



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
TECNOLÓGICA E AMBIENTAL – PPGQTA
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL
METÍLICO E ETÍLICO A PARTIR DE BLENDS DOS
ÓLEOS DE TUNGUE E DE SOJA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Cássia Alessandra Maciel Fagundes

Rio Grande, 2011

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BODIESEL METÍLICO E ETÍLICO A PARTIR DE BLENDA DOS ÓLEOS DE TUNGUE E DE SOJA

por

Cássia Alessandra Maciel Fagundes

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Linha de Pesquisa em Química Orgânica Tecnológica, da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Química Tecnológica e Ambiental**.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rosilene Maria Clementin
Co-orientador: Prof. Marcelo Gonçalves Montes D'Oca

Rio Grande, Rio Grande do Sul, Brasil.
2011

Universidade Federal do Rio Grande – FURG
Escola de Química e Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental

A Comissão Examinadora abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL METÍLICO E
ETÍLICO A PARTIR DE BLENIDAS DOS ÓLEOS DE TUNGUE E
DE SOJA**

elaborada por
Cássia Alessandra Maciel Fagundes

Como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em
Química Tecnológica e Ambiental

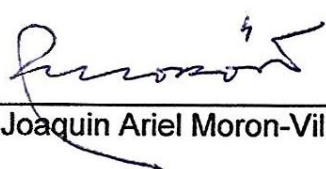
Comissão Examinadora



Prof. Dra. Rosilene Maria Clementin (Orientadora) FURG



Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri (Membro) UFSC



Prof. Dr. Joaquin Ariel Moron-Villarreyes (Membro) FURG

Rio Grande, 25 de março de 2011.

Dedicatória

A minha família, meus pais e irmãos, que é a base de tudo, é o que motiva e dá forças para percorrer a caminhada em busca dos sonhos e objetivos.

Meus pais Rosane e Vicente Eduardo, pelos ensinamentos, incentivo, compreensão pela ausência, carinho, amor, pelo apoio e encorajamento nos momentos difíceis. E também por acreditarem no meu potencial.

Aos meus irmãos, Carlos e Cleber por existirem e estarem presentes em minha vida, pelo apoio, carinho, e amizade.

Ao meu namorado Jairo Wagner pelo incentivo, carinho, paciência nos dias de mau humor e estresse, tolerância e compreensão consentida em prol da minha formação.

Meus agradecimentos pela paciência, compreensão, estímulo constante, e por terem aceitado se privar da minha presença pelos estudos, concedendo uma oportunidade para meu crescimento e realização.

Agradecimentos

Agradeço a todos que direta ou indiretamente auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho, pelo incentivo, compreensão, conhecimento compartilhado e companheirismo. Agradeço em especial:

A minha grande amiga Carolina Rosa Lopes Hack que me incentivou a conhecer o PPGQTA, pelo auxílio, compreensão, momentos e conhecimentos compartilhados, pelo constante apoio, carinho, amizade e pelo carinho de seus familiares, tio Jerson e tia Ana.

A Prof.^a Rosilene Maria Clementin, orientadora no desenvolvimento desta dissertação, pela sua sabedoria, conhecimento, compreensão, seu empenho, dedicação, paciência, disposição, carinho, amizade e apoio nos momentos difíceis. Agradeço pela contribuição no meu crescimento profissional, e por ser um exemplo a seguir.

A todos os professores do programa de pós-graduação em Química Tecnológica e Ambiental pelo convívio e aprendizado, em especial ao Prof. Marcelo Montes D'Oca pelos ensinamentos químicos, auxílios e discussões sobre o trabalho; ao Prof. Paulo Beck pelo companheirismo, disposição em ajudar, compartilhamento de conhecimento, incentivo, sugestões, e amizade, ao Prof. Leandro Bresolin e a Prof.^a Vanessa Carratu pelo incentivo, ensinamentos químicos, apoio e carinho e ao Prof. Joaquin Ariel Moron-Villarreyes pelas sugestões e colaborações.

A todos os colegas de aula e de laboratório, também aos colegas do laboratório Kolbe, em especial para a Juliane dos Santos, Jacqueline Kautz, Ângelo e Patrick, pelas discussões químicas, auxílios no estudo, pelo apoio, incentivo e amizade.

As alunas de iniciação Científica, Viviane Marques e Thaís dos Santos, que auxiliaram no desenvolvimento desta dissertação, pela paciência e pela perseverança, apesar de todas as minhas exigências.

Ao departamento de química da UFRGS e ao LACOM (FURG) pelas análises realizadas, bem como ao Prof. Ednei, bolsistas e alunas que realizaram as análises no LACOM, em especial a Márcia Kurtz, Sergiane Caldas e Adriana Neves Dias.

A FURG e a entidade financiadora CAPES pelo incentivo a pesquisa.

RESUMO

Título: Síntese e caracterização de biodiesel metílico e etílico a partir de blendas dos óleos de tungue e de soja

Autora: Cássia Alessandra Maciel Fagundes

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rosilene Maria Clementin

No presente trabalho foi investigada a transesterificação de blendas dos óleos de soja e de tungue com metanol ou etanol empregando catalisador alcalino (NaOH ou KOH). Foi investigado o tempo reacional, a proporção da blenda, a concentração e o tipo de catalisador, tipo de álcool e razão molar, temperatura e metodologia empregada no tratamento da reação. Nas reações com metanol obtiveram-se melhores conversões com tempo reacional de 1,5h; temperatura de 60°C; proporção blenda dos óleos de soja e de tungue de 90:10 (m/m); concentração de NaOH de 0,5% em relação a massa da blenda e razão molar metanol:blenda de 6:1. O tratamento dos ésteres metílicos produzidos na reação foi realizado por lavagem com água a 60°C após o processo de decantação das fases, metodologia C. O rendimento de ésteres metílicos foi superior a 96% e, o teor de mono-, di- e triacilglicerídeos, glicerol livre e total ficou abaixo dos limites estabelecidos pela ANP, indicando boa conversão (> 96,5%). Nas reações com etanol verificou-se que as melhores condições reacionais foram com uma concentração de catalisador de 0,8% de NaOH em relação a massa da blenda, razão molar etanol:blenda de 9:1, tempo de 1,5h e temperatura de 60°C. O tratamento dos produtos da reação foi realizado por lavagem com água a 60°C após o processo de remoção do etanol e decantação das fases, metodologia D. A concentração do catalisador foi um fator determinante na separação das fases. Uma maior concentração de catalisador favorece a saponificação, dificultando a separação das fases e afetando o rendimento do biodiesel sintetizado, tanto para o metílico quanto o etílico. O índice de acidez, tanto para o biodiesel metílico como o etílico, para qualquer proporção da blenda dos óleos de soja e tungue, ficaram dentro das normas da ANP, com valores abaixo de 0,5 mg.g⁻¹ de KOH.

Palavras-Chave: *Aleurites fordii*; *Glycine max*; blenda óleo; biodiesel; catálise alcalina.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA E AMBIENTAL
Dissertação de Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental
Março de 2011.

ABSTRACT

Título: Síntese e caracterização de biodiesel metílico e etílico a partir de blendas dos óleos de tungue e de soja

Autora: Cássia Alessandra Maciel Fagundes

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rosilene Maria Clementin

In this study was investigated the transesterification of blends of soybean oil and tung oil with methanol or ethanol using alkali catalyst (NaOH or KOH). Was investigated the reaction time, the proportion of the blend, the concentration and type of catalyst, and type of alcohol and molar ratio, temperature and methodology used in the treatment of the reaction. In reactions with methanol best conversions were obtained with reaction time of 1.5 h at 60°C; ratio blend of soybean oil and tung of 90:10 (w/w), NaOH concentration of 0.5% in relation to mass and molar ratio of methanol:blend of 6:1. Treatment of methyl esters produced in the reaction was carried out by washing with water at 60°C after the process of separation of the phases, methodology C. The yield of methyl esters was greater than 96% and the content of mono-, di- and triglycerides, total and free glycerol was below the limits established by ANP, indicating a good conversion (> 96.5%). In the reactions with ethanol was found that the best reaction conditions were with a catalyst concentration of 0.8% NaOH for the mass of the blend, molar ratio ethanol:blend of 9:1, at 1.5 h and temperature 60°C. The treatment products of the reaction were performed by washing with water at 60°C after the removal of ethanol and decanting the phases, methodology D. The concentration of the catalyst was a factor in phase separation. A higher concentration of catalyst favors the saponification, making it difficult to separate and affecting the yield of biodiesel synthesized both as the methyl to ethyl. Acid value, both for biodiesel as methyl and ethyl, for any proportion of the blend of soybean oil and tung oil, were within the norms of ANP, with values below of 0.5 mg.g⁻¹ of KOH.

Kay-words: Aleurites fordii; glycine max; blend oil; biodiesel; catalysis alkali.

FEDERAL UNIVERSITY OF RIO GRANDE
POST-GRADUATE COURSE IN QUÍMICA TECNOLÓGICA E AMBIENTAL
Dissertation of Master's Degree, Rio Grande, March, 2011.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Composição graxa de alguns óleos utilizados na produção do biodiesel (%).	26
Tabela 2 – Condição típica para síntese de biodiesel usando catálise homogênea básica.....	38
Tabela 3 – Diferentes catalisadores heterogêneos usados na transesterificação de óleos vegetais.	41
Tabela 4 – Efeito do tipo de álcool na conversão e densidade do éster.	43
Tabela 5 – Conversão de biodiesel (% de ésteres etílicos) obtidos da etanolise da blenda 75/25 de óleo de mamona e óleo de soja empregando diferentes razões álcool:óleo vegetal:catalisador.	44
Tabela 6 - Dados utilizados e perfil graxo dos óleos de soja e de tungue.....	58
Tabela 7 - Dados obtidos na reação de transesterificação dos óleos de tungue e soja, com razão molar 6,0:1 MeOH: óleo soja ou 6,5:1 MeOH:óleo tungue; T= 60°C e NaOH a 1%.	61
Tabela 8 - Processo de transesterificação alcalina utilizando duas proporções de blenda, avaliando o tempo reacional e utilizando o método A e B.....	64
Tabela 9 - Reação de transesterificação alcalina com diferentes proporções da blenda soja:tungue, com tempo de 1,5h e utilizando o método C.....	66
Tabela 10 - Reação de transesterificação da blenda S:T 90:10 (% m/m), com T= 60°C, t= 1,5h; variando a concentração do catalisador e a razão molar, utilizando o método C.	67
Tabela 11 - Reação de transesterificação da blenda S:T 90:10 (% m/m), com T= 60°C, t= 1,5h; variando a concentração do catalisador e a razão molar, utilizando o método B.....	69
Tabela 12 - Transesterificação alcalina com RM= 6:1 de metanol:óleo, T= 60°C, tempo de 1,5h; variando o catalisador KOH e NaOH e a proporção da blenda S:T, utilizando método C.....	70

Tabela 13 - Dados obtidos na reação de transesterificação da blenda S:T (90:10 % m/m), com RM: 6,0:1 metanol:blenda, variando temperatura e [NaOH]; t= 1,5h e método C.	71
Tabela 14 - Síntese de ésteres etílicos através de transesterificação alcalina, variando a proporção da blenda, concentração de catalisador, razão molar e utilizando método D.	74
Tabela 15 - Reação de transesterificação alcalina dos óleos de soja e tungue, variando o álcool e a concentração de catalisador, NaOH.	76
Tabela 16 - Perfil graxo dos óleos de soja e de tungue e da blenda soja:tungue (%).	79
Tabela 17 - Valores encontrados para o índice de saponificação dos óleos de soja e de tungue em mg de hidróxido de potássio por grama de amostra.	86
Tabela 18 – Valores teóricos calculados para o índice de iodo do biodiesel dos óleos de soja, de tungue e das blendas destes óleos.	87
Tabela 19 - Análise de mono-, di- e triglicerídeos e de glicerol livre e total no biodiesel metílico da blenda soja:tungue com 0,5% (A) e 1,0% (B) de catalisador em relação a blenda a 60°C e com método C. Todos os dados estão expressos em % m/m.	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Oferta total de energia primária em 2008 no mundo.....	16
Figura 2 - Oferta interna de energia no Brasil no ano de 2009..	18
Figura 3 - Principais componentes do biodiesel e do diesel de petróleo.....	19
Figura 4 - Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP.....	22
Figura 5 – Evolução da produção e da capacidade produtiva mensal do biodiesel e capacidade instalada total e com selo combustível social..	23
Figura 6 – Capacidade nominal e produção de biodiesel (B100), por Região em 2009 (mil m ³ /ano).....	24
Figura 7 – Processo de seleção e etapas para produção do biodiesel.	28
Figura 8 – Tungue (<i>Aleurites fordii</i>): (A) árvore, (B) frutos na árvore, (C) frutos com as amêndoas, (D) amêndoas.....	31
Figura 9 – Metodologias utilizadas no tratamento das reações de transesterificação metílica dos óleos de soja, de tungue e da blenda soja:tungue.....	50
Figura 10 - Método D utilizado no tratamento das reações de transesterificação etílica dos óleos de soja, de tungue e da blenda soja:tungue.....	51
Figura 11 - Biodiesel e glicerina obtidos através da transesterificação: (A) do óleo de soja; (B) do óleo de tungue.....	62
Figura 12 - Cromatoplasmas do acompanhamento das reações de transesterificação alcalina com metanol, T=60°C e 1% de NaOH. (I) Blenda S:T 90:10 % m/m (a)1,0h, (b) 1,5h e (c) 2,0h. (II) Blenda S:T 50:50 % m/m (d)1,0h, (e) 1,5h e (f) 2,0h.....	63
Figura 13 – Influência da concentração de catalisador e razão molar na reação de transesterificação da blenda S:T 90:10 % m/m em relação ao rendimento dos ésteres.	68
Figura 14 - Placa de CCD das reações de transesterificação alcalina da blenda S:T 90:10 % m/m com etanol, T= 60°C e t=1,5. (A) 0,50% de NaOH. (B) 0,80% de NaOH. (C) 1,00% de NaOH.....	73

Figura 15 - Processo de decantação para a reação de transesterificação utilizando etanol e as matérias-primas: (A) óleo de soja; (B) óleo de tungue; (C) blenda soja:tungue 90:10 (% m/m).	75
Figura 16 - Espectro de GC realizado para determinação do perfil graxo do biodiesel. (a) do óleo de tungue, (b) da blenda S:T 90:10 (% m/m) e (c) da blenda S:T 50:50 (% m/m).	78
Figura 17 - Principais ésteres metílicos que constituem o biodiesel da blenda soja:tungue.	80
Figura 18 - Espectro de infravermelho do biodiesel metílico da blenda soja:tungue 90:10 (% m/m).	81
Figura 19 - Espectro de RMN de ^1H do biodiesel metílico da blenda soja:tungue 90:10 (% m/m) em CDCl_3	82
Figura 20 - Espectro de RMN de ^{13}C de biodiesel metílico da blenda soja:tungue 90:10 (% m/m) em CDCl_3	82
Figura 21 – Espectro de RMN de ^1H do biodiesel metílico da blenda soja:tungue 50:50 (% m/m) em CDCl_3	83
Figura 22 – Espectro de RMN de ^{13}C de biodiesel metílico da blenda soja:tungue 90:10 (% m/m) em CDCl_3	84
Figura 23 - Espectro de RMN de ^1H do biodiesel etílico da blenda soja:tungue 90:10 (% m/m) em CDCl_3	85
Figura 24 - Espectro de RMN de ^{13}C do biodiesel etílico da blenda soja:tungue 90:10 (% m/m) em CDCl_3	85
Figura 25 - Cromatograma do teor de mono-, di- e triacilglicerídeos e glicerina livre do biodiesel metílico da blenda 90:10 (% m/m) soja:tungue.	88

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Reações que competem com a transesterificação, (A) Saponificação e (B) Hidrólise.	27
Esquema 2 – Reação de oxidação e polimerização em cadeia graxa com alta insaturação	32
Esquema 3 – Equação geral da reação de transesterificação de um triglicerídeo. ...	35
Esquema 4 – Reação de transesterificação de triglicerídeos para conversão em ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel)	36
Esquema 5 – Mecanismo reacional da transesterificação catalisada por base.....	39

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1 - Espectro de infravermelho do biodiesel metílico da blenda soja:tungue 90:10.....	98
Anexo 2 - Espectro de RMN de ^1H do biodiesel metílico da blenda S:T 90:10 (% m/m) em CDCl_3	99
Anexo 3 - Deslocamentos químico do espectro de RMN de ^1H do biodiesel metílico da blenda S:T 90:10 (% m/m).	100
Anexo 4 - Espectro de RMN de ^{13}C de biodiesel metílico da blenda S:T 90:10 (% m/m) em CDCl_3	101
Anexo 5 - Deslocamentos químico do espectro de RMN de ^{13}C de biodiesel metílico da blenda S:T 90:10.....	102
Anexo 6 - Espectro de RMN de ^1H do biodiesel metílico da blenda S:T 50:50 (% m/m) em CDCl_3	103
Anexo 7 – Deslocamento químico do espectro de RMN de ^1H do biodiesel metílico da blenda S:T 50:50 (% m/m).	104
Anexo 8 - Espectro de RMN de ^{13}C de biodiesel metílico da blenda S:T 50:50 (% m/m) em CDCl_3	105
Anexo 9 – Deslocamentos químico do espectro de RMN de ^{13}C de biodiesel metílico da blenda S:T 50:50 (% m/m).	106
Anexo 10 - Espectro de RMN de ^1H do biodiesel etílico da blenda S:T 90:10 (% m/m) em CDCl_3	107
Anexo 11 – Deslocamentos químico do espectro de RMN de ^1H do biodiesel etílico da blenda S:T 90:10 (% m/m).	108
Anexo 12 - Espectro de RMN de ^{13}C do biodiesel etílico da blenda S:T 90:10 (% m/m) em CDCl_3	109
Anexo 13 – Deslocamentos químico do espectro de RMN de ^{13}C do biodiesel etílico da blenda S:T 90:10 (% m/m).	110

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2.1 Objetivo geral	15
2.2 Objetivos específicos	15
3 REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1 Introdução do biodiesel na matriz energética brasileira e aspectos econômicos e sociais da sua produção.....	20
3.2 Matérias primas utilizadas na produção de biodiesel e sua influência no processo.....	25
3.2.1 Óleo de tungue.....	30
3.2.2 Óleo de soja.....	33
3.3 Transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais.....	34
3.4 Fatores que afetam a transesterificação de óleos e gorduras.....	36
3.4.1 Catalisadores utilizados no processo de transesterificação.....	37
3.4.2 Influência do tipo de álcool e da razão molar	42
3.4.3 Influência da temperatura, tempo e velocidade de agitação	45
4 MATERIAL E MÉTODOS	47
4.1 Solventes, reagentes e materiais	47
4.2 Equipamentos	48
4.3 Métodos	48
4.3.1 Síntese e tratamento do biodiesel.....	48
4.4 Caracterização do biodiesel sintetizado	52
4.4.1 Análise de Cromatografia em camada delgada	52
4.4.2 Determinação do índice de acidez (IA)	52
4.4.3 Determinação do índice de saponificação	53

4.4.4 Determinação do perfil graxo	54
4.4.5 Determinação do teor de glicerina livre, mono, di e triglicerídeos	54
4.4.6 Determinação do teor de ésteres	55
4.4.7 Espectroscopia de Infravermelho	56
4.4.8 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	56
4.5 Cálculos	57
4.5.1 Cálculos utilizados na determinação da massa molar dos óleos e do biodiesel.....	57
4.5.2 Cálculo teórico do índice de iodo (II) para o biodiesel.....	59
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
5.1 Síntese de biodiesel metílico.....	60
5.2 Síntese de biodiesel etílico.....	72
5.3 Caracterização do Biodiesel.....	77
5.4 Padronização do Biodiesel.....	87
6 CONCLUSÃO.....	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

1 INTRODUÇÃO

A história do biodiesel é mais política e econômica do que tecnológica, pois com o crescente aumento no preço do petróleo ocasionado pela descoberta dos países do Oriente Médio, que esta fonte de energia, era um bem não renovável, portando esgotável, levou a uma crise pronunciada no setor energético no período entre 1970 e 1980. Resultando em um aumento no interesse por combustíveis alternativos e o biodiesel começou a ganhar espaço no cenário energético.^{1, 2, 3}

O biodiesel é um combustível e aditivo derivado de fontes renováveis, que geram uma diminuição da poluição tanto na emissão de gás carbônico, devido a produção pertencer a um ciclo fechado de carbono, como na de óxido de enxofre, além disso, pode ser utilizado em qualquer motor do ciclo diesel, possui boas características de armazenamento e transporte, é biodegradável e atóxico ao meio ambiente.^{4, 5, 6}

O foco da produção do biodiesel está geralmente ligado aos óleos comestíveis, porém atualmente vem crescendo o interesse no estudo de óleos não comestíveis como fontes alternativas para a produção deste biocombustível, dentre estes se destacam jojoba, mamona, pinhão manso e tungue.⁷ Neste contexto o uso de blendas também é uma opção interessante, visando reduzir custos de fabricação e melhorar a qualidade deste combustível.⁵

A diversificação de fontes para produção do biodiesel visa diminuir a dependência de fornecimento à sazonalidade, sendo relevante o estudo da utilização de blendas de óleos no processo de produção do biodiesel para reduzir esta dependência.

Além disso, há uma preocupação em introduzir oleaginosas não comestíveis na produção do biodiesel para alcançar uma maior sustentabilidade do processo e reduzir custos.⁸ Assim é de grande relevância estudos envolvendo matérias primas alternativas como o tungue que tem grande potencial para produzir biodiesel, pois apresenta um elevado teor de óleo, não é utilizado na alimentação e sua produção não exige mecanização⁹, estando de acordo com o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB).

Do mesmo modo o uso de blendas de óleos visa diminuir a dependência de uma única oleaginosa no processo de produção, evitando paradas nas usinas por falta de matéria prima, além da possibilidade de adequar características de interesse no biodiesel de acordo com as matérias primas utilizadas.

Como exemplo, Barbosa e colaboradores¹⁰ estudaram a etanolise de diversas proporções da blenda dos óleos de mamona e soja com o objetivo de reduzir a viscosidade do óleo de mamona (225,8 mm²/s a 40°C) utilizando óleo de soja que possui baixa viscosidade (30,6 mm²/s a 40°C) conseguindo uma melhor agitação no processo reacional. Obtendo melhores conversões (>90%) nas blendas mamona/soja na proporção de 15/85 e 25/75 m/m, respectivamente.

Independente da via de obtenção do biodiesel ou da oleaginosa utilizada é necessária a análise da sua qualidade. Os parâmetros que definem a qualidade do biodiesel podem ser divididos em dois grupos, um com parâmetros gerais que também são utilizados para o combustível a base de óleo mineral e outro grupo especial, que descreve a composição química e a pureza dos ésteres alquílicos de ácidos graxos.⁸ Entre os parâmetros analisados destacam-se o índice de acidez¹⁴, o teor de monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos e glicerinol.¹⁴

Dentre os biocombustíveis, o biodiesel é o combustível alternativo que já mostra bons resultados, e se torna de grande importância mundial, principalmente ao Brasil, que busca uma independência energética, além dos benefícios político, econômico, social e ambiental.¹²

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral sintetizar biodiesel metílico e etílico a partir de blendas de óleos vegetais: tungue e soja, utilizando a catálise básica, buscando um processo de baixo custo e alto aproveitamento além de um biodiesel de qualidade.

2.2 Objetivos específicos

- Estudar a síntese do biodiesel usando blendas dos óleos vegetais de tungue e soja;
- Estabelecer a melhor proporção da blenda de acordo com o grau de insaturação;
- Compreender como a composição da blenda influencia na qualidade do biodiesel, principalmente na sua estabilidade;
- Analisar as variações na composição graxa do biodiesel;
- Propor um processo que possa ter a escala ampliada para possível aplicação em escala piloto;
- Quantificar a porcentagem de mono, di e triglicerídeos no biodiesel metílico;
- Quantificar a porcentagem de ésteres formados;
- Produzir um biodiesel com qualidade dentro dos padrões da ANP, buscando um menor custo no processo e melhor aproveitamento dos produtos formados.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

A maior parte da demanda energética é satisfeita por fontes de energia convencionais (energia fóssil) como carvão, petróleo e gás natural. As reservas de petróleo são limitadas e concentradas em determinadas regiões, sendo que o Oriente Médio possui a maior região petrolífera do mundo, com aproximadamente 63% das reservas mundiais.¹

Atualmente os combustíveis fósseis continuam a representar mais de 80% do fornecimento total de energia no mundo.¹ Como podem ser observados nos dados da **Figura 1**, que mostra a oferta total de energia primária no mundo no ano de 2008.¹³

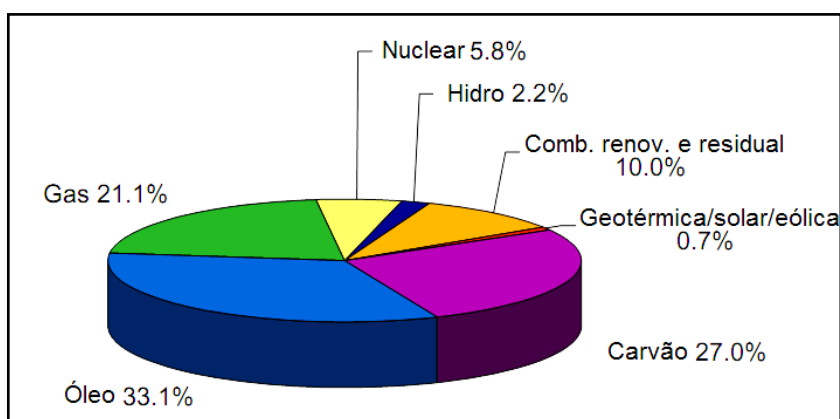


Figura 1 – Oferta total de energia primária em 2008 no mundo. Fonte: adaptado de OECD/IEA, 2010.¹⁶

A oferta de energia renovável mundial é baixa, em torno de 12%, de acordo com o gráfico da **Figura 1**. A dependência dos combustíveis fósseis ainda é muito grande, mas há uma tendência para o desenvolvimento de novas fontes de energia no futuro, devido ao progresso tecnológico e fatores políticos, econômicos, sociais e ambientais.

Óleos e gorduras animais já foram investigados como combustível para motores do ciclo diesel muito antes da crise energética dos anos 70, Rudolf Diesel (1858 -1913) inventor da máquina que veio receber seu nome, também teve algum

interesse nesse tipo de combustível.^{1,3} Há registros em artigos históricos de Diesel sobre o uso de óleos vegetais para prover subsídios para as colônias tropicais europeias, buscando torna-las autossuficientes.³

Durante a Segunda Guerra Mundial também foram utilizados óleos vegetais como combustíveis de emergência, o Brasil proibiu a exportação de óleo de algodão porque o produto poderia ser usado como substituto ao óleo diesel importado. A Argentina também divulgou redução na importação de combustíveis líquidos, o que resultou numa maior exploração comercial de óleos vegetais³; a China produziu óleo diesel, óleos lubrificantes, “gasolina” e “querosene”, sendo estes dois últimos obtidos por processos de craqueamento, a partir dos óleos de tungue e de outras oleaginosas.^{1, 3, 14}

De acordo com registros, Walton fez afirmações indicativas do que hoje se denomina “biodiesel”, recomendou que o glicerol fosse eliminado do combustível, mas não fez menção aos ésteres.³

No mesmo período houve o primeiro registro do que se conhece hoje como biodiesel, devido a patente Belga 422.877 concedida aos 31 de agosto de 1937 ao pesquisador Chavanne (Universidade de Bruxelas, Bélgica). Ele descreveu o uso de ésteres etílicos de óleo de palma, como também ésteres metílicos e de outros óleos vegetais como combustível análogo ao petrodiesel.^{3, 14}

Através desta idéia o primeiro ônibus rodou “movido a biodiesel” já em 1938, na linha comercial de passageiros entre as cidades de Louvain e Bruxelas, na Bélgica, mas passou a ser chamado de biodiesel apenas em 1988 a partir de um artigo publicado por Wang.^{3, 14}

O Brasil na busca por fontes alternativas de energia primeiramente implementou o Programa Nacional do Álcool (PNA) em 1975, para abastecer com etanol veículos que até o período eram movidos a gasolina. O PNA apresentou erros e acertos, atingindo e superando metas ambiciosas, mostrando o valor da potencialidade da biomassa no Brasil.¹⁵

A partir dos pontos fracos do programa Nacional do Álcool foi que surgiu a inspiração para o biodiesel, que neste período já tinha sido amplamente testado e aprovado na Europa e Estados Unidos da América.^{2, 15}

No Brasil existem dois principais biocombustíveis líquidos que são utilizados, o etanol extraído da cana-de-açúcar e o biodiesel que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais e adicionado ao diesel de petróleo. Os

biocombustíveis são derivados de biomassa que podem substituir parcial ou totalmente combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia.¹⁶

Pode-se observar de acordo com dados na **Figura 2** que mais de 45% da energia produzida no Brasil é renovável, e 18% dos combustíveis consumidos são renováveis. No resto do mundo, como já mostrado anteriormente, 86% da energia vem de fontes energéticas não renováveis. Portanto, o Brasil é o pioneiro mundial no uso de biocombustíveis, alcançando uma posição almejada por muitos países que buscam fontes renováveis de energia.¹⁶

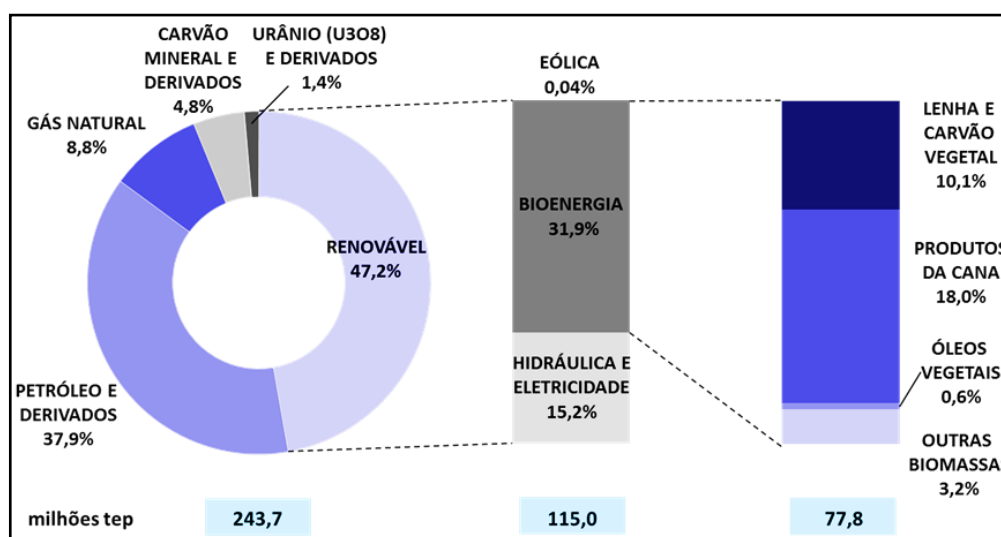


Figura 2 - Oferta interna de energia no Brasil no ano de 2009. Fonte: Ministério de Minas e Energia (MME), 2009.¹⁶

Na produção do biodiesel as oleaginosas mais utilizadas são óleos de soja, canola/colza, milho e palma, atualmente estão incluindo semente de mostarda, amendoim, girassol e algodão. As gorduras animais empregadas são derivadas de aves, carnes bovina e suína, embora não se tenha o uso e o estudo destas gorduras na mesma proporção dos óleos vegetais. Há investigações também no uso de óleo de algas, bactérias e fungos^{1, 4}

Muitos estudos mostraram a viabilidade do uso de óleos vegetais como combustíveis, porém algumas características físicas impediram a continuação do seu uso puro. Um fator determinante foi a alta viscosidade cinemática dos óleos

vegetais que causa má atomização do combustível na câmara de combustão no motor, ocorrendo a combustão incompleta, gerando sérios problemas operacionais como depósitos em suas partes internas (depósito de carbono, entupimento de injetores).^{3, 4, 17}

Na busca pela redução da viscosidade dos óleos vegetais passaram a investigar a pirólise (craqueamento térmico), a diluição no óleo diesel derivado do petróleo, a micro emulsão e a transesterificação, que é o método mais comum utilizado e leva a obtenção de ésteres monoalquílicos de óleo vegetais ou gordura animal, atualmente denominado biodiesel quando empregado como combustível.^{3, 4}

O uso de ésteres alquílicos, como combustível alternativo para motores do ciclo diesel, pode ser realizada devido a semelhança com o diesel de petróleo em algumas características como o número de cetano, calor de combustão, ponto de fluidez, a viscosidade cinemática, a estabilidade à oxidação e a lubricidade entre outras^{1, 3}; mesmo com a constituição química diferente destes combustíveis, como mostra a **Figura 3** abaixo.

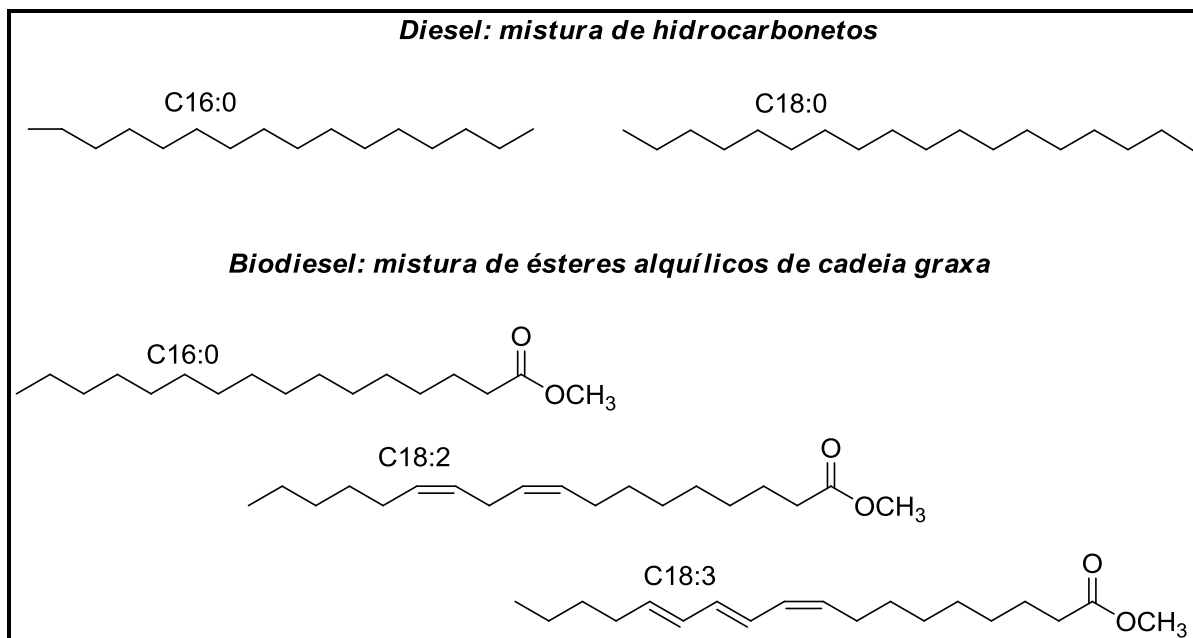


Figura 3 - Principais componentes do biodiesel e do diesel de petróleo.

O diesel é constituído basicamente por hidrocarbonetos, compostos orgânicos que apresentam carbono e hidrogênio, e em menor proporção nitrogênio e enxofre.

Podendo variar a cadeia carbônica de 6 a 30 átomos de carbono. O biodiesel basicamente é composto por uma mistura de ésteres de ácidos graxos, variando o número de carbonos, número e orientação de ligações duplas. Ambos combustíveis possuem cadeia carbônica longa, o que os torna semelhantes em algumas características e propriedades.

O biodiesel tem se tornado muito atrativo por diversos fatores, além do seu benefício ambiental, porém o seu custo é um obstáculo principal à comercialização do produto. O processo envolve desde o cultivo, extração do óleo a partir da matéria prima, adaptação do processo contínuo de transesterificação e a recuperação do glicerol com alta qualidade, este subproduto do biodiesel é uma das opções para reduzir o custo do mesmo.^{3, 12}

Atualmente o biodiesel tem grande importância tanto a nível nacional como internacional, propiciando o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social. Para o Brasil é um produto fundamental para a independência energética do país, já que este importa cerca de 20% do óleo diesel consumido.^{12, 18}

3.1 Introdução do biodiesel na matriz energética brasileira e aspectos econômicos e sociais da sua produção

No Brasil, em 13 de janeiro de 2005 através da lei 11.097 foi introduzido o biodiesel na matriz energética e ampliada a competência administrativa da ANP, que passou desde então a denominar-se Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Ficou estabelecido que o uso obrigatório do B2, ou seja, adição de 2% de biodiesel ao diesel seria implementado no ano de 2008.^{12, 18, 19}

Esta lei determinou também que a ANP passava a ter a função de regular, autorizar e fiscalizar as atividades relacionadas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel (BX).^{12, 18}

Foi criado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), onde o Governo Federal organizou a cadeia produtiva, definiu as linhas de

financiamento, estruturou a base tecnológica e editou o marco regulatório do novo combustível.¹⁹

A partir de julho de 2008 tornou-se obrigatório a adição de 3% de biodiesel ao óleo diesel, e o uso de biodiesel neste ano evitou a importação de 1,1 bilhões de litros de diesel de petróleo. Neste período o Brasil passou a ser o terceiro maior produtor e consumidor mundial de biodiesel, com uma produção anual de 1,2 bilhões de litros e uma capacidade instalada em janeiro de 2009 de 3,7 bilhões de litros.¹⁸

Desde julho de 2009 o biodiesel é adicionado ao óleo diesel comercializado numa proporção de 4%, propiciando o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social, como também trazem a perspectiva da redução das importações de óleo diesel, apesar de em 2006 o Brasil ter se tornado autossuficiente na produção do petróleo, ainda depende de óleo diesel importado.²⁰

Além destes fatores a produção e uso do biodiesel trazem outros efeitos indiretos, como o incremento a economias locais e regionais, tanto na etapa agrícola como na indústria de bens e serviços. Portanto com o desenvolvimento e ampliação do mercado do biodiesel, milhares de famílias serão beneficiadas, incluindo agricultores do semiárido brasileiro. Atualmente já se tem benefícios, pois de acordo com o Ministério do Desenvolvimento Agrário a produção do biodiesel já gerou cerca de 600 mil postos de trabalho no campo.^{12, 18}

A Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) estabeleceu a comercialização do B5 em todo Brasil desde 1º de janeiro de 2010, aumentando então o percentual obrigatório da mistura de biodiesel ao óleo diesel de 4% para 5%. O Brasil se mantém entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual em 2009 de 1,6 bilhões de litros e uma capacidade instalada em janeiro de 2010 para aproximadamente 4,7 bilhões de litros.²⁰

Na **Figura 4** pode-se observar a evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP no período de 2005 a 2009. Observa-se que a capacidade nominal acumulada está próximo de 3 vezes maior que a demanda compulsória e da produção anual do biodiesel, no entanto estes vem crescendo e de acordo com dados da ANP e irão aumentar ainda mais.

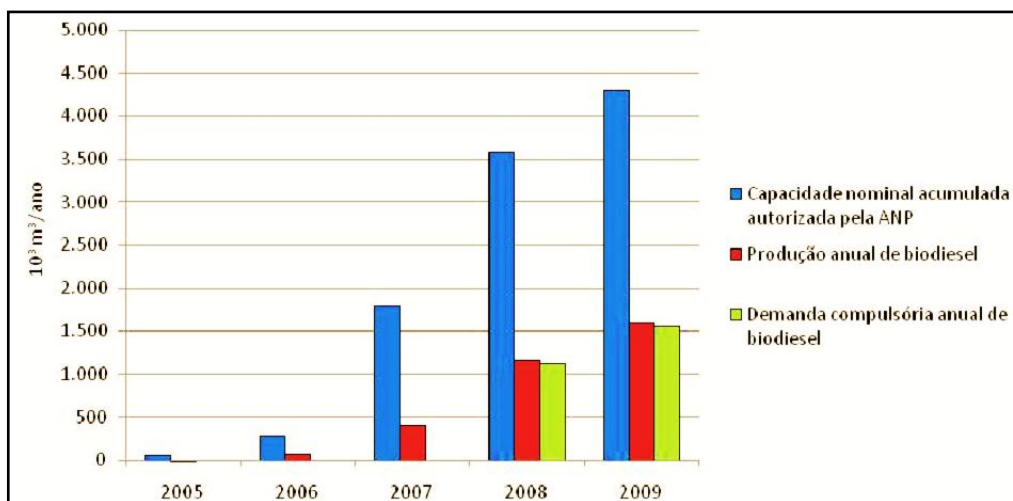


Figura 4 - Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP. Fonte: ANP 2010.

A **Figura 4** mostra a produção efetiva de biodiesel puro em 2009 no Brasil que foi de 1,6 milhão m³, sendo que a capacidade nominal era cerca de 4,4 milhões m³, correspondendo a 36,6% da capacidade total. Dentre os principais produtores de biodiesel, a Granol aparece em primeiro lugar, com 247,6 mil m³ em duas de suas unidades (Anápolis/GO e Cachoeira do Sul/RS), em segundo, a Oleoplan (Veranópolis/RS), com 173,1 mil m³ e em seguida, a ADM (Rondonópolis/MT) com 165,9 mil m³. A Brasil Ecodiesel teve uma produção total de 156,4 mil m³ (21,6% de sua capacidade nominal), mesmo possuindo seis unidades industriais com capacidade conjunta de 723,6 mil m³.²¹

No período de 2009 das 48 empresas que produziram biodiesel (B100) 42 adotaram a rota metílica, uso do metanol, representando 94,7% desta produção, com um consumo total deste álcool de 199,1 mil m³; e apenas 3,4% da produção total de biodiesel no país foi pela rota etílica, uso de etanol anidro, em quatro empresas localizadas nas regiões Sudeste e Centro-Oeste. Nesta região houve também a utilização alternadamente de ambas as rotas de processamento metílica ou etílica em duas empresas, representando 1,9% da produção total do Brasil.²¹

A principal matéria prima para a produção de biodiesel B100 no Brasil foi o óleo de soja, sendo consumido aproximadamente 1,3 mil m³ no ano de 2009. A segunda matéria prima no ranking de produção das usinas foi o sebo bovino,

seguido pelo óleo de algodão. Com esta produção, foi gerado 171,829 m³ de glicerina como subproduto na produção total de biodiesel do País em 2009.²¹

A partir de dados preliminares em novembro de 2010, com base nas entregas do leilão mostraram que a produção alcançou cerca de 203 milhões de litros, no acumulado do ano a produção atingiu 2.203 milhões de litros até novembro contra 1.458 no mesmo período de 2009, representando um aumento de 51%. Pode ser observado na **Figura 5**, que a capacidade instalada em novembro de 2010 totalizou 417 milhões de litros/mês, ou 5,0 bilhões de litros anuais, sendo 83% dessa capacidade referentes às empresas com Selo Combustível Social.^{21, 22}

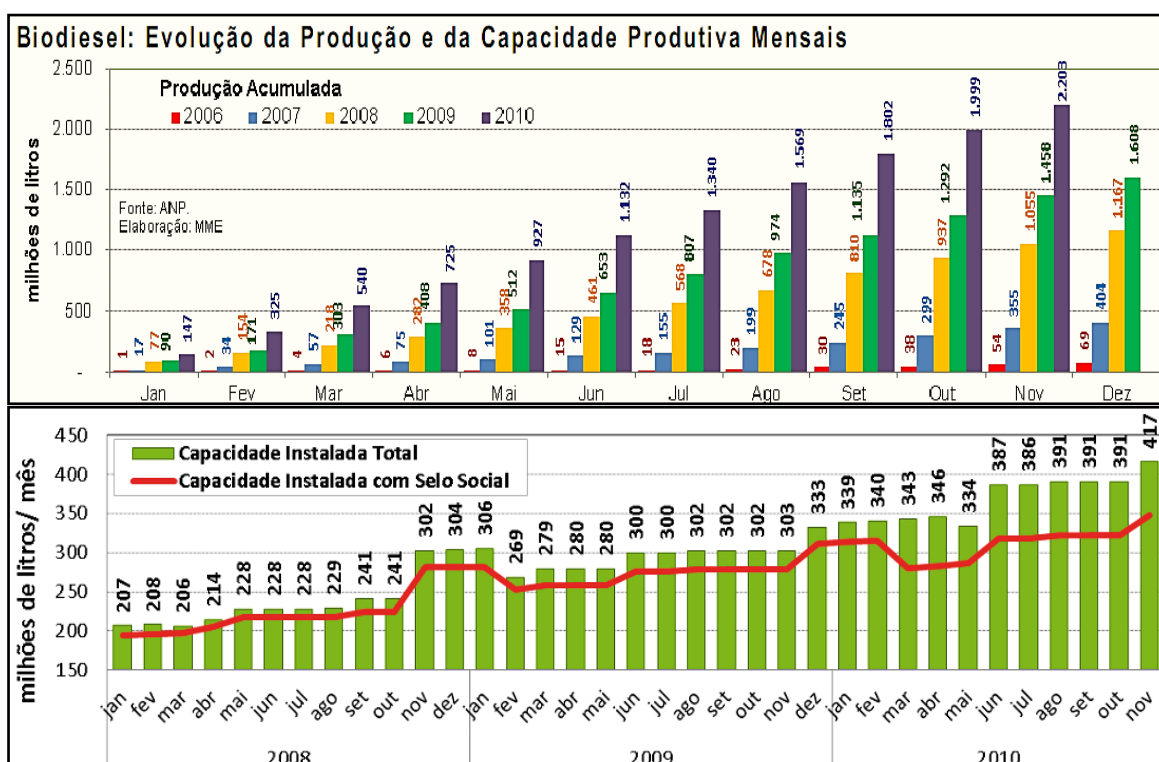


Figura 5 – Evolução da produção e da capacidade produtiva mensal do biodiesel e capacidade instalada total e com selo combustível social. Fonte: MME/ANP, 2010.

A **Figura 6** mostra a capacidade nominal e a produção de biodiesel B100 já mostrado anteriormente, porém com a distribuição por região referente ao ano de 2009. Como é possível observar a Região Centro-Oeste é a maior produtora neste período, seguida pela Região Sul e Região Sudeste.

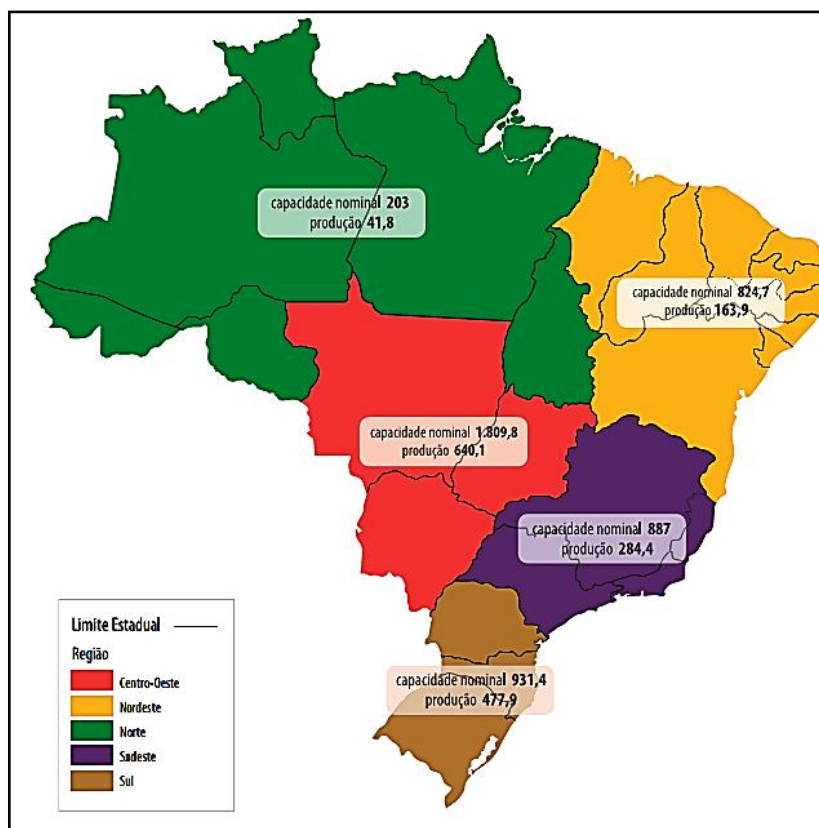


Figura 6 – Capacidade nominal e produção de biodiesel (B100), por Região em 2009 (mil m³/ano).
Fonte: Anuário estatístico ANP, 2010.

De acordo com dados do boletim de dezembro de 2010 da ANP, existem atualmente 66 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no País, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 16.216,47 m³/dia.²¹ Porém destas, apenas 57 possuem autorização para a comercialização, reduzindo a capacidade total autorizada para 15.341,94 m³/dia.

E ainda há quatro novas plantas de biodiesel autorizadas para construção e 8 autorizadas para ampliação de capacidade, após a finalização das obras e posterior autorização para operação, a capacidade total autorizada poderá ser aumentada em 2.216,71 m³/dia.²¹

Isto mostra que o País tem condições de continuar sendo líder na produção e no uso em larga escala de energia obtida a partir de fontes renováveis.

3.2 Matérias primas utilizadas na produção de biodiesel e sua influência no processo.

O biodiesel pode ser obtido a partir de várias matérias primas, como óleos vegetais, gordura animal e óleos e gorduras residuais.⁴ O que determina o potencial de uma matéria prima para ser empregada na síntese do biodiesel depende de fatores como a geografia, o clima e a economia local. Nos Estados Unidos a soja é a principal matéria prima, na Europa é o óleo de colza (canola), já em países tropicais como a Malásia o óleo de palma é o prioritário^{3, 23}, no Brasil a soja também é a mais utilizada.²¹

Além destas, muitas outras oleaginosas estão sendo estudadas para síntese de biodiesel, as gorduras animais mencionadas não são usadas com tanta frequência como os óleos vegetais, e a metodologia empregada não é a mesma. Existem também, estudos investigando o uso de algas, bactérias e fungos, bem como relatos da análise de ésteres metílicos de microalga. Terpenos e látex também foram estudados como combustível para motores do ciclo diesel.⁴

Os óleos vegetais ou gorduras animais, utilizados na produção do biodiesel, são constituídos principalmente por triacilgliceróis, ou também chamados de triglicerídeos (TAG ou TG). Sendo os TG, ésteres de ácidos graxos (AG) com glicerol, substâncias insolúveis em água, portanto, hidrofóbicas.^{1, 3, 6}

Os ésteres de ácidos graxos mais comuns contidos no biodiesel são do ácido palmítico (hexadecanóico), ácido esteárico (octadecanóico), ácido oleico (cis-9-octadecenóico), ácido linoleico (cis-9, cis-12-octadecadienóico) e ácido linolênico (cis, cis, cis-9,12,15-octadecatrienóico). Esta é a composição graxa do biodiesel de oleaginosas como soja, girassol, colza/canola, palma e amendoim. Alguns óleos tropicais como o de coco, contêm quantidades significativas de ácidos graxos de cadeia curta como o ácido láurico (dodecanóico), além disso, existe uma variedade de ácidos graxos presentes em pequenas quantidades em praticamente todos os óleos e gorduras.²⁴

A **Tabela 1** mostra a típica composição graxa dos óleos de soja, algodão, palma, coco, gordura de porco e sebo (gordura bovina).

Tabela 1– Composição graxa de alguns óleos utilizados na produção do biodiesel (%).

Ácido Graxo	Óleos vegetais			Gordura animal		
	Soja	Algodão	Palma	Coco	Gordura de porco	Sebo bovino
Láurico	0,1	0,1	0,1	46,5	0,1	0,1
Mirístico	0,1	0,7	1,0	19,2	1,4	2,8
Palmítico	10,2	20,1	42,8	9,8	23,6	23,3
Estearico	3,7	2,6	4,5	3,0	14,2	19,4
Oleico	22,8	19,2	40,5	6,9	44,2	42,4
Linoleico	53,7	55,2	10,1	2,2	10,7	2,9
Linolênico	8,6	0,6	0,2	0,0	0,4	0,9

Veja ref. 25.

A composição final do biodiesel e suas características irão depender da matéria prima inicial, da eficiência da reação de conversão e do processo de separação, pois se ocorrerem reações secundárias, ou se houver triglicerídeos que não reagiram, ou ainda a presença de ácidos graxos pode aumentar a emissão de poluentes, afetando o desempenho do biocombustível, tendo impactos negativos sobre o meio ambiente e o motor.²⁶

A qualidade da matéria prima determina o tipo de catalisador ou o processo necessário para a produção dos ésteres alquílicos que satisfaçam as normas vigentes, como ASTM e EN.²⁷ O método catalítico alcalino é empregado quando o teor de ácidos graxos livres for inferior a 1%, realizando-se o processo catalítico ácido quando o teor de ácidos graxos livres for acima de 1%.²⁸

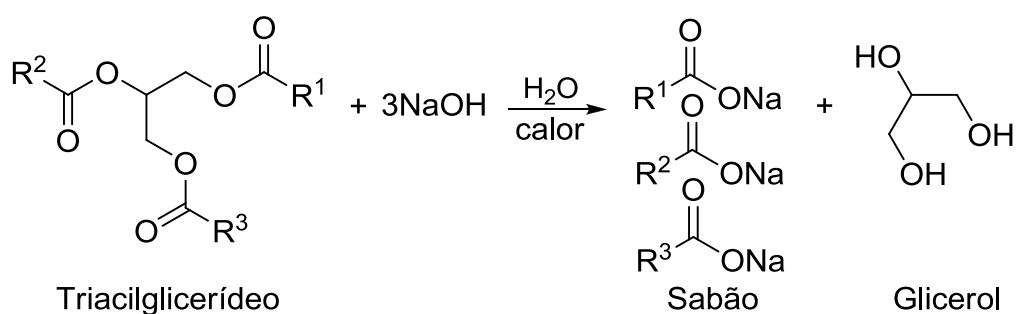
Pois com um percentual maior de AG a base acaba reagindo com os ácidos graxos formando sabão e água, dificultado o processo de transesterificação básica e obtendo-se produtos indesejáveis, afetando a separação das fases devido a formação de gomas e também reduzindo a qualidade do biodiesel.^{6, 27}

Os sabões são sais de ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleos e gorduras que também fornecem glicerina como subproduto, sendo necessária a condição básica ou ácida para ocorrer a hidrólise.²⁹

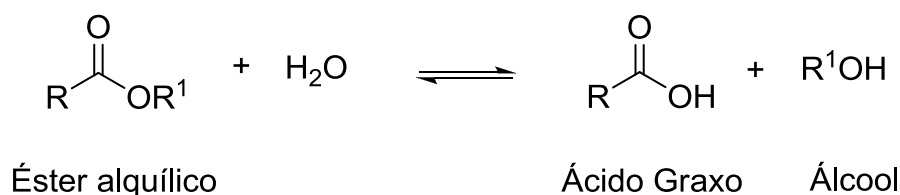
O **Esquema 1** mostra as reações de saponificação e hidrólise que competem com a transesterificação, devido à presença de água ou ácidos graxos no óleo ou gordura, ou ainda no meio reacional.

A transesterificação alcalina de óleos com alto teor de ácidos graxos e conteúdo de água só pode ser feita, após a redução destes componentes através de diferentes processos de pré-tratamento. Alternativamente, catalisador ácido pode ser utilizado para impedir o aparecimento da saponificação, no entanto este tipo de catálise exige maior tempo e temperatura reacional, além de um reator resistente ao ácido. No caso do uso de óleo residuais, requer-se uma tecnologia mais sofisticada aumentando o custo do processo.³⁰

(A) Reação de Saponificação



(B) Reação de Hidrólise



Esquema 1 – Reações que competem com a transesterificação, (A) Saponificação e (B) Hidrólise.

Há um procedimento típico de pré-tratamento ácido para matérias primas com alto teor de ácidos graxos. Primeiramente é realizado uma esterificação utilizando aquecimento, metanol em excesso e um catalisador ácido, como ácido sulfúrico. A seguir, realiza-se a transesterificação.²⁷ Na **Figura 7** observa-se as etapas envolvidas na produção do biodiesel de acordo com a qualidade da matéria prima.

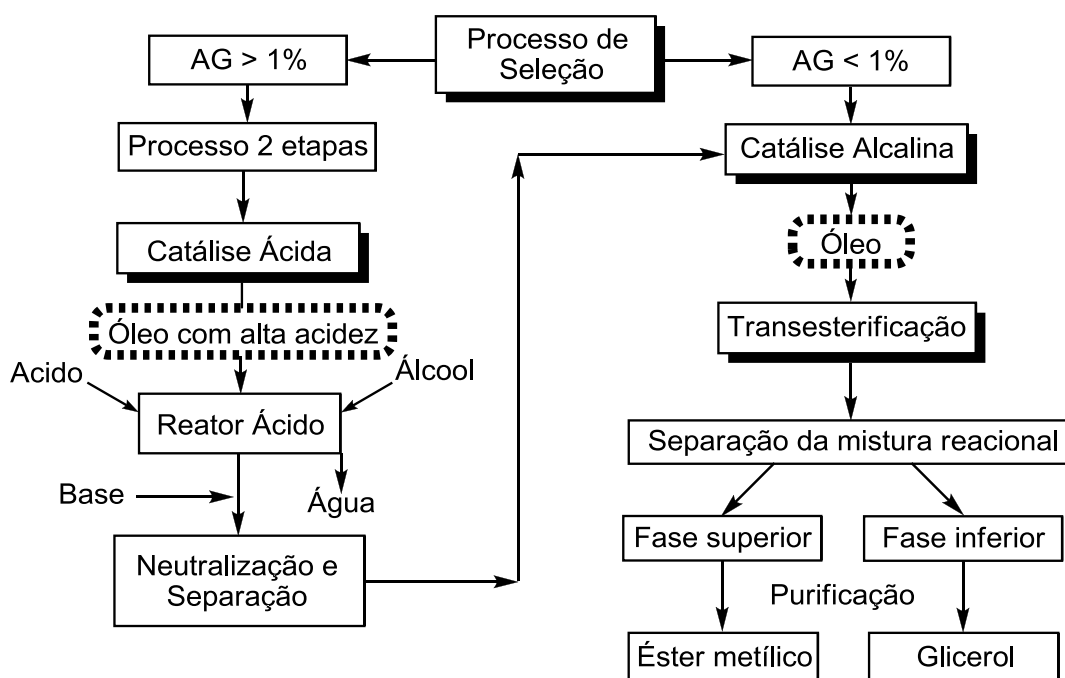


Figura 7 – Processo de seleção e etapas para produção do biodiesel.²⁸

O trabalho de Ramadhas et al.³¹ descreve o uso de duas etapas, esterificação ácida seguida de transesterificação básica, utilizando óleo de seringueira com teor de ácidos graxos livres de 17%, que representa um índice de acidez de 34. Na primeira etapa foi realizada a esterificação ácida com 0,5% de ácido Sulfúrico, 200 mL de metanol e 1L de óleo na temperatura de 50°C e tempo de 30 min., reduzindo o teor de AG no óleo para menos que 2%. Depois de remover impurezas o produto da primeira etapa foi transesterificado com catalisador alcalino utilizando 0,5% de NaOH, uma razão molar metanol:óleo de 6:1 e temperatura de 45 ± 5°C. Observaram também que um excesso de ácido escurece o produto.

O trabalho de Park et al.⁷ mostra outro exemplo de uso de óleo com alto índice de acidez. Neste trabalho o índice de acidez do óleo de tungue (*Vernícia fordii*) foi reduzido de 9,55 para 0,72 mg KOH/g usando um catalisador ácido heterogêneo, Amberlyst-15 (20,8% m/m) e metanol numa razão molar de 7,5:1 de metanol em relação ao óleo de tungue com temperatura de 80°C por 2h, obtendo ésteres metílicos com uma pureza de 90,2%, a seguir foi realizada uma etapa básica

usando 0,9% de KOH e metanol na razão molar metanol:óleo de tungue de 6:1 a 80°C e 20 minutos.

Os efeitos de ácidos graxos livres e água na transesterificação do sebo bovino com metanol também foram objetos de investigação. Os resultados mostraram que o teor de água no sebo bovino deve ser mantido abaixo de 0,06% e conteúdo de ácidos graxos livres abaixo de 0,5% para obter uma melhor conversão, sendo neste caso a água a variável mais crítica.⁴

Portanto o teor de ácidos graxos livres e o índice de umidade são parâmetros fundamentais para a determinação da viabilidade do processo de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais.⁶

De acordo com as diferentes características das matérias primas e da necessidade de uma maior diversificação das mesmas, bem como a necessidade da redução da dependência da utilização de óleos alimentares na produção do biodiesel vem crescendo o estudo de blendas de óleos, buscando tornar o processo de produção deste biocombustível viável para matérias primas alternativas, que na maioria das vezes apresentam características específicas que inviabilizam ou dificultam o processo, ou ainda que devido a sua constituição não se adequam aos parâmetros normativos.^{5, 27}

Portanto atualmente há uma necessidade de maior conhecimento sobre a utilização de blendas como matérias primas para a produção do biodiesel. O estudo realizado por Meneghetti et al.³² mostra o uso de misturas na obtenção de ésteres alquílicos através de transesterificação alcalina, utilizando óleo de mamona que tem uma viscosidade superior a dos óleos convencionais ($225.8 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 40°C) misturado com óleo de soja ou óleo de semente de algodão, com o objetivo de adequar a viscosidade do biodiesel produzido.

No trabalho de Issariyakul et al.³⁰ foi utilizado uma blenda em diferentes proporções de óleo residual e óleo de canola, para reduzir o custo do biodiesel, onde foram preparados ésteres metílicos e etílicos a partir da transesterificação catalisada com 1% de KOH em relação ao óleo, com temperatura de 50°C, razão molar de álcool:óleo de 6:1 e com 2h de reação. Obtiveram um teor mínimo de óleo de canola de 60% na mistura para produzir um biodiesel etílico satisfazendo as especificações da ASTM enquanto que o produto metílico obteve propriedades satisfatórias nas diferentes proporções estudadas.

Sarin e colaboradores³³ investigaram a melhor proporção da blenda de ésteres dos óleos de jatropa e palma para melhorar características físico-químicas do biodiesel. Com a blenda em volume de 20:80 dos ésteres metílicos de palma e de jatropa respectivamente, baixou-se a temperatura do ponto de entupimento do filtro a frio de 12 para 5°C e para a estabilidade oxidativa de 6h foi necessário no mínimo 60% (v/v) de ésteres metílicos de palma na blenda.

Outro estudo foi realizado com o objetivo de avaliar a viscosidade cinemática, gravidade específica e índice de iodo do biodiesel obtido a partir de misturas binárias (20 e 80% em volume) dos ésteres metílicos dos óleos de mamona, soja, algodão e canola para adequar as especificações normativas.³⁴

Assim a utilização de misturas de óleos é importante no processo produtivo do biodiesel, pois pode melhorar a sua qualidade. Isto é devido às diferenças nas composições graxas de cada oleaginosa, a qual irá determinar as propriedades do produto final.

3.2.1 Óleo de tungue

O tungue é uma planta nativa da Ásia, onde é cultivado predominantemente na China, mas também é plantado comercialmente na América do sul, nos Estados Unidos e na África. Tungue é o nome comum de duas espécies de árvores de pequeno porte da família *Euphorbiaceae*, *Aleurites fordii* (Hemsl.) e *A. montana* (Lour).⁹ É cultivado com o objetivo de produzir sementes das quais se extrai por prensagem e com o uso de solventes, um óleo, que é utilizado principalmente na indústria de resinas e tintas, pois é um óleo secativo, e atualmente como matéria-prima alternativa para a produção de biodiesel.⁷

Árvores de tungue são ambientalmente benéficas, pois possuem uma resistência natural a doenças e pragas podendo ser cultivadas com poucos produtos químicos. Fornecem um habitat para a fauna e protegem o meio ambiente através da eliminação da erosão, além disso, os pomares de tungue podem ser plantados em solos muito diversificados, enquanto a boa drenagem e aeração são os fatores mais importantes para o seu cultivo.³⁵

As condições climáticas da Região Sul do Brasil favorecem o cultivo desta planta, devido ao clima temperado, que tem um período frio. As geadas são importantes no desenvolvimento desta árvore. Outro fator interessante é a localização dos plantios. No Rio Grande do Sul o plantio do tungue é distribuído em meio às pastagens e aproveitando áreas impróprias para culturas anuais e também áreas onde não é possível a agricultura mecanizada. A lavoura dura 30 anos, e o início da produção é entre 3 e 4 anos após o plantio. Produz de 9 a 12 toneladas de fruto por hectare e na extração se obtém de dois a três toneladas de óleo por hectare.⁹ A **Figura 8** mostra a árvore de tungue, os frutos na árvore, o fruto colhido e suas amêndoas.

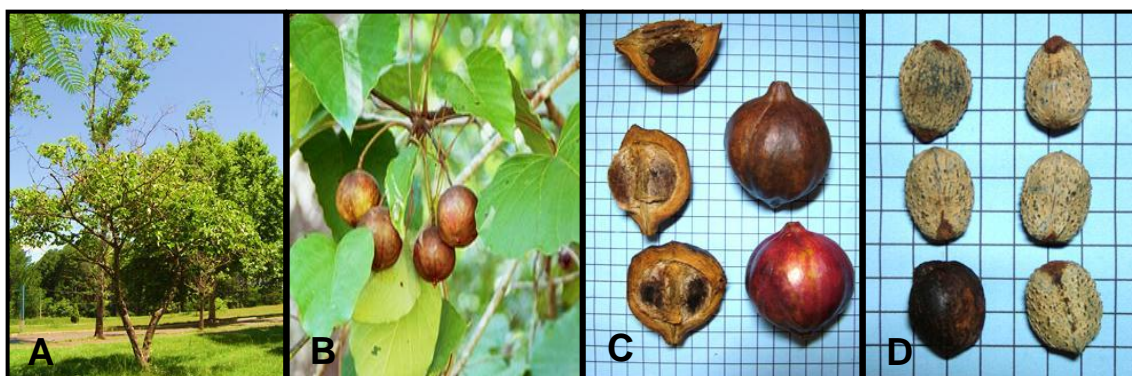
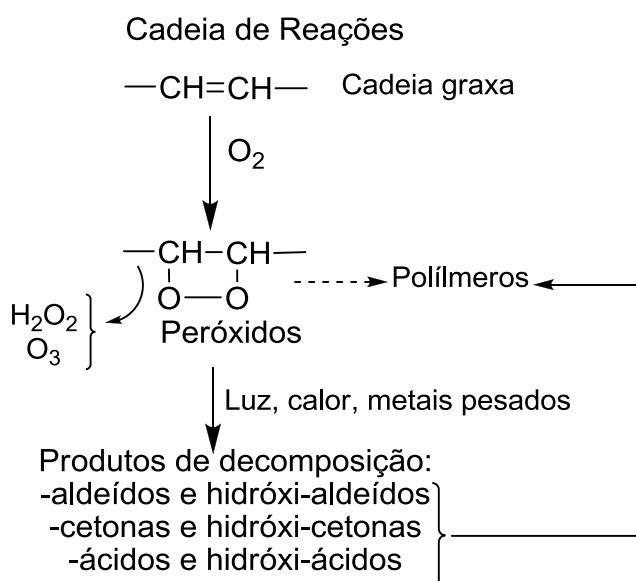


Figura 8 – Tungue (*Aleurites fordii*): (A) árvore, (B) frutos na árvore, (C) frutos com as amêndoas, (D) amêndoas. Fonte: revista biodieselbr.com, 2011.⁹

O teor de óleo na semente varia entre 21 e 41%³⁵, sendo composto por 75-80% de óleo α -eleosteárico, seu principal constituinte, 15% oléico, 4% palmítico e 1% ácido esteárico. Além de serem encontrados também taninos, fitoesteróis e uma saponina tóxica.^{7, 9} A torta de tungue é um resíduo composto pelas sementes de tungue sem a testa, é o resíduo resultante da extração do óleo e possui em torno de 25% de proteína bruta, sendo utilizada somente como fertilizante devido a toxicidade.⁹

Atualmente vem crescendo o estudo para a utilização do óleo de tungue como matéria prima para a produção de biodiesel³⁶, no entanto alguns problemas afetam seu uso como biocombustível, como baixa estabilidade à oxidação e alta polimerização, propriedades que necessitam de melhoramento para tal aplicação.³⁵

O trabalho de Chen e colaboradores³⁵ faz uma comparação de propriedades dos óleos de canola, palma e tungue, atribuindo a alta viscosidade do óleo de tungue (102,7 mm²/s a 40°C) a alta instabilidade das duplas ligações conjugadas, que podem causar reações de oxidação e polimerização. Estas reações são mostradas no **Esquema 2** abaixo. Neste trabalho realizaram a metanólise do óleo de tungue (*Vernícia montana*) com razão molar metanol/óleo de 6:1, temperatura de 60°C, rotação de 800 rpm, e com 3% de KOH gerou uma conversão de 98% em ésteres metílicos. Porém, fatores como alta densidade (903 Kg/m³ a 15°C) e viscosidade cinemática (7,84 mm² a 40°C) e alto índice de iodo (161,1 g I₂/100g) impedem seu uso como biodiesel. No entanto estas propriedades foram melhoradas para satisfazer a EN 14214 misturando-o com ésteres metílicos de óleo de canola e de palma.



Esquema 2 – Reação de oxidação e polimerização em cadeia graxa com alta insaturação.³⁷

No trabalho de Xu Gui-zhuan et al.³⁶ foi realizada a transesterificação do óleo de tungue com metanol e como catalisador a lipase imobilizada (Novo435), com uma razão molar metanol:óleo de 2,2:1, temperatura reacional de 43°C e 14% do catalisador em relação ao peso do óleo, chegando a 67,5% a conversão em éster. Com a adição de metanol em duas etapas obtiveram uma conversão em éster de 85% com um tempo de reação de 36h.

As propriedades do biodiesel de tungue como viscosidade, teor de ésteres metílicos de ácidos graxos e estabilidade oxidativa podem ser melhorados a partir do seu uso como componente de uma mistura, pois o biodiesel de uma blenda com óleo de tungue pode ter características adequadas para uso em motores do ciclo diesel.⁷

Lianhua et al.³⁸ investigaram a redução do índice de acidez através da esterificação do óleo de tungue com catalisador ácido sólido, utilizando uma razão molar metanol:óleo de 6:1, temperatura de 65°C. Conseguiram reduzir o índice de acidez de 7 para 0,8 mg/g de KOH.

3.2.2 Óleo de soja

A soja teve como centro de sua origem a região leste da China, onde sofreu domesticação por volta do século XI a.C. Já no Brasil o primeiro registro da introdução da soja é de 1882 na Bahia, por Gustavo Dutra.³⁹

A cultura da soja evoluiu significativamente nos estados produtores a partir da década de 70, tanto no Sul como também nos estados do Centro-Oeste do Brasil e, devido ao desenvolvimento de novos cultivos adaptados às diferentes regiões agroclimáticas do País, é cultivada até no cerrado. O Brasil tornou-se o segundo maior produtor mundial de soja. Atualmente a soja corresponde a 49% da área plantada em grãos do País.⁴⁰

A soja (*Glycine max*) tem sido cultivada comercialmente e utilizada na alimentação humana e animal (proteína processada, torta ou farelo) por milênios sem nenhum registro de danos causados aos consumidores ou ao meio ambiente, e é uma das principais fontes de proteína e óleo vegetal do mundo.^{39, 40}

A soja é composta pelos ácidos graxos láurico 0,1%, mirístico 0,1%, palmítico 10,2%, esteárico 3,7%, oléico 22,8%, linoleico 53,7% e linolenico 8,6%.²⁵

O germoplasma da soja apresenta uma grande diversidade quanto ao ciclo, ou seja, tempo de maturação. As variedades brasileiras têm ciclo entre 100 e 160 dias, sendo classificadas em grupos de maturação precoce, semiprecoce, médio, semitardio e tardio, com um ciclo total de duas fases: vegetativa e reprodutiva. No

Brasil as variedades comerciais normalmente apresentam altura média de 60 a 120cm.³⁹

Esta cultura é também uma alternativa usada na produção do biodiesel, combustível capaz de reduzir em 78% a emissão dos gases causadores do efeito estufa na atmosfera.⁴⁰

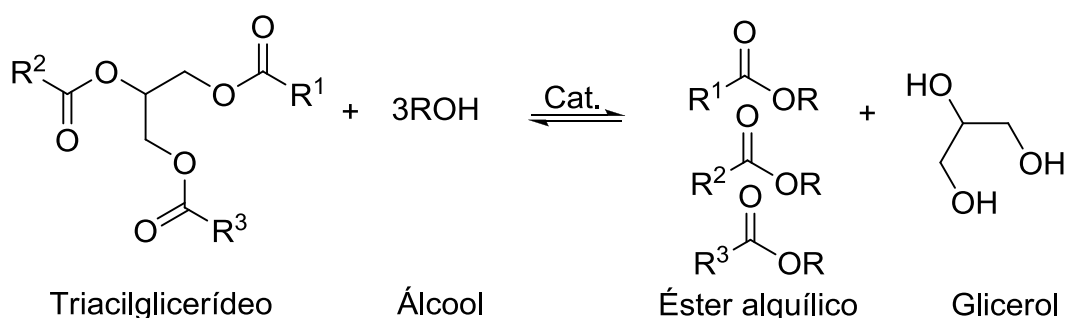
Utilizando a catálise alcalina na transesterificação do óleo de soja, Keera et al.⁴¹ investigaram os fatores que afetam a reação, obtendo melhores conversões utilizando a razão molar metanol:óleo de 6:1, hidróxido de sódio como catalisador (1%), com temperatura de 60°C e tempo de 1h.

Foi estudada a transesterificação ácida do óleo de soja na presença de 1% de H₂SO₄ com razão molar álcool/óleo de 30:1; a metanólise com temperatura de 68°C levou à conversão completa em 20h. Na butanólise a 117°C e etanólise a 78°C, usando as mesmas quantidades de catalisador e álcool, o tempo reacional foi de 3 e 18h, respectivamente.⁶

No trabalho de Moser et al.⁴² estudou-se a influência da blenda de diferentes proporções de ésteres metílicos dos óleos de canola, de palma e de girassol com o óleo de soja, que foram obtidos por transesterificação alcalina, utilizando metóxido de sódio, 0,5% em relação ao óleo, com uma razão molar metanol:óleo de 6:1, com uma temperatura de 60°C e 1,5 h de reação. Após a separação gravitacional o metanol foi evaporado do biodiesel e este foi lavado com água destilada, seguido por secagem com sulfato de magnésio. Algumas características, como índice de iodo e estabilidade oxidativa, foram melhoradas com a blenda dos ésteres metílicos de soja com os de canola, palma, ou girassol.

3.3 Transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais

O processo de transesterificação é baseado na reação de óleos vegetais ou gorduras animais, utilizando-se um álcool na presença de um catalisador, obtendo-se uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol. O **Esquema 3** mostra a equação geral desta reação.^{43, 25}

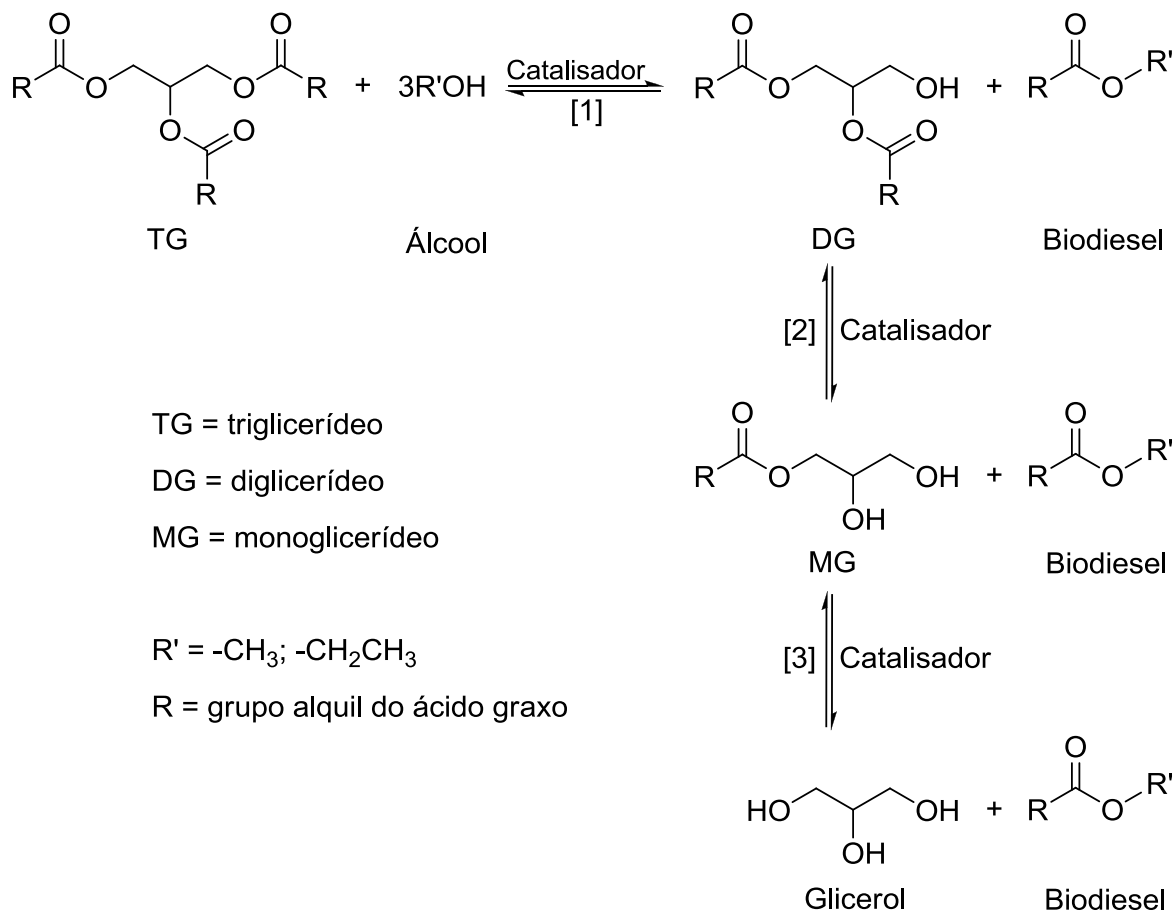


Esquema 3 – Equação geral da reação de transesterificação de um triglicerídeo.

Estequiometricamente 3 moles de álcool reagem com 1 mol de triglicerídeo na transesterificação, obtendo-se 3 mols de éster monoalquílicos de ácido graxo e 1 mol de glicerol que é o coproduto da reação. Embora a razão molar teórica seja 3:1, a razão molar geralmente usada é 6:1 para que ocorra a reação completa.⁴⁴

Portanto, a transesterificação consiste em uma série de reações reversíveis consecutivas, onde os triglicerídeos são convertidos por etapas para diglicerídeo, monoglicerídeo e finalmente glicerol, com um mol de ésteres alquílicos removidos em cada etapa, como mostra o **Esquema 4**. A formação de ésteres alquílicos de monoglicerídeos é a etapa determinante da reação, pois os monoglicerídeos são os intermediários mais estáveis.⁴⁵

Entre os catalisadores empregados na transesterificação, os alcalinos são mais utilizados do que os catalisadores ácidos e lipases, principalmente pelo custo, e por não serem corrosivos nas partes metálicas do motor.⁴⁶



Esquema 4 – Reação de transesterificação de triglicerídeos para conversão em ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel).²⁷

3.4 Fatores que afetam a transesterificação de óleos e gorduras.

O processo de transesterificação de óleos e gorduras também conhecido como alcoolize é afetado pelas condições reacionais, como razão molar de álcool em relação ao óleo, o tipo e a quantidade de catalisador, tempo de reação, temperatura e pureza dos reagentes utilizados.⁶

Outro fator importante é o teor de água e ácidos graxos livres, pois a presença de ácidos graxos livres e água produzem efeitos negativos, causando a formação de sabão, consumindo catalisador e reduzindo a eficiência da catálise, resultando numa baixa conversão.⁴⁵

3.4.1 Catalisadores utilizados no processo de transesterificação

Os catalisadores utilizados na transesterificação de triglicerídeos são classificados como alcalinos, ácidos, enzimas ou catalisadores homogêneos e heterogêneos. Destes os alcalinos como hidróxido de sódio e potássio, metóxido de sódio e potássio são mais eficazes. Os ácidos sulfúrico, clorídrico e sulfônico são geralmente os catalisadores ácidos mais utilizados. A catálise heterogênea inclui enzimas, silicatos-titânio, compostos com metal alcalino terroso, resinas de troca iônica e guanidinas heterogeneizadas em polímeros orgânicos.⁴⁷

A maior parte do biodiesel produzido atualmente é obtido através de reação de transesterificação catalisada por base, devido a diversos fatores como requerer baixa temperatura (abaixo de 100°C) e pressão (atmosférica), proporcionar um alto rendimento (98% de conversão) com pequeno tempo reacional (aproximadamente 1h), converter diretamente o óleo para biodiesel sem auxílio de outro composto, poder ser utilizado no processo reatores de materiais simples, como aço inoxidável.⁴⁸

Os catalisadores alcalinos usados na transesterificação incluem hidróxido de sódio (NaOH) e potássio (KOH), carbonatos e alcóxidos como metóxido de sódio (NaOCH₃), etóxido de sódio, propóxido de sódio e butóxido de sódio. A transesterificação pode ocorrer aproximadamente até 4000 vezes mais rápida com catalisador básico do que com um ácido, dependendo das condições reacionais utilizadas.⁴⁹

No processo de transesterificação os catalisadores básicos mais utilizados são NaOH, KOH e NaOCH₃, sendo o catalisador dissolvido no álcool utilizado e posteriormente adicionado ao TG.⁵⁰ A **Tabela 2** abaixo mostra as condições mais utilizadas para a síntese de biodiesel através de catálise alcalina homogênea.

Tabela 2 – Condição típica para síntese de biodiesel usando catálise homogênea básica.

Síntese de biodiesel com catálise básica	
Matéria prima	Triglicerídeos misturados com AG (<0,5%); óleos vegetais refinados + álcool de cadeia curta anidro (geralmente metanol)
Razão molar álcool/óleo	6:1
Temperatura	60-65°C
Pressão	1,4-4,1 bar
catalisador	NaOH (mais comum)
Concentração de catalisador (em relação a massa da matéria prima)	0,5%-2,0%
Conversões após 1h de reação	≥95%

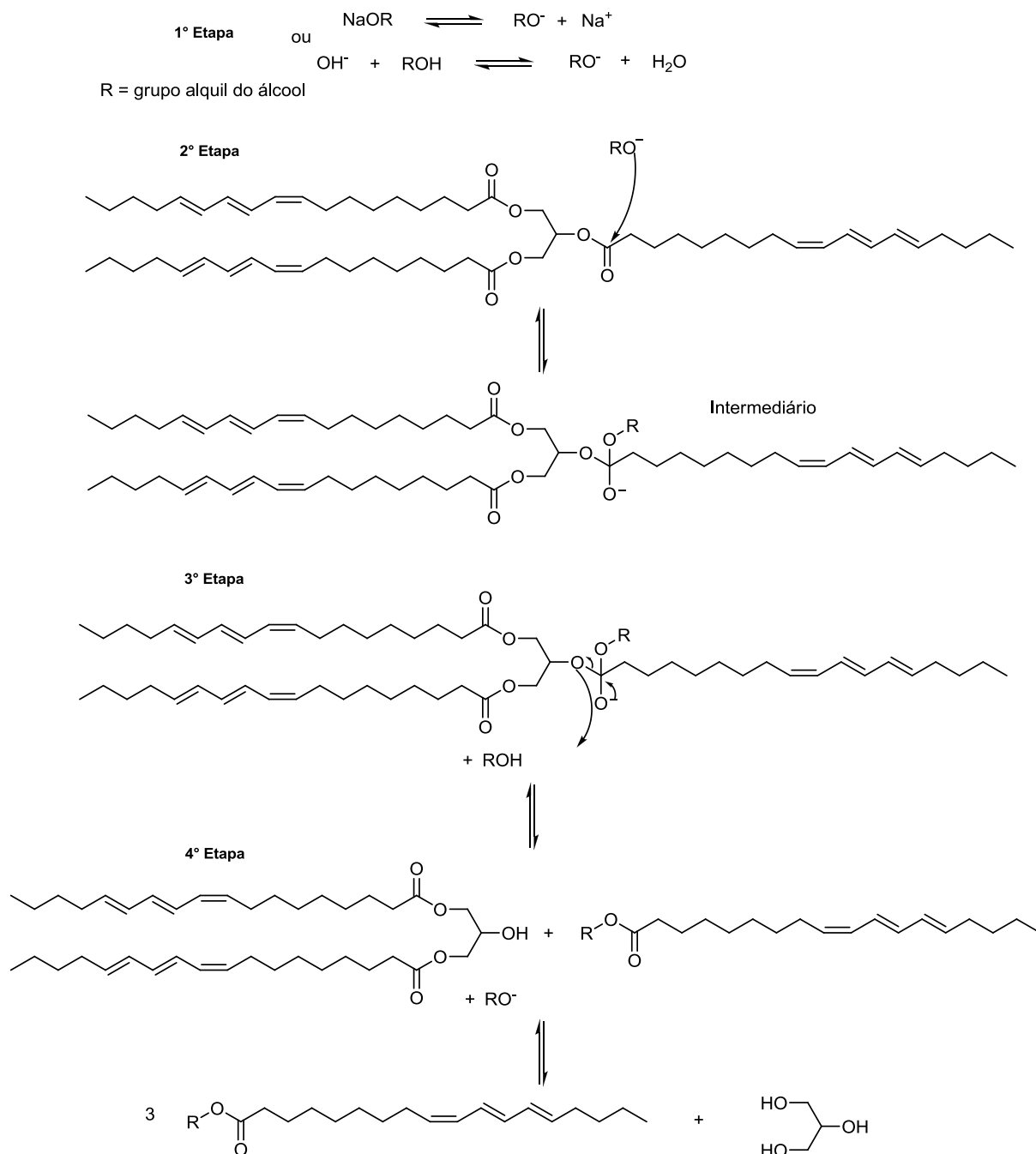
Veja ref. 51.

Alguns estudos relataram que a conversão em éster utilizando uma razão molar de 6:1 de álcool/óleo para 1% de NaOH e 0,5% de NaOCH₃ foi quase a mesma após 60 minutos. Na metanólise alcalina tem sido utilizados principalmente NaOH ou KOH na concentração de 0,4 a 2,0% em relação ao óleo. Há relatos do uso de óleo de soja com estes catalisadores na concentração de 1% obtendo altas conversões (98%).⁶

O processo alcalino é mais eficiente e menos corrosivo do que o processo ácido, tornando-se por isso o catalisador mais utilizado nas indústrias.²⁵

A primeira etapa da transesterificação alcalina de óleos vegetais é a reação da base com o álcool produzindo um alcóxido. Na segunda etapa ocorre o ataque nucleofílico do alcóxido na carbonila do triglicerídeo gerando um intermediário tetraédrico. Na terceira etapa ocorre a reação do intermediário com o álcool produzindo o íon alcóxido. Na última etapa ocorre um rearranjo do intermediário tetraédrico dando origem ao éster e um diglicerídeo. Diglicerídeos e monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo para a mistura de ésteres alquílicos e glicerol, como mostra o **Esquema 5**. Metóxidos de metal alcalino (NaOCH₃) são mais reativos na catálise, levando a altos rendimentos, >98%, num curto período de

tempo (30 min) e com baixa concentração molar (0,5%), no entanto, exigem a ausência de água o que os torna inadequados para o típico processo industrial.⁴⁵



Esquema 5 – Mecanismo reacional da transesterificação catalisada por base.⁶

A catálise básica na transesterificação de glicerídeos pode ser realizada apenas quando o teor de ácidos graxos for inferior a 1% e todos reagentes devem

ser anidros, adicionando NaOH compensando a acidez levou a formação de sabões causando um aumento na viscosidade devido a formação de géis e interferindo na separação do glicerol; a presença de 0,3% de água e a partir de 0,5% de ácidos graxos já afetam a reação.⁵²

Gemma et al.⁵³ utilizaram NaOH, KOH, NaOCH₃ e KOCH₃ para a transesterificação alcalina do óleo de girassol, obtendo um biodiesel com 100% de pureza com todos catalisadores. Altos rendimentos foram obtidos usando metóxido de sódio ou potássio 99,33% e 98,46%, respectivamente, porém quando hidróxido de sódio ou potássio foram usados os rendimentos caíram para 86,71% e 91,67%, respectivamente. Devido a presença do grupo hidróxido que origina sabões por saponificação do triglicerídeo, gerando perda no rendimento.

A saponificação dificulta também a recuperação do glicerol devido a formação de emulsões. Alguns métodos estão sendo desenvolvidos para reduzir a saponificação, como o uso de 2-3 mol% de carbonato de potássio, que pode aumentar o rendimento e reduzir a formação de sabão.⁴⁸

Dias et al.⁵ estudaram a síntese de biodiesel a partir de blendas em diferentes proporções (0 a 1 m/m em 0,2 intervalos) de óleo de soja ou de óleo residual com gordura animal (gordura de porco). A transesterificação alcalina foi realizada utilizando NaOH 0,8% em relação a massa da blenda (100g), razão molar metanol:blenda de 6:1 e tempo reacional de 60 min., obtendo rendimentos de 81,7 a 88,8% em massa. A maioria das especificações foi satisfeita, de acordo com a EN, porém o conteúdo de ésteres das blendas não foi satisfeito, ficando próximo de 96% m/m.

A segunda opção, em termos de catálise para produção de biodiesel, é a catálise ácida. O catalisador ácido mais utilizado é o ácido sulfúrico, mas alguns autores preferem o sulfônico, também pode ser utilizado ácido fosfórico e ácido clorídrico.⁴⁹

Com este tipo de catalisador se obtém um elevado rendimento em ésteres, porém a reação é lenta, exigindo quase sempre mais de 24h para terminar a reação e temperaturas acima de 100°C. A utilização de um excesso de álcool no processo leva a uma melhor conversão dos triglicerídeos, no entanto, torna mais difícil a recuperação do glicerol.^{49, 25}

A transesterificação ácida é mais indicada na produção do biodiesel quando a amostra apresenta um alto teor de ácidos graxos livres. Em geral 1 %mol de ácido sulfúrico é adequado para uma conversão final de 99% em cerca de 50h.²⁵

Em relação a fase em que se encontra o catalisador na transesterificação de óleos vegetais, pode-se classificar o processo catalítico como homogêneo, que pode ser ácido ou básico, ou heterogêneo, que pode ser ácido, básica ou enzimática. O catalisador básico homogêneo reage mais rápido que o heterogêneo e, na transesterificação é economicamente mais viável. Porém a catálise básica homogênea requer lavagem para recuperação do catalisador, tendo um maior custo na separação da reação, o que torna desejável o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos.⁵⁴

Os catalisadores homogêneos alcalinos já foram descritos anteriormente. Dentre os catalisadores heterogêneos mais utilizados estão as zeólitas, hidrotalcitas, óxidos, γ -alumina, etc. A **Tabela 3** lista diferentes catalisadores heterogêneos utilizados na transesterificação de óleos vegetais com diferentes razões molares metanol/óleo relatados na literatura. A maioria destes catalisadores são alcalinos ou óxidos alcalinos suportados, semelhantes aos homólogos homogêneos, pois catalisadores básicos são mais eficientes que os ácidos.⁵¹

Tabela 3 – Diferentes catalisadores heterogêneos usados na transesterificação de óleos vegetais.

Óleo vegetal	Catálise	Razão Molar	Tempo (h)	Temperatura °C	Conversão %
Blenda óleo	Sílica mesoporosa com MgO	8	5	220	96
Girassol	NaOH/alumina	6-48	1	50	99
Soja	MgO, ZnO, Al ₂ O ₃	55	7	70, 100, 130	82
Girassol	CaO/SBA-14	12	5	160	95
Jatrofa	CaO	9	2,5	70	93
Curcas	CaO, SrO	12	0,5-3	65	95
Algodão	Mg-Al-CO ₃ HT	6	12	180-210	87

Veja ref. 51

No trabalho de Georgogianni e colaboradores⁵⁵ foi realizada a transesterificação do óleo de colza com metanol na presença de catalisadores alcalinos homogêneo (NaOH) ou heterogêneo (Mg MCM-41, hidrotalcita Mg-Al e K⁺ impregnado em ZrO₂) utilizando ultra-som de baixa frequência e agitação mecânica (600 rpm) para a produção de biodiesel. As atividades dos catalisadores foram relacionadas com sua força de base, onde hidrotalcita Mg-Al mostraram maior atividade com conversão de 97%. A atividade da ZrO₂ aumentou quando foi adicionado K⁺, aumentando a basicidade. O uso de ultrassom acelerou significativamente a reação de transesterificação comparado ao uso de agitação mecânica, 5 e 24 h, respectivamente.

Catalisadores sólidos ácidos têm sido utilizados em muitos processos industriais, apesar de sua menor reatividade, devido a diferente força do ácido de Bronsted ou Lewis, em comparação com os ácidos homogêneos. Entre os catalisadores ácidos, o Nafion-NR50 apresentou alta seletividade para a produção de ésteres metílicos e glicerol, devido a sua força ácida, porém apresenta desvantagens de custo elevado e menor atividade em relação aos ácidos líquidos.⁵¹

3.4.2 Influência do tipo de álcool e da razão molar

Outra variável importante que afeta a conversão do triglicerídeo em éster é o tipo de álcool. Em geral os álcoois de cadeia curta como metanol, etanol, propanol e butanol podem ser utilizados na reação de transesterificação para a obtenção de altas conversões em ésteres (>95%).⁵⁶ O metanol também conhecido como “álcool de madeira” é o álcool mais utilizado na produção do biodiesel devido maior reatividade e baixo custo, porém métodos sustentáveis a partir de recursos renováveis de obtenção deste álcool atualmente não são economicamente viáveis.⁴³

O etanol, também conhecido como “álcool de grãos”, não é tão utilizado na produção do biodiesel devido sua baixa reatividade comparado ao metanol. É produzido pela fermentação de açúcares e culturas de amidos. Nos Estados Unidos é geralmente produzido a partir do milho.⁴³

O Brasil é um dos poucos países que possui matéria prima e tecnologia que permite a produção economicamente viável de etanol por processos fermentativos

através da cana-de-açúcar, obtendo-se um produto mais barato que o metanol, tendo, portanto potencial para a produção do biodiesel etílico.³

A **Tabela 4** mostra um estudo feito de diferentes tipos de álcool na transesterificação do óleo de soja catalisada por ácido.⁴⁷

Tabela 4 – Efeito do tipo de álcool na conversão e densidade do éster.

Tipo de álcool	Ponto de Ebulição (°C)	Temperatura reacional (°C)	Conversão em éster (%)	Densidade do éster
Metanol	65,0	60	87,8	0,8876
2-Propanol	82,4	75	92,9	0,8786
1-Butanol	117,0	110	92,1	0,8782
Etanol	78,5	75	95,8	0,8814

Veja ref. 47.

A razão molar está diretamente ligada a conversão em ésteres, sendo uma variável muito importante. A estequiometria da reação de transesterificação é de 3:1, álcool para o triglicerídeo, porém maior razão molar é necessária para que ocorra a reação, e para melhorar a solubilidade. Geralmente é empregada a razão molar de 6:1. Razão molar inferior requer maior tempo reacional, e com razões molares superiores a conversão é aumentada, porém a recuperação dos ésteres é reduzida, devido a dificuldades na separação do glicerol, causada pela maior solubilidade do meio. A razão molar depende também do tipo e qualidade da matéria prima utilizada.⁵⁶

Na metanólise a emulsão é rapidamente quebrada, formando uma camada inferior rica em glicerol e a superior com éster metílico, já na etanólise essas emulsões são mais estáveis, dificultando a separação e purificação de ésteres etílicos. A emulsão é causada principalmente pela formação de intermediários como mono e diglicerídeo, que possuem parte da cadeia polar, as hidroxilas, e parte apolar constituída por carbono e hidrogênio. Quanto mais rápida for a conversão, menor a formação de emulsões, reduzindo assim as concentrações de mono e diglicerídeo.⁸

A condição clássica para a etanólise de óleos vegetais e gorduras animais é razão molar de 6:1 de etanol em relação ao óleo, 0,5% de catalisador em relação ao TG, 600 rpm, a 75°C e 1h o tempo necessário para produzir ésteres etílicos de ácidos graxos e glicerol.⁵²

Meher e colaboradores⁵⁷ realizaram um estudo da transesterificação alcalina do óleo de *Pongamia Pinnata* (karanja), utilizando metanol e hidróxido de potássio como catalisador. Uma conversão acima de 97% em biodiesel foi obtida com uma razão molar metanol:óleo de 12:1, a 65°C, com agitação de 360 rpm em 3h.

No trabalho de Barbosa et al.¹⁰ estudaram a produção de biodiesel através da etanólise básica da blenda dos óleos de mamona e soja na proporção de 75/25, com tempo reacional de 1, 2 e 4h e duas razões molares para o álcool:óleo, obtendo maior conversão com a maior razão molar como mostra a **Tabela 5**.

Tabela 5 – Conversão de biodiesel (% de ésteres etílicos) obtidos da etanólise da blenda 75/25 de óleo de mamona e óleo de soja empregando diferentes razões álcool:óleo vegetal:catalisador.

Tempo (h)	Conversão em biodiesel (% de ésteres etílicos)	
	Álcool:óleo:catalisador = 34:6:1	Álcool:óleo:catalisador = 113:6:1
1	53	52
2	50	98
4	49	97

Veja ref. 10.

Na literatura, encontram-se também estudos da utilização de misturas de alcoóis na produção de biodiesel. Óleo de soja foi transesterificado usando várias misturas de metanol e etanol com uma razão molar de álcool:óleo de 12:1 na presença de 1% de KOH como catalisador, a 30°C por 60 min. A formação dos ésteres metílicos foi mais rápida em comparação com a dos ésteres etílicos, evidenciado pela razão molar entre os ésteres formados de 1,7:1 quando se utilizou uma mistura 1:1 metanol e etanol, tendo sido obtidas conversões de 94,6% a 97,9%.⁵⁸

3.4.3 Influência da temperatura, tempo e velocidade de agitação

A temperatura reacional influencia na conversão do éster. Geralmente a reação é conduzida na temperatura de ebulição do metanol, próximo de 65°C, a pressão atmosférica. Geralmente um aumento na temperatura leva a um efeito negativo na conversão, geralmente com favorecimento da saponificação na transesterificação básica, ou maior presença de glicerídeos. Em reações utilizando NaOH, o efeito da temperatura foi mais significativo, obtendo-se melhores resultados utilizando 60°C na metanólise.⁵⁶

O valor padrão para a reação de transesterificação ocorrer é de 60°C, mas existem trabalhos com temperaturas que variam de 25-120°C, de acordo com o processo e a matéria prima utilizados.²⁵

Estudos de Freedman e colaboradores⁵² revelaram que a taxa de conversão é fortemente influenciada pela temperatura, no entanto, com maior tempo, a reação ocorre a temperatura ambiente (25°C).

Na utilização de catálise ácida temperaturas mais elevadas são utilizadas, geralmente acima de 100°C. Outro fator interessante é a agitação, um estudo foi realizado, onde a metanólise foi conduzida com diferentes taxas de agitação, como 180, 360, e 600 rpm. Com 180 rpm a conversão foi incompleta, já com 360 e 600 rpm a produção de ésteres metílicos foi a mesma após 3h de reação. Assim, o tempo reacional é outro fator determinante na produção de ésteres.⁸

Berchmans et al.⁵⁹ estudaram a metanólise da blenda do óleo de *Jatropha curcas* com óleo residual na proporção de 1:9 em massa, respectivamente, que continha 1% de AG (ácido graxo livre), utilizando KOH como catalisador em diferentes concentrações (0,5 a 2,0%). Foi investigado o efeito de diferentes razões molares de metanol:blenda (6:1, 8:1, 10:1 e 15:1), diferentes temperaturas de 25, 30, 40, 50 e 60°C, velocidade de agitação de 400, 600, 700, 900, 1000 e 1200 rpm e tempo reacional de 2h. A taxa de conversão da mistura dos óleos em ésteres metílicos foi diretamente afetada pela agitação do sistema, temperatura, concentração de catalisador e razão molar metanol:óleo. Obteve-se conversão de 98,0 e 98,9% e nível de glicerídeos baixos com concentração de 1% de KOH em relação a blenda, temperatura de 50°C, velocidade de agitação de 900-1000 rpm e com razão molar metanol:blenda de 6:1 e 15:1, respectivamente.

De acordo com o estudo realizado, concentrações de catalisador acima de 1% favorecem a saponificação, havendo maior formação de MG e DG, já com a concentração de catalisador KOH de 0,5% observou-se a maior presença de MG em relação a concentração de 1% de catalisador. Com temperaturas abaixo de 50°C a reação é incompleta e com 60°C foi observado maior presença de MG. Com a agitação de 400 rpm obteve-se a menor conversão (~75% m/m), obtendo conversões acima de 97% m/m com agitação de 900, 1000 e 1200 rpm. Altas velocidades de agitação levam a um aumento da área interfacial dos reagentes, aumentando a taxa de conversão. Para o metanol a razão molar acima de 6:1 não aumenta significativamente a conversão, pois aumentando o volume de álcool reduz a interação entre as moléculas.⁵⁹

No trabalho de Khan e colaboradores⁶⁰, foi estudado os efeitos da razão molar, temperatura e catalisador na esterificação ácida da blenda 50:50 (% m/m) dos óleos de palma e seringueira. As condições reacionais foram determinadas de acordo com planejamento fatorial usando método Taguchi. Uma redução de 95% de AG da blenda foi obtida após 3h, com uma temperatura de 65°C, razão molar metanol:blenda de 15:1 e concentração de H₂SO₄ de 0,5% em massa em relação a blenda. De acordo com a análise dos parâmetros foi observado que a temperatura teve maior efeito sobre a redução dos ácidos graxos livres, seguido pela razão molar do álcool em relação a blenda, enquanto o catalisador teve menor efeito.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Solventes, reagentes e materiais

Os óleos utilizados neste trabalho foram obtidos comercialmente, o óleo de soja usado foi o Soya, o óleo de tungue foi proveniente da Campestre Indústria e Comércio de Óleos Vegetais LTDA e da Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária); com índice de acidez de 0,28 e 3,40 mg.g⁻¹, respectivamente.

Utilizaram-se para a realização da reação de transesterificação os reagentes: metanol (99,8%); etanol (99,5%); silicone e glicerol (99,5%) para banho-maria; hidróxido de sódio (97,0%); hidróxido de potássio (85,0%), na etapa de lavagem dos ésteres usou-se Hexano (98,5%); sulfato de magnésio (98–102 %), e na determinação do índice de acidez utilizou-se éter etílico (98,0%), biftalato de potássio (99,5%), fenolftaleína, todos os reagentes usados foram P.A. e adquiridos da Synth; papel filtro, papel indicador Macherey-Nagel (MN) de pH-fix 0 – 14 e papel indicador universal pH paper Nahita.

Os padrões utilizados na identificação do perfil graxo foram laureato de metila (C12:0; 99,7%), tridecanoato de metila (C13:0; 99,9%), tetradecanoato de metila (C14:0; 99,9%), pentadecanoato de metila (C15:0; 99,6%), palmitato de metila (C16:0; 99,9%), linoleato de metila (C18:2c; 99,9%), linoleiladato de metila (C18:2t; 99,9%); oleato de metila (C18:1c; 99,9%), elaidato de metila (C18:1t; 96,9%), linolenato de metila (C18:3; 99,6%), heptadecanoato de metila (C17:0; 99,8%), octadecanoato de metila (C18:0; 99,9%), nonadecanoato de metila (C19:0; 97,9%), araquidato de metila (C20:0; 99,8%), heneicosanoato de metila (C21:0; 99,6%), docosanoato de metila (C22:0; 99,7%), tricosanoato de metila (C23:0; 99,8%), lignocerato de metila (C24:0; 99,9%), PUFA e PUFA 3, todos obtidos da Supelco.

Os materiais e a vidraria utilizados no desenvolvimento do trabalho são compostos por itens de uso convencional no laboratório, como balões de uma e de duas bocas de 250 mL, condensadores, bequer, erlenmeyer, pipetas, funil de separação, funil, proveta, funil de büchner, kitassato, balão volumétrico, bureta, agitador magnético, garras, suporte, entre outros.

4.2 Equipamentos

Utilizou-se placa de aquecimento e agitação magnética mod. 752A Fisatom com potência de 650W (de 120 a 1800 rpm), evaporador rotatório mod. 801A Fisatom de 70W, bomba de vácuo mod. XKM60-1 1/2HP FAMAC.

Na identificação do biodiesel da blenda dos óleos de tungue e soja usou-se cromatógrafo gasoso Schimadzu QP 2010 com detector de ionização de chama ou detector espectrômetro de massas, espectrofotômetro de infravermelho Shimadzu – IR PRESTIGE-21, espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear INOVA-300 (IQ, UFRGS).

4.3 Métodos

4.3.1 Síntese e tratamento do biodiesel

Para a síntese do biodiesel foram avaliadas as seguintes variáveis de reação: tempo, temperatura, razão molar blenda:álcool, catalisador básico (NaOH e KOH), álcool (etanol e metanol) e concentração do catalisador.

A síntese do biodiesel foi realizada através da reação de transesterificação alcalina dos óleos de soja, de tungue e da blenda destes óleos (S:T). Inicialmente investigou-se o comportamento dos óleos individualmente e depois foi estudado o comportamento reacional de duas blendas dos óleos de soja e de tungue na proporção de 90:10 e 50:50 (% m/m), respectivamente. Após este estudo investigou-se o comportamento reacional em outras proporções de blenda soja:tungue 95:05, 85:15, 80:20 e 75:25 (% m/m).

Para a reação de transesterificação, em um balão de 250 ml equipado com condensador e agitador magnético, foi adicionado 100g de matéria prima e aquecido até a estabilização da temperatura. Primeiramente investigou-se as seguintes

concentrações do catalisador básico NaOH ou KOH 1,00; 1,25; 1,50 e 2,00 % em relação à massa dos triglicerídeos, sendo solubilizado em metanol ou etanol em três razões molares álcool:óleo de 6,0:1 (mol/mol) (27,71 mL; 0,68 mols de metanol e 39,94 mL; 0,68 mols de etanol), de 6,5:1 (30 mL; 0,74 mols de metanol e 43 mL; 0,74 mols de etanol) e de 9,0:1 (41,65 mL; 1,03 mols de metanol e 59,83 mL; 1,03 mols de etanol), sendo então adicionado lentamente a matéria prima aquecida. Após a verificação que as concentrações de catalisadores testadas aumentavam a saponificação, investigou-se então, concentrações menores dos catalisadores em estudo: 0,5 e 0,8 % em relação à massa dos TG em estudo. A agitação do sistema (mantida na capacidade máxima do agitador magnético) e a temperatura (40, 50, 60 e 70°C) foram mantidos constantes durante todo o tempo de reação (1,0; 1,5 e 2,0h). A conversão dos triglicerídeos foi monitorada por cromatografia em camada delgada (CCD), utilizando sílica gel como fase estacionária e uma mistura de hexano:éter etílico (9:1 v/v) como eluente. As cromatoplasmas foram reveladas com vapor de iodo. Após o término da reação de transesterificação o produto foi decantado.

Para o tratamento da reação de transesterificação, foram propostas diferentes sequências para as operações de decantação, filtração e evaporação. Das sequências estudadas, o tratamento C, foi o mais satisfatório para o biodiesel metílico e o tratamento D para o biodiesel etílico, sendo assim adotado para todo o trabalho. As metodologias A, B e C são apresentadas na **Figura 9** e o método D é mostrado na **Figura 10**, seguidos de suas respectivas descrições.

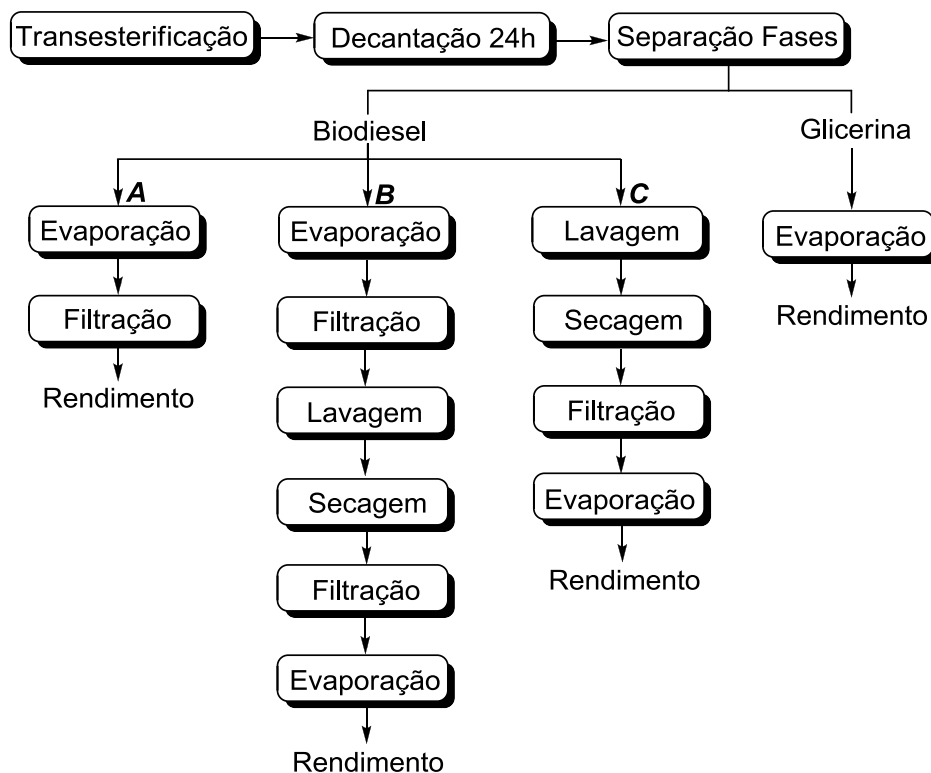


Figura 9 – Metodologias utilizadas no tratamento das reações de transesterificação metílica dos óleos de soja, de tungue e da blenda soja:tungue.

Método A

Após a reação de transesterificação a mistura reacional foi decantada por 24h, seguida pela separação das fases, biodiesel fase superior e glicerina fase inferior no funil de decantação, realizou-se então a remoção do álcool em excesso presente no biodiesel e na glicerina através da evaporação em evaporador rotatório e calculou-se o rendimento desta. Na fase do biodiesel, realizou-se a filtração a vácuo e então o cálculo do rendimento. Em alguns casos após à filtração ainda se observa a presença de resíduos ou turbidez do biodiesel; realizando-se mais uma filtração sem vácuo nestes casos individuais.

Método B

Após a transesterificação alcalina a mistura reacional foi decantada por 24h, seguida da separação das fases. O álcool em excesso foi evaporado de ambas fases através de evaporador rotatório. A fase dos ésteres foi filtrada a vácuo e a

seguir foi lavada. Adicionando-se primeiramente 20 mL hexano, para reduzir a formação de emulsão, e depois lavou-se com água destilada a 60°C, até atingir um pH neutro. A água com os resíduos foi descartada. Depois se adicionou aproximadamente 1g de $MgSO_4$, para retirada da umidade remanescente, filtrou-se o biodiesel sob vácuo. O hexano foi removido através da evaporação utilizando um evaporador rotatório. O rendimento de biodiesel foi então calculado.

Método C

Após a transesterificação alcalina a mistura reacional foi decantada por 24h, seguida da separação das fases. O álcool da fase glicérica foi removido por evaporação e o rendimento calculado. A fase dos ésteres foi então lavada. Adicionou-se primeiramente 20 mL hexano, para reduzir a formação de emulsão, e depois lavou-se com água destilada a 60°C, até se alcançar um pH neutro. A água com os resíduos foi descartada. Depois se adicionou aproximadamente 1g de $MgSO_4$ para retirada da umidade remanescente, filtrou-se à vácuo o biodiesel. O hexano foi removido por evaporação através de um evaporador rotatório. O rendimento de biodiesel foi então calculado.

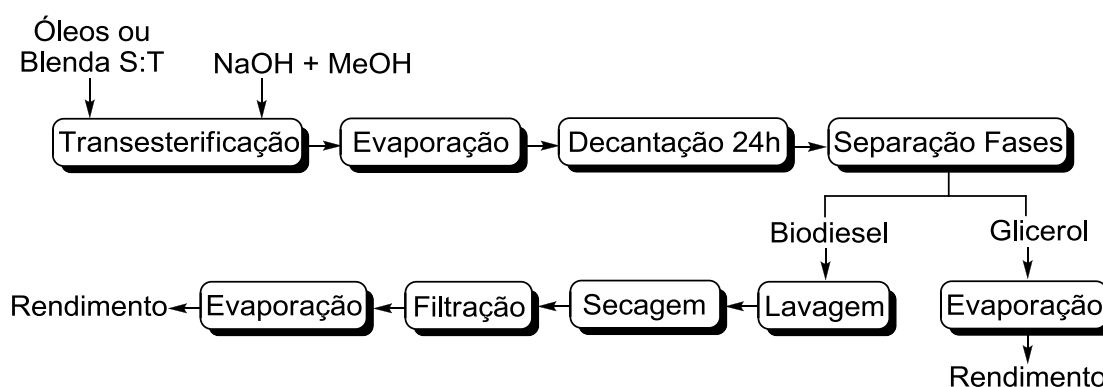


Figura 10 - Método D utilizado no tratamento das reações de transesterificação etílica dos óleos de soja, de tungue e da blenda soja:tungue.

Método D

Após a reação de transesterificação alcalina o álcool em excesso foi removido através de evaporador rotatório e a seguir a mistura foi colocada para decantar por

24h. As fases superior (biodiesel) e inferior (glicerina) foram então separadas e da fase inferior foi calculado o rendimento de glicerina. A fase superior, mistura de ésteres etílicos, foi então lavada. Adicionou-se primeiramente 20 mL hexano, para reduzir a formação de emulsão, e depois lavou-se com água destilada a 60°C, até se alcançar um pH neutro. A água foi descartada com resíduos. Depois se adicionou aproximadamente 1g de $MgSO_4$ para retirada da umidade remanescente, filtrou-se à vácuo o biodiesel. O hexano foi removido por evaporação através de um evaporador rotatório. O rendimento de biodiesel foi então calculado.

4.4 Caracterização do biodiesel sintetizado

4.4.1 Análise de Cromatografia em camada delgada

A conversão dos triacilglicerídeos em ésteres etílicos e metílicos na mistura reacional foi acompanhada por cromatografia em camada delgada, onde o biodiesel (amostra) foi dissolvido em hexano e aplicado em uma placa cromatográfica contendo sílica como fase estacionária (sílica gel 60 F254 E Merck); utilizou-se óleo das oleaginosas em estudo como referência. A fase móvel utilizada na cuba cromatográfica foi uma mistura de hexano e éter etílico na proporção de 9:1(v/v), respectivamente. A placa cromatográfica após eluição foi revelada com vapor de iodo.

4.4.2 Determinação do índice de acidez (IA)

O índice de acidez é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres de uma grama de amostra. 2g de amostra foram colocadas em um erlenmeyer de 125 mL, adicionou-se então 25 mL de solução de éter etílico e etanol (2:1 v/v) e duas gotas do indicador fenolftaleína. A seguir a amostra foi titulada com solução de NaOH 0,1 mol/L até coloração rósea.⁶¹

Cálculo:

$$IA = \frac{V \cdot F \cdot 56,1}{P}$$

Onde:

IA = índice de acidez (mg KOH/g de óleo)

V = volume gasto de NaOH gasto na titulação

F = fator de correção da solução de NaOH 0,1N

56,1 = equivalente-grama do KOH

P = peso da amostra (g)

4.4.3 Determinação do índice de saponificação

É definido como sendo o número de miligramas de hidróxido de potássio requerido para saponificar um grama de óleo ou gordura. Em um erlenmeyer pesou-se 2g de amostra e a seguir foi adicionado 20 mL de solução alcóolica de hidróxido de potássio a 4%. Adaptou-se o erlenmeyer a um condensador de refluxo e a mistura foi aquecida a 70°C durante 60 min com agitação magnética constante. A seguir a mistura foi resfriada e adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e procedeu-se a titulação com HCl 0,5 mol/L até o desaparecimento a coloração rósea. Adaptação de procedimento descrito em Moretto et al.⁶¹

Foi realizado também um branco, colocando todos os reativos com exceção da amostra. A diferença entre o volume em mL gasto de HCl nas duas titulações é equivalente à quantidade de hidróxido de potássio gasto na saponificação.⁶¹

O índice de saponificação de Kosttstorfer foi calculado pela fórmula a seguir:

$$IS = \frac{V \cdot F \cdot 28}{P}$$

Onde:

IS = índice de saponificação

V = diferença de volume gasto de HCl 0,5N nas duas titulações

F = fator do ácido clorídrico 0,5N

P = peso da amostra (g)

28 = equivalente grama do KOH

4.4.4 Determinação do perfil graxo

Os ácidos graxos presentes no biodiesel foram determinados em um cromatógrafo gasoso com detector por espectrometria de massas.

As análises foram realizadas em um sistema cromatográfico GCMS-QP2010Plus (Shimadzu), equipado com injetor split/splitless acoplado com detector de massas. Temperaturas de operação do detector: interface, 250°C; e fonte a 200°C. Detecção no modo *full scan* com varredura m/z 30 até m/z 500, em um tempo de varredura de 0,2 segundos. O modo de ionização utilizado é o impacto de elétrons a 70 eV. As condições de operação do cromatógrafo foram: injetor, 250°C; coluna, 130°C (temperatura inicial, 0 min); seguido de gradiente de 10 °C/min até 180°C e depois 7°C/min até a temperatura final de 330°C; fluxo de gás He, 1,3 mL/min; pressão, 84,6 kPa; velocidade linear média, 37,7 cm/s; volume de injeção de 1 µL com razão de split de 1:100. A coluna utilizada foi Crossbond 5% difenil/95% dimetil polisiloxano (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, Restek). Os compostos foram identificados pelo tempo de retenção com os padrões dos ésteres metílicos e também foi realizada a confirmação pelo espectro de massas. Os compostos foram quantificados por normalização das áreas. A amostra (1,0 µL) foi diluída em hexano. Os principais ácidos graxos encontrados nos óleos de tungue e soja, quanto na blenda são mostrados na **Tabela 16**. Esta determinação foi realizada no LACOM, laboratório de análise de compostos orgânicos e metais da FURG.

4.4.5 Determinação do teor de glicerina livre, mono, di e triglicerídeos

A análise de glicerol livre, mono, di e triglicerídeos foi realizada por cromatografia gasosa. A calibração foi realizada através de quatro soluções padrões contendo glicerol, mono, di e trioleína em diferentes concentrações e dois padrões internos (S)-(-)-1,2,4-butanotriol e tricaprina, onde foram derivatizadas com N-trimetilsililtrifluoroacetoamida (MSTFA), reagindo por 20 minutos e posterior adição de n-heptano.

A análise de glicerol livre, mono, di e triglicerídeos foi realizada em um cromatógrafo a gás com detector de ionização em chama e coluna capilar de sílica fundida HT5 - 5% fenil polisiloxano – carborano marca SGE, com dimensões 25 m x 0,32 mm D.I., 0,1 µm de espessura do filme; volume de injeção de 1 µL; como gás de arraste foi usado hidrogênio com velocidade linear de 50 cm.s⁻¹; injetor *on-column* com técnica de injeção *simple on-column* e modo de injeção direct; temperatura no injetor 70°C por 1 min e 20°C min⁻¹ até 380°C por 15,31 min, detector (FID) a 380°C e com gás hidrogênio a 40 mL min⁻¹, ar sintético a 400 mL.min⁻¹ e nitrogênio como gás *make up* a 30 mL.min⁻¹. Esta determinação foi realizada no LACOM, laboratório de análise de compostos orgânicos e metais da FURG.

4.4.6 Determinação do teor de ésteres

A concentração dos ésteres metílicos e etílicos foi determinada em um cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama (GC-FID), com coluna capilar de polietilenoglicol e comprimento de 30 m com diâmetro interno de 0,25 mm Rtx (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). O hidrogênio foi utilizado como gás de arraste a uma vazão constante de 1 mL.min⁻¹. A temperatura da coluna foi programada de 80 a 180°C a uma vazão de 10°C.min⁻¹ e de 180 a 240°C a uma taxa de 7°C.min⁻¹ com temperatura do injetor e do detector de 250 e 260°C, respectivamente. A amostra (1µL) foi diluída em hexano e injetada no modo *split* (1:10). A identificação foi feita através da comparação do tempo de retenção com os padrões de ésteres metílicos. O teor de ésteres encontrados foram de 94,38 a 96,91% para biodiesel metílico e 92,5% para biodiesel etílico da blenda soja:tungue. Esta determinação foi realizada no LACOM, laboratório de análise de compostos orgânicos e metais da FURG.

4.4.7 Espectroscopia de Infravermelho

O espectro de infravermelho foi obtido em espectrômetro SHIMADZU (IR-Prestige-21), modo ATR.

(a) Biodiesel metílico blenda soja:tungue 90:10

IV (célula NaCl, cm^{-1}) 3008,95; 2924,09; 2854,65; 1741,72; 1458,18; 1438,90; 1170,79 cm^{-1} .

4.4.8 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos em espectrômetro INOVA-300, que opera na frequência de 300 MHz. Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em ppm em relação ao padrão interno TMS, a multiplicidade do sinal, o número de prótons correspondente a cada sinal e os valores da constante de acoplamento (em Hertz), encontram-se entre parênteses.

(a) Biodiesel metílico blenda soja:tungue 90:10

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 5,40 (m, 4H), 3,70 (s, 3H), 2,8 (t, J = 2,89Hz, 2H), 2,30 (t, J = 5,83Hz, 2H), 2,10 (m, 4H), 1,60 (m, 2H), 1,30 (m, 14H), 0,90 (m, 3H).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ 174 (1C); 130 (2C), 128 (2C); 51 (1C); 22-35 (12C); 14 (1C).

(b) Biodiesel metílico da blenda soja:tungue 50:50

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 6,40 (m, 1H), 6,11 (M, 3H), 5,70 (M, 1H), 5,37 (M, 1H), 3,70 (s, 3H), 2,8 (t, J = 1,96Hz, 2H), 2,30 (t, J = 5,72Hz, 2H), 2,10 (m, 4H), 1,60 (m, 2H), 1,30 (m, 14H), 0,90 (m, 3H).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ 174 (1C); 130 (2C), 128 (2C); 51 (1C); 22-35 (12C); 14 (1C).

(c) Biodiesel etílico blenda soja:tungue 90:10

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 5,40 (m, 4H), 4,10 (q, J = 4,06Hz, 2H), 2,8 (t, J = 2,47Hz, 2H), 2,30 (t, J = 5,28Hz, 2H), 2,10 (m, 4H), 1,60 (m, 2H), 1,30 (m, 17H), 0,90 (m, 3H).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 174 (1C); 130 (2C); 128 (2C); 60 (1C), 22-35 (12C), 14 (1C).

4.5 Cálculos

4.5.1 Cálculos utilizados na determinação da massa molar dos óleos e do biodiesel

A determinação da massa molar dos óleos de soja, de tungue, das blends e do biodiesel sintetizado, foi realizada utilizando a composição dos ácidos graxos presentes nos óleos, determinada por cromatografia gasosa. Com a composição percentual foi aplicada a Regra de Kay. Na **Tabela 6** estão os dados utilizados para os cálculos e perfil graxo dos óleos.

$$M_{Biodiesel} = \frac{1}{\frac{\text{fração mássica do éster}}{\text{Massa molar do éster}} + \frac{\text{fração mássica do éster}}{\text{Massa molar do éster}} + \frac{\text{fração mássica do éster}}{\text{Massa molar do éster}} \dots}$$

$$\eta_{Tungue} = \frac{m}{MM}$$

$$\eta_{Soja} = \frac{m}{MM}$$

$$\chi_{Tungue} = \frac{\eta_{Tungue}}{\eta_{Tungue} + \eta_{Soja}}$$

$$\chi_{Soja} = \frac{\eta_{Soja}}{\eta_{Soja} + \eta_{Tungue}}$$

$$M = \chi_{Tungue} \cdot MM_{Biodiesel\ Tungue} + \chi_{Soja} \cdot MM_{Biodiesel\ Soja}$$

Tabela 6 - Dados utilizados e perfil graxo dos óleos de soja e de tungue.

Cadeia Graxa	Nome	Massa molecular (g)	AG % em massa	
			Óleo de soja	Óleo de Tungue
C16:0	<i>Ácido Palmítico</i>	256,42		
	<i>Palmitato de metila</i>	270,45	14,70	1,93
	<i>Palmitato de etila</i>	284,48		
C18:0	<i>Ácido Esteárico</i>	284,48		
	<i>Estearato de metila</i>	298,50	7,50	2,49
	<i>Estearato de etila</i>	312,53		
C18:1	<i>Ácido Oleico</i>	282,46		
	<i>Oleato de metila</i>	296,49	37,80	6,89
	<i>Oleato de etila</i>	310,51		
C18:2	<i>Ácido Linoleico</i>	280,45		
	<i>Linoleato de metila</i>	294,47	38,20	4,09
	<i>Linoleato de etila</i>	308,50		
C18:3	<i>Ácido Linolênico</i>	278,43		
	<i>Linolenato de metila</i>	292,46	0,60	3,85
	<i>Linolenato de etila</i>	306,48		
C18:3	<i>Ácido α-eleosteárico</i>	278,43		
	<i>α-eleostearato de metila</i>	292,46	nd	79,89
	<i>α-eleostearato de etila</i>	306,48		
C20:0	<i>Ácido Eicosanóico</i>	312,53		
	<i>Eicosanoato de metila</i>	326,55	0,60	0,86
	<i>Eicosanoato de etila</i>	340,59		
C22:0	<i>Ácido Docosanóico</i>	340,58		
	<i>Docosanoato de metila</i>	354,60	0,60	nd
	<i>Docosanoato de etila</i>	368,63		

4.5.2 Cálculo teórico do índice de iodo (II) para o biodiesel

Realizou-se o cálculo teórico do II do biodiesel óleo de soja, de tungue e da blenda nas diferentes proporções, de acordo com o perfil graxo dos óleos de soja e de tungue.

$$II = 76152 \times \left(\frac{\textit{fração mássia do éster} \times n^{\circ} \textit{ de insaturações}}{\textit{massa molar do éster}} + \dots \right)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Síntese de biodiesel metílico

Para a realização deste trabalho primeiramente selecionaram-se as matérias primas para a síntese do biodiesel, sendo o óleo de tungue um dos escolhidos devido as suas características favoráveis ao PNPB, como a inserção da agricultura familiar, não ser utilizado na alimentação e ser uma planta já cultivada no estado do Rio Grande do Sul. Além disso, existem poucos dados na literatura sobre o biodiesel desta oleaginosa. O outro óleo selecionado foi o de soja, por ser a matéria prima utilizada em todas as plantas de biodiesel no Brasil e possuir vasta literatura sobre sua utilização, o que auxilia na investigação de metodologias e escolha de variáveis a serem estudadas.

Após a escolha das matérias primas que constituiriam a blenda na síntese do biodiesel foram então avaliadas as seguintes variáveis de reação: tempo, temperatura, proporção de óleos na blenda, razão molar blenda: álcool, catalisador básico (NaOH e KOH) e concentração do catalisador.

Os experimentos foram realizados inicialmente com base na literatura⁶, de acordo com parâmetros da metodologia clássica da produção do biodiesel.

O estudo de blendas é pouco documentado bem como a utilização de óleo de tungue, assim, primeiramente investigou-se o comportamento reacional dos óleos em estudo, utilizando-se como catalisador o hidróxido de sódio a 1,0% (m/m) em relação ao triacilglicerídeo (100g). A razão molar (RM) de metanol, MeOH:óleo de 6,0:1 para o óleo de soja e de 6,5:1 para o óleo de tungue, pois verificou-se que para este óleo a transesterificação é dificultada na razão molar de 6,0:1 por problemas na agitação, devido a maior viscosidade deste óleo. O sistema reacional foi mantido sob agitação magnética a uma temperatura de 60°C

O tempo reacional, foi determinado através de CCD, acompanhando a conversão dos triacilglicerídeos em ésteres metílicos, utilizando como eluente hexano:éter (9:1 v/v). O tempo reacional foi de 1,0h para o óleo de soja e 1,5h para o óleo de tungue.

A mistura reacional foi decantada por 24h, porém em 1h já se observa as duas fases definidas. Após realizou-se a separação das fases, biodiesel e glicerina (coproduto), sendo utilizadas diferentes metodologias para o tratamento da fase que continha os ésteres. As metodologias de tratamento estão apresentadas detalhadamente no material e métodos, a partir da página 50.

Para o tratamento do biodiesel de soja ou tungue, foram utilizadas as metodologias A e B. Os resultados obtidos estão apresentados na **Tabela 7**. Os valores correspondem à média dos resultados obtidos na reação de transesterificação alcalina dos óleos de soja ou tungue. A utilização do método A, onde não é realizada a etapa de lavagem, apresenta um número menor de etapas, no entanto após a separação das fases e a evaporação do álcool, ocorre a formação de uma fase de aspecto gelatinoso (sabão + catalisador) nos ésteres. Para a remoção desta fase, o biodiesel é filtrado e a seguir foi calculado o seu rendimento. A utilização do método B, apesar de aumentar o número de etapas no processo, foi mais eficiente na remoção de impurezas, como glicerídeos e a glicerina.

Tabela 7 - Dados obtidos na reação de transesterificação dos óleos de tungue e soja, com razão molar 6,0:1 MeOH: óleo soja ou 6,5:1 MeOH:óleo tungue; T= 60°C e NaOH a 1%.

Exp.	Óleo S:T (% m/m)	t (h)	Método	Rendimento (g)		IA mg.g ⁻¹
				Biodiesel	Glicerina	
1	100:0	1,0h	A	91,63	17,37	0,26
2	100:0	1,0h	B	92,32	15,95	0,33
3	0:100	1,5h	A	-----	-----	-----
4	0:100	1,5h	B	76,87	29,33 [#]	0,53
Massa Teórica				100,36/100,70*	10,53	-----

#Glicerina sólida; *Éster metílico: soja=100,36g; tungue=100,70g.

Para o óleo de soja, não se observa variação significativa no rendimento com nenhuma das metodologias utilizadas. No experimento 3, onde utilizou-se apenas óleo de tungue e método A, o biodiesel ficou muito turvo e com baixo rendimento devido a várias filtrações realizadas na tentativa reduzir a turbidez e presença de sabão.

Além disso, há dificuldades reacionais devido a maior viscosidade do óleo de tungue ($109,4 \text{ mm}^2/\text{s}$ a 40°C)⁷, quando comparado ao de soja ($4,5 \text{ mm}^2/\text{s}$)²⁵, tendo problemas também no processo de separação de fases, como pode ser observado no experimento 4 a glicerina ficou sólida a temperatura ambiente mesmo com o excesso de metanol, não tendo sido portanto evaporado o solvente.

Na **Figura 11** pode-se observar a diferença do biodiesel formado a partir do óleo de soja e o do óleo de tungue, onde o proveniente do óleo de soja é mais límpido, e a glicerina é líquida no funil de decantação (separação das fases), e no biodiesel proveniente do óleo de tungue é mais turvo, com coloração laranja e presença de partículas sólidas, onde a glicerina é sólida e mais escura, mostrando a dificuldade na separação das fases, devido principalmente à maior saponificação deste óleo.

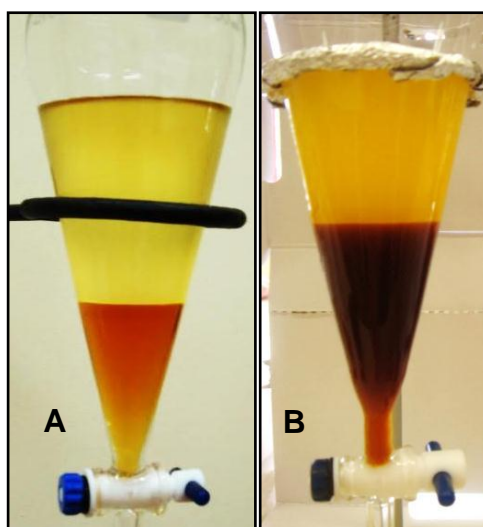


Figura 11 - Biodiesel e glicerina obtidos através da transesterificação: (A) do óleo de soja; (B) do óleo de tungue.

Estabelecida a diferença da reação com a utilização do óleo de soja ou tungue, passou-se a estudar a reação de transesterificação alcalina utilizando a blenda destes óleos. Foi avaliado o tempo reacional, 1,0; 1,5 e 2,0h e a metodologia de tratamento para as blendas dos óleos de soja e tungue (S:T) nas proporções de 90:10 e 50:50 % em massa. Foi utilizada uma concentração de catalisador 1,0% de

NaOH (m/m) em relação à massa da blenda (100g), uma RM de 6,0:1, MeOH:óleo, temperatura de 60°C, com agitação magnética constante, em sistema de refluxo.

A determinação do tempo reacional foi realizada pela análise da conversão aparente dos TG utilizando CCD. O tratamento da reação foi realizado utilizando as metodologias A e B. De acordo com a conversão aparente determinada por CCD, **figura 12**, o tempo necessário para a reação de transesterificação foi de 1,5h sendo o tempo de 1,0h insuficiente para a transesterificação da blenda e o de 2,0h não mostrou variação aparente na conversão em relação ao tempo de 1,5h. Assim o tempo de 1,5h foi estabelecido como tempo de reação para o estudo da transesterificação das blendas de óleos de soja:tungue. Os resultados obtidos estão apresentados na **Tabela 8**.

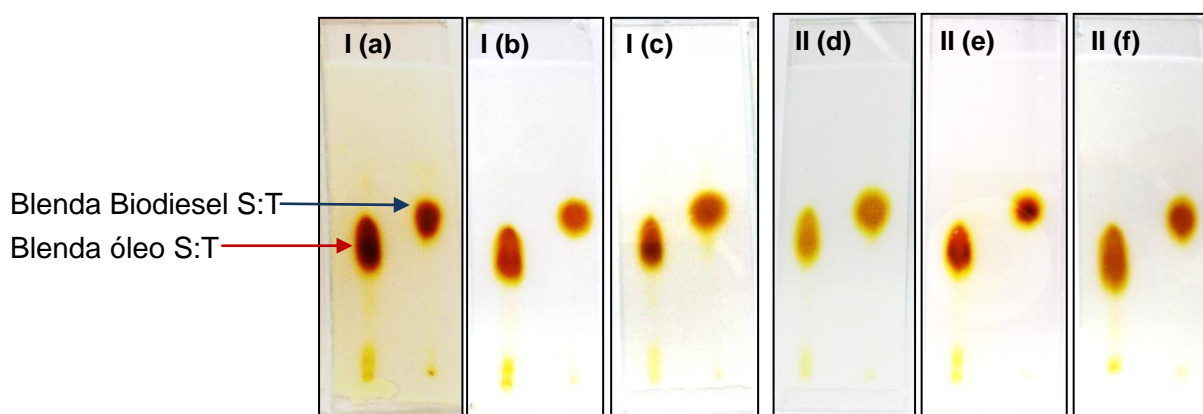


Figura 12 - Cromatoplacas do acompanhamento das reações de transesterificação alcalina com metanol, T=60°C e 1% de NaOH. (I) Blenda S:T 90:10 % m/m (a)1,0h, (b) 1,5h e (c) 2,0h. (II) Blenda S:T 50:50 % m/m (d)1,0h, (e) 1,5h e (f) 2,0h.

Tabela 8 - Processo de transesterificação alcalina utilizando duas proporções de blenda, avaliando o tempo reacional e utilizando o método A e B.

Exp.	Blenda S:T (% m/m)	t (h)	Método	Rendimento (g)		IA mg.g ⁻¹
				Biodiesel	Glicerina	
1		1,0h		80,57	18,84	0,27
2	90:10	1,5h	A	85,51	15,88	0,35
3		2,0h		82,86	18,73	0,30
4		1,0h		76,52	22,07	0,26
5	50:50	1,5h	A	85,16	21,13	0,25
6		2,0h		84,11	21,41	0,25
7		1,0h		87,58	16,23	0,24
8	90:10	1,5h	B	86,87	18,37	0,30
9		2,0h		80,16	19,86	0,30
10		1,0h		77,10	19,36	0,30
11	50:50	1,5h	B	75,45	21,63	0,27
12		2,0h		74,16	21,67	0,29
Massa Teórica				**	10,53	-----

**Éster metílico blenda S:T 90:10=100,42g e blenda S:T 50:50=100,53g

De acordo com os dados da **Tabela 8** observa-se que os melhores rendimentos foram obtidos com o tempo de 1,5 h utilizando o método A e com o método B observa-se um melhor rendimento em 1,0 e 1,5h; porém no tempo de 1,0h a conversão aparente verificada pela CCD não foi completa. Foi observado também que para a blenda S:T 90:10 (% m/m) houve uma melhor separação das fases, e que o aumento na proporção de tungue na blenda (50:50 % m/m), leva uma maior dificuldade na separação das fases, levando a um aumento na massa da fase que contém a glicerina.

Utilizando a metodologia de tratamento A, o biodiesel obtido a partir da blenda 50:50 apresenta-se levemente turvo, quando comparado ao biodiesel obtido da blenda 90:10, indicando que o método A, pode deixar uma quantidade maior de contaminantes no biodiesel.

O índice de acidez (IA) do biodiesel, em todos os experimentos, obtido através de ambas as metodologias de tratamento, ficou dentro do valor estabelecido pela norma da ANP, onde o limite é de $0,5 \text{ mg.g}^{-1}$.

Para determinar a qualidade do biodiesel obtido quanto à eficiência da remoção do sal (sabão) e catalisador, foi realizada a análise do teor de sódio e potássio em duas amostras, utilizando as metodologias de tratamento A e B. As análises foram realizadas no LABCOM, Laboratório de Combustíveis, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As amostras enviadas foram as correspondentes ao experimento 2 da **Tabela 8**, blenda 90:10 (S:T), utilizando método A e experimento 8, blenda 90:10 (S:T), com método B.

Ambas as amostras apresentaram resultado semelhantes, com valores de sódio e potássio abaixo de $0,2 \text{ mg/Kg}$ (máximo 5 mg/Kg de Sódio + potássio de acordo com a ANP²⁰). Isto se pode atribuir devido à blenda 90:10 (S:T), com tempo reacional de 1,5h, ter menor formação de sabão e conseqüentemente boa separação das fases, quando comparado à blenda 50:50, onde se tem uma maior proporção de óleo de tungue.

Portanto, visando determinar um método eficiente na remoção de contaminantes do biodiesel, com menos etapas e que pudesse ser futuramente ampliado em escala, com uma possível aplicação na indústria investigou-se o uso do método C para o tratamento da reação, em diferentes proporções dos óleos de soja e tungue na blenda.

Considerando que as propriedades dos óleos afetam as propriedades e características do biodiesel produzido, e que o óleo de tungue é composto principalmente pelo ácido α -eleostearico (18:3), que possui três insaturações conjugadas, sendo uma cis e duas trans, o estudo de síntese de biodiesel de blendas foi realizado utilizando proporções da blenda até o máximo 25% de óleo de tungue, devido ao parâmetro normativo da estabilidade oxidativa do biodiesel. De acordo com o cálculo realizado através do perfil graxo dos óleos de soja e de tungue a blenda S:T utilizada deve ser na proporção 90:10 (% m/m), pois de acordo com a norma europeia o percentual de ácidos graxos com três insaturações deve ser no máximo de 12% e de poli-insaturados, com quatro ligações duplas, deve ser de 1%; como citado na literatura^{62,63}.

Realizou-se a transesterificação de 100g da blenda S:T, com 1,00% de NaOH como catalisador em relação a massa da blenda, RM de 6,0:1, metanol:óleo,

temperatura de 60°C e tempo de 1,5h. Os rendimentos em massa do biodiesel e da glicerina estão apresentados na **Tabela 9**.

Tabela 9 - Reação de transesterificação alcalina com diferentes proporções da blenda soja:tungue, com tempo de 1,5h e utilizando o método C.

Exp.	Blenda S:T (% m/m)	Rendimento (g)		IA mg.g ⁻¹
		Biodiesel	Glicerina	
1	95:05	91,62	20,63	0,31
2	90:10	88,23	21,43	0,30
3	85:15	89,57	20,41	0,26
4	80:20	89,58	20,51	0,29
5	75:25	91,52	20,60	0,36
Massa teórica		**	10,53	-----

**Éster metílico blenda S:T 95:05=100,41; 90:10=100,42; 85:15=100,44; 80:20=100,45; 75:25=100,47.

Observa-se que o rendimento utilizando diferentes proporções de blends não apresenta uma diferença significativa, porém todos ficaram abaixo do valor teórico. O método C não tem duas etapas que constam no método A e B, que são a evaporação e filtração do biodiesel logo após a separação das fases, indo direto para a lavagem do biodiesel e seguindo demais etapas do processo.

As etapas de evaporação e filtração eram realizadas devido a formação de um gel (sabão + catalisador) após a evaporação (recuperação) do metanol (aproximadamente 2g em massa do álcool) e depois de filtrado reduzia o número de lavagens do biodiesel, que era de 5 e sem estas etapas passou a ser de 7 a 8 lavagens, um aumento pequeno, considerando que na indústria de produção do biodiesel, não ocorrem estas duas etapas, sendo o biodiesel lavado diretamente após a decantação.

Como a concentração da base é um dos fatores que interferem na reação, a seguir foi estudado o efeito da variação do catalisador sobre a reação de transesterificação. As concentrações do hidróxido de sódio (NaOH) variaram de 0,50; 0,80; 1,00; 1,25; 1,50 e 2,00% em relação à massa da blenda. Também foi avaliado a influência da razão molar na reação de transesterificação da blenda 90:10

(% m/m) dos óleos de soja e tungue, mantendo as demais condições reacionais iguais as dos experimentos citados anteriormente. O tratamento da reação foi realizado utilizando o método C. Na **Tabela 10** estão apresentados os dados obtidos.

Tabela 10 - Reação de transesterificação da blenda S:T 90:10 (% m/m), com T= 60°C, t= 1,5h; variando a concentração do catalisador e a razão molar, utilizando o método C.

Exp.	Método	Cat. NaOH	RM: MeOH:Óleo	Rendimento (g)		IA mg.g ⁻¹
				Biodiesel	Glicerina	
1		0,50%		96,97	13,46	0,30
2		0,80%		91,56	17,52	0,34
3	C	1,00%	9,0:1	87,14	21,98	0,32
4		1,25%		84,09	24,34	0,29
5		1,50%		68,04	38,18	0,31
6		2,00%		-----	-----	-----
7		0,50%		96,40	13,77	0,30
8		0,80%		91,95	16,93	0,27
9	C	1,00%	6,0:1	88,23	21,43	0,30
10		1,25%		87,46	23,76	0,28
11		1,50%		75,21	33,71	0,28
12		2,00%		-----	-----	-----
Massa Teórica				100,42	10,53	-----

Na síntese dos ésteres metílicos nas diferentes concentrações de catalisador se observa que o aumento da razão molar de 9,0:1 de metanol:óleo não afeta o rendimento do biodiesel. Nos experimentos realizados, os rendimentos foram semelhantes em todas as reações e em alguns casos, como nos experimentos 10 e 11, o rendimento com a razão molar menor, de 6,0:1 álcool:óleo, foi ligeiramente superior do que na razão molar de 9,0:1.

Em relação ao comportamento da reação com relação à variação da concentração do catalisador, observou-se que quanto maior a concentração de

catalisador, mais favorecida é a reação de saponificação da blenda 90:10 dos óleos de soja e tungue, o que pode ser observado pelo aumento da massa da fase glicérica obtida com o aumento da concentração do catalisador, evidenciando uma maior dificuldade na separação entre as fases. Com a concentração de 2,00% de catalisador, não se observou a separação de fases. As condições para a reação de transesterificação que levaram a um maior rendimento de biodiesel para a blenda soja:tungue 90:10 (% m/m) foram, concentração de 0,50% de catalisador hidróxido de sódio, tempo de 1,5h; temperatura de 60°C e razão molar metanol:óleo de 6,0:1. O índice de acidez em todos os casos ficou dentro da norma da ANP.

A **Figura 13** mostra o rendimento dos ésteres metílicos em relação à concentração de catalisador utilizado nos experimentos da **Tabela 10**. Evidenciando a redução do rendimento com o aumento da concentração de catalisador, devido a maior formação de sabão, além disso, demonstra que na menor razão molar álcool:óleo (6:1) obtém-se os melhores resultados.

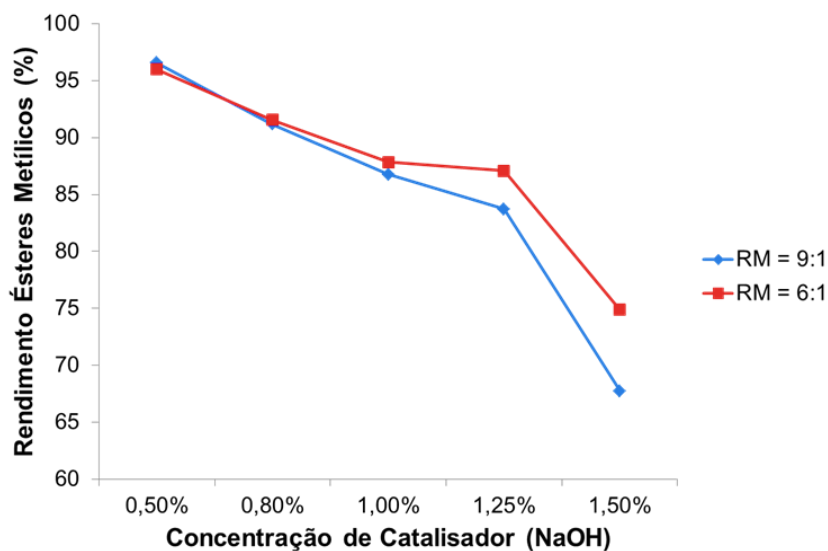


Figura 13 – Influência da concentração de catalisador e razão molar na reação de transesterificação da blenda S:T 90:10 % m/m em relação ao rendimento dos ésteres.

Para verificar se a metodologia C empregada no experimento anterior afetava o rendimento do biodiesel sintetizado, investigaram-se alguns experimentos realizados anteriormente, porém utilizando-se a metodologia B, que possui duas

etapas a mais que a metodologia C, a evaporação do metanol após a separação das fases e a filtração do sabão formado, os resultados obtidos estão na **Tabela 11**.

O rendimento em massa dos ésteres metílicos que sofreram tratamento da metodologia B foi menor ou igual aos respectivos experimentos da **Tabela 10** onde foi utilizado o método C, evidenciando que um maior número de etapas num procedimento pode afetar negativamente o rendimento do biodiesel, devido a perdas pelo próprio processo, o que foi comprovado pelos resultados mostrados na **Tabela 11** com a metodologia B.

Tabela 11 - Reação de transesterificação da blenda S:T 90:10 (% m/m), com T= 60°C, t= 1,5h; variando a concentração do catalisador e a razão molar, utilizando o método B.

Exp.	Método	Cat. NaOH	RM: MeOH:Óleo	Rendimento (g)		IA mg.g ⁻¹
				Biodiesel	Glicerina	
1		1,00%		84,22	18,45	0,30
2	B	1,25%	9,0:1	84,26	24,70	0,28
3		1,50%		70,85	29,00	0,33
4*		2,00%		-----	-----	----
5		1,00%		86,87	18,37	0,30
6	B	1,25%	6,0:1	78,00	28,22	0,26
7		1,50%		71,50	33,27	0,31
8*		2,00%		-----	-----	-----
Massa Teórica				100,42	10,53	-----

4* e 8* - Maior favorecimento da saponificação, praticamente não formou biodiesel.

Após a otimização de algumas condições reacionais como o tempo de transesterificação (1,5h); concentração de catalisador alcalino (0,50%) em relação a massa da blenda S:T e metodologia de tratamento do biodiesel (C) e razão molar metanol:óleo (6,0:1); investigou-se então a influência do tipo de catalisador alcalino sobre a reação de transesterificação. Utilizou-se hidróxido de sódio e de potássio em diferentes proporções da blenda dos óleo de soja e de tungue, 95:05; 90:10; 85:15; 80:20 e 75:25 (% m/m). A **Tabela 12** apresenta os valores dos rendimentos em

massa do biodiesel e da glicerina, e os valores do índice de acidez encontrados para os experimentos realizados, utilizando ambos os catalisadores.

Observa-se que a diferença no rendimento em massa dos ésteres metílicos sintetizados não é significativa nas diferentes proporções utilizadas da blenda soja:tungue, tanto com o NaOH e KOH como catalisadores.

Entretanto, verifica-se que o hidróxido de potássio sendo mais reativo, diminui a formação de sabão em comparação com o hidróxido de sódio, tendo-se uma melhor separação das fases e obtendo-se um rendimento em massa da glicerina mais próximo do valor teórico, além de valores de índice de acidez menores em relação ao dos ésteres produzidos com NaOH. Contudo, os valores do índice de acidez dos ésteres metílicos sintetizados neste estudo, em todos os experimentos, ficaram dentro da norma da ANP.

Tabela 12 - Transesterificação alcalina com RM= 6:1 de metanol:óleo, T= 60°C, tempo de 1,5h; variando o catalisador KOH e NaOH e a proporção da blenda S:T, utilizando método C.

Exp.	Blenda S:T (% m/m)	Cat. KOH	Método	Rendimento (g)		IA mg.g ⁻¹
				Biodiesel	Glicerina	
1	95:05			96,70	12,19	0,26
2	90:10			98,74	12,31	0,28
3	85:15	0,50%	C	97,17	12,14	0,27
4	80:20			96,76	12,54	0,24
5	75:25			96,01	12,00	0,27
NaOH						
6	95:05			96,96	13,90	0,29
7	90:10			96,40	13,77	0,30
8	85:15	0,50%	C	95,79	14,00	0,32
9	80:20			96,02	13,94	0,32
10	75:25			97,17	13,00	0,32
Massa Teórica				100,42	10,53	-----

A partir da otimização de parâmetros como o tempo reacional, concentração e tipo de catalisador alcalino, metodologia, razão molar metanol:óleo e proporção da

blenda, estudou-se o efeito da temperatura na reação de transesterificação da blenda S:T de 90:10 (% m/m). A temperatura foi variada de 40 a 70°C e os demais parâmetros foram: 0,50 e 1,00% de NaOH, RM de 6,0:1, metanol:blenda, tempo de 1,5h e método C para o tratamento da reação. Os dados obtidos encontram-se na **Tabela 13**.

Tabela 13 - Dados obtidos na reação de transesterificação da blenda S:T (90:10 % m/m), com RM: 6,0:1 metanol:blenda, variando temperatura e [NaOH]; t= 1,5h e método C.

Exp.	[Cat] (%)	T (°C)	Rendimento (g)		IA mg.g ⁻¹
			Biodiesel	Glicerina	
1	0,5	40	95,86	11,76	0,30
2		50	96,52	12,00	0,31
3		60	96,40	13,77	0,30
4		70	94,00	14,17	0,33
5	1,0	40	93,55	14,63	0,34
6		50	92,26	15,48	0,31
7		60	88,23	21,43	0,30
8		70	87,81	21,03	0,32
Massa Teórica			100,42	10,53	-----

Como podemos observar na **Tabela 13**, quanto maior a concentração de catalisador e maior a temperatura (60 e 70°C), tem-se uma maior formação de sabão, pois estas condições favorecem a reação de saponificação. Estes resultados estão de acordo com dados da literatura Berchmans e colaboradores⁵⁹ observou que o aumento da temperatura e da concentração do catalisador favorece a maior formação de monoglicerídeo e diglicerídeo, além da formação de sabão.

Através da CCD observou-se na temperatura de 40°C a conversão aparente é incompleta, tanto com 0,50 e 1,00% de catalisador. Porém na concentração de 0,50% de NaOH e com temperaturas de 50 e 60°C obteve-se uma boa conversão aparente dos triacilglicerídeos em ésteres metílicos, enquanto na concentração de 1,00% de NaOH e temperatura de 50°C obteve-se a melhor conversão aparente de acordo com a CCD, no entanto a maior dificuldade na separação das fases leva a

um menor rendimento do biodiesel, o que se observa nas temperaturas de 60 e 70°C e com 1,00% de NaOH.

A temperatura na síntese de biodiesel na blenda dos óleos de soja e tungue, assim como a concentração do catalisador são fatores determinantes no processo reacional, mostrando melhores conversões aparentes nas temperaturas de 50 e 60°C com 0,50% de catalisador e 50°C com 1,00% de catalisador. Para estes experimentos os índices de acidez ficaram abaixo do limite estabelecido pela ANP, que é de 0,5 mg.g⁻¹.

5.2 Síntese de biodiesel etílico

Posteriormente o estudo e obtenção das condições reacionais ideais para a síntese do biodiesel metílico, investigou-se a síntese do biodiesel etílico.

Primeiramente estudou-se o uso das condições aplicadas ao processo de obtenção do biodiesel metílico. Foi utilizado para a transesterificação alcalina, 100g da blenda S:T 90:10 (% m/m), 0,50% de NaOH em relação a massa da blenda, temperatura de 60°C, RM álcool:blenda de 6,0:1, tempo de 1,5h, porém após a decantação de 24h não ocorreu a separação das fases. Realizou-se então a evaporação do etanol em excesso e colocou-se novamente para decantação, não ocorrendo a separação das fases.

De acordo com a CCD realizada neste experimento observou-se que a conversão aparente não foi total. Assim, a melhor condição reacional para síntese dos ésteres metílicos não se aplica para a síntese dos ésteres etílicos, mesmo sendo um álcool de cadeia curta, a reatividade e a solubilidade são diferentes. O tratamento da reação também foi alterado em relação ao proposto para a reação utilizando metanol. O método proposto, (D), para o biodiesel etílico está mostrado em material e métodos, página 51.

Realizou-se um teste com óleo de soja (100g), com temperatura de 70°C e mantendo-se as demais condições reacionais, e também não ocorreu a separação das fases, mesmo evaporando o etanol em excesso. Através da análise da CCD, verificou-se que a quantidade de catalisador (0,50%) era insuficiente para a conversão dos TG a ésteres etílicos nas condições estudadas.

Para a blenda S:T 90:10 (% m/m) foi então avaliada a conversão aparente utilizando 0,50; 0,80 e 1,00% de catalisador. Como mostrado na CCD da **Figura 14**, a conversão total aparente ocorre com concentrações de 0,80 e 1,00%, no entanto com 0,50% ainda se observa a presença de TG.

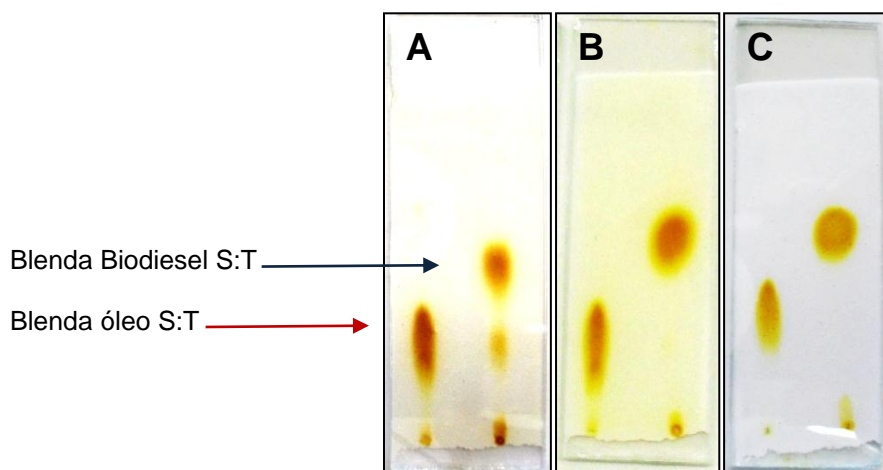


Figura 14 - Placa de CCD das reações de transesterificação alcalina da blenda S:T 90:10 % m/m com etanol, $T = 60^{\circ}\text{C}$ e $t = 1,5$. (A) 0,50% de NaOH. (B) 0,80% de NaOH. (C) 1,00% de NaOH.

O comportamento reacional para cada óleo e para a blenda 90:10 % em massa (S:T), foi então estudado utilizando 0,80 e 1,00% de NaOH, RM etanol:óleo de 6,0:1 e 9,0:1, temperatura de 60°C , tempo de 1,5h; sob refluxo e agitação magnética constante. Os dados obtidos estão apresentados na **Tabela 14**.

Tabela 14 - Síntese de ésteres etílicos através de transesterificação alcalina, variando a proporção da blenda, concentração de catalisador, razão molar e utilizando método D.

Exp.	Blenda S:T (% m/m)	Cat. NaOH	RM EtOH:óleo	Rendimento (g)		IA mg.g ⁻¹
				Biodiesel	Glicerina	
1	100:0	1,00%	6,0:1	71,10	37,97	0,40
2	100:0	0,80%	6,0:1	84,05	27,16	0,40
3	0:100	1,00%	6,0:1	-----	-----	-----
4	0:100	0,80%	6,0:1	-----	-----	-----
5	90:10	1,00%	6,0:1	67,49	44,01	0,44
6	90:10	0,80%	6,0:1	82,00	31,44	0,42
7	90:10	1,00%	9,0:1	76,05	35,25	0,37
8	90:10	0,8%	9,0:1	86,21	26,59	0,31
Massa Teórica				**	10,53	-----

**Éster etílico soja=105,35g; tungue=105,43g; blenda 90:10 (S:T)=105,38g.

De acordo com os resultados mostrados, observa-se que a concentração de catalisador de 1,00% de NaOH em relação ao TG usado favorece a saponificação, enquanto a concentração de 0,80% fica no limite de conversão do triacilglicerídeo a éster etílico, de acordo com a conversão aparente analisada na CCD, exceto no experimento onde utilizou-se somente óleo de tungue, pois nas duas concentrações de catalisador, o favorecimento da saponificação impediu a separação das fases e consequentemente a obtenção do biodiesel.

A formação de sabão pela reação de saponificação reduz o rendimento do biodiesel produzido, pois a lavagem é feita para eliminar o sabão produzido e catalisador remanescente, verificando-se então o maior rendimento em massa do biodiesel quando se utiliza 0,80% de catalisador em comparação a 1,00%.

Observa-se também que o aumento na razão molar etanol:blenda (exp. 5 e 7 **Tabela 14**), afeta diretamente no aumento do rendimento do biodiesel etílico produzido, quando a concentração do catalisador foi de 1,00%, condição em que a saponificação é favorecida na menor razão molar (6,0:1). Não se observa o mesmo aumento significativo no rendimento, quando se reduz a concentração do catalisador para 0,80%.

A fase glicerina produzida tem um rendimento em massa, muito superior ao valor teórico, devido à maior ocorrência da saponificação na transesterificação etílica, resultando em dificuldades na separação das fases, ficando algumas impurezas na glicerina, além de biodiesel. Na **Figura 15**, mostra-se a etapa de decantação do biodiesel etílico obtido na transesterificação do óleo de soja, do óleo de tungue e da blenda soja:tungue (90:10) com 0,80% de NaOH, RM de 6,0:1 etanol:óleo e tempo de 1,5h.

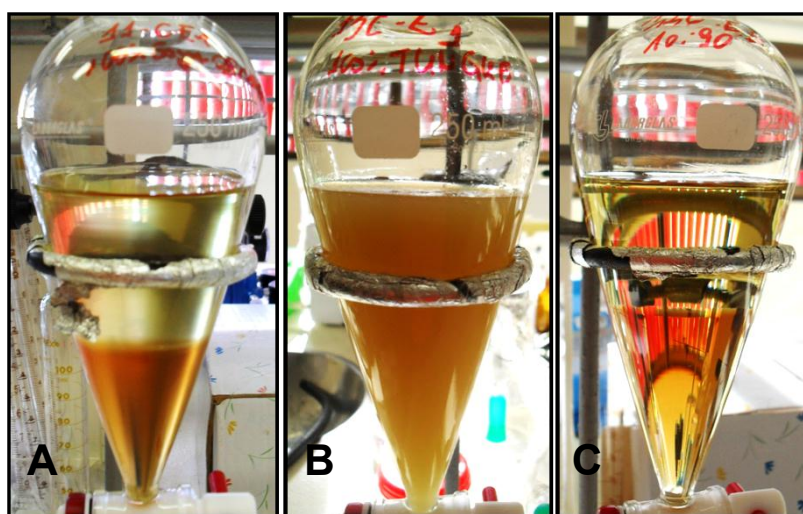


Figura 15 - Processo de decantação para a reação de transesterificação utilizando etanol e as matérias-primas: (A) óleo de soja; (B) óleo de tungue; (C) blenda soja:tungue 90:10 (% m/m).

Na **Tabela 15**, tem-se um comparativo entre o biodiesel metílico e etílico sintetizados sob mesma condição reacional, através de transesterificação alcalina com NaOH, razão molar álcool:óleo de 6,0:1 e 9,0:1, tempo reacional de 1,5h; exceto com óleo de soja e metanol, onde o tempo foi de 1,0h; temperatura de 60°C, mantidos em sistema de refluxo com agitação magnética constante.

Observou-se que utilizando uma concentração menor de catalisador (0,80%) a reação de saponificação é menos favorecida, facilitando a separação das fases, obtendo-se um melhor rendimento do biodiesel, tanto utilizando metanol quanto etanol. Entretanto, verifica-se que o rendimento dos ésteres etílicos é bem menor do que o dos metílicos, devido à menor solubilidade dos óleos em estudo no álcool etílico, principalmente a do óleo de tungue, afetando então a reatividade do mesmo.

Tabela 15 - Reação de transesterificação alcalina dos óleos de soja e tungue, variando o álcool e a concentração de catalisador, NaOH.

Blenda S:T (% m/m)	Cat. NaOH	Álcool	RM álcool:óleo	Rendimento (g)		I.A. mg.g ⁻¹
				Biodiesel	Glicerina	
100:0	1,0%	MeOH	6,0:1	95,16	16,07	0,45
0:100	1,0%		6,5:1	67,70	43,00	0,36
90:10	1,0%		6,0:1	88,23	21,43	0,30
90:10	0,8%		6,0:1	91,95	16,93	0,27
90:10	1,0%		9,0:1	87,14	21,98	0,32
90:10	0,8%		9,0:1	91,56	17,52	0,34
100:0	1,0%	EtOH	6,0:1	71,10	37,97	0,40
0:100	1,0%		6,0:1	-----	-----	-----
0:100	1,0%		6,5:1	-----	-----	-----
90:10	1,0%		6,0:1	67,49	44,01	0,44
90:10	0,8%		6,0:1	82,00	31,44	0,42
90:10	1,0%		9,0:1	76,05	35,25	0,37
90:10	0,8%		9,0:1	86,21	26,59	0,31
Massa Teórica				**	10,53	-----

**Éster etílico soja=105,35g; tungue=105,43g; blenda 90:10 (S:T)=105,38g.

Quanto mais favorecida é a reação de saponificação, maior é a dificuldade na separação das fases e conseqüentemente se observa a obtenção de uma maior massa da fase da glicerina, ficando nela algumas impurezas resultantes da conversão incompleta, obtendo-se um rendimento acima do valor teórico.

Na transesterificação metílica aumentando-se a razão molar não se observa alteração no rendimento dos ésteres, enquanto a reação etílica tem um aumento no rendimento do biodiesel produzido com o aumento da razão molar de 6,0:1 para 9,0:1. Outro fator que afeta diretamente o rendimento do biodiesel é a etapa de lavagem, onde ocorre maior formação de emulsão do biodiesel etílico, devendo ser esta etapa mais cautelosa neste processo, com agitação leve, maior número de lavagens até atingir-se o pH neutro, e mesmo assim, observa-se maior perda de biodiesel, pela fácil emulsificação do mesmo.

Para o óleo de tungue, mesmo aumentando a razão molar do álcool em relação ao óleo para 6,5:1, não ocorreu a separação entre as fases e após o resfriamento da mistura reacional esta solidificou, da mesma forma como observado na razão molar de 6,0:1

Os índices de acidez dos experimentos apresentados na **Tabela 15** estão dentro das normas da ANP, onde o valor máximo permitido é de $0,5 \text{ mg.g}^{-1}$. O estudo da síntese de ésteres metílicos da blenda soja:tungue através da transesterificação alcalina foi realizado obtendo-se as melhores condições reacionais dentro das variáveis estudadas, enquanto que a produção de ésteres etílicos obteve-se apenas dados iniciais, sendo necessária maior investigação para a determinação das melhores condições reacionais.

5.3 Caracterização do Biodiesel

Realizou-se a análise qualitativa dos ésteres metílicos sintetizados a partir dos óleos de soja e de tungue, como também das blends dos óleos de soja e tungue 90:10 e 50:50 (% m/m) através de cromatografia gasosa. Os cromatogramas obtidos estão apresentados na **Figura 16**. Podem-se identificar seus principais constituintes, com base nos padrões injetados no GC/MS. Os constituintes do biodiesel metílico da blenda soja:tungue e dos óleos de soja e de tungue estão na **Tabela 16**, e na **Figura 17** estão as estruturas dos principais ésteres que compõem a blenda soja:tungue.

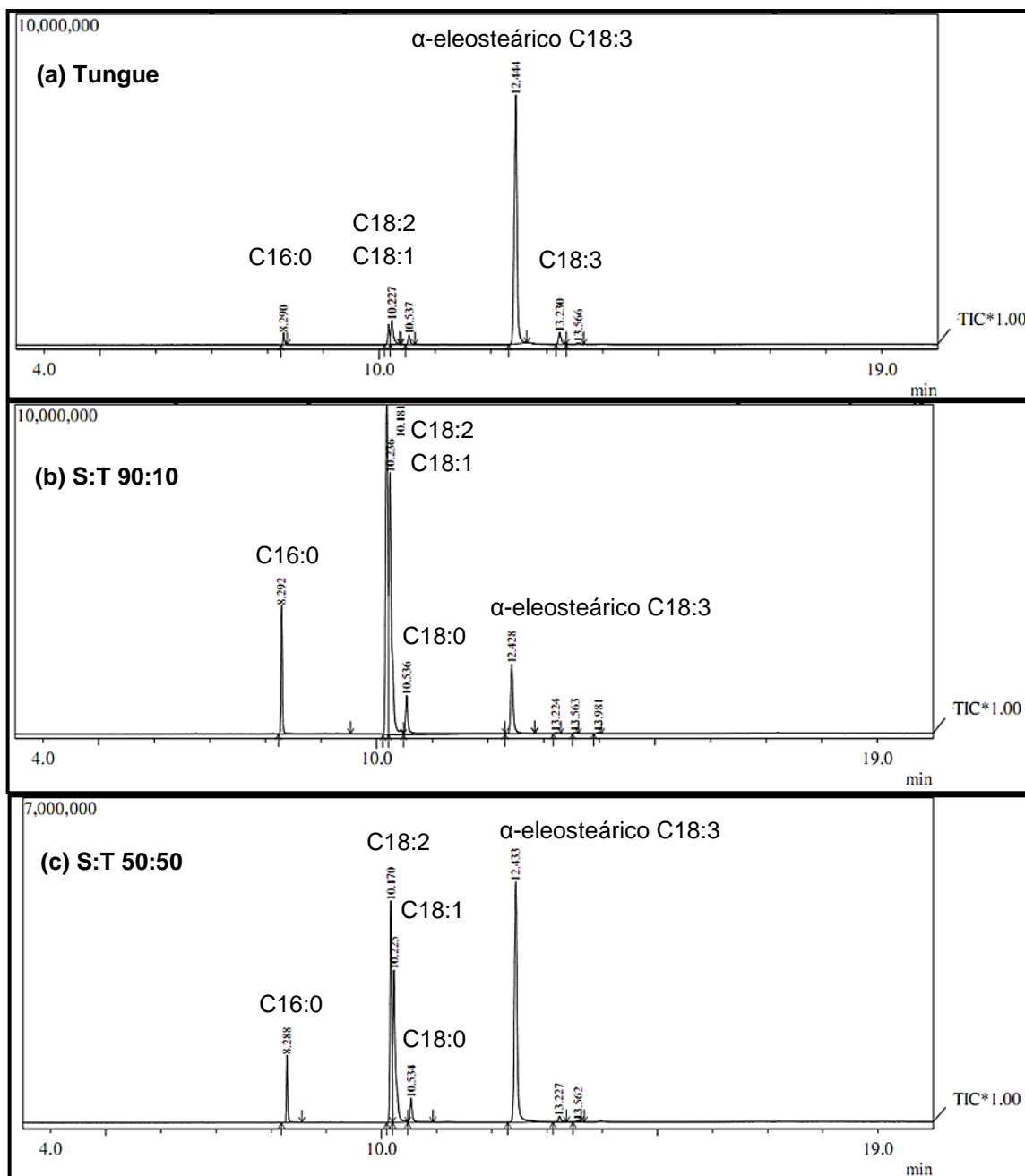


Figura 16 - Espectro de GC realizado para determinação do perfil graxo do biodiesel. (a) do óleo de tungue, (b) da blenda S:T 90:10 (% m/m) e (c) da blenda S:T 50:50 (% m/m).

Tabela 16 - Perfil graxo dos óleos de soja e de tungue e da blenda soja:tungue (%).

Ácido graxo	Óleo de	Óleo de	Blenda S:T	Blenda S:T
	Tungue	Soja	90:10 % m/m	50:50 % m/m
Ácido Palmítico C16:0	1,93	14,70	8,36	5,43
Ácido Esteárico C18:0	2,49	7,50	6,60	3,54
Ácido Oleico C18:1	6,89	37,80	32,49	24,03
Ácido Linoleico C18:2	4,09	38,20	42,69	24,96
Ácido Linolênico C18:3	3,85	0,60	0,60	1,03
Ácido α -eleosteárico C18:3	79,89	nd	8,92	40,53
Ácido Eicosanóico C20:0	0,86	0,60	0,16	0,28
Ácido Docosanóico C22:0	nd	0,60	0,18	nd

De acordo com a composição graxa apresentada na **Tabela 16**, o principal componente do biodiesel de tungue é o ácido alfa eleosteárico 79,89%, resultando num alto conteúdo de insaturados, cerca de 94,82%. Os principais ácidos graxos que constituem os ésteres metílicos de soja são o palmítico (14,70%), o oleico (37,80%) e linoleico (38,20%), sendo constituídos por 23,40% de ácidos graxos saturados e 76,60% de insaturados. Sendo a blenda (90:10) constituída 15,30% de cadeia graxa saturada e 84,70 de insaturados.

O estudo realizado para o desenvolvimento e validação de método para a determinação do perfil graxo do biodiesel de tungue e de blendas em várias composições de tungue empregando GC-MS, mostrou que o limite de detecção do método foi de 0,6%.⁶⁴ Apesar do alto conteúdo de insaturados, inviabilizar a utilização do biodiesel de tungue, o elevado percentual de ácido alfa-eleosteárico presente no óleo de tungue, faz com que o éster (alfa-eleostearato) produzido a partir deste óleo possa ser utilizado como um marcador contra a adulteração do biodiesel.

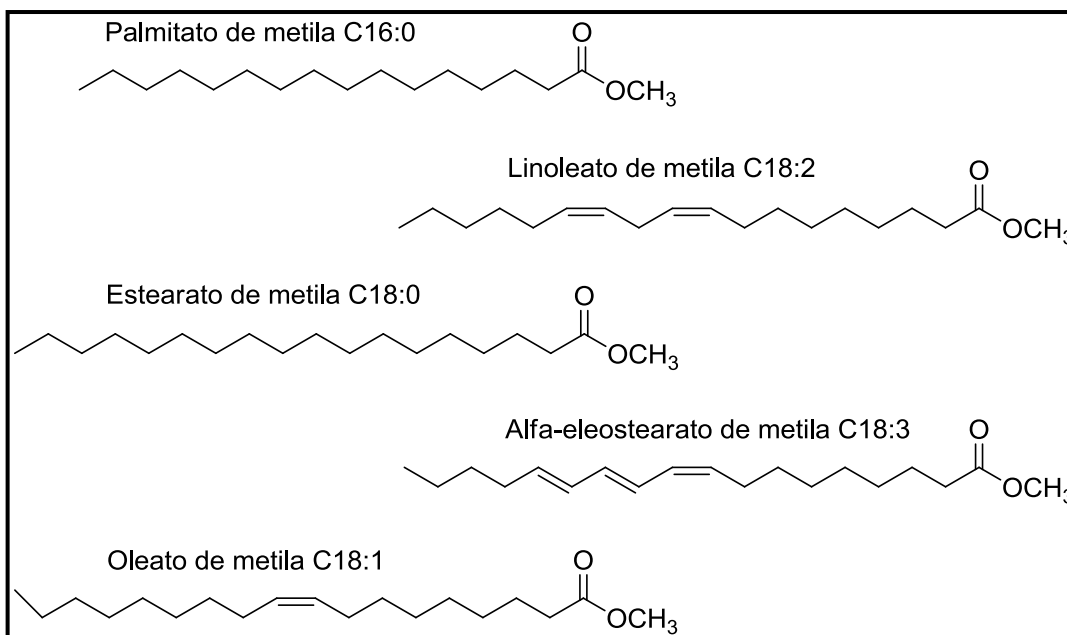


Figura 17 - Principais ésteres metílicos que constituem o biodiesel da blenda soja:tungue.

A caracterização do biodiesel metílico e etílico da blenda dos óleos de soja e tungue na proporção 90:10 (% m/m), foram realizadas através de espectroscopia de infravermelho, e RMN de ^1H e ^{13}C .

Na caracterização por espectroscopia de infravermelho do biodiesel metílico da blenda 90:10 dos óleos de soja e tungue (**Figura 18**) observou-se estiramentos em $1741,72\text{ cm}^{-1}$ referente à carbonila do éster, em $1170,79\text{ cm}^{-1}$ referente à ligação C-O-C do éster e em $1458,18\text{ cm}^{-1}$ e $1438,90\text{ cm}^{-1}$ referente às ligações duplas da cadeia graxa.

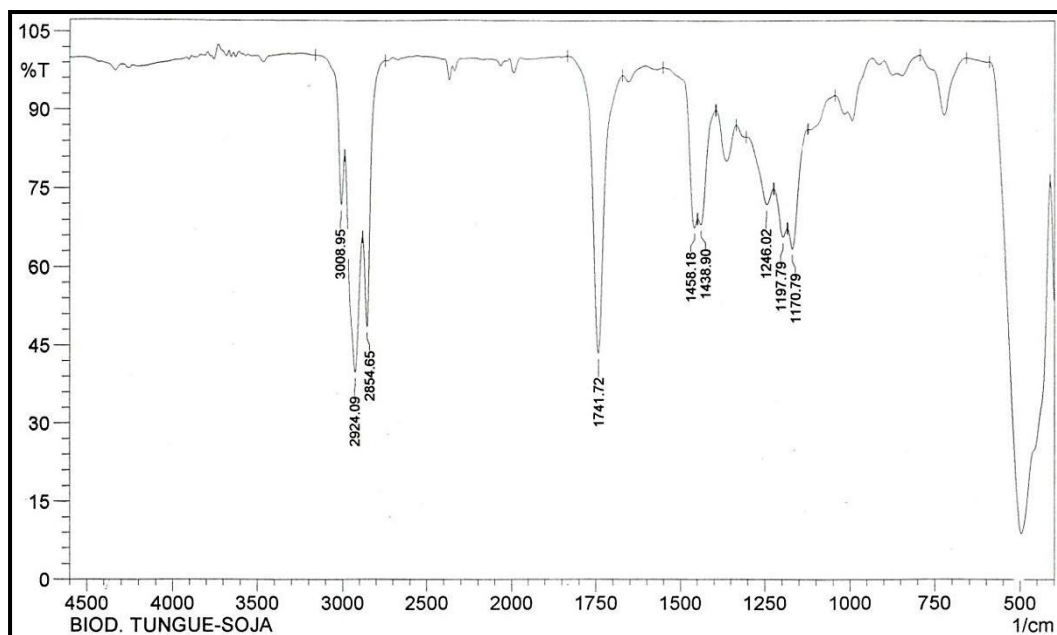


Figura 18 - Espectro de infravermelho do biodiesel metílico da blenda soja:tungue 90:10 (% m/m).

A **Figura 19** mostra o espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H do biodiesel metílico da blenda soja:tungue (90:10 % m/m), onde se observou um multipeto em 5,4 ppm ($J = 6,58$ Hz) relativo aos hidrogênios vinílicos, um singlete em 3,7 ppm referente aos hidrogênios CH_3 α -O, um triplete em 2,8 ppm ($J = 2,89$ Hz) referente aos hidrogênios bisalílicos, um triplete em 2,3 ppm ($J = 5,83$ Hz) referente aos hidrogênios do CH_2 α -carbonila, um multipeto em 2,1 ppm referente aos hidrogênios alílicos, um multipeto em 1,6 ppm referente aos hidrogênios β -carbonila. Os hidrogênios metilênicos estão no multipeto em 1,3 ppm e em 0,9 ppm um multipeto referente ao CH_3 terminal da cadeia graxa. A **Figura 20** apresenta o espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C do biodiesel metílico da blenda S:T (90:10 % m/m) onde observa-se principalmente em 174 ppm um sinal referente a carbonila do éster, 130 e 128 ppm referente aos carbonos vinílicos e em 51 ppm referente ao CH_3 α -O.

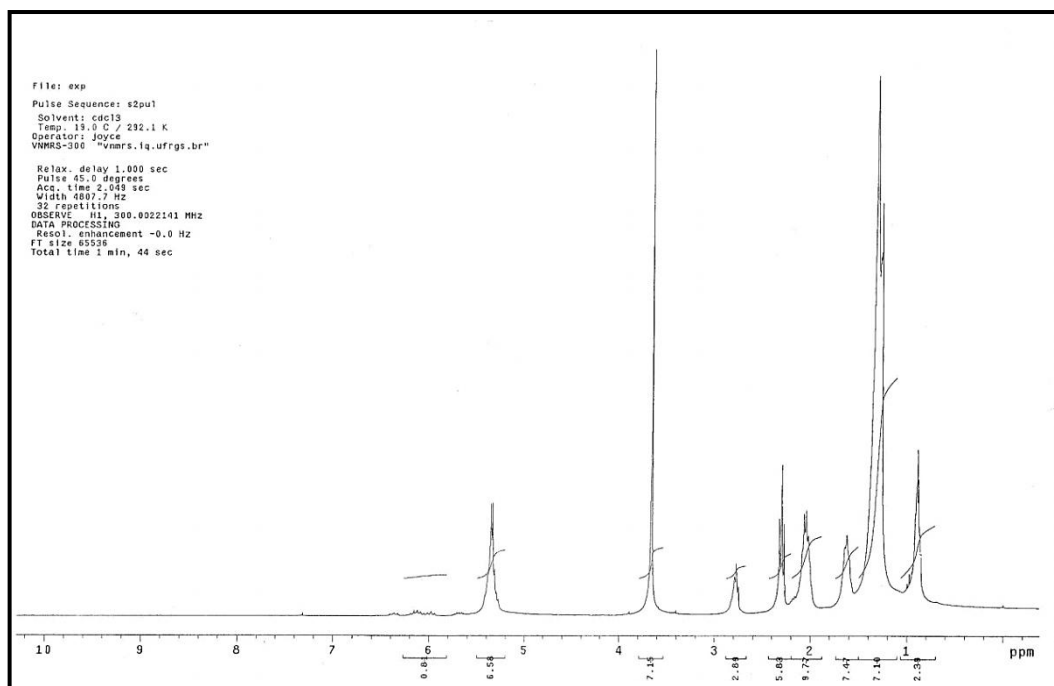


Figura 19 - Espectro de RMN de ^1H do biodiesel metílico da blenda soja:tungue 90:10 (% m/m) em CDCl_3 .

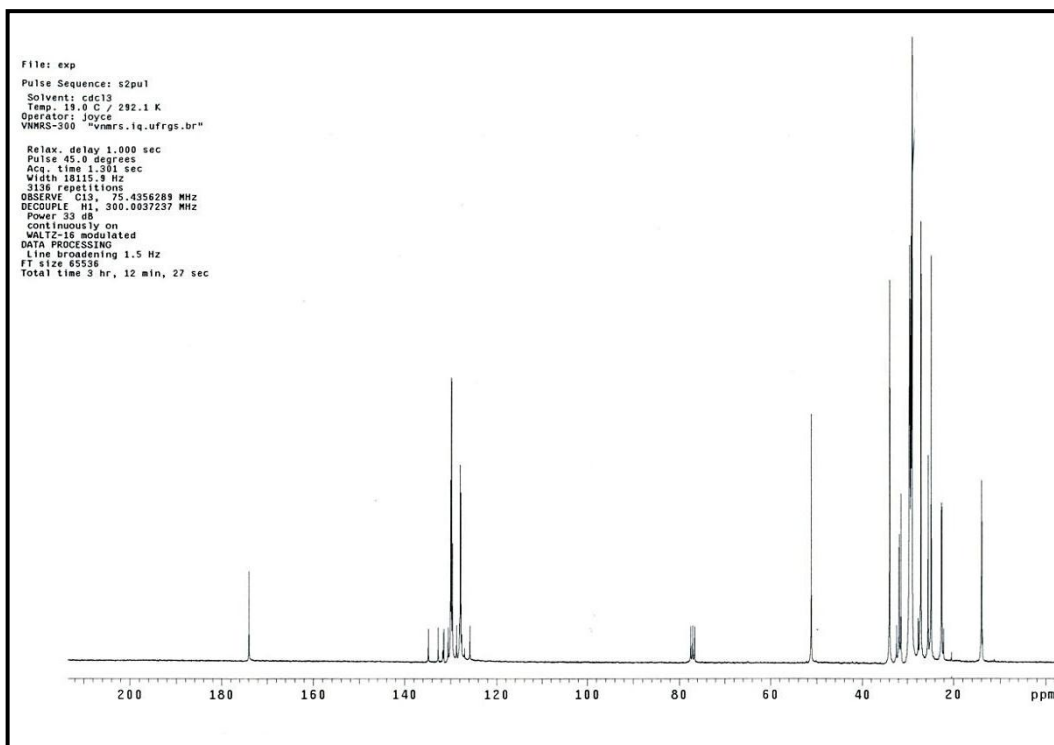


Figura 20 - Espectro de RMN de ^{13}C de biodiesel metílico da blenda soja:tungue 90:10 (% m/m) em CDCl_3 .

A **Figura 21** mostra o espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H do biodiesel metílico da blenda soja:tungue (50:50 % m/m), onde se observou multipletos em 6,40; 6,10; 5,70 e 5,37 ppm relativos aos 6 hidrogênios vinílicos, que mostram a presença das ligações duplas conjugadas no biodiesel obtido, devido a presença do éster metílico do ácido cis,trans,trans-9,11,13-octadecatrienóico (ácido α -eleosteárico) principal constituinte do óleo de tungue. Um singlete em 3,7 ppm referente aos hidrogênios CH_3 α -O, sinal característico dos ésteres metílicos, um tripleto em 2,8 ppm ($J = 1,95$ Hz) referente aos hidrogênios bisalílicos, um tripleto em 2,3 ppm ($J = 5,72$ Hz) referente aos hidrogênios do CH_2 α -carbonila, um multipletto em 2,1 ppm referente aos hidrogênios alílicos, um multipletto em 1,6 ppm referente aos hidrogênios β -carbonila. Os hidrogênios metilênicos estão no multipletto em 1,3 ppm e em 0,9 ppm um multipletto referente ao CH_3 terminal da cadeia graxa. A **Figura 22** apresenta o espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C do biodiesel metílico da blenda S:T (50:50) onde observa-se principalmente em 174 ppm um sinal referente a carbonila do éster, 130 e 128 ppm referente aos carbonos vinílicos e em 51 ppm referente ao CH_3 α -O.

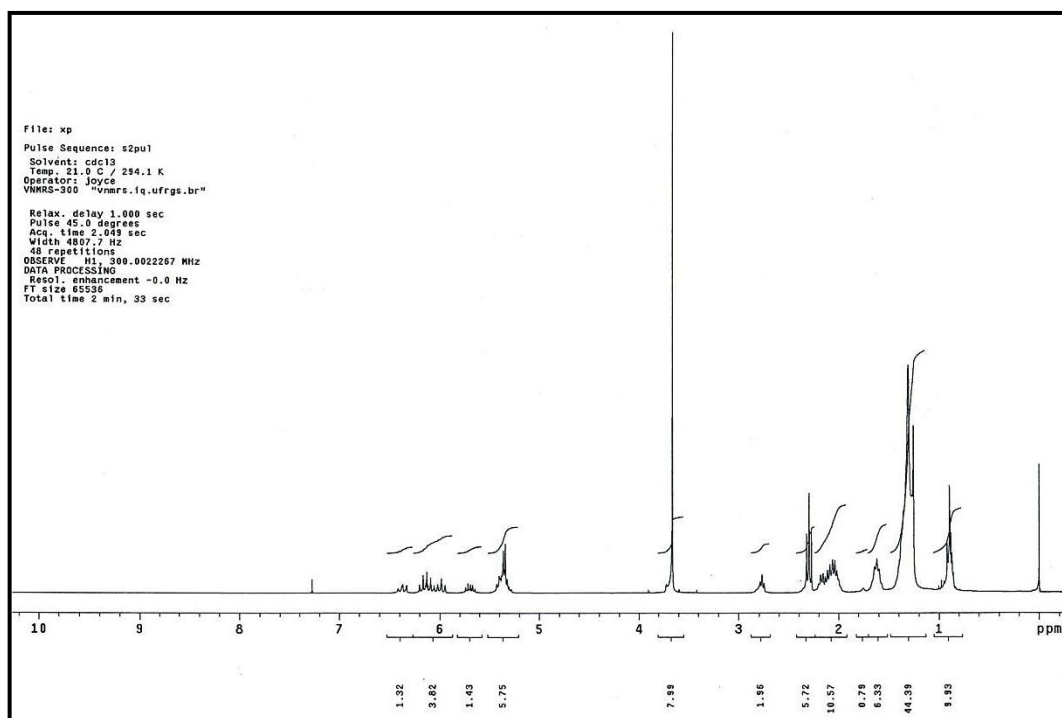


Figura 21 – Espectro de RMN de ^1H do biodiesel metílico da blenda soja:tungue 50:50 (% m/m) em CDCl_3 .

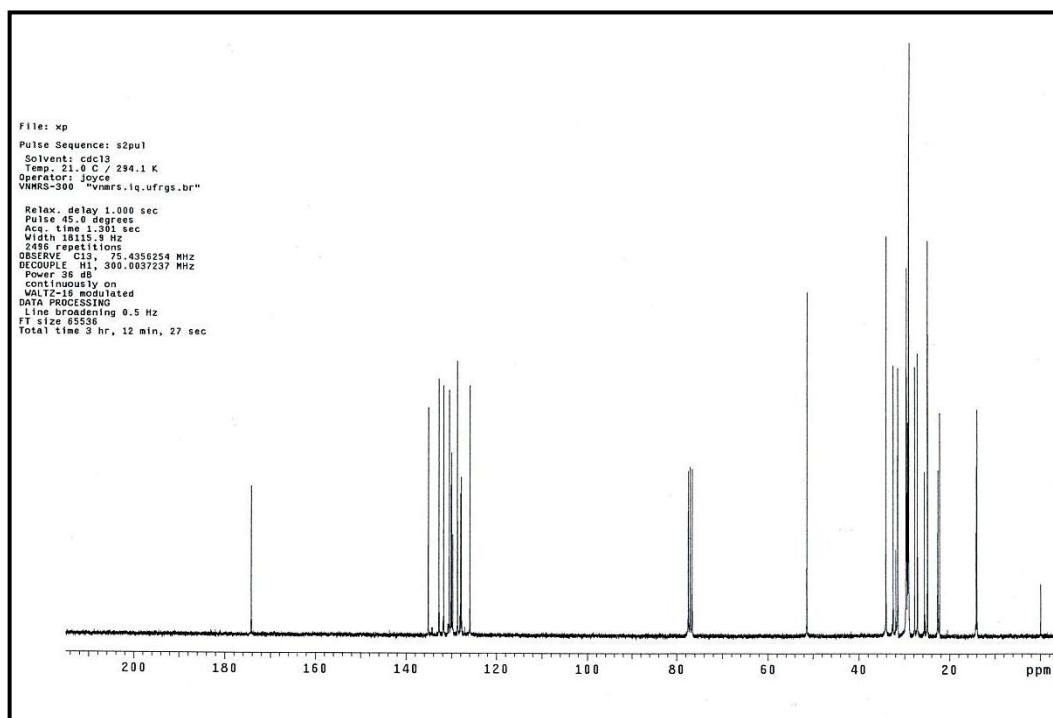


Figura 22 – Espectro de RMN de ^{13}C de biodiesel metílico da blenda soja:tungue 50:50 (% m/m) em CDCl_3 .

Observa-se na **Figura 23** o espectro de ressonância magnética de ^1H do biodiesel etílico da blenda soja:tungue 90:10 % m/m que apresenta um multipletto em 5,4 ppm relativo aos hidrogênios vinílicos, um quarteto em 4,1 ppm ($J = 4,06$ Hz) referente aos dois hidrogênios do CH_2 α -O, sinal característico dos ésteres etílicos, um triplete em 2,8 ppm ($J = 2,47$ Hz) referente aos hidrogênios bisalílicos, um triplete em 2,3 ppm ($J = 5,28$ Hz) referente aos hidrogênios do CH_2 α -carbonila, um multipletto em 2,1 ppm referente aos hidrogênios alílicos, um multipletto em 1,6 ppm referente aos hidrogênios β -carbonila. Os hidrogênios metilênicos foram observados em um multipletto em 1,3 ppm e em 0,9 ppm um multipletto referente ao CH_3 terminal da cadeia graxa. A **Figura 24** apresenta o espectro de ressonância de ^{13}C , onde se observa principalmente em 174 ppm um sinal referente a carbonila de éster, 130 e 128 ppm, referente aos carbonos vinílicos e em 60 ppm referente ao CH_3 α -O.

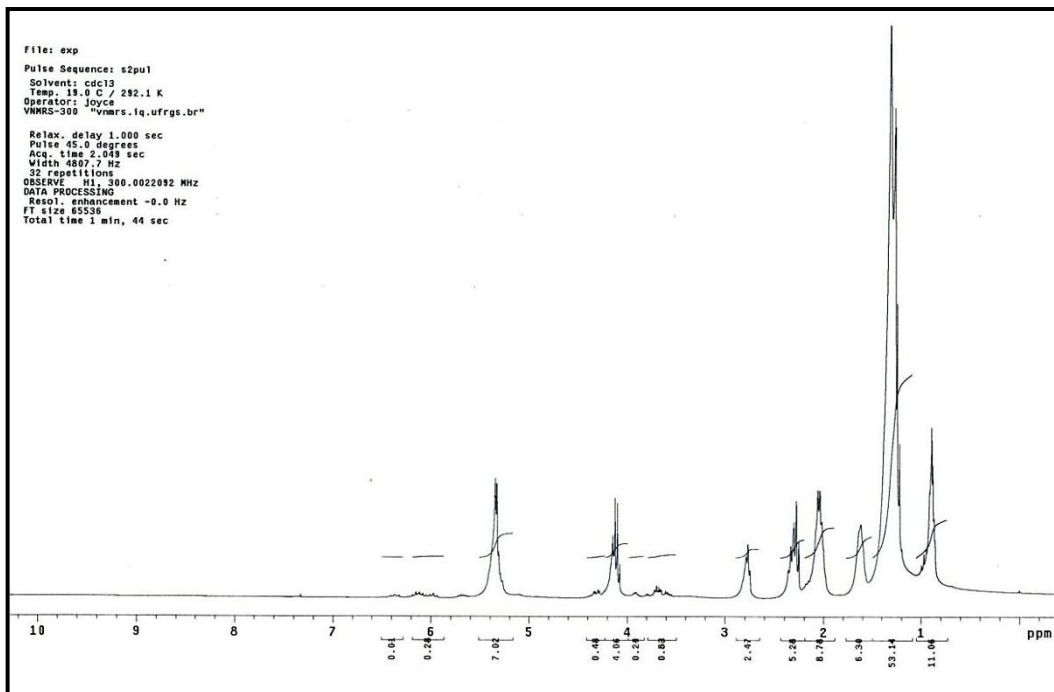


Figura 23 - Espectro de RMN de ^1H do biodiesel etílico da blenda soja:tungue 90:10 (% m/m) em CDCl_3 .

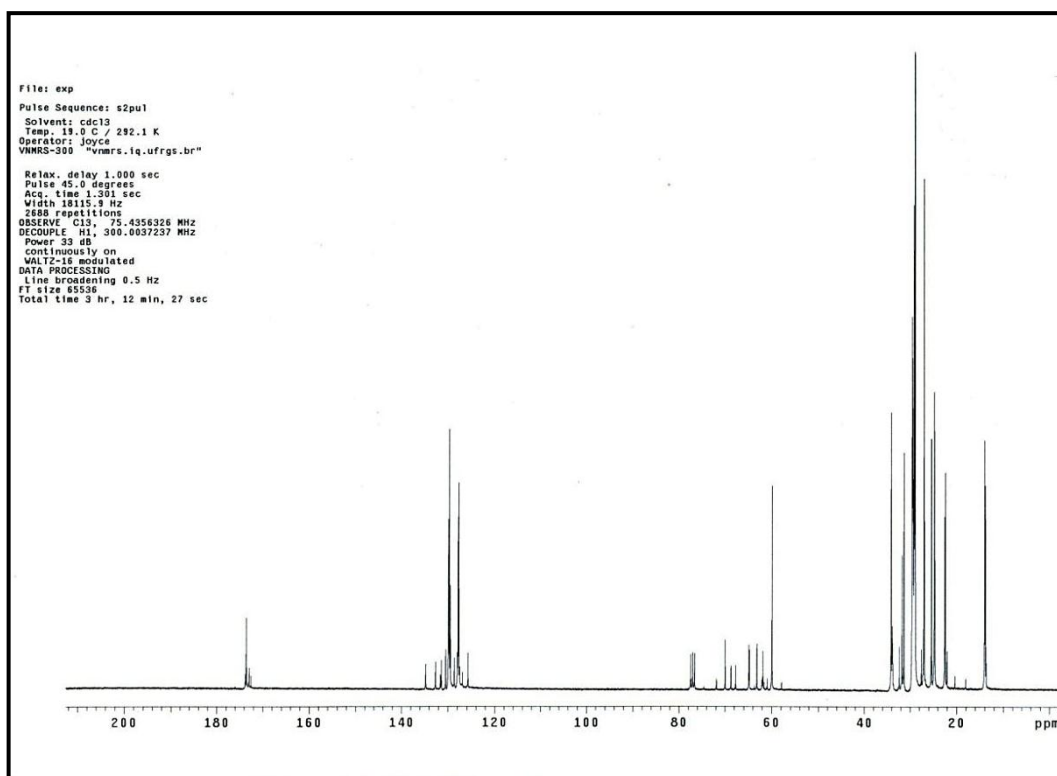


Figura 24 - Espectro de RMN de ^{13}C do biodiesel etílico da blenda soja:tungue 90:10 (% m/m) em CDCl_3 .

Determinou-se o índice de saponificação (IS) dos óleos de tungue e de soja seguindo metodologia descrita em Moretto e Fett⁶¹ e o procedimento está descrito na página 53. Na **Tabela 17** encontram-se os valores encontrados para os respectivos óleos em estudo.

Tabela 17 - Valores encontrados para o índice de saponificação dos óleos de soja e de tungue em mg de hidróxido de potássio por grama de amostra.

Amostra	IS – Determinado	IS
Óleo de tungue	193,78 mg/g	180,00 – 200,00 mg/g*
Óleo de soja	186,40 mg/g	189,00 – 195,00 mg/g*

*Dados obtidos de relatório técnico da Campestre.⁶⁵

Realizou-se o cálculo teórico do índice de iodo do biodiesel sintetizado a partir dos óleos de soja e de tungue, como também das diferentes proporções da blenda dos óleos em estudo, os dados obtidos são mostrados na **Tabela 18**. Este índice está relacionado com o grau de insaturação, bem como com a estabilidade oxidativa. Os cálculos mostram que para blendas com até 10% de óleo de tungue obtém-se valores de II que se encontram dentro do limite estabelecido pela EN que é de 120 cg de I₂/g de amostra.

Para a blenda S:T na proporção de 85:15 % m/m observa-se que o II (119,45 cg I₂/g) ficou próximo do limite estabelecido, e como a constituição dos óleos varia de acordo com cada safra, devido as condições de cultivo, a utilização desta blenda não é indicada, pois uma variação na constituição dos triglicerídeos, como um pequeno aumento do ácido linolênico (18:3) no óleo de soja acarretaria num índice de iodo acima dos parâmetros estabelecidos, além, de levar a uma redução da estabilidade oxidativa. Portanto a blenda 90:10 soja:tungue (m/m), com um valor de II calculado de 112,89 cg I₂/g, aponta para uma estabilidade oxidativa dentro dos parâmetros normativos, de acordo com dados da literatura^{62, 63}. Está de acordo também com o grau máximo de insaturação permitido, segundo cálculos baseados na EN a qual determina a quantidade máxima de cadeias graxas com três insaturações.

Tabela 18 – Valores teóricos calculados para o índice de iodo do biodiesel dos óleos de soja, de tungue e das blendas destes óleos.

Blenda S:T (% m/m)	I₂ (cg de I₂/g de amostra)
100:0	99,77
0:100	230,99
95:05	111,32
90:10	112,89
85:15	119,45
80:20	126,02
75:25	132,58
50:50	165,38

5.4 Padronização do Biodiesel

A **Figura 25** apresenta a análise cromatográfica do teor de mono-, di- e triglicerídeos e glicerol livre do biodiesel metílico da blenda dos óleos de soja e de tungue na proporção 90:10 % em massa, sendo esta análise realizada de acordo com as normas EN 14105 e ASTM D6584. A **Tabela 19** apresenta as porcentagens mássicas obtidas.

De acordo com os resultados apresentados para biodiesel metílico da blenda de óleos de soja e tungue as concentrações dos monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos e glicerina livre, expressos em teor de glicerina total, estão dentro do previsto na resolução da ANP.

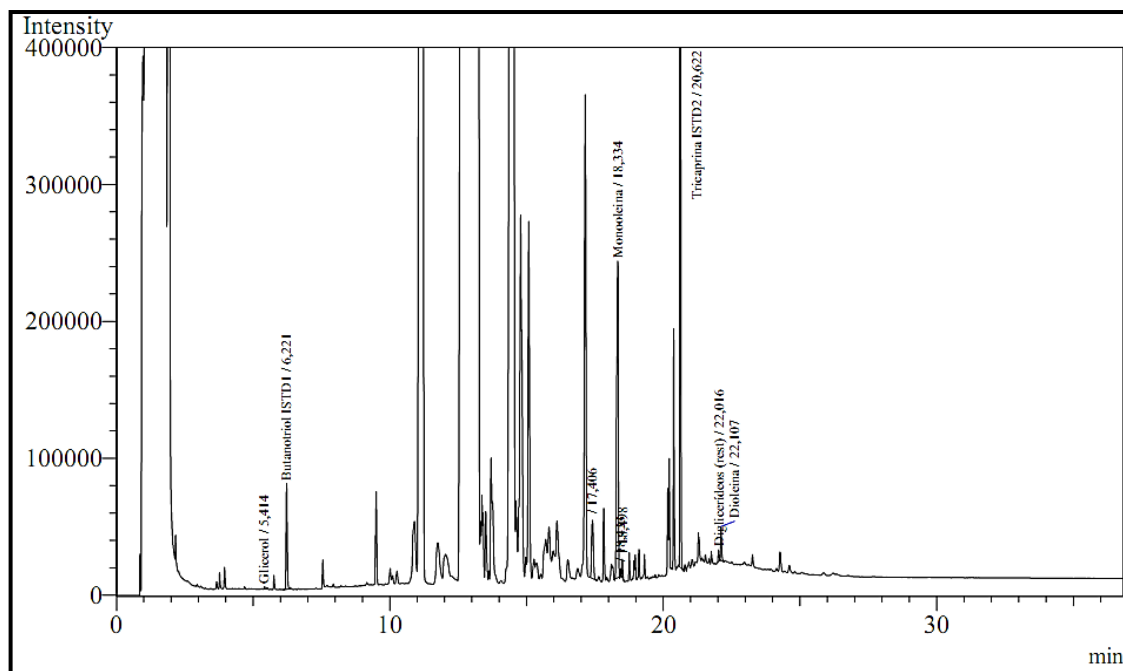


Figura 25 - Cromatograma do teor de mono-, di- e triacilglicerídeos e glicerina livre do biodiesel metílico da blenda 90:10 (% m/m) soja:tungue.

Tabela 19 - Análise de mono-, di- e triglicerídeos e de glicerol livre e total no biodiesel metílico da blenda soja:tungue com 0,5% (A) e 1,0% (B) de catalisador em relação a blenda a 60°C e com método C. Todos os dados estão expressos em % m/m.

Amostra	Mono-	Di-	Tri-	Glicerol Livre	Glicerol Total	ANP*	
						Glicerol Livre	Glicerol Total
Biodiesel metílico A	0,419	0,128	<0,005	<0,005	0,128	0,020	0,250
Biodiesel metílico B	0,358	0,200	<0,005	<0,005	0,165		

*Resolução nº 7 ANP/março 2008.²⁰

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho realizou-se a síntese de biodiesel metílico e etílico a partir da blenda dos óleos vegetais de soja e de tungue, através de catálise alcalina, com um processo relativamente rápido, de baixo custo e com alto rendimento.

De acordo com os dados de conversão em ésteres metílicos, a melhor condição para a transesterificação alcalina das blends dos óleos de soja e de tungue foi: tempo de 1,5 h; proporção na blenda soja:tungue de 90:10 % em massa; metodologia empregada no tratamento dos produtos (C); concentração de catalisador (NaOH e KOH) de 0,50% em relação a massa dos óleos; razão molar metanol:blenda de 6,0:1 e temperatura reacional de 60°C.

Verificou-se que a presença de maior concentração de catalisador favorece a saponificação, dificultando a separação das fases e diminuindo o rendimento do biodiesel produzido.

Para a síntese de biodiesel etílico a partir da blenda soja:tungue na proporção 90:10 (% m/m), observou-se que a melhor condição para a síntese do biodiesel metílico não se aplica para o etílico, ficando evidente que a natureza do álcool e do catalisador influenciam na formação de sabão durante o processo de transesterificação, devido a diferenças na reatividade e solubilidade.

A melhor condição para a síntese do biodiesel etílico foi: concentração de 0,80% de catalisador NaOH em relação a massa de óleo; razão molar etanol:óleo de 9,0:1 (mol/mol); tempo de 1,5h; temperatura de 60°C e utilização da metodologia D para o tratamento da reação.

Na síntese de ésteres metílicos através da transesterificação alcalina obtém-se um rendimento maior do biodiesel, uma melhor separação das fases, e um biodiesel de maior qualidade em relação ao biodiesel etílico sintetizado com o mesmo processo.

Destaca-se que os ésteres tanto metílicos como etílicos produzidos a partir da blenda soja:tungue tiveram um índice de acidez dentro das normas da ANP, que tem como limite máximo 0,5 mg de KOH para neutralizar 1g de amostra.

Os dados de caracterização por RMN de ^1H e ^{13}C mostram que o processo proposto para a produção dos ésteres metílicos a partir de blenda de óleo de soja e

de tungue foi eficiente, pois não se observa a presença de glicerina no produto final. Isto ficou evidenciado nos resultados obtidos por cromatografia gasosa para a determinação das concentrações dos monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos e glicerina livre, expressos em teor de glicerina total, que se encontram dentro do previsto na resolução da ANP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 DERMIBAS, A. **Biodiesel**: A realistic fuel alternative for diesel engines. Turquia: Springer. 2008, 208 pag.

2 GAZZONI, D. L. História e Biodiesel. Revista Biodieselbr. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm>>. Acesso em 20 jan. 2011.

3 KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006, 340 pág.

4 MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, 70, 1-15, 1999.

5 DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F. Mixtures of Vegetable Oils and Animal Fat for Biodiesel. Production: Influence on Product Composition and Quality. **Energy Fuels**, 22(6), 3889-3893, 2008.

6 MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 10, 248-268, 2006.

7 PARK, J. Y.; KIM, D. K.; WANG, Z. M.; LU, P.; PARK, S. C.; LEE, J. S. Production and characterization of biodiesel from tung oil. Appl. **Biochem. Biotechnol.**, 148:109–117, 2008.

8 MURUGESAN, A.; UMARANI, C.; CHINNUSAMY, T. R.; KRISHNAN, M.; SUBRAMANIAN, R.; NEDUZCHEZHAIN, N. Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 13, 825-834, 2009.

9 Revista Biodieselbr.com. Tungue: planta, cultivo e produção. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/plantas/tungue/tungue.htm>>. Acesso em: 5 fev. 2011.

10 BARBOSA, D. da C.; SERRA, T. M.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. Biodiesel production by ethanolysis of mixed castor and soybean oils. **Fuel**, 89, 3791-3794, 2010.

11 LÔBO, I. D.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, 32(6), 1596-1608, 2009.

12 CHIARANDA, M.; ANDRADE JUNIOR, A. M.; OLIVEIRA, G. T.; FREITAS VIAN, C. E. de. (2005) **A produção de biodiesel no Brasil e aspectos do PNPB**. Depto de Economia Admin. E Sociologia – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” Universidade de São Paulo. Piracicaba: Geedes, 2005, 32 pág.

13 International Energy Agency (IEA). Disponível em: <<http://www.iea.org>>. Acesso em: 21 jan. 2011.

14 DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. I.; RAMPIM, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, 32(3), 776-792, 2009.

15 BRASIL. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comercio Exterior. O Futuro da indústria: biodiesel (coletânea de Artigos). Série Política Industrial, Tecnológica e de Comercio exterior – 14. Brasília, DF, 2006, 145 pág.

16 Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis>>. Acesso em 30 jan.2011.

17 MURUGESAN, A.; UMARANI, C.; SUBRAMANIAN, R.; NEDUNCHEZHIAN, N. Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines: a review. **Renewable and Sustainable Energy reviews**, 13, 653-662, 2009.

18 ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 20 jan. 2011.

19 Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br>>. Acesso em 30 jan. 2011.

20 Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e biocombustíveis (ANP). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/legislaçao/biodiesel>>. Acesso em: 20 jan. 2011.

21 Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 31 jan. 2011.

22 Ministério de Minas e Energia (MME). Disponível em: <<http://www.mme.gov.br>>. Acesso em: 31 jan. 2011.

23 MEHER, L. C.; DHARMAGADDA, V. S. S.; NAIK, S. N. Optimization of álcali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel. **Bioresource Technology**, 97, 1392-1397, 2006.

24 KNOTHE, G. "Designer" biodiesel: optimizing fatty ester composition to improve fuel properties. **Energy & Fuels**, 22, 1358-1364, 2008.

25 MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 11, 1300-1311, 2007.

26 SARAF, S.; THOMAS, B. Influence of feedstock and process chemistry on biodiesel quality. **Process Safety and Environmental Protection**, 85(B5), 360-364, 2007.

27 MOSER, B. R. Biodiesel production, properties, and feedstocks. **In Vitro Cellular and Developmental Biology – Plant**, 45, 229-266, 2009.

28 KARKAMAR, A.; KARKAMAR, S.; MUKHERJEE, S. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production: review. **Bioresource Technology**, 101, 7201-7210, 2010.

29 COSTA, P.; PILLI, R.; PINHEIRO, P.; VASCONSELLOS, M. **Substâncias Carboniladas e seus derivados**. Série Química Orgânica. São Paulo: ARTMED, 2003, 450 pág.

30 ISSARIYAKUL, T.; KULKARNI, M. G.; MEHER, L. C.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N. Biodiesel production from mixtures of canola oil and used cooking oil. **Chemical Engineering Journal**, 140, 77-85, 2008.

31 RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. **Fuel**, 84, 335-340, 2005.

32 MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; SERRA, T. M.; BARBOSA, D. C.; WOLF, C. R. Biodiesel production from vegetable oil mixture: cottonseed, soybean, and castor oils - Communications. **Energy & Fuels**, 21, 3746-3747, 2007.

33 SARIN, R.; SHARMA, M.; SINHARAY, S.; MALHOTRA, R. K. Jatropha-Palm biodiesel blends: Na optimum mix for Asia. **Fuel**, 86, 1365-1371, 2007.

34 ALBUQUERQUE, M. C. G.; MACHADO, Y. L.; TORRES, A. E. B.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE, C. L.; FIRMIANO, Jr. L, R.; PARENTE Jr., E. J. S. Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends. **Renewable Energy**, 34, 857-859, 2009.

35 CHEN, Y. H.; CHEN, J. H.; CHANG, C. Y.; CHANG, C. C. Biodiesel production from tung (*Vernicia montana*) oil and its blending properties in different fatty acid compositions. **Bioresource Technology**, 101, 9521-9526, 2010.

36 XU, G.; ZHANG, B.; LIU, S.; YUE, J. Study on immobilized lipase catalyzed transesterification reaction of tung oil. **Agricultural Sciences in China**, 5(11), 859-864, 2006.

37 ARANHA, F. L. **Bioquímica Didática**. SP: Copola Livros, 1998, 408 pág.

38 LIANHUA, L.; PENGMEI, L.; WEN, L.; ZHONGMING, W.; ZHENHONG, Y. Esterification of high FFA tung oil with solid acid catalyst in fixed bed reactor. **Biomass and Bioenergy**, 34, 496-499, 2010.

39 Revista Biodieselbr.com. Soja: características da planta. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/plantas/soja/soja.htm>>. Acesso em: 1 jan. 2011.

40 Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Soja. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/portal/page/portal/Internet-MAPA/pagina-inicial/vegetal/culturas/soja>>. Acesso em: 1 jan. 2011.

41 KEERA, S. T.; EL SABAGH, S. M.; TAMAN, A. R. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst. **Fuel**, 90, 42-47, 2011.

42 MOSER, B. R. Influence of blending canola, palm, soybean, and sunflower oil methyl esters on fuel properties of biodiesel. **Energy & Fuels**, 22, 4301-4306, 2008.

43 DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, 31, 466-487, 2005.

44 CANAKCI, M.; SANLI, H. Biodiesel production various feedstocks and their effects on the fuel properties. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, 35, 431-441, 2008.

45 DEMIRBAS, A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. **Energy Conversion and Management**, 49, 125-130, 2008.

46 SANLI, H.; CANAKCI, M. Effects of different alcohol and catalyst usage on biodiesel. **Energy & Fuels**, 22, 2713-2719, 2008.

47 BALAT, M.; BALAT, H. A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. **Energy Conversion and Management**, 49, 2727-2741, 2008.

48 DEMIRBAS, A. Competitive liquid biofuels from biomass. **Applied Energy**, 88, 17-28, 2011.

49 FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Review: Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. **Journal of Bioscience and bioengineering**, 92(5), 405-416, 2001.

50 VYAS, A. P.; VERMA, J. L.; SUBRAHMANYAM, N. A review on FAME production process. **Fuel** 89, 1-9, 2010.

51 HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W. J. N.; KIM, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. **Fuel Processing Technology**, 90, 1502-1514, 2009.

52 FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 61 (10), 1638-1643, 1984.

53 GEMMA, V.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, 92, 297-305, 2004.

54 XIE, W.; LI, H. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 255, 1-9, 2006.

55 GEORGOGIANNI, K. G.; KATSOULIDIS, A. K.; POMONIS, P. J.; MANOS, G.; KONTOMINAS, M. G. Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis. **Fuel Processing Technology**, 90, 1016-1022, 2009.

56 BALAT, M.; BALAT, H. Progress in biodiesel processing. **Applied Energy**, 87, 1815-1835, 2010.

57 MEHER, L. C.; NAIK, S. N.; DAS, L. M. Methanolysis of *Pongamia pinnata* (karanja) oil for production of biodiesel. **Journal of Scientific & Industrial Research**, 63, 913-918, 2004.

58 JOSHI, H.; MOSER, B. R.; TOLER, J.; WALKER, T. Preparation and fuel properties of mixtures of soybean oil methyl and ethyl esters. **Biomass and Bioenergy**, 34, 14-20, 2010.

59 BERCHMANS, H. J.; MORISHITA, K.; TAKARADA, T. Kinetic study of methanolysis of *Jatropha curcas*-waste food oil mixture. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, 43, 661-670, 2010.

60 KHAN, M. A.; YUSUP, S.; AHMAD, M. M. Acid esterification of a high free fatty acid crude palm oil and crude rubber seed oil blend: Optimization and parametric analysis. **Biomass and Bioenergy**, 34, 1751-1756, 2010.

61 MORETTO, E.; FETT, R.; **Óleos e Gorduras Vegetais: Processamento e Análise**. Santa Catarina: UFSC; 2ª Edição, 1989.

62 PRESTES, R. A.; COLNAGO, L. A.; FORATO, L. A.; VIZZOTTO, L.; NOVOTNY, E. H.; CARRILHO, E. A rapid and automated low resolution NMR method to analyze oil quality in intact oilseeds. **Analytica Chimica Acta**, 596, 325-329, 2007.

63 KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel processing Technology**, 86, 1059-1070, 2005.

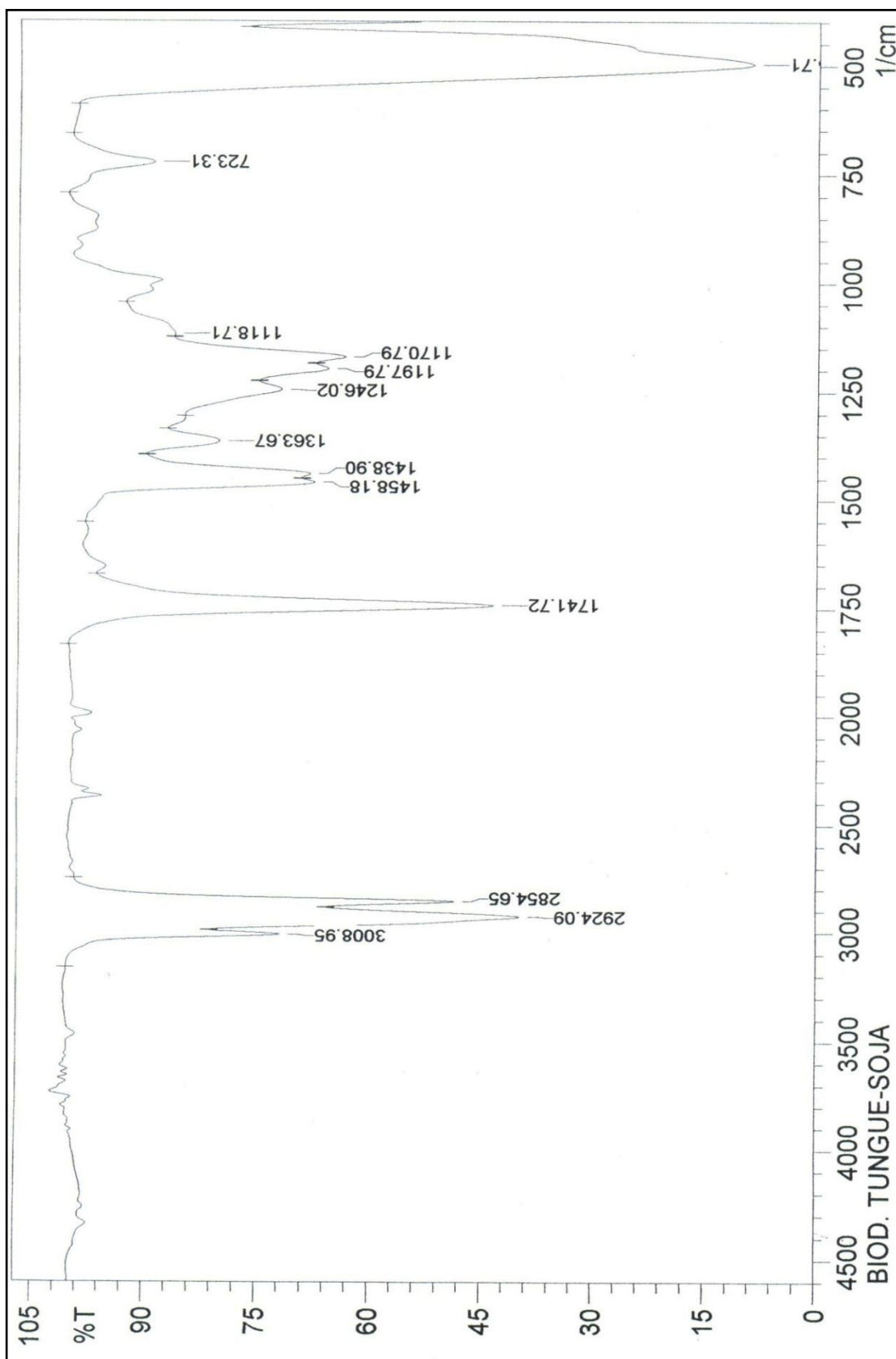
64 PARDO, V. L. **Desenvolvimento e validação de método para a determinação do perfil graxo do biodiesel de tungue e de blendas com soja empregando GC-**

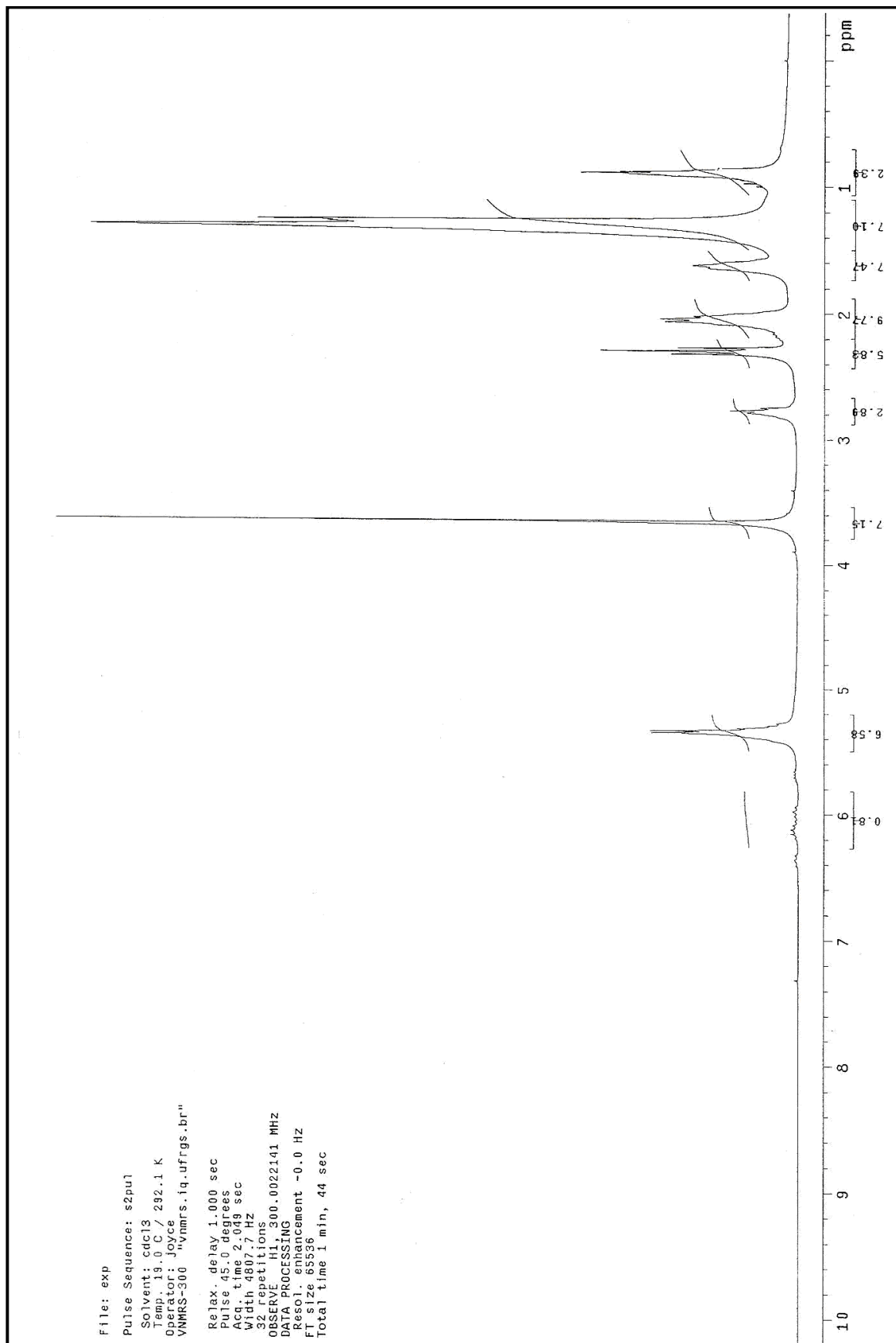
MS, 2010, 89p. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) – FURG, Rio Grande, RS.

65 Campestre Ind. e Com. de Óleos vegetais LTDA. Óleos/especificações técnicas. Disponível em: <www.campestre.com.br>. Acesso em: 20 out. 2010.

Anexos

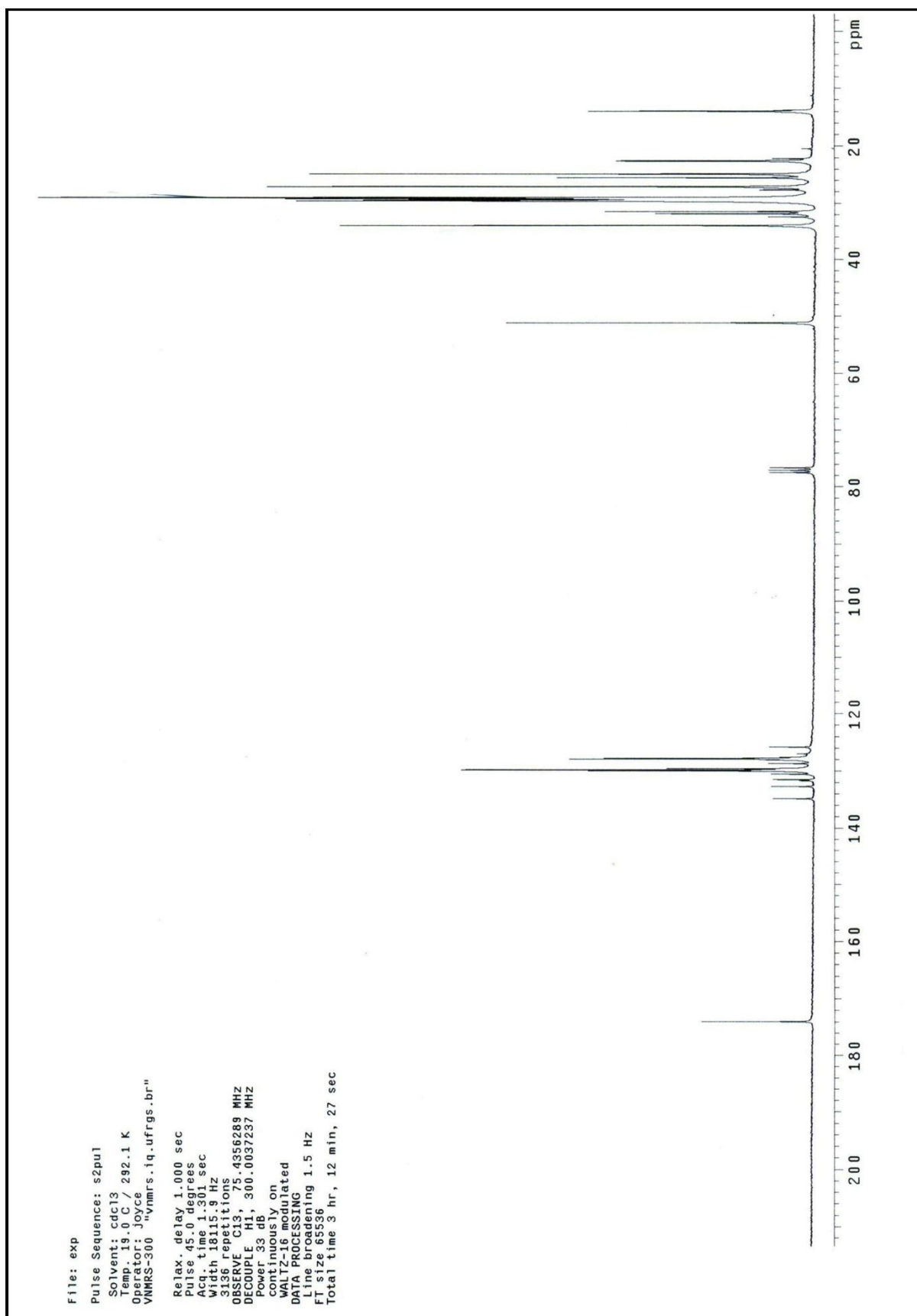
Anexo 1 - Espectro de infravermelho do biodiesel metílico da blenda soja:tungue 90:10.



Anexo 2 - Espectro de RMN de ^1H do biodiesel metílico da blenda S:T 90:10 (% m/m) em CDCl_3 .

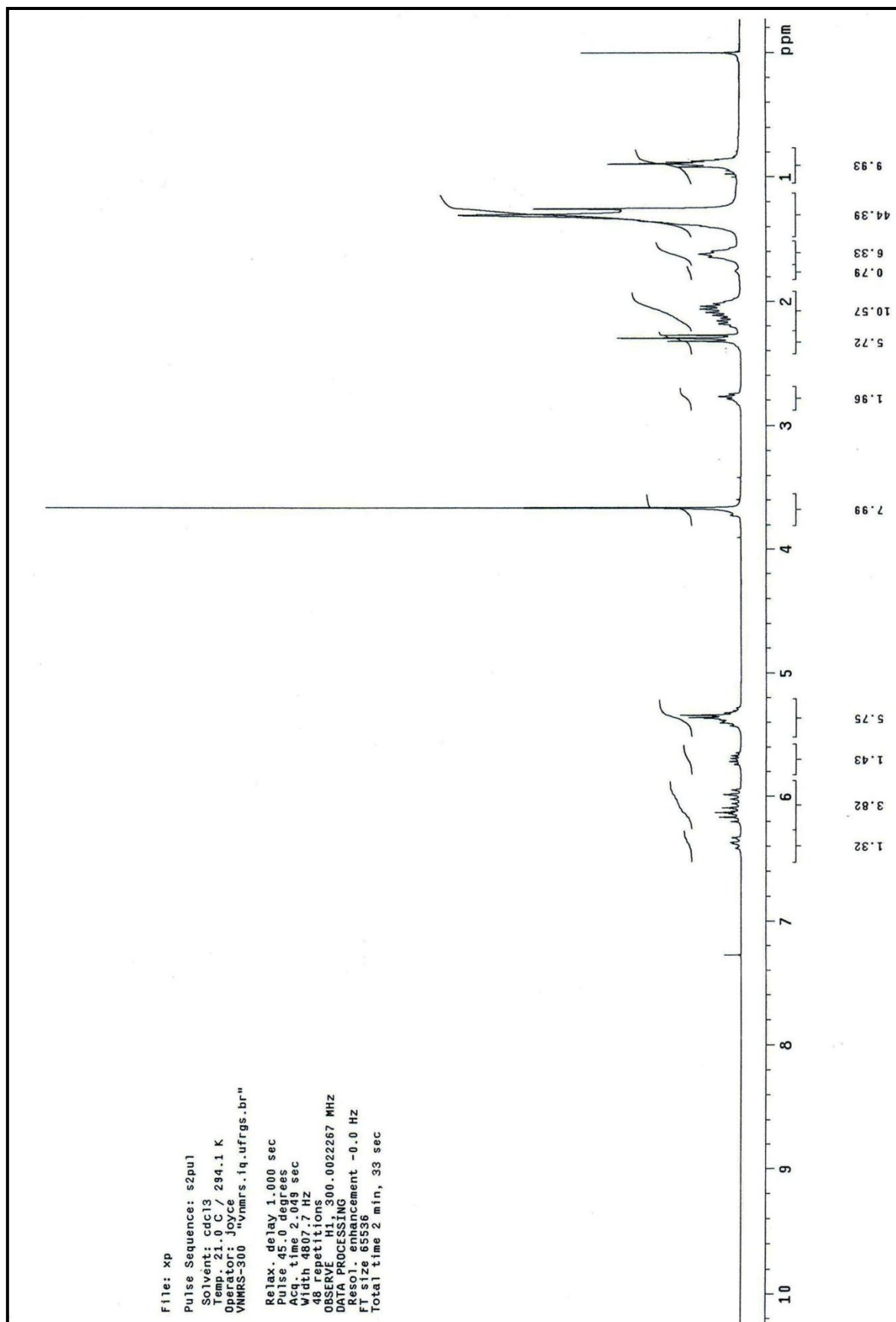
Anexo 3 - Deslocamentos químico do espectro de RMN de ^1H do biodiesel metílico da blenda S:T 90:10 (% m/m).

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT	INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	1624.4	5.415	5.4	36	260.4	0.868	21.4
2	1617.7	5.392	9.1	37	257.5	0.858	16.5
3	1615.0	5.383	11.0	38	249.5	0.832	6.8
4	1613.7	5.379	11.7	39	238.2	0.794	4.8
5	1606.8	5.356	23.1				
6	1605.2	5.351	29.1				
7	1600.1	5.334	29.3				
8	1596.7	5.322	11.4				
9	1594.5	5.315	12.3				
10	1589.5	5.298	6.4				
11	1583.5	5.278	4.4				
12	1095.1	3.650	147.1				
13	835.7	2.786	10.5				
14	830.5	2.768	13.7				
15	824.7	2.749	7.8				
16	695.7	2.319	25.4				
17	688.2	2.294	39.2				
18	680.6	2.269	23.9				
19	653.6	2.179	4.7				
20	647.0	2.157	5.3				
21	617.9	2.060	26.5				
22	611.3	2.038	27.6				
23	605.8	2.019	21.0				
24	492.4	1.641	18.1				
25	485.8	1.619	21.1				
26	479.4	1.598	15.8				
27	393.5	1.312	140.4				
28	381.7	1.272	93.5				
29	378.1	1.260	107.3				
30	299.1	0.997	8.6				
31	291.6	0.972	11.1				
32	284.0	0.947	11.9				
33	273.6	0.912	26.7				
34	267.0	0.890	42.9				
35	264.1	0.880	35.4				

Anexo 4 - Espectro de RMN de ^{13}C de biodiesel metílico da blenda S:T 90:10 (% m/m) em CDCl_3 .

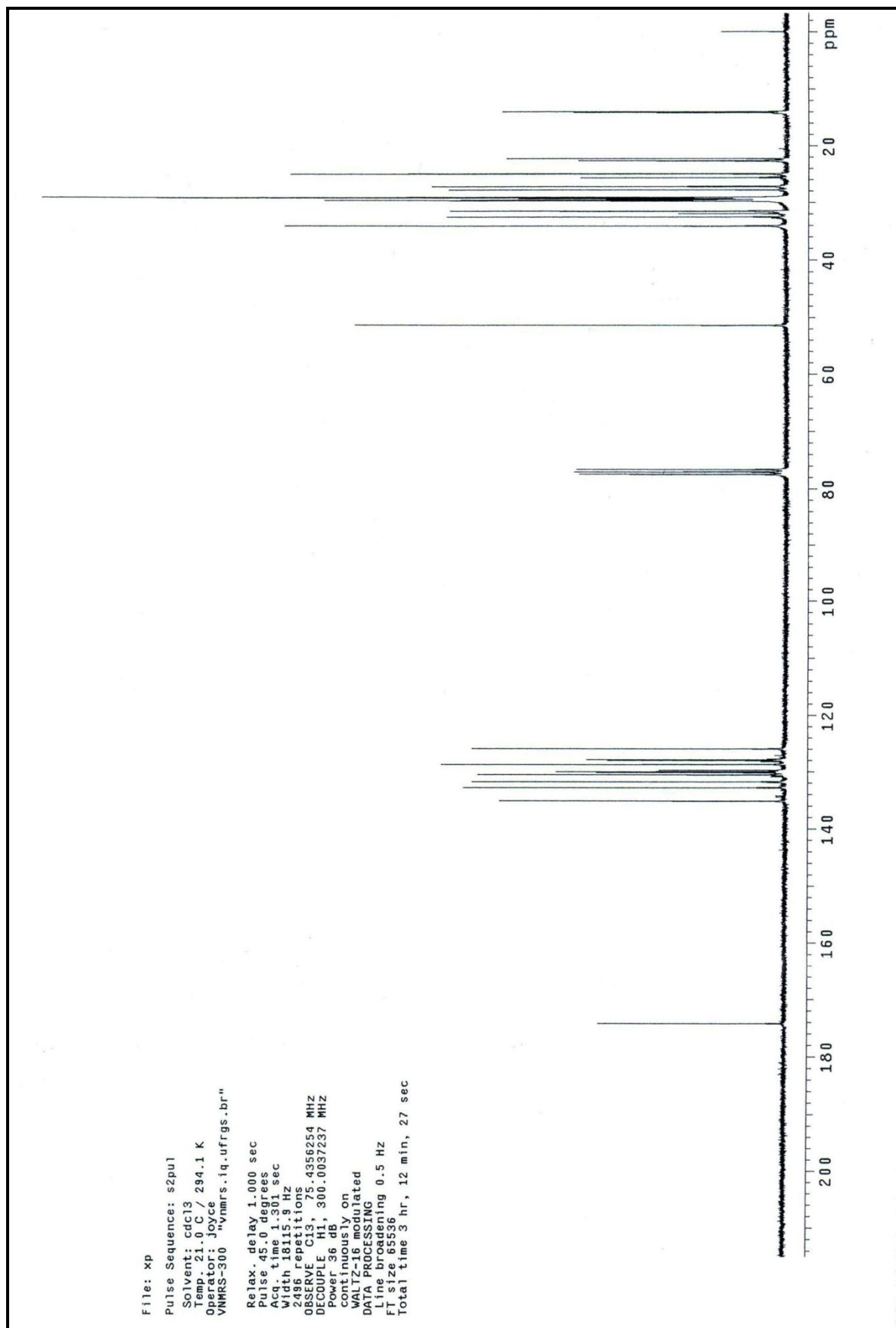
Anexo 5 - Deslocamentos químico do espectro de RMN de ^{13}C de biodiesel metílico da blenda S:T 90:10.

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT	INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	13119.4	173.916	22.3	36	2182.9	28.937	125.6
2	10168.3	134.794	7.7	37	2082.2	27.603	10.4
3	10006.9	132.654	8.0	38	2038.6	27.024	109.8
4	9931.7	131.658	2.3	39	1919.1	25.441	51.1
5	9915.1	131.438	7.7	40	1911.4	25.338	6.3
6	9842.1	130.470	8.2	41	1868.3	24.767	101.3
7	9799.5	129.906	45.0	42	1699.7	22.531	39.3
8	9787.9	129.752	70.4	43	1691.4	22.421	38.3
9	9776.3	129.598	8.2	44	1664.8	22.070	7.8
10	9769.1	129.503	29.3	45	1536.0	20.362	1.8
11	9702.2	128.616	8.7	46	1061.1	14.066	7.3
12	9658.6	128.037	9.1	47	1049.5	13.913	44.9
13	9644.7	127.854	48.7	48	1046.2	13.869	39.4
14	9634.8	127.722	41.8	49	1035.7	13.729	7.5
15	9621.5	127.546	6.3				
16	9575.1	126.930	2.8				
17	9487.2	125.765	8.6				
18	5840.0	77.417	8.5				
19	5807.9	76.992	8.7				
20	5775.9	76.567	8.4				
21	3856.9	51.128	61.4				
22	2553.8	33.854	95.1				
23	2439.9	32.345	8.6				
24	2397.4	31.780	31.5				
25	2386.9	31.641	3.9				
26	2366.4	31.370	41.5				
27	2362.5	31.319	10.3				
28	2233.7	29.611	68.3				
29	2227.1	29.523	103.9				
30	2219.9	29.428	90.3				
31	2211.6	29.318	48.3				
32	2202.2	29.193	106.1				
33	2197.2	29.127	57.4				
34	2188.4	29.010	156.3				
35	2185.1	28.966	151.5				

Anexo 6 - Espectro de RMN de ^1H do biodiesel metílico da blenda S:T 50:50 (% m/m) em CDCl_3 .

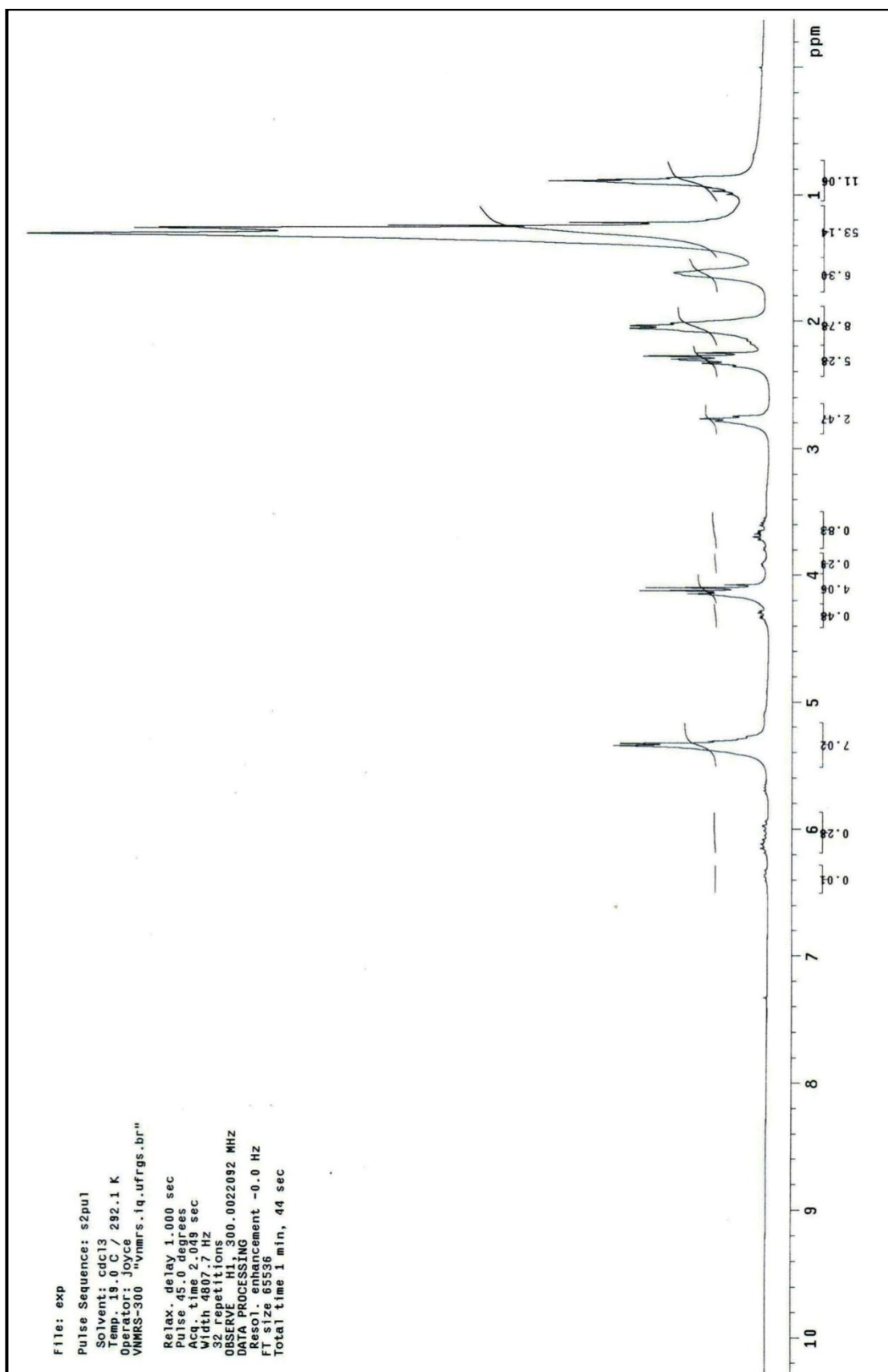
Anexo 7 – Deslocamento químico do espectro de RMN de ^1H do biodiesel metílico da blenda S:T 50:50 (% m/m).

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT	INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT	INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	2182.3	7.274	3.4	36	1598.8	5.329	2.6	71	397.5	1.325	32.7
2	1913.4	6.378	2.0	37	1596.6	5.322	3.6	72	391.6	1.305	57.6
3	1910.4	6.368	2.3	38	1594.8	5.316	2.4	73	383.8	1.279	24.9
4	1899.1	6.330	2.0	39	1116.4	3.721	2.3	74	382.5	1.275	24.7
5	1860.1	6.200	2.2	40	1098.2	3.661	142.8	75	380.9	1.270	24.6
6	1849.7	6.166	4.6	41	836.4	2.788	2.9	76	376.5	1.255	42.2
7	1841.6	6.139	2.6	42	831.0	2.770	4.6	77	292.4	0.975	3.2
8	1840.3	6.134	2.1	43	825.1	2.750	2.6	78	286.1	0.954	2.2
9	1838.5	6.128	5.4	44	697.2	2.324	14.9	79	284.9	0.950	3.0
10	1835.6	6.119	2.2	45	689.9	2.300	25.3	80	275.2	0.917	12.4
11	1828.6	6.095	2.4	46	682.2	2.274	16.0	81	273.6	0.912	9.4
12	1827.2	6.091	4.0	47	660.4	2.201	2.3	82	268.3	0.894	27.1
13	1825.9	6.086	2.2	48	653.8	2.179	4.6	83	266.9	0.890	20.7
14	1816.8	6.056	2.0	49	647.3	2.158	5.0	84	263.9	0.880	15.2
15	1806.3	6.021	2.3	50	640.1	2.134	4.2	85	261.0	0.870	10.0
16	1795.3	5.984	3.7	51	633.5	2.112	6.0	86	258.1	0.860	4.6
17	1784.3	5.947	2.0	52	626.2	2.087	7.2	87	257.1	0.857	5.3
18	1715.4	5.718	2.6	53	618.0	2.060	8.5	88	3.1	0.010	2.4
19	1708.3	5.694	2.3	54	611.2	2.037	8.3	89	2.5	0.008	2.2
20	1701.1	5.670	2.1	55	605.1	2.017	5.8	90	2.1	0.007	2.4
21	1627.6	5.425	2.4	56	600.1	2.000	3.6	91	1.5	0.005	3.1
22	1620.7	5.402	4.4	57	492.2	1.641	6.7	92	1.0	0.003	4.4
23	1618.8	5.396	3.6	58	485.3	1.618	8.7	93	0.4	0.001	6.3
24	1617.9	5.393	3.7	59	478.5	1.595	6.2	94	-0.1	-0.000	32.4
25	1616.8	5.389	4.0	60	471.1	1.570	2.4				
26	1615.7	5.386	3.3	61	428.7	1.429	2.8				
27	1614.8	5.383	3.3	62	426.2	1.421	3.5				
28	1613.3	5.378	4.6	63	420.8	1.403	6.6				
29	1611.1	5.370	5.2	64	417.9	1.393	8.4				
30	1609.9	5.366	7.7	65	413.9	1.380	12.7				
31	1607.7	5.359	10.6	66	409.6	1.365	16.8				
32	1605.8	5.353	5.9	67	405.7	1.352	20.7				
33	1604.1	5.347	6.0	68	404.8	1.349	21.0				
34	1602.0	5.340	12.4	69	402.3	1.341	23.7				
35	1600.6	5.335	3.8	70	398.9	1.330	30.1				

Anexo 8 - Espectro de RMN de ^{13}C de biodiesel metílico da blenda S:T 50:50 (% m/m) em CDCl_3 .

Anexo 9 – Deslocamentos químico do espectro de RMN de ^{13}C de biodiesel metílico da blenda S:T 50:50 (% m/m).

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT	INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	13144.0	174.241	7.2	36	2206.8	29.254	51.1
2	13140.6	174.197	37.8	37	2202.4	29.196	29.0
3	10189.5	135.075	57.6	38	2194.1	29.086	127.4
4	10013.7	132.745	64.9	39	2190.8	29.042	151.4
5	9935.2	131.704	63.2	40	2189.1	29.020	111.3
6	9843.4	130.488	62.0	41	2188.0	29.005	106.7
7	9818.5	130.158	8.2	42	2185.3	28.969	76.5
8	9814.1	130.099	38.1	43	2090.2	27.708	68.0
9	9801.9	129.938	46.2	44	2045.9	27.122	71.4
10	9799.2	129.901	26.0	45	2044.8	27.107	59.8
11	9780.4	129.652	25.5	46	2042.6	27.078	30.2
12	9704.6	128.648	69.5	47	1927.1	25.546	41.3
13	9652.1	127.952	36.0	48	1875.7	24.865	100.1
14	9642.2	127.820	40.0	49	1874.6	24.850	76.2
15	9494.6	125.863	63.2	50	1705.9	22.615	25.8
16	5839.6	77.412	41.6	51	1697.7	22.505	41.7
17	5807.6	76.987	42.6	52	1671.7	22.160	56.2
18	5775.5	76.562	42.1	53	1059.1	14.040	34.0
19	3873.1	51.344	87.0	54	1055.8	13.996	42.8
20	2565.1	34.004	101.3	55	1044.7	13.849	57.0
21	2446.2	32.428	68.3	56	-7.9	-0.105	12.9
22	2403.1	31.856	18.6				
23	2401.4	31.834	21.7				
24	2372.7	31.453	45.5				
25	2367.7	31.387	67.8				
26	2240.0	29.694	35.4				
27	2235.0	29.628	55.9				
28	2233.4	29.606	67.8				
29	2231.2	29.577	38.3				
30	2227.8	29.533	93.1				
31	2226.2	29.511	65.5				
32	2222.3	29.460	31.7				
33	2216.8	29.386	25.7				
34	2210.1	29.298	36.3				
35	2208.5	29.276	53.9				

Anexo 10 - Espectro de RMN de ^1H do biodiesel etílico da blenda S:T 90:10 (% m/m) em CDCl_3 .

Anexo 11 – Deslocamentos químico do espectro de RMN de ^1H do biodiesel etílico da blenda S:T 90:10 (% m/m).

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT	INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	1844.6	6.149	1.2	36	824.3	2.748	6.9
2	1834.4	6.115	1.2	37	707.8	2.359	6.9
3	1623.6	5.412	6.3	38	700.3	2.334	12.9
4	1616.9	5.389	10.4	39	692.1	2.307	17.2
5	1614.4	5.381	12.5	40	690.6	2.302	18.9
6	1612.9	5.376	13.3	41	683.1	2.277	24.1
7	1606.1	5.354	25.5	42	675.5	2.252	13.9
8	1604.5	5.348	29.8	43	653.4	2.178	3.5
9	1599.5	5.332	28.5	44	646.3	2.154	4.2
10	1594.0	5.313	11.5	45	617.6	2.059	26.8
11	1588.8	5.296	5.9	46	611.1	2.037	26.8
12	1584.4	5.281	3.9	47	605.8	2.019	19.1
13	1582.8	5.276	4.2	48	484.8	1.616	18.5
14	1300.5	4.335	1.5	49	393.5	1.312	144.1
15	1296.1	4.320	1.4	50	379.7	1.266	123.0
16	1288.5	4.295	1.9	51	378.0	1.260	118.2
17	1284.2	4.281	1.6	52	372.7	1.242	73.8
18	1269.4	4.231	1.5	53	368.3	1.228	23.1
19	1263.1	4.210	2.2	54	365.5	1.218	38.5
20	1244.0	4.147	15.6	55	358.2	1.194	12.2
21	1241.0	4.137	11.5	56	315.9	1.053	5.8
22	1236.9	4.123	24.8	57	308.7	1.029	6.0
23	1229.7	4.099	23.6	58	298.6	0.995	8.2
24	1222.5	4.075	8.4	59	291.1	0.970	11.0
25	1218.5	4.062	1.6	60	283.5	0.945	12.0
26	1115.5	3.718	1.9	61	273.4	0.911	26.5
27	1108.6	3.695	2.9	62	267.9	0.893	35.7
28	1105.4	3.685	1.5	63	266.7	0.889	42.5
29	1101.6	3.672	2.5	64	263.8	0.879	33.1
30	1098.1	3.660	1.9	65	260.1	0.867	19.9
31	1094.5	3.648	1.9	66	257.2	0.857	14.2
32	1081.2	3.604	1.5	67	211.0	0.703	2.9
33	1075.2	3.584	1.3	68	205.4	0.685	3.0
34	835.3	2.784	10.2	69	201.2	0.671	2.7
35	830.2	2.767	13.3	70	-0.1	-0.000	1.9

Anexo 12 - Espectro de RMN de ^{13}C do biodiesel etílico da blenda S:T 90:10 (% m/m) em CDCl_3 .