 minutos.

A metodologia analítica desenvolvida utilizou a rampa de aquecimento, descrita na Tabela 7:

Tabela 7 – rampa de aquecimento utilizada na metodologia analítica para reações de interesterificação.

Taxa (°C/min)	Temperatura (°C)	Isoterma (min)
-	60	1,0
25	205	2,5
15	360	20,0

Fonte: o autor, 2014.

O produto da interesterificação, depois de adequadamente neutralizado foi pesado, aproximadamente, 0,15g e dissolvido em 1 mL de clorofórmio.

4.3.2.2 reação de transesterificação

Para a análise do biodiesel metílico gerado foi utilizada uma coluna capilar VF-1MS Varian, com fase estacionária de 100% de polidimetilsiloxano, apolar, com temperatura máxima de 350 °C, com 2,2 metros de comprimento, diâmetro 0,25 mm e espessura do filme de 0,25 µm. Utilizou-se à razão de Split de 1:80. A temperatura do injetor foi de 250 °C e a do detector 340 °C. O tempo total de corrida foi de 20,48 minutos.

A metodologia analítica utilizada tem a rampa de aquecimento, descrita na Tabela 8:

Tabela 8 – rampa de aquecimento utilizada na metodologia analítica para reações de transesterificação.

Taxa (°C/min)	Temperatura (°C)	Isoterma (min)
-	50	1
15	180	-
7	230	-

Fonte: o autor, 2014.

As amostras dos produtos da transesterificação foram preparadas pesando-se, aproximadamente, 0,15g de amostra e 0,08g de tricaprilina (padrão interno - Trioctanoato de glicerol- $C_{27}H_{50}O_6$) os quais foram diluídos em 1g de clorofórmio. O clorofórmio foi utilizado devido a solubilidade restrita do biodiesel gerado com o óleo de mamona.

O rendimento das reações de transesterificação foi calculado através do cálculo do fator resposta. As equações utilizadas estão apresentadas abaixo:

$$f = \frac{C_{analito} \times A_{PI}}{C_{PI} \times A_{analito}} \quad (3)$$

Dessa equação, decorre:

$$C_{analito} = \frac{C_{PI} \times A_{analito}}{A_{PI}} \times f \quad (4)$$

Onde:

f = fator resposta; $C_{analito}$ = Concentração do Analito (biodiesel ou ésteres metílicos); C_{PI} = Concentração do Padrão Interno (tricaprilina); $A_{analito}$ = Área do Analito (biodiesel ou ésteres metílicos); A_{PI} = Área do Padrão Interno (tricaprilina).

Todos os cálculos foram realizados com a prévia injeção do padrão de biodiesel obtido através das reações de transesterificação, em triplicata, sendo aplicados aos resultados as médias obtidas. Os cálculos do fator resposta e das concentrações dos produtos, foram feitos em planilha Microsoft Excel © Windows.

4.3.3 Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para as análises de FTIR foi utilizado o espectrofotômetro modelo Varian 660-IR, pelo método de Reflexão Total Atenuada (*Attenuated Total Reflectance* – ATR). Colocou-se uma gota da amostra sobre o cristal de diamante e iniciou-se o processo de análise, (com taxa de aquisição de 32 scans por segundo).

As amostras submetidas a análise foram dos óleos de soja, de mamona, da mistura desses óleos e do óleo interesterificado.

O objetivo de analisar os óleos de partida isoladamente, decorreu da necessidade de se identificar, no espectro de Infravermelho, a posição da hidroxila presente no ácido ricinoleico do óleo de mamona.

4.3.4 Determinação da densidade ou massa específica

Para determinação da densidade foi utilizado um densímetro digital, modelo DMA 35N Ex Petrol ©, da Anton Paak. As amostras encontravam-se a 20 °C de acordo com a norma empregada, ASTM D4052-2009.

4.3.5 Determinação da viscosidade cinemática

Na determinação da viscosidade cinemática foram utilizados os viscosímetros D177, modelo 150, e Q89, modelo 400, com fatores iguais a 0,0411 e 1,4049 para a determinação da viscosidade do óleo de soja e do óleo de mamona, respectivamente. Também foram utilizados os viscosímetros L273, modelo 200, fator 0,1058, e o viscosímetro F495, modelo 300 fator 0,2658, para determinação das viscosidades cinemáticas da mistura dos óleos de partida e do óleo interesterificado, respectivamente. Em todas as determinações, utilizou-se Banho Maria Láctea © a 40 °C e cronômetro digital Vold©. O método empregado foi baseado na norma americana ASTM D445-2009.

De acordo com a norma, adicionou-se 8,5 mL da amostra no viscosímetro específico para cada caso deixando-se imerso em Banho Maria por 30 minutos, para estabilizar a temperatura em 40 °C. A seguir, sugou-se por intermédio de um pipetador a amostra até o menisco superior da vidraria, deixou-se escorrer até o menisco inferior e verificou-se o tempo demandado no processo. Repetiu-se este procedimento três vezes. Determinado o tempo em segundos, esse foi multiplicado pelo fator anteriormente apresentado.

Para a escolha do viscosímetro mais adequado a cada tipo de amostra, fez-se um teste, utilizando-se a mesma metodologia anteriormente apresentada. O objetivo é verificar o tempo de escorrimento da amostra entre os meniscos. Esse tempo, de acordo com a norma mencionada, deve ficar no intervalo entre 200 e 1000 segundos. Caso esteja fora deste intervalo, faz-se opção por outro capilar de menor,

ou maior, bitola até encontrar o mais adequado. Os fatores são dados pelo fabricante do viscosímetro e tem seus valores acreditados.

4.3.6 Índice de acidez

Para determinação do índice de acidez utilizou-se o método descrito na norma ASTM D664-2009.

Inicialmente, pesou-se cerca de 0,5 grama de óleo em um erlenmeyer com capacidade de 125 mL e adicionou-se 10 mL da solução (2:1) éter etílico e álcool etílico. Em seguida adicionou-se 4 gotas de fenolftaleína 1% (indicador de pH de viragem), em todos os erlenmeyers, e realizou-se a titulação com solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH) numa concentração de 0,1 mol/L.

O procedimento foi o mesmo para a mistura dos óleos, para o óleo interesterificado e para os óleos de partida.

Todas as determinações foram realizadas em duplicata a fim de melhor garantir a confiabilidade dos resultados.

Utilizou-se Biftalato de Potássio (padrão primário) na padronização da solução alcoólica de KOH (titulante). Outro procedimento foi a titulação do solvente sem a presença da amostra (branco) a fim de compensar possíveis resíduos de ácidos presentes no solvente durante o cálculo do índice de acidez.

Para determinação do Índice de Acidez (IA), foi utilizada a seguinte expressão:

$$IA_{mg\ de\ \frac{KOH}{g}} = \frac{(V - PB) \times M \times MMKOH}{P} \quad (5)$$

Onde:

V =volume de KOH gasto na titulação da amostra (mL); PB = volume de KOH gasto na prova em branco; M = concentração da solução alcoólica de KOH (mol/L); $MMKOH$ = massa molar do hidróxido de potássio; e, P = massa da amostra (g).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do Óleo Interesterificado e da Mistura Óleo de Mamona:Soja (1:1)

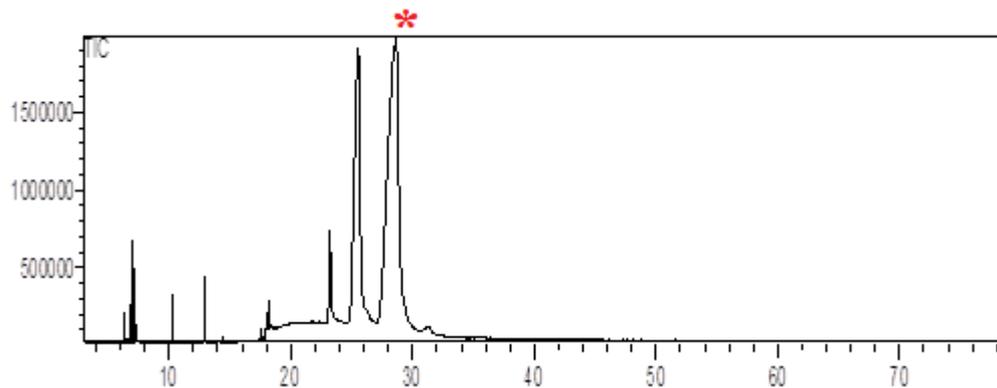
5.1.1 Cromatografia gasosa

As reações de interesterificação foram avaliadas por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama e posteriormente os compostos foram tentativamente identificados com o detector de espectrometria de massas.

O primeiro óleo de partida submetido à análise foi o óleo de soja, dissolvido em clorofórmio. A Figura 8 (A) apresenta o respectivo cromatograma.

Figura 8 – cromatograma do óleo de soja dos íons totais.

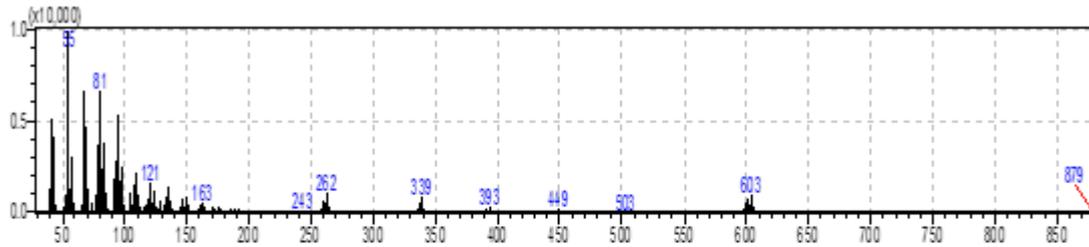
(A)



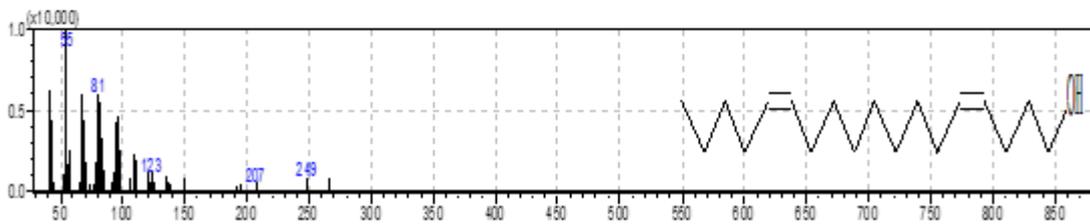
Fonte: o autor, 2014.

Figura 9 – (B) espectro de massas do pico em destaque e Identificação por comparação com os espectros de massas das bibliotecas NIST 62 e NIST 12, empregando índices de similaridade (IS)

(B)



(C)

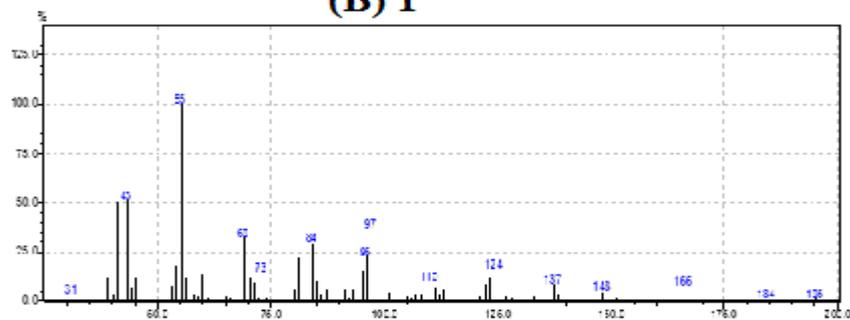
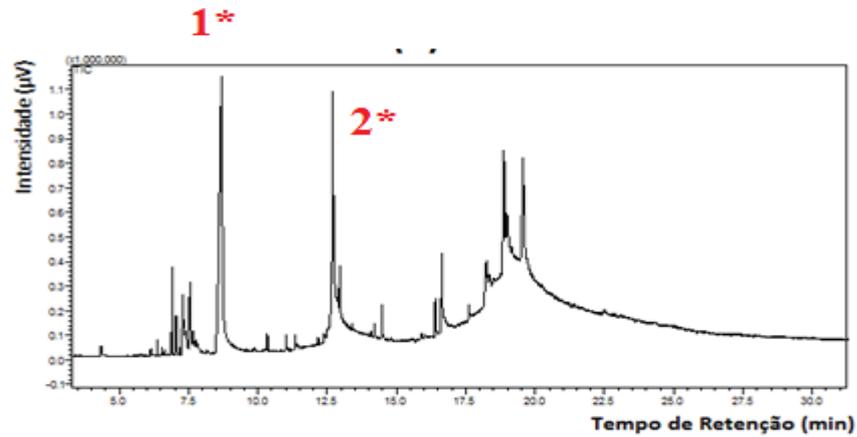


Fonte: o autor, 2014.

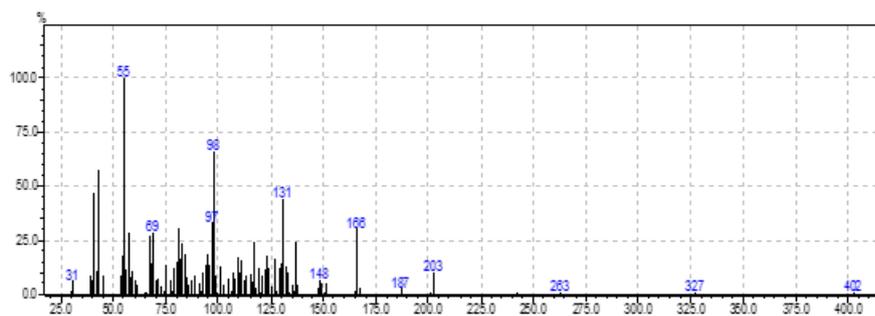
No cromatograma acima, Figura 8 (A), podemos visualizar, aproximadamente, dez picos de maior intensidade, sendo os majoritários os três últimos, com tempos de retenção superiores a 25 min. Pelo destaque, Figura 9 (B), pode-se observar que não foi possível identificar os triacilgliceróis componentes da molécula em virtude de sua fragmentação.

Na análise do óleo de mamona, Figura 10 (A), destacam-se 9 picos de maior intensidade. Pelo destaque, Figura 10 (B), pode-se observar que não foi possível identificar os triacilgliceróis componentes da molécula em virtude de sua fragmentação. O pico em destaque parece corresponder ao ácido ricinoleico, segundo análise no GC/MS.

Figura 10 – cromatograma do óleo de mamona dos íons totais (A) , (B) 1* espectro de massas do pico em destaque e Identificação por comparação (B) 2* com os espectros de massas das bibliotecas NIST 62 e NIST 12, empregando índices de similaridade (IS)



(B) 2*

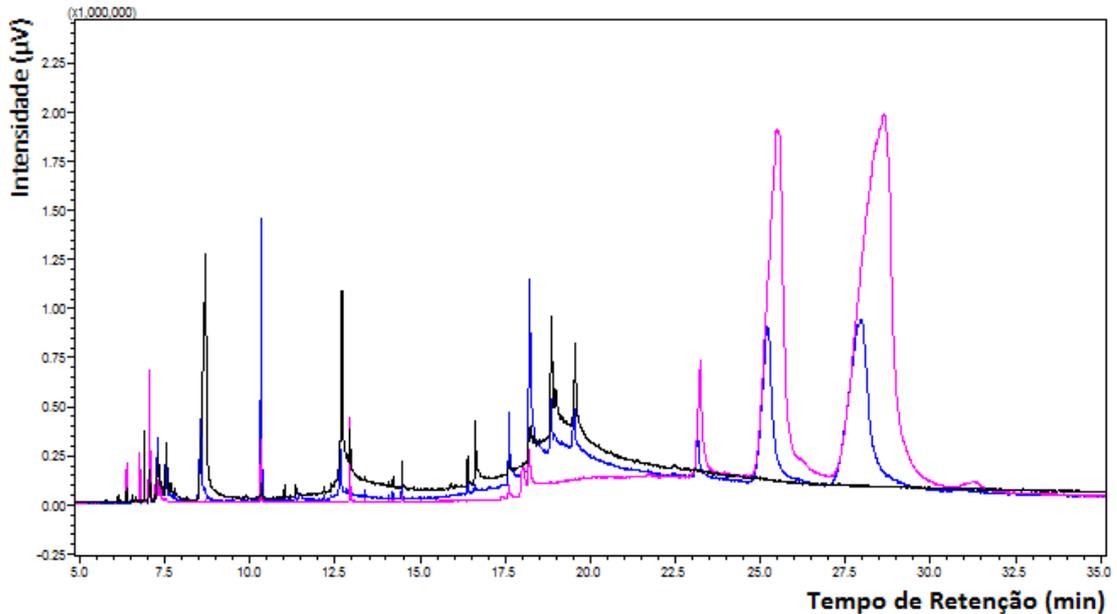


Fonte: o autor, 2014.

Na Figura 11 temos a sobreposição dos cromatogramas do óleo de soja, mamona e da mistura entre eles, preto, rosa e azul, respectivamente. Podemos observar que o cromatograma da mistura de óleos indica o somatório dos picos verificados nos cromatogramas dos óleos de soja e mamona individualmente. Há

que se considerar que as áreas não são exatamente iguais em virtude das quantidades injetadas.

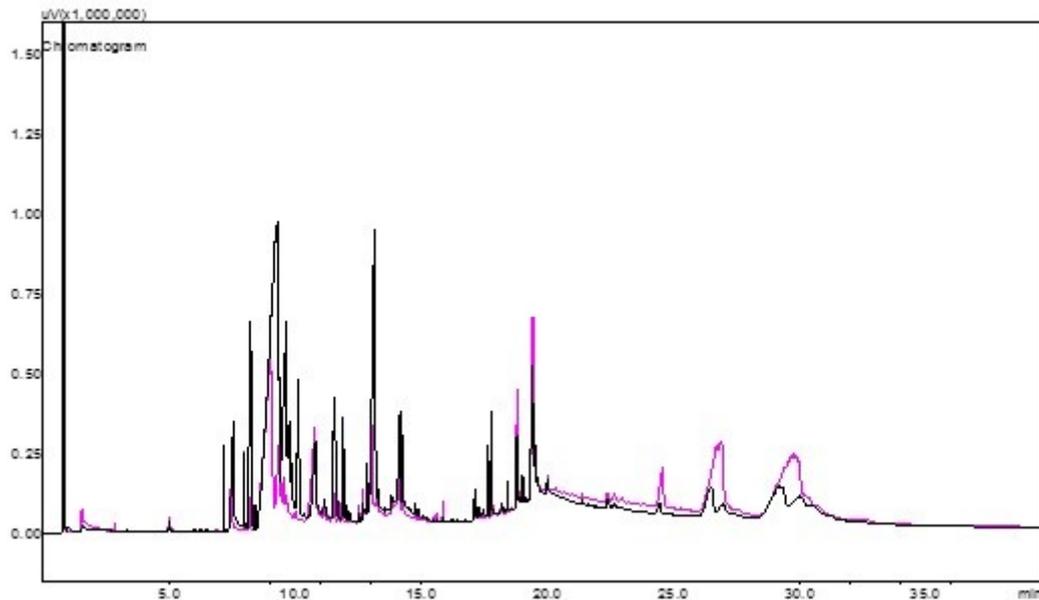
Figura 11 – cromatograma dos óleos de soja (em preto), mamona (em rosa) e mistura em (azul).



Fonte: o autor, 2014.

Por outro lado, na Figura 12 temos os cromatogramas dos óleos misturados e previamente interesterificados, preto e rosa, respectivamente. Quando sobrepostos os cromatogramas, podemos observar que após a reação de interesterificação, novos picos são observados, que supõem a formação de novos triacilgliceróis, diferentes daqueles observados na mistura simples. Contudo, cabe salientar que a composição de ácidos graxos é a mesma para os dois sistemas.

Figura 12 – cromatograma da mistura e do óleo interesterificado obtidos a partir dos óleos de soja e mamona, preto e rosa respectivamente.



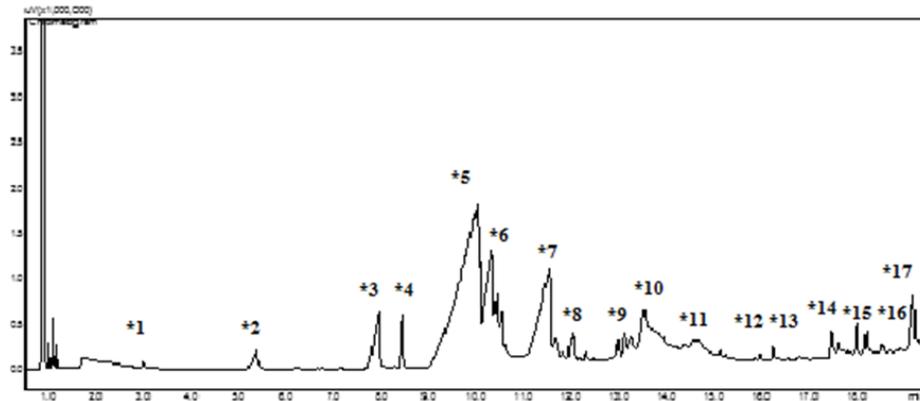
Fonte: o autor, 2014.

Através da análise da Figura 12, é possível observar que o processo de interesterificação resulta numa nova composição de triacilglicerídeos, num processo de randomização dos fragmentos graxos da estrutura triacilglicéridica inicial.

Os picos dos dois cromatogramas das Figuras 13 e 14, foram integrados, adotando-se uma área mínima com seis dígitos e os resultados foram comparados, podemos observar a presença de 17 TAGs no óleo misturado e 31 no óleo interesterificado, sendo 16 desses óleos comuns aos dois. Os TAGs comuns estão representados em cinza na tabela no anexo C.

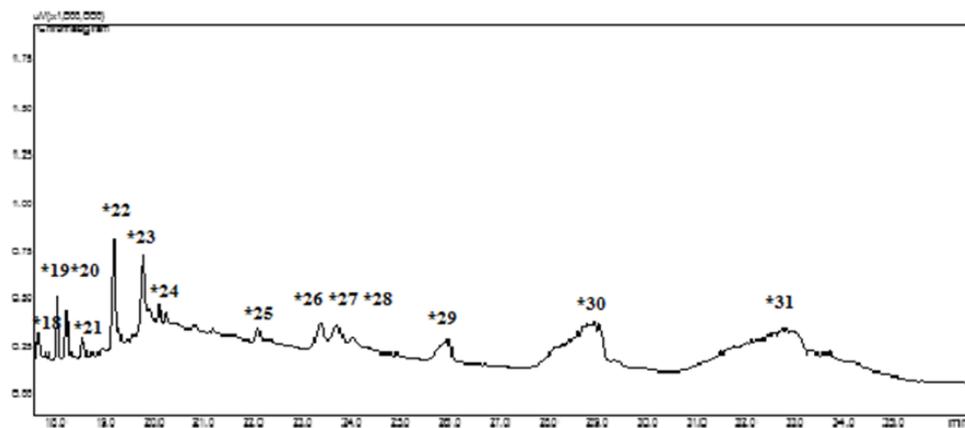
As áreas foram normalizadas e as concentrações, em %, estão também representadas na Tabela do Anexo referido. Estas concentrações são apenas estimadas visto que pode haver coeluição dos TAGs.

Figura 13 – picos integrados admitindo-se uma área mínima dos óleos misturados.



Fonte: Autor, 2014.

Figura 14 – picos integrados admitindo-se uma área mínima. dos óleos interesterificados.



Fonte: Autor, 2014.

A quantidade de triacilglicerídeos teóricos obtidos na reação de interesterificação deve ser calculado pela aplicação da Eq. 3.4. – 1, expressa no item 3.4. da presente tese. O total de ácidos graxos somados e que não estão repetidos nos dois óleos de partida é de 12 de onde se obtém 364 tipos diferentes de triacilglicerídeos.

$$\frac{12^3}{6} + \frac{12^2}{2} + \frac{12}{3} = \frac{1728}{6} + \frac{144}{2} + \frac{12}{3} = 288 + 72 + 4 = 364$$

O número total de ácidos graxos presentes no óleo de mamona é de 8, totalizando, pela aplicação da equação 3.4 – 1, 120 diferentes triacilglicerídeos. Para o óleo de soja, com 10 diferentes ácidos graxos, o número de triacilglicerídeos teóricos é de 220, pela aplicação da mesma expressão.

São 6 os ácidos graxos comuns aos dois óleos o $C_{16:0}$, $C_{18:0}$, $C_{18:1}$, $C_{18:2}$, $C_{18:3}$ e $C_{20:1}$, lembrando que na nomenclatura $C_{x:y}$, x representa o número de carbonos na cadeia e y o número de insaturações existentes. Logo, não é a simples soma dos ácidos graxos de ambos que levam ao valor de n aplicado na expressão, mas essa soma reduzida dos ácidos comuns, já que seriam contabilizados duas vezes, caso não se fizesse essa diferença. Portanto, temos $8+10-6=12$.

Assim, da interesterificação de óleos de soja e mamona obtemos 364 novos triacilglicerídeos. Entretanto, quando integrados os dois cromatogramas, a maior quantidade de picos observada foi igual a 78. Isso decorre, provavelmente, da quantidade ínfima de certos TAGs presentes em ambos os óleos que não chegam a ser detectados pela cromatografia gasosa, além da possível coeluição desses TAGs na metodologia desenvolvida.

5.1.2 Determinação da viscosidade cinemática

A Tabela 10 apresenta os resultado da viscosidade cinemática do óleo de soja (OS), do óleo de mamona (OM), do óleo interesterificado (OSOM – Inter) e dos óleos misturados (OSOM – Mist).

Tabela 9 – viscosidade cinemática dos óleos de partida, da mistura de óleos e do óleo interesterificado.

	Óleos de Partida		Óleos Interesterificado e Misturado.	
	OS (cSt)	OM (cSt)	OSOM- Inter (cSt)	OSOM – Mist (cSt)
1	33,5	242,8	97,5	89,1
2	33,5	243,0	97,8	88,9
3	33,5	242,1	98,3	89,0
	33,5	242,6	97,9	89,0

Fonte: o autor, 2014.

Como pode ser observado na Tabela 10 houve um pequeno aumento na viscosidade cinemática quando a mistura de óleos foi interesterificada. Isso ocorre porque durante o processo de randomização os radicais acilglicerídeos sofrem um rearranjo promovendo mudanças nos triacilglicerídeos originais e formação de novos, particularmente pela presença do ácido ricinoleico participando de grande parte da composição dos novos triacilglicerídeos.

Como pode ser visto na Tabela 10 a viscosidade cinemática média dos óleos de soja e mamona foram de 33,5 e 242,6 cSt, respectivamente. Nota-se a significativa diferença entre os valores das duas viscosidades, o que explica àquela encontrada na mistura com valor intermediário entre ambas. A presença da hidroxila

no ácido ricinoleico é a responsável pela elevada viscosidade desse óleo e sua presença em um número maior de triacilglicerídeos, depois da interesterificação, resulta numa alteração dessa viscosidade do óleo interesterificado.

5.1.3 Índice de acidez

Inicialmente foi realizada a padronização do KOH com biftalato de potássio, conforme descrito na parte experimental, item 4.3.6. A concentração do KOH utilizado como titulante na determinação do índice de acidez das amostras foi de 0,086 mol/L.

Os valores obtidos de índice de acidez das amostras são apresentados na Tabela 11.

Tabela 10 – resultados dos índices de acidez das amostras

Amostra	Índice de Acidez (mg KOH/g)
Óleo de soja	0,38
Óleo de Mamona	3,26
Mistura dos óleos de partida.	1,99
Óleo interesterificado	2,57

Fonte: o autor, 2014.

Nota-se que o *IA* da mistura dos óleos de partida é, aproximadamente, a média aritmética dos *IA* de cada um deles. Uma vez que tal mistura tenha sido submetida à interesterificação observa-se um elevado aumento dos *IA* do triacilglicerídeos resultantes, o que pode ser explicado pelo fato de que, durante o processo de randomização dos fragmentos graxos, há a formação de ácidos graxos livres. Esse resultado leva a compreensão de que o processo de neutralização do produto da reação deva ser mais intenso que o observado na mistura dos óleos de partida, evitando-se a saponificação dos ácidos graxos livres presentes no óleo interesterificado.

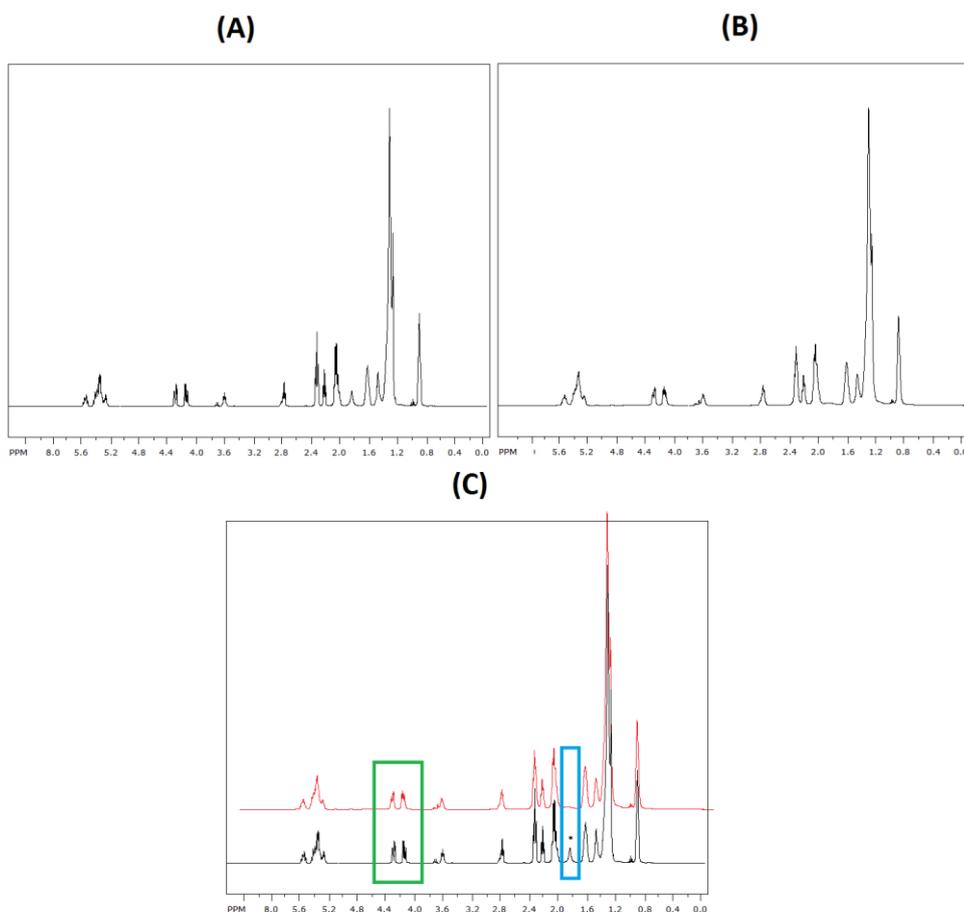
O fato de que o *IA* do óleo interesterificado é maior que o *IA* da mistura dos óleos, Tabela 11, nos leva a crer que pode haver formação de mais sabão durante o processo de transesterificação e, por isso, o rendimento dos metil ésteres pode ter sido menor, como será visto no item 5.2.1. Outro fator importante, em relação ao *IA*, diz respeito ao fato de que os ácidos graxos livres podem atuar como

“venenos” catalíticos diminuindo o rendimento da reação de transesterificação do óleo interesterificado.

5.1.4 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) – óleos

Na Figura 15 temos os espectros de RMN da mistura (A) e do óleo interesterificado (B) e a sobreposição dos mesmos (C).

Figura 15 – espectros de RMN de ^1H da mistura de óleos (A), do óleo interesterificado (B) e (C) sobreposição dos espectros (A) e (B).



Fonte: o autor, 2014.

Pode-se observar os sinais entre 4,1 e 4,4 ppm, que provam a presença do fragmento glicerol triesterificado em ambos sistemas, destacado na Figura 15, em verde.

Na análise dos espectros sobrepostos (C), percebe-se que o óleo interesterificado apresenta grupos triacilglicerol diferentes da mistura dos óleos, destaque em azul na Figura 15 C, o que corrobora com os resultados obtidos por GC, índice de acidez e viscosidade cinemática.

5.2 Obtenção de Biodiesel Padrão por Transesterificação de Misturas de Óleos e do Óleo Interesterificado

Os padrões de biodiesel da mistura dos óleos e dos óleos interesterificados foram obtidos de acordo com os parâmetros indicados no item 4.2. e os mesmos foram caracterizados com as técnicas de cromatografia gasosa, ressonância magnética nuclear e infravermelho por transformada de Fourier, com o intuito de provar que os dois biodieseis obtidos são os mesmos, já que são provenientes dos mesmos ácidos graxos.

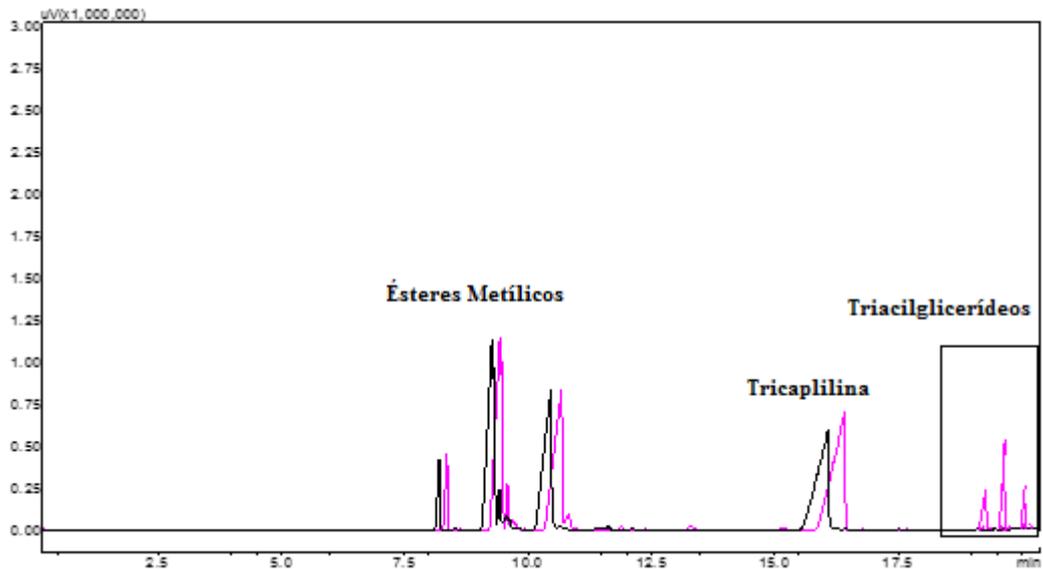
5.2.1 Cromatografia gasosa

No cromatograma obtido a partir do biodiesel padrão dos óleos misturados não foram observados picos após a tricaprilina (padrão interno adotado). Já no cromatograma obtido a partir do biodiesel do óleo interesterificado foram observados vários picos após a tricaprilina (Fig. 16) e, por isso mesmo, foi analisado por GC/MS onde pôde-se constatar que se tratavam de triacilglicerídeos (Fig. 17 A e B).

A Figura 17 – A apresenta o cromatograma do biodiesel do óleo interesterificado ainda com a presença dos triacilglicerídeos. Nos tempos de retenção entre 7,5 e 10 minutos vemos os picos dos metil ésteres (biodiesel formado). O pico com tempo de retenção de 16 minutos, corresponde à tricaprilina e aqueles observados entre 18 e 20 minutos, representam os triacilglicerídeos que não reagiram.

Em virtude do aparecimento desses triacilglicerídeos, fez-se necessária à repetição da reação de transesterificação desse óleo interesterificado. A reação foi repetida, nas mesmas condições reacionais sobre o produto por cinco vezes. Em cada uma delas o produto foi neutralizado e lavado com ácido fosfórico e solução saturada de cloreto de sódio, respectivamente, até o desaparecimento dos referidos picos após a tricaprilina.

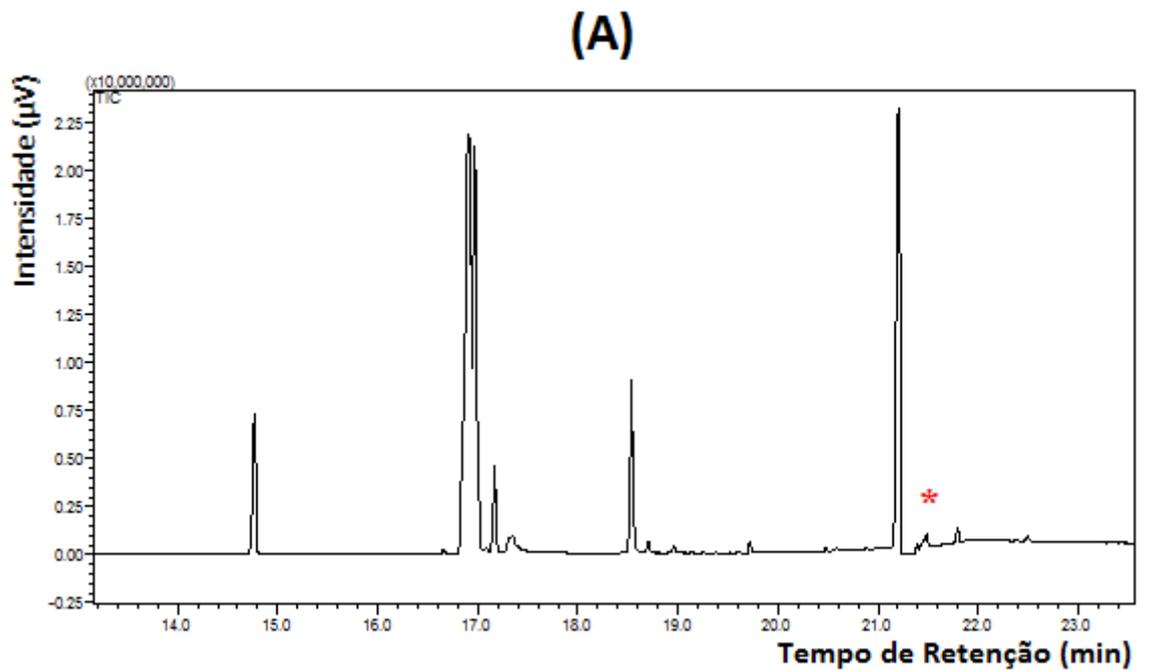
Figura 16 – Comparação dos cromatogramas obtido para o biodiesel do óleo interesterificado (em rosa) e da mistura de óleos (preto) apresentando picos de triacilglicerídeo, área destacada pelo retângulo preto, após o pico do padrão interno ($t_{R\text{tricapilina}} = 16$ min, aproximadamente)



Fonte: o autor, 2014.

A Figura 17, apresenta o cromatograma do padrão do biodiesel obtido após sucessivas repetições das reações de transesterificação e neutralizações, até o desaparecimento dos picos posteriores à tricaprilina, ou seja, formação de 100% dos ésteres metílicos.

Figura 17 – cromatograma do biodiesel padrão obtido com o óleo interesterificado por GC/MS íons totais (TIC) (A), (B) o espectro de massas do pico em destaque e no (C) e Identificação por comparação com os espectros de massas das bibliotecas NIST 62 e NIST 12, empregando índices de similaridade.



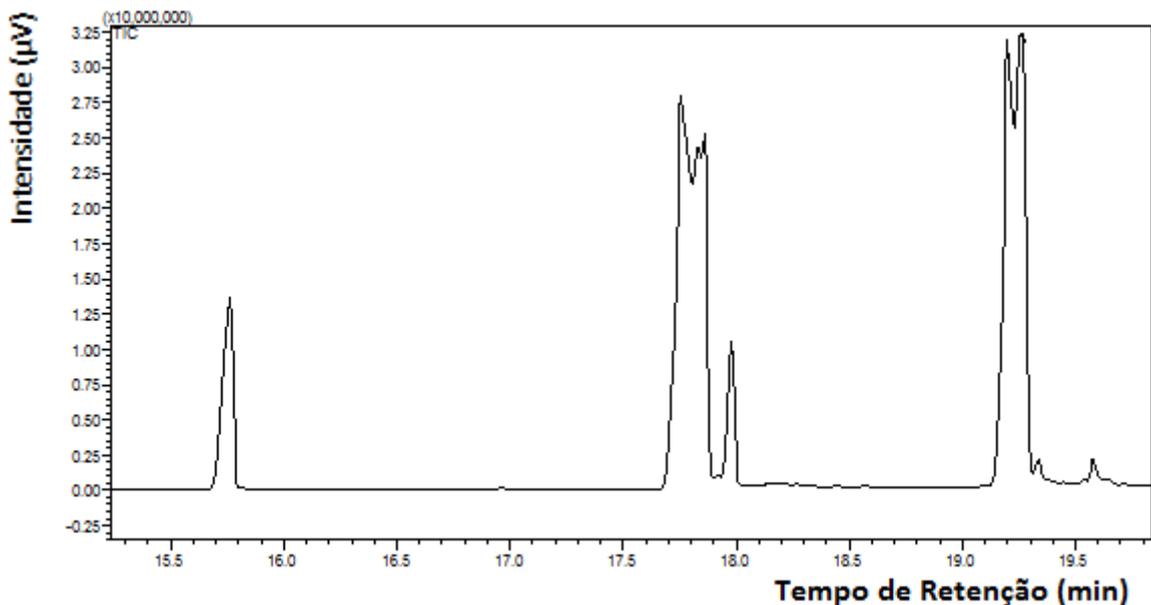
Fonte: o autor, 2014.

Os picos identificado na figura A constituem resíduos de tricaplilina e outros resíduos, foi denominado decorrentes de contaminação.

Esse último padrão foi utilizado na determinação do fator resposta quando da determinação do rendimento das reações de transesterificação, do óleo interesterificado, nas análises por cromatografia gasosa.

A Figura 18, apresenta o cromatograma do padrão do biodiesel do óleo misturado.

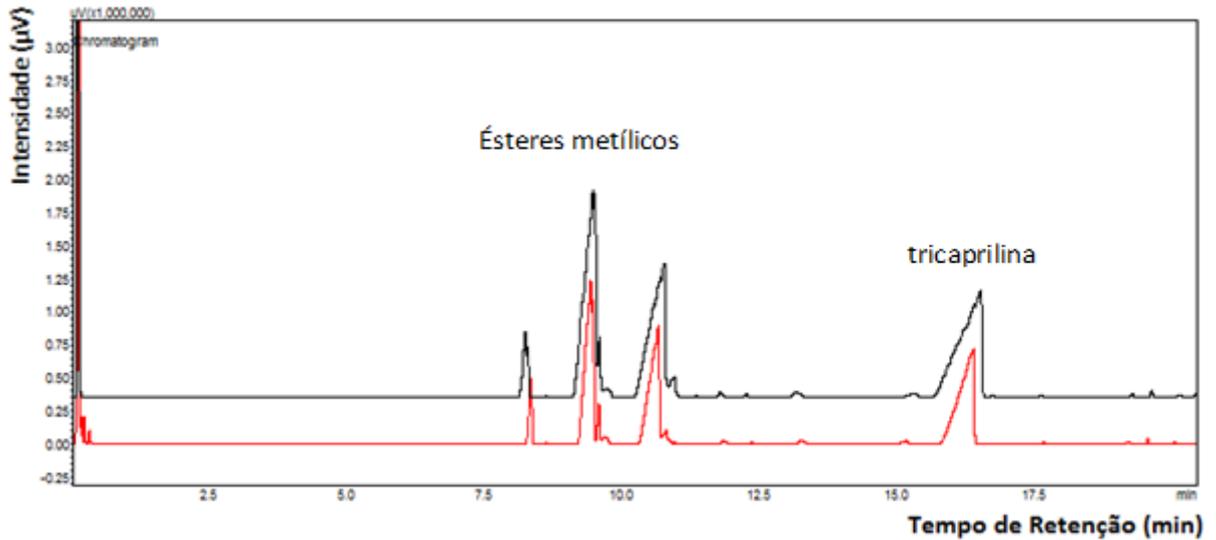
Figura 18 – cromatograma do biodiesel padrão obtido com o óleo misturado por GC/MS.



Fonte: o autor, 2014.

A Figura 19, apresenta os padrões obtidos com o óleo misturado (em negro) e com o óleo interesterificado (em vermelho), sobrepostos. Podemos observar que se trata do mesmo biodiesel, pois ambos apresentaram os ésteres metílicos com os mesmos tempos de retenção.

Figura 19 – padrão do biodiesel obtido com o óleo misturado (em negro) e com o óleo interesterificado (em vermelho)



Fonte: o autor, 2014.

A Tabela 12, apresenta os tempos de retenção dos ésteres metílicos obtidos nos cromatogramas do óleo interesterificado e misturado.

Tabela 11 – tempos de retenção dos ésteres metílicos e do padrão interno do biodiesel obtido com o óleo interesterificado e com o óleo misturado.

Ésteres Metílicos	Padrão Inter		Padrão Mist	
	t_R	Área	t_R	Área
C ₁₆₋₀	8,341	1699253,3	8,233	2980140,3
C ₁₈₋₂	9,420	12038605,6	9,461	18155880,2
C ₁₈₋₁	9,572	677207,1	9,583	616094,3
C ₁₈₋₀	10,660	9735250,8	10,759	16547922,5
Tricaprilina	16,382	12724254,9	16,515	21286965,6

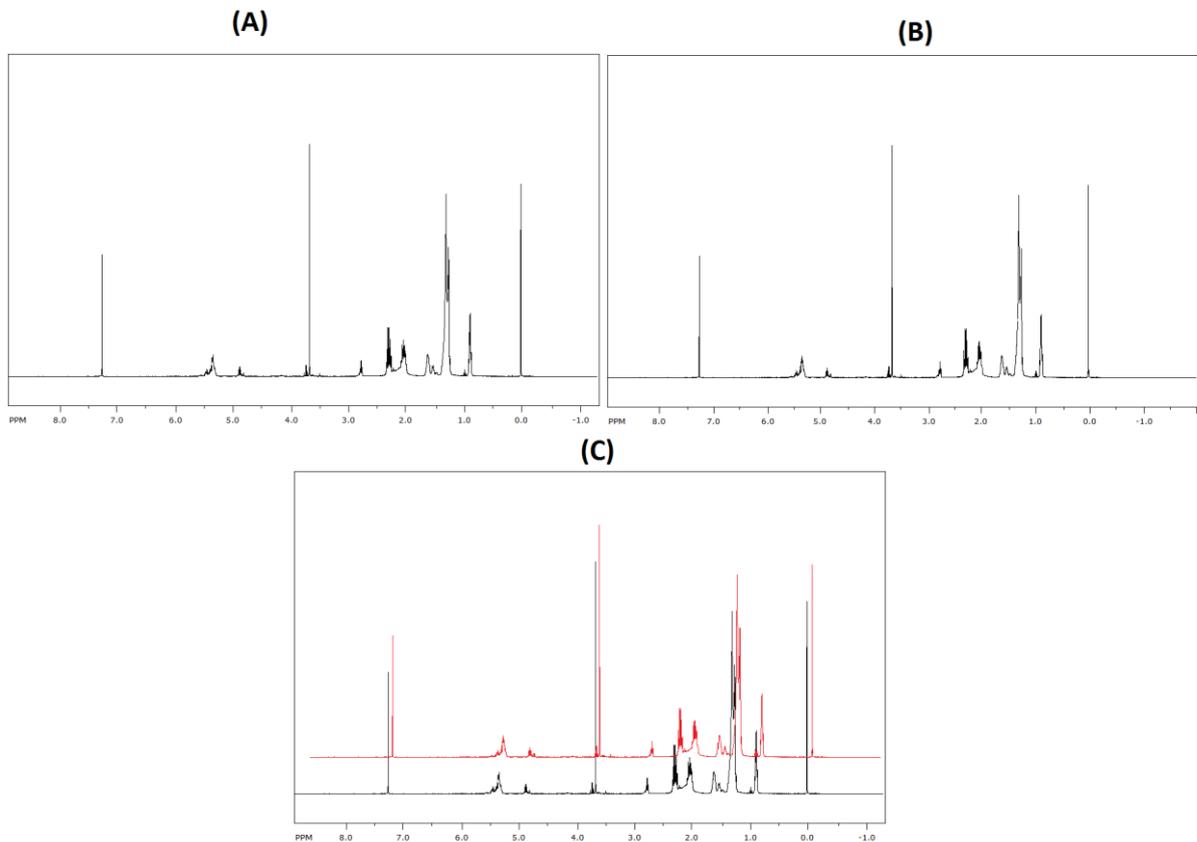
Fonte: o autor, 2014.

Pela análise dos tempos de retenção é possível afirmar que se trata do mesmo biodiesel, embora sejam obtidos de diferentes triacilglicerídeos.

5.2.2 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H) – Biodiesel

A fim de confirmar que o biodiesel obtido pela mistura dos óleos e obtido pelo óleo interesterificado é o mesmo, fizeram-se análises de ressonância magnética nuclear de hidrogênio. Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 20.

Figura 20 – espectros de RMN ^1H dos biodieseis padrão obtidos a partir da mistura de óleos de soja e de mamona (A), do sistema interesterificado (B), e a sobreposição entre os dois espectros (C).



Fonte: o autor, 2014.

A ausência dos sinais na região de 4,1 a 4,4 ppm provam a inexistência da porção glicerol de mono-, di- ou triacilglicerídeos, enquanto que o forte singlete em 3,6 ppm indica a formação do éster metílico. Os espectros apresentados na Figura 20, confirmam a completa conversão dos mono-, di- e triacilglicerídeos em ésteres metílicos.

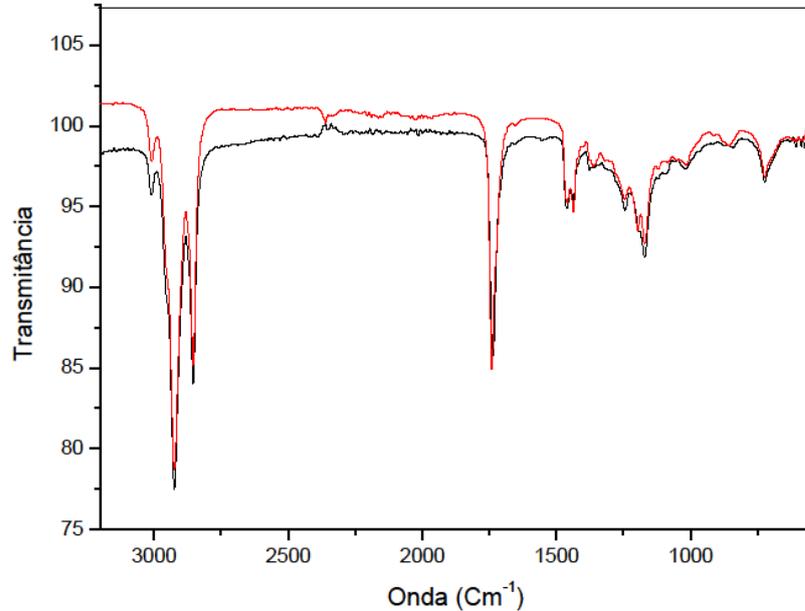
Os espectros são iguais para os biodieseis obtidos a partir da mistura (Figura 20-A) ou do sistema interesterificado (Figura 20-B), comprovando que o biodiesel obtido é o mesmo, o que está de acordo com o que foi verificado por GC.

5.2.3 FTIR

Outra metodologia empregada na comparação entre o biodiesel obtido a partir do óleo interesterificado e da mistura foi a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

A Figura 21, apresenta os dois espectros dos padrões de biodiesel obtidos a partir do óleo interesterificado (em negro) e da mistura dos óleos de soja e de mamona (em vermelho).

Figura 21 – espectros de IV dos biodieseis obtidos a partir do óleo interesterificado (em negro) e da mistura dos óleos de soja e de mamona (em vermelho).



Fonte: o autor, 2015.

Os dois espectros são, praticamente, idênticos, provando tratarem-se do mesmo biodiesel.

A região compreendida entre 1850 e 1610 cm^{-1} caracteriza a presença dos grupos funcionais que possuem carbonila. A banda presente na região de 3200 cm^{-1} é característico da presença da hidroxila, nesse caso, a do ácido ricinoleico existente no óleo de mamona. A banda entre 730-675 cm^{-1} indica que os biodieseis obtidos apresentam isomerização cis. A faixa da isomerização trans, de 970-960 cm^{-1} , não foi observado no espectro.

5.3 Estudo cinético da transesterificação de diferentes óleos

Para calcularmos a incerteza do método analítico, ou seja, a variação entre os percentuais obtidos nas diversas injeções dos analitos, fizemos opção pela determinação do desvio padrão avaliando a repetitividade do método, a partir da repetição consecutiva do mesmo biodiesel, produto da reação de 180 minutos. O cálculo foi feito utilizando a expressão abaixo demonstrada e realizando nove injeções, pelo mesmo operador, no mesmo dia e no mesmo equipamento.

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x - \bar{x})^2} \quad (6)$$

Onde:

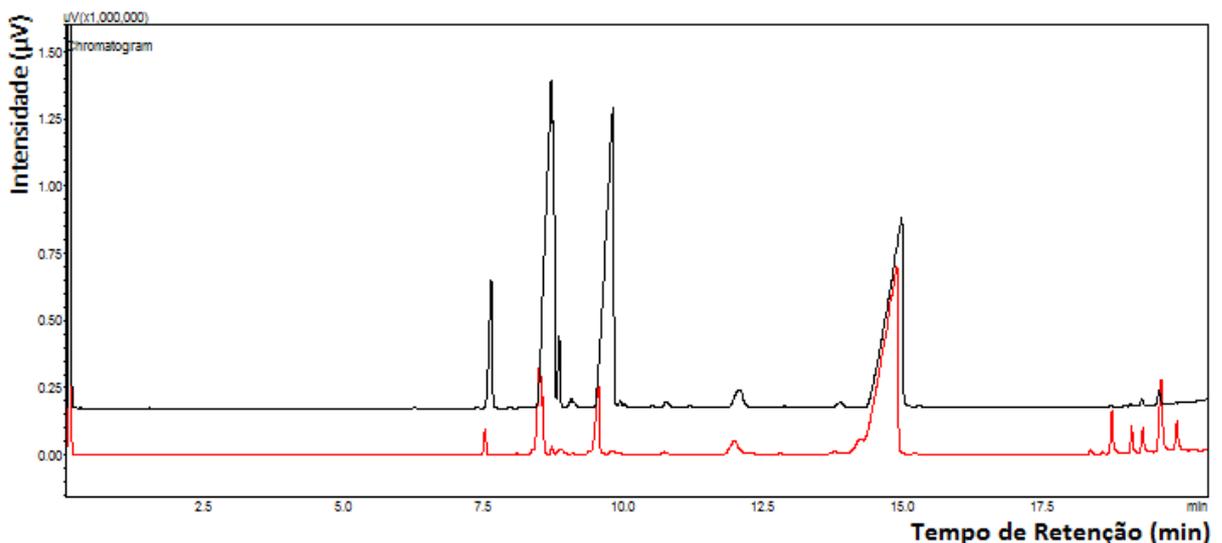
S = desvio padrão; n = população/amostra; X = valores; \bar{X} = média aritmética dos valores.

Um desvio padrão de baixo valor, indica que os resultados obtidos nos rendimentos das reações estão próximos, todos eles, à média. Valores altos indicam uma dispersão maior e, conseqüentemente, uma confiabilidade menor.

A incerteza determinada no método cromatográfico foi de 4%

Nas reações de transesterificação obteve-se um total de 18 (dezoito) amostras. Dessas, duas estão mostradas nos cromatogramas na Figura 22, onde o cromatograma em preto representa uma reação de transesterificação de 60 min obtido a partir da mistura de óleos e, em vermelho, representa uma reação de 30 min obtido a partir do óleo interesterificado.

Figura 22 – cromatograma (em preto) representando uma reação de transesterificação de mistura de OSOM (60') e cromatograma (em vermelho) representando uma reação de transesterificação de óleo interesterificado (30').



Fonte: o autor, 2015.

Através da análise dos cromatogramas foram feitos os cálculos dos rendimentos reacionais em todas as amostras e os resultados estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 12 – Tabela comparativa de rendimento da reação de transesterificação de OSOM-Mist e OSOM-Inter

Tempo da reação (minutos)	Rendimento – OSOM-Mist ($\pm 4\%$)	Rendimento – OSOM-Inter ($\pm 4\%$)
5	19%	15%
10	56%	21%
15	68%	32%
30	79%	36%
45	83%	42%
60	89%	40%
90	88%	38%
120	87%	41%
180	90%	39%

Fonte: o autor, 2015.

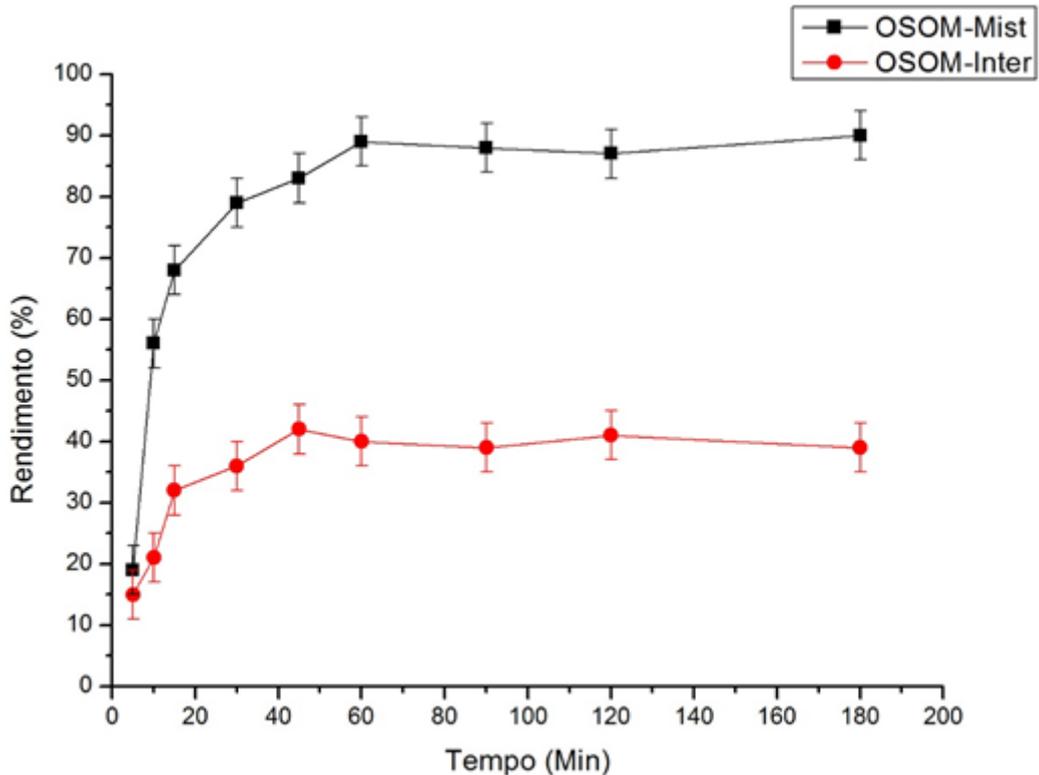
Como pode ser observado na Tabela 13 o biodiesel gerado a partir da mistura de óleos apresentam um rendimento muito superior ao determinado para o biodiesel obtido a partir do óleo interesterificado.

A reação apresenta o máximo rendimento no tempo de 45 min para a transesterificação dos óleos misturados e 45 min para o do óleo interesterificado. Apesar do menor tempo de reação, e conseqüente menor quantidade de energia gasta no processo, observa-se que a reação de 60 min apresenta rendimento superior ao dobro daquela de 45 min.

As curvas de rendimento apresentam equilíbrio cinético a partir de 30 minutos de reação, em ambos os casos.

Observamos uma forte inclinação nos momentos iniciais das reações e na transesterificação do óleos interesterificado e a obtenção do equilíbrio da reação por volta de 45 min nos dois sistemas avalisados.

Figura 23 – curva comparativa entre as transesterificações dos óleos misturados (em negro) e do óleo interesterificado (em vermelho).



Fonte: o autor, 2015.

Como mostra o gráfico, o resultado da reação de transesterificação de mistura de óleo de soja e de mamona apresenta maior rendimento e melhor cinética que o obtido a partir do óleo interesterificado dos mesmos óleos de partida. Isso deve estar relacionado ao importante aumento da viscosidade com o processo de interesterificação. Além disso, podemos supor que a presença do fragmento ricinoleico em grande parte das moléculas de triacilglicerídeo, após a reação de interesterificação, deve exercer um poder de retardamento da reação por interações química específicas, devido a ação do grupo OH presente em sua cadeia graxa durante o processo transesterificação.

Outra possibilidade está relacionada as reações de saponificação que, possivelmente, ocorrem na presença do catalisador alcalino. Com essas reações indesejáveis teremos a produção de sais de ácidos graxos (sabões) no lugar de ésteres metílicos (biodiesel) devido à hidrólise alcalina dos triacilglicerídeos. O fato de que o *IA* do óleo interesterificado ser maior que o *IA* da mistura dos óleos, apresentado no tópico 5.1.3, Tabela 11, nos leva a crer que pode haver formação de mais sabão durante o processo de transesterificação e, por isso, o rendimento dos metil ésteres pode ter sido menor.

A presença de mais ácidos graxos livres, provada pela determinação do índice de acidez, apresentado no tópico 5.1.3, nos óleos analisados, também pode indicar um “envenenamento” de parcela do catalisador e sua conseqüente destruição no meio reacional, o que implicaria, igualmente, numa queda do rendimento da reação de transesterificação do óleo interesterificado.

Em resumo, quanto à Caracterização dos Óleos, pode-se afirmar que há significativas diferenças quanto à composição dos TAGs, diferenciando os óleos de partida quanto as suas características físicas e químicas. O índice de acidez, demonstrou que OSOM-Inter apresenta maior quantidade de ácidos graxos livres, promovendo, possivelmente o “envenenamento” do catalisador ou reações indesejáveis de saponificação. A viscosidade cinemática do OSOM-Inter é maior que a do OSOM-Mist, muito provavelmente decorrente da randomização dos radicais provenientes do ácido ricinoleico. Quanto à RMN ^1H apresenta diferença em um multiplete.

Em relação a Caracterização do Biodiesel, não se determinou mudanças significativas entre ambos. A análise em FTIR provou que os dois combustíveis apresentam-se na forma cis, a mesma para os seus óleos de partida. A cromatografia gasosa mostrou serem os mesmos ésteres metílicos.

Verificou-se que a simples obtenção da composição em ácidos graxos de uma mistura de óleos, não é suficiente para a previsão da cinética de reação.

Cabe salientar que há a necessidade de realizar outros experimentos para comprovar essas hipóteses.

6 CONCLUSÃO

Através da caracterização dos óleos obtidos pela mistura e pelo processo de interesterificação, pôde-se observar que as diferenças são significativas quanto à composição dos TAGs. O índice de acidez, determinado em ambos os casos, demonstrou que o óleo interesterificado apresenta maior quantidade de ácidos graxos livres o que pode levar ao “envenenamento” do catalisador ou reações indesejáveis de saponificação dos TAGs da composição. A viscosidade cinemática, igualmente, sofreu variação devido, principalmente, à randomização do ácido ricinoleico, presente no óleo de mamona e que, quando da interesterificação química, termina por compor maior número de TAGs que na mistura dos óleos de partida. Na análise por ressonância magnética nuclear de hidrogênio, pudemos observar a presença de um novo pico no espectro do óleo interesterificado, que exige exame mais acurado a fim de determinar sua origem.

Quando caracterizados os biodieséis obtidos da mistura e do óleo interesterificado não se determinou mudanças significativas entre ambos. Na caracterização por FTIR observamos que ambos os combustíveis apresentam-se na forma cis, não havendo, também, distinção entre eles. A cromatografia gasosa mostrou serem os mesmos ésteres metílicos.

Contudo verificou-se que a simples obtenção da composição em ácidos graxos de uma mistura de óleos, não é suficiente para a previsão da cinética da reação. Verificamos que o óleo interesterificado a partir da mistura de óleos de mamona e soja (1:1) tem características diferentes, quanto a sua composição em TAGs, daquele da simples mistura original. A viscosidade desses óleos e a cinética de reação são significativamente diferentes, mesmo que levem ao mesmo produto final.

7 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Os estudos sobre a transesterificação de óleos interesterificados devem ser realizadas também com outros catalisadores;

Outros óleos de partida, diferentes daqueles usados na presente tese, devem ser utilizados a fim de se estudar a cinética das reações de transesterificação a partir de óleos interesterificados;

Diferentes proporções nas misturas de OS e OM devem, igualmente, ser consideradas em estudos futuros;

Deve-se obter experimentalmente dois óleos, misturado e interesterificado, com mesmos índices de acidez, para só então realizar as reações de transesterificação;

Ainda, é necessário o estudo da transesterificação de óleos interesterificados sob diferentes condições reacionais, tais como tempo e temperatura.

REFERÊNCIAS

ALGORTA PLÁ, Juan. Perspectivas do biodiesel no Brasil. **Revista Indicadores Econômicos da FEE**, Porto Alegre/RS, v. 30, n. 2, p. 179-189, set. 2002.

AMARAL, Furlan; GALDOS, Marcelo Valadares. Vai Faltar Comida? **Agroanalysis**, São Paulo, out. 2014. Disponível em: <http://www.agroanalysis.com.br/materia_detalhe.php?idMateria=1069>. Acesso em: 31 dez. 2014.

_____. Resistência ao Biocombustível Brasileiro: racionalidade ou protecionismo? **Agroanalysis**, São Paulo, out. 2014. Disponível em: <http://www.agroanalysis.com.br/materia_detalhe.php?idMateria=885>. Acesso em: 31 dez. 2014.

ARYEE, Alberta N.A.; VOORT, Frederik R. van de; SIMPSON, Benjamin K. FTIR determination of free fatty acids in fish oils intended for biodiesel production. **Elsevier**, Amsterdam, v. 44, p. 401-405, dez. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359511308003693#>>. Acesso em: 16 jan. 2015.

ATKINS, Peter William. **Moléculas**. Tradução Paulo Sérgio Santos, Fernando Galembeck. 1 ed. 2 reimp. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2006.

BARBOSA, Luiz Cláudio de Almeida. **Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos**. Viçosa/MG: UFV, 2007.

BARETH, Armin; STROHMAR, Walter; KITZELMANN, Erwin. **Gas Chromatographic Determination of Mono- and Diglycerides in Milk and Milk Products**. Eur Food Res Technol. v. 216. p. 365-368, abr. 2003.

BASTOS, Patrícia. Momona, a semente que não vingou em Alagoas. **Gazeta de Alagoas**. Disponível em <<http://gazetaweb.globo.com/gazetadealagoas/acervo.php?c=192673>>. Acesso em: 14 nov. 2014

BOBBIO, Norberto, **Teoria do Ordenamento Jurídico**. 2 ed. São Paulo: Saraiva, 2014.

BORTOLUZZI, Janaína H. et al. Uso da Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (GCxGC) na Caracterização de Misturas Biodiesel/Diesel: aplicação ao biodiesel de sebo bovino. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1188-1192, 2011.

BRANDÃO, K. S. R. Otimização do processo de produção de biodiesel metílico e etílico de soja. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, **Artigos Técnicos – Científicos**. Brasília- DF, vol. 2, p. 127, 2006.

BRASIL. **Constituição da República Federativa do Brasil**. Disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/constituicao/constituicao.htm>. Acesso em: 12 fev. 2014.

BRASIL. **DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO**. 13 de outubro de 2008.

_____. **DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO**. 31 de março de 2009.

_____. Lei Nº 9.478 de 6 de agosto de 1997. **Dispõe sobre a política energética nacional, as atividades relativas ao monopólio do petróleo, institui o Conselho Nacional de Política Energética e a Agência Nacional do Petróleo e dá outras providências**. Disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9478.htm>. Acesso em: 9 jul. 2014.

BRUNETTI, Franco. **Mecânica dos Fluidos**. 2 ed. rev. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.

BRÜSCHWEILER, H.; DIEFFENBACHER, A. Determination of Mono- and Diglycerides by Capillary Gas Chromatography. **Pure & Appl. Chem.**, v. 63, n. 8, p. 1153-1162, 1991.

CARVALHO, Myller S., et al. Chromatographic Analyses of Fatty Acid Methyl Esters by HPLC-UV and GC-FID. **Braz. Chem. Soc.**, v. 23, n. 4, p. 763-769, 2012.

DABDOUB, Miguel J.; BRONZEL, João L. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 776-792, abr. 2009. Disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol32No3_776_20-QN09125.pdf>. Acesso em: 17 jan. 2015.

EDITORA INSUMOS. **Lipídios: Hidrogenação, Interesterificação e Fracionamento**. Aditivos & Ingredientes, São Paulo, n. 56, p.41-50, 01 jun. 2008. Disponível em: <http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/86.pdf>. Acesso em: 5 jun. 2010

EMBRAPA. **Apresentação do Produto**: mamona. Disponível em <<http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/mamona/apresentacao.html>>. Acesso em: 11 jan. 2015.

_____. **Manual de segurança e qualidade para a cultura da soja**. – Brasília, DF : Embrapa Transferência de Tecnologia, 2005.

_____. **Tecnologias de produção de soja – região central do Brasil 2012 e 2013**. - Londrina: Embrapa Soja, 2011.

FACCIO, Carina. **Estudo da Produção de Ésteres Etílicos a Partir da Alcoólise de Óleos Vegetais**. 2004. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Campus de Erechim, RS, 2004.

FAGUNDES, F. P. et al. Avaliação das Propriedades do Óleo de Mamona na Produção de Biocombustível. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO E GÁS, 3., 2005, Salvador. **Anais...** Salvador: IBP, 2005.

FAGUNDES, F. P. et al. Utilização de Técnicas Espectroscópicas na Determinação do Percentual de Biodiesel em Misturas Binárias com Diesel, In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO E GÁS, 4., 2007, Campinas/SP. **Anais...** Campinas: IBP, 2007

FECOMBUSTÍVEIS. **Relatório Anual da Revenda de Combustíveis**. Disponível em <<http://relatorio2012.fecombustiveis.org.br/diesel>>. Acesso em: 9 jul. 2014.

FERRARI, Roseli Aparecida; OLIVEIRA, Vanessa da Silva; SCABIO, Ardalla. Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia. **Química Nova**. v. 28, n 1, p. 19-23, 2005.

FOX, Robert W.; MACDONALD, Alan T.; PRITCHARD, Philip J. **Introdução à Mecânica dos Fluidos**. Tradução de Ricardo Nicolau Nassar Koury e Geraldo Augusto Campolina França. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

GARCÍA REGUEIRO, J. A.; I. DÍAZ, J. Gibert. Determination of Neutral Lipids From Subcutaneous Fat of Cured Ham by Capillary Gas Chromatography and Liquid Chromatography. **Journal of Chromatography**, v. 667, p. 225-233, 1994.

GERIS, Regina, et al. Biodiesel de Soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.

GIL, Victor M. S.; GERALDES, Carlos F. G. C. **Ressonância Magnética Nuclear: fundamentos, métodos e aplicação**. 2 ed. Lisboa: Fundação Calouste GulBenKiam, 2002.

GRIMALDI, Renato; GONÇALVES, Lireny Aparecida Guaraldo; ANDO, Marlene Yumi. Otimização da Reação de Interesterificação Química do Óleo de Palma. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 633-636, 2005.

GUILHERMINO, Everilda Brandão. **Propriedade Privada Funcionalizada**. Rio de Janeiro: GZ, 2012.

HAERTEL, Paula Lemões. **Desenvolvimento de um novo Processo para a Produção de Biodiesel Etílico de Mamona**. 2009. 119 f. (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande, Porto Alegre, RS, 2009.

HOLLER, F. James; SKOOG, Douglas A.; CROUCH, Stanley R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

INFORME AGROPECUÁRIO, v 26, n. 229. **Produção de Oleaginosas para Biodiesel**. Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais – EPAMIG, 2005.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

KNOTHE, Gerhard. et al. **Manual do Biodiesel**. Tradução Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

LÔBO, Ivon Pinheiro; FERREIRA, Sérgio Luis Costa; CRUZ, Rosenira Serpa. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, jul. 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n6/44.pdf>>. Acesso em: 12 mar. 2014.

MAZZOLA, Alessandro A. Ressonância Magnética: princípios de formação da imagem e aplicações em imagem funcional. **Revista Brasileira de Física Médica**. 2009. Disponível em <www.abfm.org.br>. Acesso em: 15 jul. 2014.

MCMURRY, Jon. **Química Orgânica**. 4 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 1997.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. Vidya.; NAIK, S. N. Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification: a review. **Elsevier**, Amsterdam, v. 10, p. 248-268. jun. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032104001236>>. Acesso em: 16 jan. 2015.

MELLO, Vinicius M. et al. **Determination of the content of fatty acid methyl esters (FAME) in Biodiesel Samples Obtained by Esterification Using ¹H-NMR Spectroscopy**. Magn. Reson. Chem. v. 46, p. 1051-1054, jun. 2008.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**. v. 5, p. 63-73, jan. 2013.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO - Secretaria de Política Agrícola (Portaria Nº 218, de 29 de novembro de 2013): **NOTA TÉCNICA. Indicações Técnicas para a cultura da Mamona em Mato Grosso do Sul/** Melhoria, André Luiz, Luiz Alberto Staut (Editores) – Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste, 2005.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Biomassa**. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/clima/energia/energias-renovaveis/biomassa>>. Acesso em: 9 jul. 2014.

MIRGHANI, Mohamed E. S. Rapid Method for the Determination of Moisture Content in Biodiesel Using FTIR Spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 88. p. 1897-1904. junho. 2011. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/s11746-011-1866-0>>. Acesso em: 16 jan. 2015.

NAVIGLIO, Daniele, et al. Rapid Determination of Esterified Glycerol and Glycerides in Triglyceride Fats and Oils by Means of Periodate Method After Transesterification. **Food Chemistry**, n. 102, p. 399–405. 2007.

NEDER, Henrique Dantas. **A Produção de biocombustíveis comprometerá a produção de alimentos?** Disponível em: <<http://www.sbcpd.org/portal/index.php/noticias/noticias-gerais/64-producao-de-biocombustivel-comprometera-a-producao-de-alimentos>>. Acesso em: 30 set. 2014.

OLIVEIRA, D. et al. Influência das Variáveis de Processo na Alcoólise Enzimática de Óleo de Mamona. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Campinas, p. 178-182, abr./jun. 2004.

OLIVEIRA, Jefferson S. et al. Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies. **Elsevier**, Amsterdam, v. 69, p. 1278-1284. jul. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914006000087>>. Acesso em: 16 jan. 2015.

PACHECO, Bruna S. et al. Monitoramento da Síntese de Cera por Espectroscopia de Infravermelho. In: **ENCONTRO DE PÓS-GRADUAÇÃO UFPEL**, 15. 2013, Pelotas. **Anais...** Pelotas: UFPEL, 2013.

PAULA JÚNIOR, T. J.; VENZON, M. **101 Culturas - Manual de Tecnologias Agrícolas**. Belo Horizonte: EPAMIG, 2007.

PETROBRAS. Disponível em <<http://www.petrobras.com.br/>>. Acesso em: 10 dez. 2014.

PLANK, Christina; LORBEER, Eberhard. Simultaneous Determination of Glycerol, and Mono-, Di- and Triglycerides in Vegetable Oil Methyl Esters by Capillary Gas Chromatography. **Journal of Chromatography**, v. 697, p. 461-468, 1995.

PONTO RURAL. **A Revitalização da Cultura do Milho em Alagoas**. Disponível em: <<http://www.boletimpecuario.com.br/mdr.php?i=/artigos/showartigo.php?arquivo=artigo1630.txt>>. Acesso em: 11 jan. 2015.

RIBEIRO Ana Paula Badan, et al. Interesterificação Química de Óleo de Soja e Óleo de Soja Totalmente Hidrogenado: influência do tempo de reação. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 939-945, 2009.

RIBEIRO, Ana Paula Badan. Interesterificação Química: alternativa para obtenção de gorduras zero *trans*. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1295-1300, 2007

RISSATO, Sandra Regina; GUERRA, Renan Barrach. **Óleos e Gorduras**. Bauru: Unesp, 2010.

RODRIGUES, Juliana Neves; ANTON, Carolina; GIOIELLI, Luiz Antonio. Cristalização de Lipídios Estruturados Obtidos a Partir de Gordura do Leite e Óleo de Milho. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**. v. 39, n. 1, p. 93-103, jan./mar., 2003.

_____. Propriedades Físicas de Lipídios Estruturados Obtidos de Misturas de Gordura do Leite e Óleo de Milho. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Campinas, p. 226-233, maio./ago., 2003.

SANTOS, Roseane Cavalcanti. et al. Produtividade de Grãos e Óleo de Genótipos de Amendoim para o Mercado Oleoquímico. **Ciência Agrônômica**, v. 43, n. 1, p. 72-77, jan./mar., 2012.

- SCHROEDER, Élcio Mário; CASTRO, José Carlos. **Transporte Rodoviário de Carga: situação atual e perspectivas**. Disponível em <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/revista/carga.pdf>. Acesso em: 15 ago. 2014.
- SHRIVER, Duward. et al. **Química Inorgânica**. Tradução: Roberto de Barros Faria. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.
- SILVA, Maria Sebastiana et al. Composição Química e Valor Proteico do Resíduo de Soja em Relação ao Grão de Soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, p. 571-576, jul./set., 2006
- SILVA, Roberta Claro da; ESCOBEDO, Jonas Peixoto; GIOIELLI, Luiz Antonio. Comportamento de Cristalização de Lipídios Estruturados por Interesterificação Química de Banha e Óleo de Soja. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 330-335, 2008
- SILVA, Roberta Claro; GIOIELLI, Luiz Antonio. Propriedades físicas de lipídios estruturados obtidos a partir de banha e óleo de soja. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**. v. 42, n. 2, abr./jun., 2006.
- SKOOG, Douglas A. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução: Marco Tadeu Grassi. 8 ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.
- SPINELLI, Yariadner Costa Brito. **Avaliação da atividade catalítica de compostos a base de estanho(IV) em reações de alcoólise de ácidos graxos (ag), triacilgliceróis (tag), misturas ag:tag e na hidrólise de tag**. 2012. 107 f. Tese. (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas – Ufal – Instituto de Química e Biotecnologia – IQB, Maceió, 2012.
- TEIXEIRA, Geuza Araújo de Albuquerque. **Avaliação do Tempo de Vida Útil de Biodiesel Metílico Obtido a partir da Mistura de Sebo Bovino e Óleos de Soja e Babaçu**. 2010. 151 f. Tese de Doutorado (Doutorado em Química – Química Orgânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa/PB. Disponível em: <http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/teses/Tese_Geuz_Abuquerque_Teixeira.pdf>. Acesso em: 9 abr. 2012.
- TRINDADE, Michele Caroline de Costa; MAGNONI, Daniel. **Alimentação saudável – O lugar da soja**. Disponível em <<http://www.nutricaoclinica.com.br/alimentos-funcionais-soja/alimentacao-saudavel-o-lugar-da-soja>>. Acesso em: 15 ago. 2014.
- URIOSTE, Daniele, et al. Síntese de Padrões Cromatográficos e Estabelecimento de Método para Dosagem da Composição de Ésteres de Ácidos Graxos Presentes no Biodiesel a Partir do Óleo de Babaçu. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 407-412, 2008.
- VOGEL, Arthur Israel. **Análise Química Quantitativa**. Tradução: Horácio Macedo. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1992.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Relação de Normas Ambientais Vigentes no Ordenamento Jurídico Brasileiro.

- Lei Nº 12305/2010 - "Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências." - Data da legislação: 02/08/2010 - Publicação DOU, de 03/08/2010;
- Lei Nº 11428/2006 - "Dispõe sobre a utilização e proteção da vegetação nativa do Bioma Mata Atlântica, e dá outras providências" - Data da legislação: 22/12/2006 - Publicação DOU, de 26/12/2006;
- Lei Nº 11284/2006 - Dispõe sobre a gestão de florestas públicas para a produção sustentável; institui, na estrutura do Ministério do Meio Ambiente, o Serviço Florestal Brasileiro - SFB; cria o Fundo Nacional de Desenvolvimento Florestal - FNDF; altera as Leis nos 10.683, de 28 de maio de 2003, 5.868, de 12 de dezembro de 1972, 9.605, de 12 de fevereiro de 1998, 4.771, de 15 de setembro de 1965, 6.938, de 31 de agosto de 1981, e 6.015, de 31 de dezembro de 1973; e dá outras providências. - Data da legislação: 02/03/2006 - Publicação DOU, de 03/03/2006;
- Lei Nº 10650/2003 - "Dispõe sobre o acesso público aos dados e informações existentes nos órgãos e entidades integrantes do Sisnama." - Data da legislação: 16/04/2003 - Publicação DOU, de 17/04/2003;
- Lei Nº 10410/2002 - Artigo 4º - "Cria e disciplina a carreira de Especialista em Meio Ambiente" - Data da legislação: 11/01/2002 - Publicação DOU, de 14/01/2002;
- Lei Nº 9985/2000 - "Regulamenta o art. 225, § 1o, incisos I, II, III e VII da Constituição Federal, institui o Sistema Nacional de Unidades de Conservação da Natureza e dá outras providências" - Data da legislação: 18/07/2000 - Publicação DOU, de 19/07/2000;
- Lei Nº 9984/2000 - "Dispõe sobre a criação da Agência Nacional de Águas - ANA, entidade federal de implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos e de coordenação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, e dá outras

providências." - Data da legislação: 17/07/2000 - Publicação DOU, de 18/07/2000;

- Lei Nº 9966/2000 - "Dispõe sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional e dá outras providências." - Data da legislação: 28/04/2000 - Publicação DOU, de 29/04/2000;
- Lei Nº 10165/2000 - Taxa de Controle e Fiscalização Ambiental - "Altera a Lei no 6.938, de 31 de agosto de 1981, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências." - Data da legislação: 27/12/2000 - Publicação DOU, de 09/01/2001;
- Lei Nº 9795/1999 - Lei de Educação Ambiental - "Dispõe sobre a educação ambiental, institui a Política Nacional de Educação Ambiental e dá outras providências" - Data da legislação: 27/04/1999 - Publicação DOU, de 28/04/1999;
- Lei Nº 9605/1998 - Lei dos Crimes Ambientais - "Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências" - Data da legislação: 12/02/1998 - Publicação DOU, de 17/02/1998;
- Lei Nº 9433/1997 - "Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989." - Data da legislação: 08/01/1997 - Publicação DOU, de 09/01/1997;
- Lei Nº 8974/1995 - "Regulamenta os incisos II e V do § 1º do art. 225 da Constituição Federal, estabelece normas para o uso das técnicas de engenharia genética e liberação no meio ambiente de organismos geneticamente modificados, autoriza o Poder Executivo a criar, no âmbito da Presidência da República, a Comissão Técnica Nacional de Biossegurança, e dá outras providências" - Data da legislação: 05/01/1995 - Publicação DOU, de 06/01/1995;

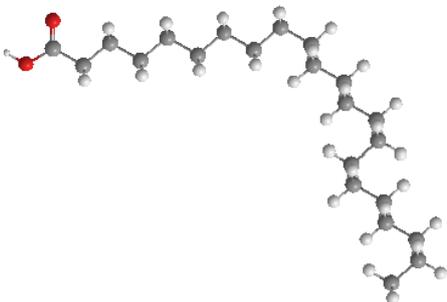
- Lei Nº 8666/1993 - "Regulamenta o art. 37, inciso XXI, da Constituição Federal, institui normas para licitações e contratos da Administração Pública e dá outras providências" - Data da legislação: 21/06/1993 - Publicação DOU, de 06/07/1994;
- Lei Nº 8112/1990 - "Dispõe sobre o regime jurídico dos servidores públicos civis da União, das autarquias e das fundações públicas federais" - Data da legislação: 11/12/1990 - Publicação DOU, de 12/12/1990;
- Lei Nº 8005/1990 - "Dispõe sobre a cobrança e a atualização dos créditos do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (Ibama), e dá outras providências" - Data da legislação: 22/03/1990 - Publicação DOU, de 23/03/1990;
- Lei Nº 7803/1989 - "Altera a redação da Lei nº 4.771, de 15 de setembro de 1965, e revoga as Leis nºs 6.535, de 15 de junho de 1978, e 7.511, de 7 de julho de 1986." - Data da legislação: 18/07/1989 - Publicação DOU, de 20/07/1989;
- Lei Nº 7802/1989 - "Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências" - Data da legislação: 11/07/1989 - Publicação DOU, de 12/07/1989;
- Lei Nº 7754/1989 - "Estabelece medidas para proteção das florestas existentes nas nascentes dos rios e dá outras providências." - Data da legislação: 14/04/1989 - Publicação DOU, de 18/04/1989;
- Lei Nº 7661/1988 - "Institui o Plano Nacional de Gerenciamento Costeiro e dá outras providências" - Data da legislação: 16/05/1988 - Publicação DOU, de 18/05/1988;
- Lei Nº 7653/1988 - "Altera a redação dos arts. 18, 27, 33 e 34 da Lei nº 5197, de 3 de janeiro de 1967, que dispõe sobre a proteção

à fauna, e dá outras providências" - Data da legislação: 12/02/1988;

- Lei Nº 7551/1986 - "Altera dispositivos da Lei nº 4.771, de 15 de setembro de 1965, que institui o novo Código Florestal." - Data da legislação: 07/07/1986 - Publicação DOU, de 08/07/1986;
- Lei Nº 6938/1981 - "Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências" - Data da legislação: 31/08/1981 - Publicação DOU, de 02/09/1981;
- Lei Nº 6766/1979 - "Dispõe sobre o Parcelamento do Solo Urbano e dá outras Providências." - Data da legislação: 19/12/1979 - Publicação DOU, de 20/12/1979;
- Lei Nº 5870/1973 - "Acrescenta alínea ao artigo 26 da Lei nº 4.771, de 15 de setembro 1965, que institui o novo Código Florestal." - Data da legislação: 26/03/1973 - Publicação DOU, de 28/03/1973;
- Lei Nº 5868/1972 - "Cria o Sistema Nacional de Cadastro Rural, e dá outras providências." - Data da legislação: 12/12/1972 - Publicação DOU, de 14/12/1972;
- Lei Nº 5197/1967 - "Dispõe sobre a proteção à fauna e dá outras providências" - Data da legislação: 03/01/1967 - Publicação DOU, de 05/01/1967;
- Lei Nº 5106/1966 - "Dispõe sobre os incentivos fiscais concedidos a empreendimentos florestais." - Data da legislação: 02/09/1966 - Publicação DOU, de 05/09/1966;
- Lei Nº 4771/1965 - "Institui o novo Código Florestal" - Data da legislação: 15/09/1965 - Publicação DOU, de 28/09/1965.

APÊNDICE B – Estrutura dos ácidos componentes dos triacilglicerídeos

Nome do ácido	Fórmula estrutural Plana	Fórmula
Ácido Esteárico		
Ácido Palmítico		
Ácido Palmítico		
Ácido Mirístico		
Ácido Oleico		
Ácido Linoleico		

Ácido Linolênico		
Ácido Araquídico		
Ácido Behênico		
Ácido Ricinoleico		
Ácido 9-10-di-hidroxi-esteárico		

Não foi apresentada a estrutura do ácido eicosenoico visto que não há certeza quanto à localização da instauração.

APÊNDICE C – integração dos cromatogramas dos óleos misturados e interesterificado.

OSOM – Mist				OSOM – Inter			
Ordem	TR	ÁREA	%	Ordem	TR	ÁREA	%
SOLV	0,868	83764815,7		SOLV	0,87	59796414,9	
1	1,669	1604278,5	4,0%	1	1,386	1507406,8	1,1%
				2	1,742	5859525,4	4,3%
2	2,941	107020,3	0,3%	3	2,999	109000,0	0,1%
3	5,151	187330,0	0,5%	4	5,368	1158588,5	0,8%
				5	6,199	188478,8	0,1%
				6	6,738	103250,6	0,1%
4	7,632	672405,7	1,7%	7	7,457	714352,2	0,5%
5	8,202	442586,9	1,1%	8	8,035	6176100,7	4,5%
				9	8,434	2303874,8	1,7%
				10	8,680	5796948,8	4,2%

OSOM – Mist				OSOM – Inter			
				11	8,910	276605,2	0,2%
				12	10,306	39400717,6	28,9%
6	9,235	4887441,0	12,3%	13	10,563	4112935,8	3,0%
7	9,587	558108,8	1,4%	14	10,639	408679,1	0,3%
8	10,963	2092910,0	5,3%	15	10,713	1162348,3	0,9%
9	11,340	138466,9	0,3%	16	11,772	16315953,9	12,0%
10	12,044	151255,1	0,4%	17	12,104	1947214,5	1,4%
11	12,721	144593,9	0,4%	18	12,381	674334,1	0,5%
12	13,018	176321,1	0,4%	19	13,081	448858,6	0,3%
13	13,215	1428428,6	3,6%	20	13,169	946607,5	0,7%
				21	13,327	566939,9	0,4%
				22	13,683	11003717,4	8,1%
14	14,304	978474,4	2,5%	23	14,261	156430,8	0,1%
				24	14,410	125270,5	0,1%
				25	14,662	2556623,1	1,9%
				26	15,173	324788,7	0,2%
				27	15,277	168119,5	0,1%
15	16,036	121379,3	0,3%	28	16,003	166710,9	0,1%
16	17,279	200680,8	0,5%	29	16,259	358166,4	0,3%
				30	16,790	264847,1	0,2%
				31	17,519	2185733,8	1,6%
17	17,813	264473,0	0,7%	32	17,656	460150,3	0,3%
18	18,004	289400,0	0,7%	33	18,027	903669,9	0,7%
			0,0%	34	18,138	1056033,6	0,8%
19	18,342	139215,3	0,4%	35	18,242	746641,5	0,5%
			0,0%	36	18,579	558153,0	0,4%
20	18,747	110664,9	0,3%	37	18,791	106246,3	0,1%

21	18,995	1965029,5	5,0%	38	19,227	3816319,1	2,8%
22	19,615	3948334,9	10,0%	39	19,828	4155619,4	3,0%
23	20,212	112761,0	0,3%	40	20,119	499093,9	0,4%
				41	20,255	365914,6	0,3%
				42	20,847	104285,5	0,1%
				43	22,194	956544,7	0,7%
24	22,839	387188,9	1,0%	44	22,402	156793,2	0,1%
25	23,147	362940,4	0,9%	45	23,577	2695128,9	2,0%
26	23,428	208300,8	0,5%	46	23,929	1086758,0	0,8%
27	25,158	883858,4	2,2%	47	24,223	414064,6	0,3%
28	27,578	5889480,3	14,9%	48	26,117	1657586,3	1,2%
29	30,748	11173537,0	28,2%	49	29,149	9214916,5	6,8%