



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO  
DE COCO (*Cocos nucifera* L.)**

Giselle de Souza Araújo

Orientadora: Profa. Dra. Elisa Maria Bittencourt Dutra de Souza

Natal/RN  
Setembro/2008

**Giselle de Souza Araújo**

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE  
COCO (*Cocos nucifera* L.)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre, sob a orientação da Professora Dra. Elisa Maria Bittencourt Dutra de Souza.

Natal/RN  
Setembro/2008

Divisão de Serviços Técnicos  
Catalogação da Publicação na Fonte.  
UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Araújo, Giselle de Souza.

Produção de biodiesel a partir de óleo de coco (*Cocos nucifera L.*) /  
Giselle de Souza Araújo. – Natal, RN, 2008.

104 f. : il.

Orientador: Elisa Maria Bittencourt Dutra de Souza.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do  
Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Óleo diesel – Dissertação. 2. Biodiesel – Dissertação. 3. Cocos  
nucifera – Dissertação. 4. Transesterificação – Dissertação. 5. Catálise –  
Dissertação. I. Souza, Elisa Maria Bittencourt Dutra de. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 665.75(043.3)

**ARAÚJO, Giselle de Souza** – Produção de biodiesel a partir de óleo de coco (*Cocos nucifera* L.). Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos. Natal/RN, Brasil.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa (DEQ - UFRN).

---

**Resumo:** A produção de biodiesel tem se tornado um processo atrativo visando o estímulo na produção de combustíveis alternativos. Este trabalho apresenta resultados do estudo da produção de biodiesel a partir de óleo de coco (*Cocos nucifera* L.), através de duas rotas: transesterificação direta utilizando o NaOH como catalisador e catálise ácida (com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) seguida de transesterificação básica. O reator utilizado foi construído de vidro pirex de aproximadamente 1L, enjaquetado, com três saídas, onde foi introduzido um agitador mecânico e acoplado um banho termostatizado para controle da temperatura. A determinação da composição do óleo e identificação dos ésteres foi feita através de cromatografia gasosa. Foi avaliado o efeito das variáveis: razão molar óleo/álcool, tempo de reação e temperatura sobre a conversão através de um planejamento experimental 2<sup>3</sup> com ponto central em triplicata para cada rota analisada. A variável razão molar foi a que exerceu maior efeito como resultado da análise do planejamento estatístico. Na rota 1 (catálise ácida seguida de catálise básica) a máxima conversão alcançada foi de 85,3% para uma razão molar de 1:6, temperatura de 60°C e tempo de reação de 90 minutos. Na transesterificação básica direta, a máxima conversão alcançada foi de 87,4% para uma razão molar de 1:6,5, temperatura de 80°C e tempo de reação de 60 minutos. O óleo de Coco foi caracterizado em relação as suas propriedades físico-químicas e principais constituintes presentes no óleo. O ácido láurico foi seu principal componente e o mesmo apresentou elevada acidez. O biodiesel produzido foi caracterizado em relação as suas principais propriedades físico-químicas que apresentaram resultados bastante satisfatórios quando comparados com os valores estabelecidos pelas normas da Agência Nacional do Petróleo. O trabalho foi complementado com uma avaliação preliminar da cinética da reação.

---

**Palavras-chave:**

Biodiesel, *Cocos nucifera*, transesterificação, esterificação, catálise.

---

**BANCA EXAMINADORA:**

Presidente: Prof. Dr<sup>ª</sup> Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa (DEQ/UFRN)

Membros: Prof. Dr. Cláudio Dariva (UNIT/ITP/SE)

Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto (DEQ/UFRN)

**DATA DA DEFESA: 19 DE SETEMBRO DE 2008.**

**ABSTRACT:** The production of biodiesel has become an important and attractive process for the production of alternative fuels. This work presents a study of the biodiesel production from coconut oil (*Cocos nucifera* L.), by two routes: direct transesterification using NaOH as catalyst and esterification (with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) followed by basic transesterification. The reactor was built in pirez with 1L of capacity and was equipped with a jacket coupled with a thermostatic bath to temperature control, a mechanical stirring is also present in the reactor. The analysis of oil composition was carried out by gas chromatography and esters compounds were identified. The parameters of molar ratio oil/alcohol, reaction time and temperature were studied and their influence on the conversion products was evaluated using experimental planning (2<sup>3</sup>). The molar ratio was the most significant variable by the statistical planning analysis. Conversions up to 85.3% were achieved in the esterification/transesterification, with molar ratio 1:6 at 60°C and 90 minutes of reaction. For the direct transesterification, route conversions up to 87.4% were obtained using 1:6.5 molar ratio at 80°C and 60 minutes of reaction. The Coconut oil was characterized by their physicochemical properties and key constituents of the oil. The lauric acid was the main constituent and the oil showed high acidity. The biodiesel produced was characterized by its main physicochemical properties, indicating satisfactory results when compared to standard values of National Petroleum Agency. The work was supplemented with a preliminary assessment of the reaction kinetic.

---

**Keywords:**

Biodiesel, *Cocos nucifera*, transesterification, esterification, catalysis.

---

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me dado a oportunidade de estar no mundo.

À minha mãe, Zenaide Maria de Souza Araújo, ao meu marido, Georgino Queiroz Neto e à minha filha, Giovanna Souza Araújo Queiroz, agradeço todo o amor, carinho, compreensão e respeito.

À professora Doutora Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa pela orientação, dedicação, paciência, incentivo, auxílio, apoio e amizade prestados durante a realização deste trabalho.

À Coordenação de Pessoal de Nível Superior – CAPES e ao PPGEQ-UFRN, pela bolsa concedida.

À empresa Coco & Cia pelo fornecimento da matéria prima para realização deste estudo.

Ao professor Eduardo Lins de Barros Neto, por estar sempre disposto a ajudar na realização deste trabalho.

Ao PROCAD –NF através dos professores Lúcio Cardozo Filhoo Cláudio Dariva, pelo envio da doutoranda e doação de padrões cromatográficos, respectivamente.

À Camila Silva, pelos ensinamentos de métodos cromatográficos.

Ao colega Ricardo Rocha pela ajuda no planejamento experimental.

À Emilianny Batista pela imensa ajuda nos ensaios experimentais.

À Alessandra Acyoly pelas análises de ponto de fulgor.

Ao professor Jackson pela ajuda na modelagem das curvas cinéticas

À professora Fátima Medeiros pela ajuda no planejamento experimental e colaboração na banca de qualificação.

À banca examinadora pelas correções e sugestões.

Ao Químico Msc. Thyrono Domingos, pela realização das análises cromatográficas.

Ao professor Everaldo Santos pela ajuda com o planejamento experimental.

Ao PRH-14 pela estrutura cedida.

Aos queridos colegas EQ, em especial a turma do laboratório de tecnologia supercrítica e biodiesel, Nila, Elisângela, Ana Karla, Emilianny, Klis, Lenita, Tiago, Elizafá, Ricardo, Gustavo e os demais pela convivência amigável e experiências acrescentadas.

A todos os outros que de alguma forma colaboraram para realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO GERAL.....</b>	<b>12</b>
1.1 - CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	12
1.2 - OBJETIVOS.....	14
1.2.1 - <i>Objetivo geral</i> .....	14
1.2.2 - <i>Objetivos específicos</i> .....	14
<b>2. ASPECTOS TEÓRICOS .....</b>	<b>17</b>
2.1 - MATÉRIA PRIMA.....	17
2.1.1 - <i>Aspectos nutricionais e constitucionais do fruto</i> .....	19
2.1.2 - <i>Processos de Extração do óleo de Coco</i> .....	20
2.2 - BIODIESEL .....	22
2.2.1 - <i>Propriedades Físico-Químicas e a especificação brasileira de biodiesel</i> .....	24
2.3 - ÓLEOS VEGETAIS E SUA POTENCIALIDADE PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL .....	27
2.3.1 - <i>Óleos vegetais (Moreto e Alves, 1986)</i> .....	27
2.3.2 - <i>Potencialidades no Brasil</i> .....	29
2.4 - PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	32
2.4.1 - <i>Catálise básica</i> .....	32
2.4.2 - <i>Catálise ácida seguida de catálise básica</i> .....	34
2.4.3 - <i>Craqueamento</i> .....	35
2.4.4 - <i>Tecnologia supercrítica</i> .....	36
2.4.5 - <i>Catálise Enzimática</i> .....	37
2.4.6 - <i>Catálise Heterogênea</i> .....	38
2.4.7 - <i>Transesterificação in situ</i> .....	38
2.4.8 - <i>Reação em microondas (Melo Junior, 2008)</i> .....	39
<b>3. ESTADO DA ARTE .....</b>	<b>41</b>
3.1 - BREVE HISTÓRICO.....	41
3.2 - SÍNTESE DO CONTEXTO ATUAL DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	42
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>49</b>
4.1 - MATÉRIA-PRIMA.....	49
4.1.1 - <i>Origem e Processo de extração do óleo</i> .....	49
4.1.2 - <i>Caracterização da matéria-prima</i> .....	50
4.2 - APARATO EXPERIMENTAL E PROCEDIMENTO OPERACIONAL.....	50
4.2.1 - <i>Aparato experimental</i> .....	51
4.2.2 - <i>Procedimento operacional</i> .....	52
4.3 - ROTAS ESCOLHIDAS E PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	54
4.3.1 - <i>Planejamento Experimental – Rota 1: Catálise ácida seguida de catálise básica</i> ....	55
4.3.2 - <i>Planejamento Experimental – Rota 2: Catálise básica direta</i> .....	56
4.4 - AVALIAÇÃO PRELIMINAR DO ESTUDO CINÉTICO.....	57
4.4.1 - <i>Metodologia de coleta de amostras e estudo cinético preliminar</i> .....	58
4.5 - ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS .....	60
4.5.1 - <i>Análise Cromatográfica do Óleo de Coco</i> .....	60
4.5.2 - <i>Análise Cromatográfica do Biodiesel para o Cálculo da Conversão</i> .....	61
4.6 - ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	62
4.6.1 - <i>Índice de Acidez</i> .....	62
4.6.2 - <i>Índice de Saponificação</i> .....	63
4.6.3 - <i>Tensão Superficial</i> .....	64
4.6.4 - <i>Teor de Cinzas</i> .....	64
4.6.5 - <i>Ácidos Graxos Livres</i> .....	65

4.6.6 – Umidade e Material Volátil.....	66
4.6.7 – Viscosidade.....	66
4.6.8 – Ponto de Fulgor.....	66
4.6.9 – Poder Calorífico.....	67
4.6.10 – Teor de Glicerina Total.....	67
4.6.11 – Densidade.....	67
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>69</b>
5.1 – CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA .....	69
5.2 – TESTES PRELIMINARES .....	70
5.2.1 – Teste inicial de catálise básica direta do óleo bruto.....	70
5.2.2 – Resultado dos Testes preliminares de avaliação de Rotas.....	71
5.3 – INFLUÊNCIAS DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO SOBRE O RENDIMENTO DA REAÇÃO.....	73
5.3.1 – Rota 1: Catálise ácida seguida de catálise básica.....	73
5.3.2 – Rota 2: Catálise básica direta.....	80
5.4 – AVALIAÇÃO PRELIMINAR DO ESTUDO CINÉTICO .....	86
5.4.1 – Rota 1: Catálise ácida seguida de catálise básica.....	86
5.4.2 – Rota 2: Catálise básica.....	89
5.5 – ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E CROMATOGRÁFICAS DO BODIESEL .....	90
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>93</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>96</b>
<b>8. ANEXOS .....</b>	<b>103</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2. 1 - <i>Cocos nucifera</i> L. ....	18
Figura 2. 2 - Corte Esquemático de um Coco maduro. ....	20
Figura 2. 3 - Produção de óleos vegetais. ....	31
Figura 2. 4 - Esquema ilustrativo da reação de transesterificação para a produção de biodiesel. ....	33
Figura 2. 5 - Reações de esterificação (a) e transesterificação (b). ....	35
Figura 2. 6 - Craqueamento de um triglicerídeo - (Melo Júnior, 2008, adaptado de Suarez, 2006). ....	36
Figura 4. 1 - Secagem da Copra antes da prensagem. ....	50
Figura 4. 2 - Equipamento para reação de produção de biodiesel em operação. ....	51
Figura 5. 1 - Aspecto visual do produto obtido sob temperatura de 60° C, razão molar 1:6, 1% de NaOH: a) Após 60 minutos de reação; b) Em processo de tentativa de decantação após aumento da razão molar e do tempo de reação, com adição de ácido sulfúrico para paralisar a reação. ....	71
Figura 5. 2 - Influência do teor de água presente no álcool sobre a conversão, a 70°C, R = 1:6. ....	73
Figura 5. 3 - Diagrama de Pareto, para os resultados obtidos com a rota 1. ....	75
Figura 5. 4 - Valores preditos pelo modelo <i>versus</i> valores observados. ....	76
Figura 5. 5 - Resíduos dos valores de conversão em biodiesel. ....	76
Figura 5. 6 - Superfície de resposta em função da conversão, para razão molar <i>versus</i> tempo. ....	77
Figura 5. 7 - Aspecto visual logo após a etapa de catálise ácida. ....	79
Figura 5. 8 - Processo de lavagem da catálise ácida. ....	79
Figura 5. 9 - Biodiesel produzido pela Rota 1 após processo de purificação. ....	80
Figura 5. 10 - Diagrama de Pareto, para os resultados obtidos com a rota 2. ....	81
Figura 5. 11 - Valores preditos pelo modelo <i>versus</i> valores observados, para os resultados obtidos com a rota 2. ....	82
Figura 5. 12 - Resíduos dos valores de conversão em biodiesel, para os resultados obtidos com a rota 2. ....	83
Figura 5. 13 - Superfície de resposta em função da conversão, para razão molar <i>versus</i> tempo. ....	83
Figura 5. 14 - Aspecto visual do processo de separação de fases. ....	85
Figura 5. 15 - Aspecto visual do depósito sólido formado após cerca de dois dias na temperatura ambiente. ....	85
Figura 5. 16 - Biodiesel produzido pela Rota 2. ....	86
Figura 5. 17 - Rota 1: Conversão <i>versus</i> tempo: (a) Etapa 1: Catálise ácida (90 minutos, 60°C e 80°C, razão molar = 1:6); (b) Etapa 2 – catálise básica (90 minutos, 60°C e 80°C, razão molar = 1:6). ....	86
Figura 5. 18 - Rota 1: Dados experimentais <i>versus</i> modelo ajustado. Rota 1 - Primeira etapa: catálise ácida: (a) T = 60°C; R = 1:6; (b) T = 80°C; R = 1:6. ....	87
Figura 5. 19 - Rota 1: Etapa 2 - Dados experimentais <i>versus</i> modelo ajustado da segunda etapa (transesterificação direta) do óleo de coco, a partir da equação da taxa 60°C; R = 1:6. ....	88
Figura 5. 20 - Rota 1: Etapa 2 - Dados experimentais <i>versus</i> modelo ajustado da segunda etapa (transesterificação direta) do óleo de coco, a partir da equação da taxa. T = 80°C; R = 1:6. ....	88
Figura 5. 21 - Rota 2: Dados experimentais <i>versus</i> modelo ajustado da transesterificação direta do óleo de coco, a partir da equação da taxa. T = 70°C; R = 1:6. ....	89
Anexo 8. 1 - Cromatograma de amostras de óleo de coco. ....	103
Anexo 8. 2 - Cromatograma da Rota 1. ....	103
Anexo 8. 3 - Cromatograma da Rota 2. ....	104

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2. 1 - Valores nutricionais do óleo de coco. ....	19
Tabela 2. 2 - Especificação do biodiesel B100 .....	25
Tabela 2. 3 - Vegetais pesquisados atualmente com perspectivas de bom potencial para produção de biodiesel. ....	30
Tabela 2.4 - Produção de principais oleaginas do Brasil- Dados estatísticos de 2005.....	31
Tabela 4. 1 - Intervalo de estudo das variáveis .....	55
Tabela 4. 2 - Planejamento experimental empregado na catálise ácida seguida da catálise básica do óleo de coco. ....	56
Tabela 4. 3 - Intervalo de estudo das variáveis .....	57
Tabela 4. 4 - Planejamento experimental empregado na Catálise básica direta do óleo de coco.....	57
Tabela 4. 5 - Condições operacionais para o estudo cinético preliminar. ....	58
Tabela 4. 6 - Composição em ácidos graxos do óleo de coco.....	60
Tabela 5. 1 - Propriedades Físico-químicas do Óleo de Coco .....	69
Tabela 5. 2 - Identificação de componentes presentes no óleo de coco. ....	70
Tabela 5. 3 - Avaliação preliminar de conversão de biodiesel sob diferentes Rotas. ....	71
Tabela 5. 4 - Resultado do planejamento experimental da Rota 1. ....	74
Tabela 5. 5 - Efeitos calculados no Statistica 7.0 para o planejamento fatorial $2^3$ .....	74
Tabela 5. 6 - Análise de Variância para transesterificação de óleo de coco.....	78
Tabela 5. 7 - Resultado do planejamento experimental da Rota 2. ....	80
Tabela 5. 8 - Efeitos calculados no Statistica 7.0 para o planejamento fatorial $2^3$ .....	81
Tabela 5. 9 - Análise de Variância para catálise básica direta de óleo de coco. ....	84
Tabela 5. 10 - Quadro resumo do Estudo cinético preliminar da Rota 1. ....	89
Tabela 5. 11 - Quadro resumo do Estudo cinético da Rota 2.....	89
Tabela 5. 12 - Propriedades Físico-químicas do biodiesel obtido através das duas rotas analisadas....	91

## NOMENCLATURA

- AGL – Ácido Graxo Livre (%)
- IA – Índice de Acidez (mg de KOH/g de óleo)
- IS – Índice de Saponificação
- W – Teor de Cinzas (%)
- X – Conversão (%)
- $\rho$  – Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )
- m – Massa (g)
- PM – Peso molecular (g/gmol)
- t- Tempo de reação (min)
- T – Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
- U – Umidade (%)
- $\mu$  – Viscosidade (g/cm.s)
- V – Volume ( $\text{cm}^3$ )
- $(-r_A)$  – Velocidade de reação (mol/volume.tempo)
- $C_A$  e  $C_B$  – Concentração molar de A e B (mol/volume)
- $\alpha$ ,  $\beta$  – Ordem da reação em relação a A e B, respectivamente
- k – Constante de velocidade da reação
- a, b – coeficientes estequiométricos da reação
- ANP – Agência Nacional do Petróleo
- PROALCOOL – Programa Nacional do Álcool
- PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
- API – Área do Padrão Interno
- CPI – Concentração do Padrão Interno na amostra
- $C_{\text{amostra}}$  – Concentração da amostra injetada
- % Ésteres – Conversão da reação em ésteres

---

## *Capítulo 1*

### *Introdução Geral*

---

# 1. Introdução geral

## *1.1 - Considerações iniciais*

Após a crise do petróleo iniciada no final de 1973, todos os países importadores de petróleo foram prejudicados, principalmente aqueles em desenvolvimento como o Brasil. Essa crise causou uma necessidade de se obter novas fontes alternativas de energia. Uma das alternativas colocadas em questão foi a utilização de óleo vegetal em substituição ao óleo diesel, pois estes óleos poluem menos e têm poder calorífico bastante elevado. No Brasil, a opção para enfrentar esta crise se iniciou com a criação do Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL), porém os veículos de cunho comercial, como caminhões, ainda continuaram a utilizar o diesel como combustível.

Desde a década de 20 as pesquisas sobre combustíveis alternativos e renováveis se iniciaram, porém somente há poucos anos é que os biocombustíveis para motores do ciclo diesel começaram a ser testados, especialmente em centros urbanos. No final da década de 90, principalmente nos Estados Unidos, com a implantação de plantas industriais e produção em escala comercial de biodiesel, houve um impulso efetivo sobre o uso do combustível de forma competitiva com o diesel de petróleo.

Em setembro de 2004, o governo deu o primeiro passo para regularizar o uso do biodiesel. O combustível já havia sido incluído na Medida Provisória (MP) 214, Lei do Petróleo, 1977. Segundo esta MP, biodiesel “é um combustível renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil”.

De acordo com a Lei 11.097 de 13/01/2005, o biodiesel pode ser definido como: “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou para geração de outro tipo de energia que possa substituir parcial ou totalmente o uso de combustível de origem fóssil”.

Existe uma tendência de expansão do consumo de biodiesel. Tratados internacionais de redução de emissão de poluentes (Tratados de Kyoto) e uma maior conscientização dos países têm contribuído para que a produção de biodiesel e a demanda pela tecnologia cresçam rapidamente. A produção de biodiesel é uma oportunidade tecnológica e estratégica para o

Brasil, tendo em vista que o País possui em abundância as matérias primas necessárias para a produção deste combustível.

Nos dias atuais, a procura por combustíveis renováveis tem sido bastante intensificada, de forma que o biodiesel surge como alternativa em relação aos derivados de petróleo, visando reduzir emissão de poluentes na atmosfera. Através do seu efeito multiplicador o biodiesel representará no mercado futuro uma nova etapa para a agroindústria, por envolver a produção de óleos vegetais, álcool e mais os insumos e co-produtos da produção dos ésteres.

Entretanto, a implementação do biodiesel requer uma estrutura organizada de forma a atingir todos os mercados, ganhando assim competitividade. Para isso são necessários investimentos em todas as áreas da cadeia produtiva do biodiesel para a obtenção de desenvolvimento tecnológico, de forma a se alcançar um produto de qualidade com alta rentabilidade, que além de barato e renovável, não contribua para o efeito estufa e possua um nível de biodegradabilidade maior que o diesel.

Todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídeos, podem ser transformados em biodiesel. Desta forma, pode constituir matéria prima para a produção de biodiesel o óleo de várias espécies vegetais.

Na maioria dos países produtores, o Coco (*Cocos nucifera* L.) é utilizado para a produção do óleo, contendo ácido láurico em teores bastante elevados, característica esta que lhe destaca na cotação do mercado de cosméticos. Considerando-se uma densidade de 160 plantas/ha, e uma produção de 100 frutos/planta/ano, utilizando coqueiros híbridos intervarietais com espaçamento de 8,5 m de lado em triângulo, seria possível uma produção de 16.000 frutos/ha. É importante ressaltar que o coqueiro pode ser cultivado predominantemente por pequenos produtores, pois prolifera em solos de baixa fertilidade e com pouca aptidão agrícola para culturas, o que de certa forma permitiria a inclusão social de um segmento da população situado à margem do desenvolvimento.

A motivação deste trabalho surgiu diante de dois principais fatores:

- 1- A grande produção de Coco na região Nordeste e mais particularmente no Rio Grande do Norte, que merece destaque, visto que o Estado é o terceiro maior produtor de Coco do País, sendo a Bahia e Sergipe os maiores produtores;
- 2- A quase inexistência de trabalhos na literatura utilizando o óleo de Coco como matéria-prima, para a produção de biodiesel.

Os fatores acima apresentados foram relevantes para o desenvolvimento desta pesquisa, cuja responsabilidade e consciência ambiental se fazem presentes na utilização de uma matéria prima bruta, sem processo de refino (o que encarece o processo).

## ***1.2 - Objetivos***

### ***1.2.1 - Objetivo geral***

Com o propósito de ampliar o conhecimento científico com relação à produção de biodiesel no Brasil, o presente trabalho tem como objetivo principal obter e caracterizar o biodiesel, a partir do óleo de Coco bruto, além de avaliar o comportamento das principais variáveis de processo na conversão e analisar a qualidade do produto obtido.

### ***1.2.2 - Objetivos específicos***

- Caracterização do óleo de Coco a ser utilizado em relação as suas propriedades físico-químicas e identificação dos principais constituintes presentes no óleo;
- Montagem de um aparato experimental para avaliação das rotas a serem testadas e demais trabalhos posteriores a este;
- Realização de testes preliminares avaliando-se a produção de biodiesel em relação a três rotas a serem testadas: Catálise ácida, catálise básica direta e a reação em duas etapas: catálise ácida seguida de catálise básica;
- Através de um planejamento estatístico verificar a influência das variáveis de processo: tempo de reação, temperatura, e razão molar sobre a conversão, em relação às rotas escolhidas;
- Caracterização da qualidade do biodiesel produzido;
- Avaliação preliminar dos parâmetros cinéticos da reação (ordem de reação e constante de velocidade);

O presente trabalho encontra-se dividido em oito capítulos. O capítulo 1 aborda algumas considerações iniciais e apresenta os objetivos do trabalho. No capítulo 2 encontram-se apresentados os aspectos teóricos para a compreensão do processo de produção de biodiesel, destacando ainda as diversas rotas existentes na literatura. No capítulo 3 aborda-se o Estado da Arte para a produção de biodiesel, destacando-se a sua situação no Brasil e em nível internacional.

No capítulo 4 encontram-se descritas as metodologias empregadas no preparo das amostras, no procedimento de operação experimental, na determinação da composição do óleo, bem como as metodologias adotadas na análise de biodiesel.

No capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados obtidos para o processo em estudo. São apresentados os resultados preliminares, os resultados do planejamento experimental em relação às condições operacionais e discutidas as influências dessas condições na conversão da reação. Neste capítulo ainda mostra-se um estudo preliminar do comportamento cinético da reação e o resultado em relação à qualidade do biodiesel, comparando-as com as normas adotadas pela Agência Nacional do Petróleo (ANP).

No capítulo 6 encontram-se as conclusões, destacando-se as melhores condições operacionais observadas para a produção de biodiesel do óleo de Coco, e uma avaliação com relação à qualidade do biodiesel para cada rota de produção empregada.

Os capítulos 7 e 8 encerram o trabalho, trazendo respectivamente, a bibliografia consultada e os anexos com algumas informações complementares.



---

*Capítulo 2*

*Aspectos Teóricos*

---

## 2. Aspectos teóricos

### 2.1 - *Matéria Prima*

O coqueiro (*Cocos Nucifera* L.), originário do Sudeste asiático, foi introduzido no Brasil em 1553, onde se apresenta naturalizado em longas áreas da costa nordestina, proporcionando abundante matéria-prima tanto para as agroindústrias regionais quanto para uso alimentício (Ferreira, 1994; Sobral, 1976).

O conteúdo de óleo na polpa é superior a 60%, o que equivale a uma produção de 500 a 3000 Kg de óleo/ha (Mazzani, 1963). Quanto aos ácidos graxos, o endosperma do fruto do coqueiro é a principal fonte mundial de ácido láurico usado na indústria de alimentos, cosméticos, sabões e na fabricação de álcool (Balachandran et al, 1985).

Embora estas informações possam ser consideradas um referencial para a produção de óleo de coco, estes valores poderão sofrer alterações que dependem do material genético utilizado, sistema de produção adotado, idade dos frutos colhidos, além das condições de solo e clima onde se encontra o plantio. No exemplo a que nos referimos anteriormente, é possível que o rendimento de extração do óleo obtido seja superior ao citado, situação esta observada quando são adotadas práticas de manejo que permitam suprimento adequado das condições nutricionais e hídricas das plantas. Resultados obtidos de amostras de diferentes cultivares de coqueiros gigantes e híbridos indicam uma variação de 63,03% a 72,66% de óleo na polpa, o que permitiria um significativo aumento da produção de óleo/ha, principalmente quando associado a um incremento do número de frutos/planta e do peso da noz/fruto, normalmente obtido quando se utiliza sistemas intensivos de produção (Araújo et al., 2008).

A inclusão da cultura do coqueiro (Figura 2.1) entre as oleaginosas com potencial para produção de biodiesel no Brasil constitui-se numa alternativa a ser analisada pelos órgãos de desenvolvimento, reforçando assim a necessidade de implementação de um programa de revitalização da cultura, sob pena de não ser atendido o significativo aumento da demanda de matéria prima. Além do óleo de Coco, seria possível aumentar a produção de outras culturas oleaginosas e/ou alimentícias, tendo em vista a grande capacidade de adaptação do coqueiro a sistemas consorciados de cultivo, sem a necessidade de ocupação de novas áreas de plantio.



Figura 2. 1 - *Cocos nucifera* L.

### **As variedades de coqueiro**

- Gigante - também chamado de típico, é predominante, tem grande altura, polinização cruzada, fruto verde, cocos destinados à industrialização. Dos 6 aos 9 anos de idade o coqueiro inicia a produção de frutos, que se estabiliza quando chega aos 12 anos, alcançando uma média de 70 cocos por pé ao ano. Esta é a variedade mais comum em todo o Nordeste brasileiro, região responsável por cerca de 85% da produção nacional e mais de 90% da área plantada, ocupando principalmente os Estados de Rio Grande do Norte, Sergipe e Bahia.
- Anão - representado por tipos com frutos verdes, vermelhos e amarelos, tem auto fecundação e frutos destinados ao consumo da água-de-coco. Não alcança mais do que 10 metros de altura, o que facilita bastante a coleta dos frutos. É mais precoce do que a variedade gigante, iniciando sua frutificação no segundo ano após o plantio, também apresentando maior produtividade, cerca de 200 frutos por pé ao ano. Em compensação, vive apenas 20 anos, ou seja, bem menos tempo do que o centenário coqueiro comum. No Brasil, a variedade anã foi introduzida pelos doutores: Artur Neiva e Miguel Calmon em 1925, quando retornavam de uma viagem ao Oriente estimulados pela precocidade na produção e facilidade de colheita dos frutos.
- Híbrido - proveniente do cruzamento natural ou artificial gigante x anão.

### 2.1.1 - Aspectos nutricionais e constitucionais do fruto

Em geral, o óleo de coco possui os seguintes ácidos graxos: caprílico 2,6-7,3%, cáprico 1,2-7,6%, láurico 40-55%, mirístico 11-27%, palmítico 5,2-11%, esteárico 1,8-7,4%, oléico 9-20% e linoléico 1,4-6,6% (ANVISA, 1999).

Em termos nutricionais, valores de referência estão apresentados na Tabela 2.1, onde se destaca uma grande quantidade de gorduras saturadas e alto valor energético:

Tabela 2. 1 - Valores nutricionais do Óleo de Coco.

Porção de 13 mL (1 colher de sopa)		
	Quantidade por porção	%VD (*)
Valor energético	110 kcal	6
Carboidratos	0 g	0
Proteínas	0 g	0
Gorduras Totais	12 g	22
Gorduras Saturadas	11,2 g	51
Gorduras Trans	0 g	0
Gorduras Monoinsaturadas	0,7 g	**
Gorduras Poliinsaturadas	0,2 mg	**
Colesterol	0 mg	0
Fibra Alimentar	0 mg	0
Sódio	0 mg	0

(<http://www.copraalimenticia.com.br/oleo/?pag=infonutricional>)

(\*) Valores diários de referência com base em uma dieta de 2.000 kcal ou 8.400 kJ. Seus valores diários podem ser maiores ou menores, dependendo de suas necessidades energéticas.

\*\* Valores diários de referência não estabelecidos. Obs: Solidifica abaixo de 25°C.

Em termos constitucionais, o fruto pode ser composto de várias partes, como apresentado na Figura 2.2:

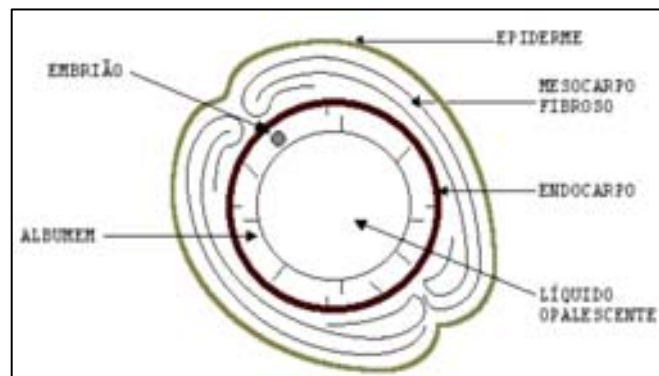


Figura 2. 2 - Corte Esquemático de um Coco maduro.

Fonte: Adaptado de FREMOND et al, 1969.

- Epiderme: superfície externa lisa e cérea, sua cor varia dependendo da variedade e maturidade do fruto;
- Mesocarpo fibroso: também chamado de cairo, é a parte intermediária, tem aparência “palha” e geralmente cor castanha;
- Endocarpo: também chamado de cáscara, com mais ou menos 5 mm de espessura tem cor negra, é muito duro e apresenta três costuras longitudinais mais ou menos salientes, separando os três poros germinativos;
- Albúmen: também chamado de amêndoa ou polpa, geralmente tem cor branca brilhante com 1 ou 2 cm de espessura. Em sua extremidade imediatamente após o endocarpo, existe uma fina película castanha escura chamada de tegumento seminal (casca, também chamada de Copra);
- Líquido opalescente: conhecido como água de coco, ocupa cerca de 3/4 do volume da cavidade central;
- Embrião: semente germinativa, localizado no albúmen, abaixo de um dos três poros germinativos.

### ***2.1.2 - Processos de Extração do óleo de Coco***

Existem várias formas de se extrair o óleo do Coco: extração por prensagem, extração por solvente e fervura com água (Xavier, 2008):

É possível extrair o óleo de coco ralando-se a copra e fervendo-a depois em água. A polpa foi desenvolvida como um produto comercial por mercadores dos mares do sul da Ásia durante a década de 1860. A elaboração da polpa seca, ou seja, retirar a casca (Copra), desfazer a polpa e secá-la, realiza-se normalmente onde crescem os coqueiros.

A extração por prensagem (mais comumente utilizada) é conduzida em prensas contínuas tipo parafuso, em que o eixo helicoidal gira num cesto composto por barras de aço espaçadas, por onde sai o óleo. Antes da prensagem se faz uma secagem onde as películas e o refugo do processo são colocadas em secadores de leito fixo (a temperatura recomendada para o ar é de 100°C) e um cozimento que é um tratamento dado pelo calor seco. A prensagem mecânica pode alcançar rendimento de até 72%, já a prensagem sob alta pressão aumenta o rendimento na extração em até 5%, dispensando a extração por solvente. Após a prensagem, efetua-se uma filtração onde esta operação é realizada por meio de filtros industriais que usam lona específica para esta operação. As impurezas ficam retidas nas lonas enquanto o filtrado é coletado e armazenado em tanques.

Numa última etapa, é possível se fazer o refino do óleo bruto, que tem a finalidade de remover os componentes indesejáveis com o mínimo dano ao óleo neutro e tocoferóis e com a menor perda possível de óleo. Entre os componentes presentes, os ácidos graxos livres, fosfolípidios e certos corantes são indesejáveis, pois tornam os óleos escuros, susceptíveis à formação de espuma e fumaça no aquecimento e sujeitos à precipitação de material sólido quando os mesmos são aquecidos durante as etapas do processamento. O refino deste óleo pode ser feito, mas em relação ao óleo de coco, o mesmo é comercializado na forma bruta.

Pela utilização de um solvente orgânico, é retirado o óleo residual do farelo obtido que deve apresentar um teor de óleo muito baixo. O solvente é recuperado da micela e do farelo e volta novamente ao circuito de extração. Diversos solventes podem ser empregados. As características do solvente ideal são as seguintes:

- Faixa de ebulição estreita e não muito alta;
- Deve permanecer líquido em temperaturas baixas;
- Ser neutro ao óleo, com dissolução fácil e seletiva;
- Ser estável e inerte quando em contato com superfícies metálicas;
- Baixo calor específico e de vaporização, viscosidade e densidade;
- Insolúvel em água;
- Não inflamável e não explosivo.

O solvente mais utilizado é um hidrocarboneto de petróleo leve, chamado hexano, contendo cerca de 45-90% de n-hexano e o restante sendo constituído por 2- e 3-metil-pentano, 2,3- dimetil-butano, metil-ciclopentano e ciclohexano. A faixa de ebulição é de 63-69°C e este solvente preenche a maioria dos critérios, exceto inflamabilidade e explosividade.

## **2.2 - Biodiesel**

A substituição total ou parcial de combustíveis de origem fóssil (óleo diesel), sempre teve um claro apelo ambiental, pois é de domínio público que as emissões derivadas de seu uso geram um aumento na concentração atmosférica dos gases causadores do efeito estufa, chuva ácida e redução da camada de ozônio (Vasconcellos, 2002).

Por definição, o biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo, que pode ser produzido a partir de fontes renováveis, como óleos vegetais, gorduras animais e óleos usados para a cocção de alimentos (fritura). De um modo geral, quimicamente o biodiesel é definido como éster monoalquílico de óleos vegetais e ou gordura animal, de ocorrência natural e que pode ser produzido, juntamente com a glicerina, a partir de uma reação de transesterificação (Lima Neto et al., 2006), cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão interna (Roossi et al., 1998; Torres, 2000; Taylor, 1971).

Enquanto produto, o biodiesel apresenta características físico-químicas semelhantes as do óleo diesel, podendo ser utilizado em motores do ciclo diesel praticamente sem nenhuma modificação. Apresenta todas as características necessárias para substituir o óleo diesel, com a vantagem de ser virtualmente livre de enxofre e de compostos orgânicos nocivos ao ser humano (Altin et al., 2001).

Além de ser uma fonte de energia renovável, é biodegradável e não tóxico (Haas et al., 2001; Lue et al., 2001; Bagley et al., 1998), possibilita uma expressiva capacidade de redução da emissão de matéria particulada e gases poluentes causadores do efeito estufa (Meher et al., 2006). Seu caráter renovável está apoiado no fato de serem suas matérias primas oriundas de práticas agrícolas, ou seja, de fontes renováveis, ao contrário dos derivados de petróleo. Por outro lado, todo o gás carbônico emitido na queima do combustível é capturado pelas plantas, fazendo com que sua produção seja segura, não causando riscos ao meio ambiente.

A fonte para a produção do biodiesel pode ser escolhida de acordo com a disponibilidade em cada região ou país. Qualquer fonte de ácido graxo pode ser em princípio usada na síntese de biodiesel. Em relação ao álcool a ser utilizado, geralmente se trabalha com metanol ou etanol, devido às propriedades físicas, polaridade e por possuírem curta cadeia carbônica, apresentando maiores rendimentos na reação de transesterificação (Silva, C., 2007).

A produção de biodiesel pode gerar mais empregos no setor primário, evitando assim o fluxo migratório para as cidades. É também considerado um excelente lubrificante, pois o mesmo pode aumentar a vida útil do motor de veículos.

O biodiesel é facilmente produzido e armazenado. Devido ao pequeno risco de explosão, é facilmente transportado. Além disso, no processo da transesterificação resulta como subproduto a glicerina (Shuchrdt et al., 1998; Encinar et al., 1999; Encinar et al., 2002), cujo aproveitamento é outro aspecto importante na viabilização do processo da produção do biodiesel, fazendo com que este se torne competitivo no mercado de combustíveis (Ferrari et al., 2005). Por outro lado, a glicerina pode ser utilizada na indústria de cosméticos na forma de sabonetes, cremes, xampus, hidratantes e produtos de limpeza, dentre outros. Entretanto, com a implementação do Programa de Biodiesel no Brasil, novas possibilidades e utilização da glicerina deverão ser investigadas, visto que o mercado não irá absorver a grande demanda de glicerina produzida como subproduto.

Depois de se extrair o óleo das plantas oleaginosas, tem-se a fração protéica, uma espécie de “bagaço” (detrito sólido). Este material não precisa ser descartado, podendo ser utilizado como alimento, ração animal, adubo orgânico na agricultura ou como combustível para caldeiras em vários tipos de indústrias. Outro detalhe importante deste circuito biodinâmico é que o gás carbônico produzido com a queima do biodiesel durante a sua utilização nos motores é recuperado pela fotossíntese da próxima safra das oleaginosas cultivadas, completando a reciclagem da natureza e de aproveitamento máximo dos recursos energéticos (<http://www.ecoviagem.com.br>).



### ***2.2.1 – Propriedades Físico-Químicas e a especificação brasileira de biodiesel***

Segundo Parente (2003), várias são as propriedades físicas e químicas importantes para se avaliar a qualidade de um biodiesel. Dentre várias, o mesmo destaca:

- Viscosidade e densidade:

Propriedades fluidodinâmicas importantes no que diz respeito ao funcionamento de motores de injeção por compressão (motores dieleis). Exercem grande influência na circulação e injeção do combustível.

- Tensão superficial:

Propriedade física relacionada com o poder de lubrificação de uma substância. Destaca-se como uma importante propriedade, visto que, ainda segundo Parente (2003), diferentemente dos motores movidos a gasolina, os motores a óleo diesel exigem que o combustível tenha propriedades de lubrificação, exigindo que o líquido que escoar lubrifique adequadamente as suas peças em movimento.

- Ponto de Fulgor:

Definido como a temperatura em que um líquido se torna inflamável em presença de uma chama ou faísca. Esta propriedade assume importância em relação à segurança nos transportes, manuseios e armazenamentos. O ponto de fulgor do biodiesel é superior à temperatura ambiente, significando que o combustível não é inflamável nas condições normais onde ele é transportado, manuseado e armazenado.

- Poder Calorífico:

O poder calorífico de um combustível indica a quantidade de energia desenvolvida pelo combustível por unidade de massa, quando o mesmo é queimado. A queima significa a combustão no funcionamento do motor. O poder calorífico do biodiesel é muito próximo ao do diesel mineral (diferença em torno de 5%).

- Índice de Cetano:

Quanto maior for o índice de cetano de um combustível, melhor será a combustão desse combustível num motor diesel.

Em complemento ao cumprimento das especificações de utilização do biodiesel, outras propriedades também se tornam importantes, como os teores de água e sedimentos, cinzas, Glicerina livre, acidez, etc.

De um modo geral, a diversidade de matérias primas, processos e usos para o biodiesel é uma grande vantagem, mas traz consigo a responsabilidade de analisar, adequadamente, parâmetros (custo total envolvido na produção da matéria prima, emissões no ciclo de vida, possibilidades de geração de emprego, disponibilidades de área e mão de obra adequada) que variam muito dependendo da escolha feita. Um destes parâmetros de grande importância é a especificação do combustível que é fundamental para sua adequada introdução no mercado, devendo compatibilizar e harmonizar interesses muitas vezes contraditórios entre produtores do combustível, fabricantes de motores e de sistemas associados e órgãos ambientais, dentro de limitantes tecnológicos e condicionantes econômicos (Marvulle et al., 2004).

Na Europa, as normas padrões do uso de biodiesel são estabelecidas pelas Normas DIN14214, enquanto que nos EUA, são utilizadas as normas ASTM D-6571. No Brasil, ainda persiste uma discussão em relação às normas a serem utilizadas. A ANP estabelece alguns parâmetros de utilização do biodiesel B100.

De forma preliminar, a ANP estabelecem as normas constantes na Tabela 2.2, como parâmetros básicos para especificação do biodiesel ([www.biodiesel.gov.br](http://www.biodiesel.gov.br)):

Tabela 2. 2 - Especificação do Biodiesel B100

PROPRIEDADE	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII <sup>(1)</sup>	-	-	-
Massa específica a 20°C	Kg/m <sup>3</sup>	Anotar <sup>(2)</sup>	7148, 14065	1298, 4052	-
Viscosidade cinemática a 40 C	mm <sup>2</sup> /s	Anotar <sup>(3)</sup>	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos, máx. <sup>(4)</sup>	% volume	0,050	-	2709	-
Contaminação Total <sup>(6)</sup>	mg/Kg	Anotar	-	-	EN 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	>100,0	14598	93	EN ISO3679
Teor de éster <sup>(6)</sup>	% massa	Anotar	-	-	EN 14103
Destilação; 90% vol. recuperados, máx.	°C	360 <sup>(5)</sup>	-	1160	-
Resíduo de carbono dos 100% destilados, máx.	% massa	0,10	-	4530, 189	EN ISO 10370
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total <sup>(6)</sup>	% massa	Anotar	-	4294 5453	EN ISO 14596
Sódio + Potássio, máx	mg/Kg	10	-	-	EN 14108
Cálcio + Magnésio <sup>(6)</sup>	mg/Kg	Anotar	-	-	EN 14109
Fósforo <sup>(6)</sup>	mg/Kg	Anotar	-	4951	EN 14538
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	(1)	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano <sup>(6)</sup>	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(7)	14747	6371	-

Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,80	14448	664	EM 14104 <sup>(8)</sup>
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	-	6584	EN 14105 <sup>(8), (9)</sup>
	m/m		-	-	EN 14106 <sup>(8), (9)</sup>
Glicerina total, máx.	% massa	0,38	-	6584	EN 14105 <sup>(8), (9)</sup>
			-	-	-
Monoglicerídeos <sup>(6)</sup> .	% massa	Anotar	-	6584	EN 14105 <sup>(8), (9)</sup>
			-	-	-
Diglicerídeos <sup>(6)</sup>	% massa	Anotar	-	6584	EN 14105 <sup>(8), (9)</sup>
			-	-	-
Triglicerídeos <sup>(6)</sup>	% massa	Anotar	-	6584	EN 14105 <sup>(8), (9)</sup>
			-	-	-
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	EN 14110 <sup>(8)</sup>
Índice de Iodo <sup>(6)</sup>		Anotar	-	-	EN 14111 <sup>(8)</sup>
Estabilidade à oxidação a 110°C, h	Min	6	-	-	EN 14112 <sup>(8)</sup>
Poder calorífico superior (Kcal/Kg)		-			

Nota:

(1) LII – Límpido e isento de impurezas.

(2) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para massa específica a 20°C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(3) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para viscosidade a 40°C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(4) O método EN ISO12937 poderá ser utilizado para quantificar a água não dispensando a análise e registro do valor obtido para água e sedimentos pelo método ASTM D 2709 no Certificado da Qualidade.

(5) Temperatura equivalente na pressão atmosférica.

(6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

(7) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para ponto de entupimento de filtro a frio constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(8) Os métodos referenciados demandam validação para as oleaginosas nacionais e rota de produção etílica.

(9) Não aplicáveis para as análises mono-, di-, triglicerídeos, glicerina livre e glicerina total de palmiste e babaçu. No caso de biodiesel oriundo de mamona deverão ser utilizados, enquanto não padronizada norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT para esta determinação, os métodos: do Centro de Pesquisas da Petrobrás – CENPES para glicerina livre e total, mono e diglicerídeos, triglicerídeos.

Ainda segundo Marvulle et al., (2004), basicamente foi adaptada uma especificação similar à americana e à européia, entretanto deixando como parâmetros livres, para serem apenas anotados, a viscosidade e o Índice de iodo (indicador do número de ligações duplas e, portanto, do nível de insaturação do biodiesel). Isto visa não criar obstáculos à utilização de algumas matérias primas, como a mamona (alta viscosidade) ou a soja e girassol (alto teor de ácido linoléico, poliinsaturado e, portanto com alto número de iodo). A especificação européia determina expressamente o uso de metanol para produção de biodiesel, contudo a especificação brasileira, como a americana, não restringe o uso de álcool etílico. O ponto essencial é que a mistura de biodiesel com diesel atenda a especificação do diesel, principalmente quanto às exigências do sistema de injeção, do motor, do sistema de

filtragem e de exaustão. Esta especificação deve necessariamente ser objeto de avaliações e discussões com o avanço do conhecimento sobre biodiesel no país, visando estabelecer uma especificação nacional para uso comercial.

### ***2.3 - Óleos Vegetais e sua potencialidade para produção de biodiesel***

#### ***2.3.1 - Óleos vegetais (Moreto e Alves, 1986)***

Os óleos e gorduras são substâncias de origem vegetal, animal ou microbiana, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. A primeira distinção entre um óleo e uma gordura é na sua aparência física. De um modo geral, os óleos são definidos como substâncias líquidas à temperatura ambiente, enquanto que as gorduras caracterizam-se como substâncias sólidas. Os óleos e gorduras são formados, principalmente, por triglicerídeos ou triacilgliceróis, resultantes da combinação entre três moléculas de ácido graxos e uma molécula de glicerol.

Os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras são constituídos, geralmente, por ácidos carboxílicos que contêm de 4 a 30 átomos de carbono na sua cadeia molecular e podem ser saturadas ou insaturadas. O número de insaturações pode variar de 1 a 6, sendo que três insaturações são comuns e existe um predomínio de isômeros cis, especialmente nos óleos e gorduras naturais.

A diferença entre os ácidos graxos saturados e os insaturados está na quantidade de ligações que o átomo de carbono faz no polímero. Nos ácidos saturados ocorre ligação simples entre o carbono e os demais átomos. Nos insaturados ocorrem ligações duplas ou triplas entre o carbono e outro átomo.

Os ácidos graxos saturados organizam-se com facilidade em cristais e como as forças de van der Waals são fortes, eles possuem ponto de fusão relativamente elevados. Os pontos de fusão aumentam com o aumento do peso molecular. A configuração cis da ligação dupla de um ácido graxo insaturado impõe uma curva rígida à cadeia de carbono que interfere com a organização cristalina, causando a redução da atração de van der Waals, entre as moléculas. Conseqüentemente, ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão mais baixos

(Solomons, 2002). Como exemplo de ácidos graxos saturados, pode-se destacar o láurico (C12), mirístico (C14), palmítico (C16) e esteárico (C18). Dentre os ácidos graxos insaturados podem ser citados o Oléico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3).

Os óleos vegetais são utilizados como óleo de cozinha, pintura, lubrificante, cosméticos, farmacêutico, iluminação, combustível (biodiesel ou puro) e para usos industriais. Alguns tipos de óleos, tais como o óleo de colza, algodão ou rícino são impróprios para consumo humano sem o devido processamento prévio.

Os triacilgliceróis são compostos essencialmente apolares, pois as regiões polares de seus precursores desapareceram na formação das ligações do tipo éster. Por isso constituem moléculas muito hidrofóbicas. São insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos, como o álcool, benzina, éter, clorofórmio e hexano.

Os triacilgliceróis podem ser hidrolisados, liberando com isso ácido graxo e glicerol. Se esta hidrólise é feita em meio alcalino, formam-se sais de ácidos graxos, os sabões, e o processo chamado de saponificação, sendo este o processo de fabricação de sabão a partir de gordura animal empregando um meio com NaOH ou KOH como meio alcalino.

Os ácidos graxos diferem entre si a partir de três características:

1. O tamanho de sua cadeia hidrocarbônica;
2. O número de insaturações;
3. Presença de grupamentos químicos.

Quanto maior a cadeia hidrocarbônica da molécula, maior o número de cetano e a lubricidade do combustível. Porém, maior o ponto de névoa e o ponto de entupimento. Assim, moléculas exageradamente grandes (ésteres alquílicos do ácido erúxico, araquidônico ou eicosanóico) tornam o combustível de uso difícil em regiões com temperaturas baixas.

Quanto às insaturações, quanto menor o número de insaturações (duplas ligações) nas moléculas, maior o número de cetano do combustível, ocasionando uma melhor "qualidade à combustão". Se por um lado, um aumento no número de cetano ocasiona também um aumento no ponto de névoa e de entupimento (maior sensibilidade aos climas frios), por outro lado, um elevado número de insaturações torna as moléculas menos estáveis quimicamente. Isso pode provocar inconvenientes devido a oxidações, degradações e polimerizações do combustível (ocasionam um menor número de cetano ou formação de resíduos sólidos), quando inadequadamente armazenado ou transportado.

Além dos glicerídeos, os óleos apresentam também substâncias denominadas Não-Glicerídeos. Neste grupo os principais representantes são os fosfatídeos, que se caracterizam

estruturalmente pela presença de um poliálcool. Todos os óleos e gorduras brutos contêm uma variedade de fosfatídeos, porém o seu teor depende da matéria prima utilizada. Por exemplo, no caso do óleo de soja o teor de fosfatídeos atinge até 3%, enquanto que nos óleos de coco de babaçu e amendoim, os teores são muito pequenos e o processo de degomagem é opcional.

### ***2.3.2 - Potencialidades no Brasil***

O Brasil dispõe de uma grande diversidade de espécies vegetais oleaginosas das quais se podem extrair óleos para fins energéticos. Algumas destas espécies são de ocorrência nativa (buriti, babaçu, mamona, coco, etc.), outras são de cultivo de ciclo curto (soja, amendoim, etc.) e outras ainda de ciclo longo ou perene (dendê).

As principais fontes cultiváveis de biodiesel no Brasil variam de acordo com a região. Em algumas regiões, como o Nordeste Brasileiro, podem ser cultivadas algumas oleaginosas como: mamona, amendoim, gergelim, babaçu e outras (Peres et al, 2005).

As fontes para extração de óleo vegetal que podem ser utilizadas são: baga de mamona, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate e de nabo forrageiro.

Plantas nativas como o pequi, o buriti e a macaúba, apresentaram resultados relevantes nos testes laboratoriais, entretanto, a sua produção é extrativista e não há plantios comerciais para produção de biodiesel. Bilichi (2006) apresenta características de alguns vegetais com potencial para produção de biodiesel e que estão sendo investigados em pesquisas (Tabela 2.3). Observa-se a não inclusão do nosso “Coco da praia” nesta tabela, visto a quase inexistência de trabalhos com esta oleaginosa. Em termos de região, a soja se destaca no país todo, enquanto que a mamona se destaca no Nordeste e o dendê no Norte do Brasil.

Tabela 2. 3 - Vegetais pesquisados atualmente com perspectivas de bom potencial para produção de biodiesel.

Espécie	Origem do Óleo	Conteúdo de óleo (%)	Meses de colheita	Rendimento em óleo (t/ha)
Dendê ( <i>Elaeis Guineensis</i> N.)	Amêndoa	26	12	3,0-6,0
Babaçu ( <i>Attalea speciosa</i> M.)	Amêndoa	66	12	0,4-0,8
Girassol ( <i>Helianthus annuus</i> )	Grão	38-48	3	0,5-1,5
Colza ou Canola ( <i>Brassica napus</i> )	Grão	40-48	3	0,5-0,9
Mamona ( <i>Ricinus communis</i> )	Grão	43-45	3	0,5-1,0
Amendoim ( <i>Arachis Hipogaea</i> )	Grão	40-50	3	0,6-0,8
Soja ( <i>Glycine max</i> )	Grão	17	3	0,2-0,6

### Estatísticas de produção de oleaginosas no Brasil e no mundo

Em nível mundial e também no Brasil, é visível que a Soja se destaca como a oleaginosa mais cultivada (89,2% no Brasil e 30,3% no mundo), como apresentado na figura 2.3. Observa-se que o coco nem sequer quantitativamente nas estatísticas no Brasil, visto que a produção mundial de copra de coco está concentrada em 3 países asiáticos: Filipinas, Indonésia e Índia, que produzem 76%, levando o continente a responder por 85% da produção mundial de copra.

O coqueiro é cultivado em aproximadamente 11,6 milhões de hectares em 86 países localizados na zona intertropical do globo terrestre, cerca de 96% da produção mundial é proveniente de pequenos agricultores, com áreas de 0,2 a 4 hectares, sendo 70% dessa produção consumida internamente nesses países, constituindo-se na principal fonte de gorduras e proteína. A sua importância, na grande maioria dos países, se deve ao seu papel na produção de óleo, como geradora de divisas e como cultura de subsistência para os pequenos agricultores, fornecendo alimentos, bebidas, combustíveis, ração para animais e abrigo. O coqueiro tem um papel muito importante na sustentabilidade de ecossistemas frágeis.

Os maiores produtores mundiais de coco são as Filipinas, Indonésia, Índia, Sri Lanka e Tailândia. México, Brasil e Venezuela lideram a produção latino-americana. Quase todos os países da América Central cultivam o fruto.

O Brasil é o quarto maior produtor de coco, representando 5% da produção mundial, sobressaindo-se a região Nordeste, com 85,6% da produção nacional da cultura com área plantada, em 2002 de aproximadamente 280.835 há (Anuário Estatístico do Brasil, 2004). No

Nordeste do Brasil, o coqueiro encontra ambiente favorável ao seu pleno desenvolvimento vegetativo e potencial produtivo, favorecendo sua expansão nessa região.

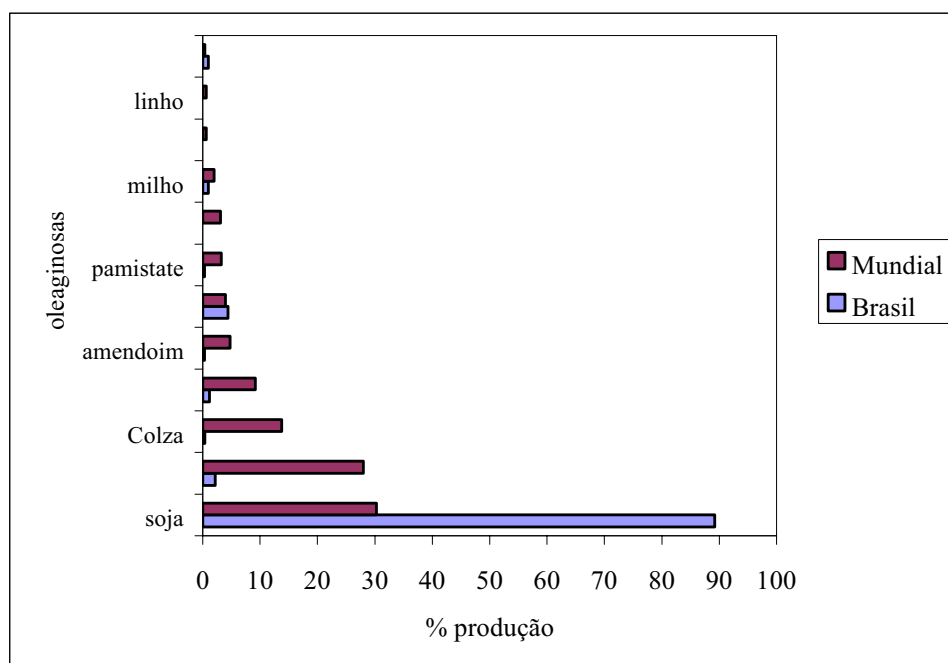


Figura 2. 3 - Produção de óleos vegetais.

([institutobrasil.com/seminariodownload/IVseminárioPedroCastroNeto.pdf](http://institutobrasil.com/seminariodownload/IVseminárioPedroCastroNeto.pdf))

Dados obtidos do IBGE apresentam a área plantada, colhida e produção obtida das principais oleaginosas produzidas no Brasil como apresentado na tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Produção de principais oleaginas do Brasil- Dados estatísticos de 2005

([www.ibge.com.br](http://www.ibge.com.br))

Produtos	Área plantada (ha)	Área colhida (ha)	Produção obtida (t)
Soja	23.426.731	22.948.849	51.182.050
Milho	12.258.232	11.558.556	35.134.330
Algodão	1.265.553	1.258.308	2.309.681
Amendoim	136.207	135.834	314.906
Mamona	242.057	230.911	168.059
Girassol	48668	47.792	60.735

Observa-se a Soja com predominância, tanto em área plantada como em produção obtida. Sobre o Coco, a introdução do coqueiro no Brasil e sua adaptação aos solos arenosos



da costa brasileira, permitiram o surgimento de uma classe produtora, ocupando um ecossistema com poucas possibilidades de outras explorações comerciais, cuja cadeia produtiva é muito diversificada e de grande significado social. A cultura do coqueiro está disseminada numa área de 247 mil hectares com uma produção aproximada de 1,1 bilhões de frutos, concentrada no Nordeste do Brasil.

Antes restrita à região Nordeste do Brasil, a cultura do coqueiro, nos últimos anos vem se expandindo muito nas regiões Sudeste, Centro-Oeste e até mesmo Sul, principalmente, do coqueiro anão. Esta expansão se dá não só no litoral, mas também no interior dos estados; este fato deve-se principalmente ao grande aumento da procura e do consumo da água de coco verde, ou seja, "in natura", comercializada em maior parte na região litorânea e nos grandes centros.

## ***2.4 - Processos de Produção de biodiesel***

Na preparação da matéria prima para sua transformação em biodiesel visa-se obter condições favoráveis para a reação e se alcançar a maior taxa de conversão possível. Várias são as rotas que vem sendo testadas, destacando-se a transesterificação, craqueamento, esterificação, catálise enzimática, reação supercrítica, etc., dentre outras.

### ***2.4.1 – Catálise básica***

A transesterificação é um processo químico que tem por objetivo modificar a estrutura molecular do óleo vegetal, tornando-a praticamente idêntica à do óleo diesel e por consequência com propriedades físico-químicas similares (Bagley et al., 1998).

De um modo geral, chama-se transesterificação a reação de um lipídeo com um álcool para produzir um éster e um co-produto, o glicerol. O processo global de transesterificação de óleos vegetais e gorduras é uma seqüência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários. Nesta reação (Figura 2.4), são necessários 3 moles de álcool para cada mol de triglicerídeo (Vargas et al., 1998). Na prática,

é sempre utilizado um excesso de álcool de modo a aumentar o rendimento em ésteres (deslocar a reação para o sentido de formação do éster). Na maioria dos casos, é utilizado um catalisador (NaOH, ou KOH) de forma a acelerar a reação (Ferrari et al., 2005).

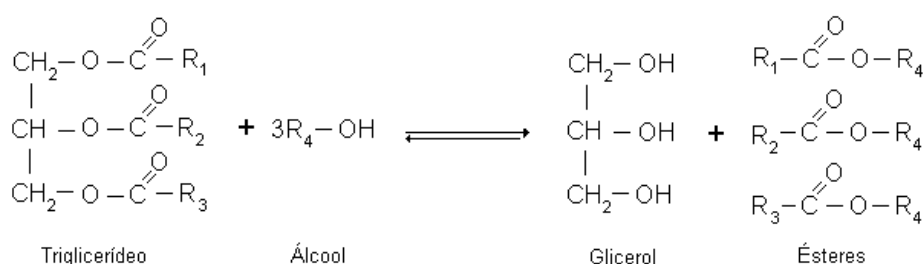
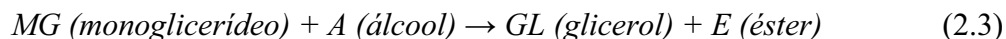
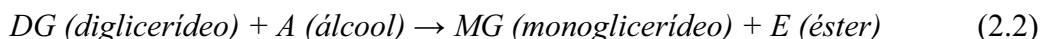
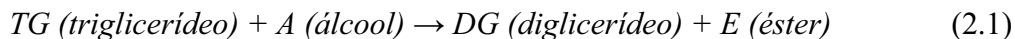


Figura 2. 4 - Esquema ilustrativo da reação de transesterificação para a produção de biodiesel.

A reação de transesterificação sofre os efeitos das variações causadas pelo tipo de álcool, pelas proporções necessárias de álcool, por diferentes catalisadores, pela quantidade de catalisador, pela agitação da mistura, pela temperatura e pelo tempo de reação. Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ser realizada tanto em meio ácido, quanto em meio básico, porém, ela ocorre de maneira mais rápida em presença de um catalisador alcalino do que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos (Zanier et al., 1996).

Os catalisadores mais eficientes para esse propósito são o KOH e o NaOH. É importante destacar que, apenas os álcoois simples tais como o metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico, podem ser utilizados na transesterificação (Nye et al., 1983; Freedman et al., 1984). Dentre estes, o metanol e o etanol são os mais utilizados. A utilização de metanol na transesterificação é geralmente preferida por razões econômicas e por razões relacionadas com o processo de produção. O metanol é mais barato que o etanol, isento de água e possui uma maior polaridade. Essa última propriedade torna mais fácil a separação entre os ésteres e o glicerol. Contudo, a utilização de etanol pode ser atrativa do ponto de vista ambiental, uma vez que este álcool pode ser produzido a partir de uma fonte renovável e, ao contrário do metanol, não levanta tantas preocupações relacionadas com a toxicidade.

Entretanto, a utilização de etanol implica que este esteja isento de água, assim como o óleo, pois caso contrário a reação de saponificação será favorecida (Hatekeama et al., 1994; Cammenga, 1995).

A vantagem da rota etílica é a oferta desse álcool de forma disseminada em todo território nacional, assim como os custos diferenciais de fretes, para o abastecimento de etanol *versus* abastecimento de metanol. O uso de etanol leva vantagem sobre o uso do metanol, quando este álcool é obtido de derivados do petróleo. No entanto, é importante considerar que o metanol pode também ser produzido a partir de biomassa, quando essa suposta vantagem ecológica, deixa de existir. Inicialmente, as matérias primas devem ter o mínimo de umidade e acidez possíveis.

Assim, mesmo considerando que sob o ponto de vista técnico e econômico, a reação via metanol é muito mais vantajosa que a reação via etanol (Parente, 2003), no Brasil, a grande oferta de álcool etílico e as vantagens ambientais da rota etílica devem ser consideradas.

Após a separação das fases, o glicerol e a fase do éster (biodiesel) são submetidas a um processo de destilação que retira o excesso de álcool. A purificação dos ésteres ocorre pelo processo de lavagem e desumidificação, resultando em um produto conhecido como biodiesel, que deve seguir as especificações estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

#### ***2.4.2 – Catálise ácida seguida de catálise básica***

Muitos processos de produção de biodiesel utilizam óleos refinados em grau alimentar, tornando o produto final de custo mais elevado por agregar a ele o valor do refino do óleo. Com o intuito de evitar a polêmica atual em relação a uma possível disputa de mercado, cresce a necessidade de se intensificar pesquisas tecnológicas na área química para desenvolver novos processos de produção que aproveitem fontes de matérias-primas de baixo custo.

Esterificação é uma reação química reversível na qual um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água. Essa reação, em temperatura ambiente, é lenta, no entanto os reagentes podem ser aquecidos na presença de um ácido mineral para acelerar o processo.

Este ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster).

Nestas matérias primas a redução da acidez, para evitar o refino, pode ser aplicada através de uma primeira etapa de esterificação por catálise ácida (Figura 2.5a) como um pré-tratamento convertendo os AG (ácidos graxos) em biodiesel reduzindo assim a acidez para uma segunda etapa onde serão transesterificados por catálise alcalina os triglicerídeos (TG) remanescentes (Figura 2.5b). A aplicação seqüencial das duas reações abaixo constitui um processo “two-step” para a produção de biodiesel partindo de óleos ou gorduras com alto teor de AG (Volz et al., 2007).

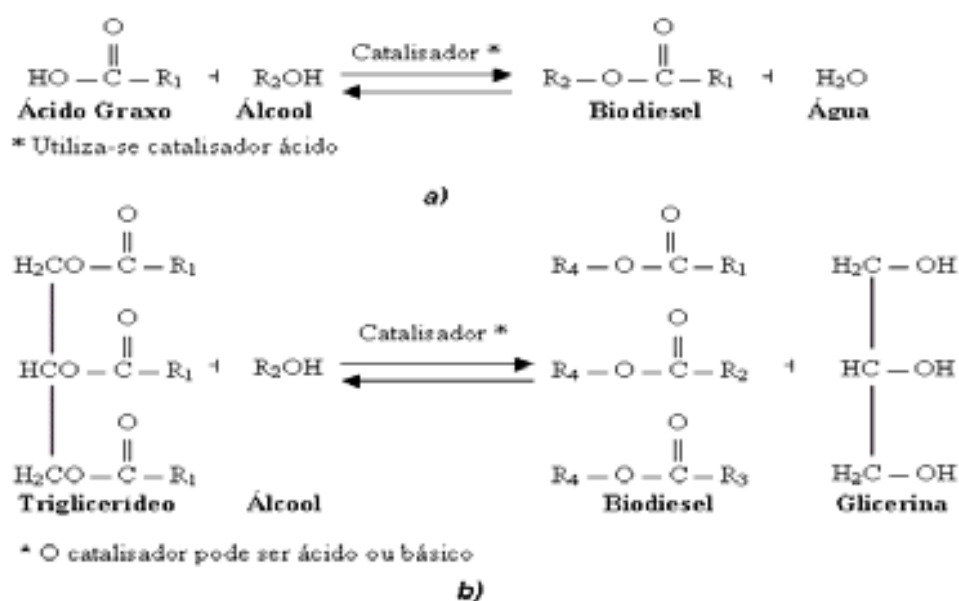


Figura 2. 5 - Reações de esterificação (a) e transesterificação (b).

### 2.4.3 - Craqueamento

O craqueamento consiste na quebra das moléculas por altas temperaturas na presença ou não de catalisadores. Os produtos formados nesta reação são hidrocarbonetos muito semelhantes aos do petróleo, além de compostos oxigenados tais como ésteres, ácidos carboxílicos, aldeídos, etc. O tamanho das moléculas depende do tipo de triglicerídeo utilizado e das reações consecutivas ao craqueamento (Rodrigues et al., 2007-a). Após esta etapa, a mistura de hidrocarbonetos é então separada por processo de destilação à pressão

atmosférica. A Figura 2.6 apresenta as diferentes frações obtidas durante o processo de destilação.

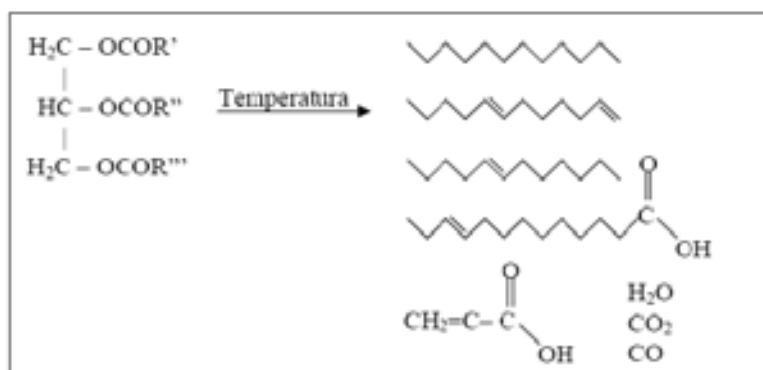


Figura 2. 6 - Craqueamento de um triglicerídeo - (Melo Júnior, 2008, adaptado de Suarez, 2006).

Também chamado de pirólise, neste processo ocorre a conversão de uma substância em outra por meio do uso de calor, na ausência de ar ou oxigênio. Em algumas situações, esse processo é auxiliado por um catalisador para a quebra das ligações químicas, de modo a gerar moléculas menores. A pirólise de gorduras tem sido investigada há mais de 100 anos, especialmente em países com pequenas reservas de petróleo. Catalisadores típicos para serem empregados na pirólise são o óxido de silício –  $\text{SiO}_2$  e o óxido de alumínio –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (<http://www.camara.gov.br/internet/infdoc/Publicacoes/html/pdf/Biodiesel03.pdf>).

O equipamento para pirólise ou craqueamento térmico é oneroso. Contudo, os produtos finais são similares quimicamente ao óleo diesel e frações mais leves do petróleo. A remoção do oxigênio do processo reduz os benefícios de ser um combustível oxigenado, diminuindo suas vantagens ambientais e geralmente produzindo um combustível mais próximo da gasolina que do diesel. Contudo, pela nomenclatura internacional, o combustível produzido pelo craqueamento térmico não é considerado biodiesel, apesar de ser um biocombustível semelhante ao óleo diesel.

#### 2.4.4 - Tecnologia supercrítica

O processo de transesterificação utilizando-se fluidos supercríticos tem como objetivo a obtenção de ésteres de ácidos graxos sem a utilização de catalisadores, não sendo

necessário, portanto a etapa de purificação. A matéria-prima reage com o álcool sob altas pressões e temperaturas, de forma que a mistura fique na forma fluida. Dessa forma, os triglicerídeos não polares podem ser bem solvatados pelo fluido supercrítico, podendo formar um sistema unifásico (Oliveira et al., 2008).

A principal característica de um fluido nesta região supercrítica consiste no fato de que propriedades como densidade, poder de solvatação, viscosidade e difusividade, podem ser controladas pela variação da temperatura e pressão do sistema. Nesta região, estes fluidos apresentam simultaneamente, propriedades de líquidos e gases, como por exemplo, densidade próxima a dos líquidos, viscosidade quase tão baixa quanto a dos gases e difusividade do soluto muito maior do que nos líquidos. Isto faz com que estes fluidos tenham uma alta capacidade de solubilização e tem levado esta técnica a uma posição de destaque no contexto dos processos de separação e reação (Brunner, 1994).

A reação de transesterificação utilizando condições supercríticas é um dos métodos que estão sendo investigados para a síntese de biodiesel. A revisão literária apresenta resultados bastante interessantes com esta tecnologia: Segundo Saka e Kusdiana (2001), este é um método seguro e rápido, sem causar danos ambientais e necessita de uma quantidade menor de energia no processo global, visto que o custo do equipamento mais elevado é compensado pela rapidez da reação, melhor rendimento e menor custo de purificação. Trabalhos realizados por estes autores determinaram que o processo de transesterificação (convencional) consumiu 4,3 MJ/L, enquanto que no método supercrítico o consumo foi de 3,3 MJ/L (redução de 1 MJ/L por cada litro de biodiesel produzido). Em relação aos custos do processo (foi utilizado óleo de canola com metanol), o processo supercrítico custou US\$0,59/L, enquanto que no processo convencional custou cerca de US\$0,63/L.

#### ***2.4.5 – Catálise Enzimática***

A catálise enzimática vem sendo estudada no intuito de resolver problemas associados a desvantagens do uso de catalisadores químicos que podem ser superadas pelo emprego de lipases como biocatalisadores para a síntese de ésteres. Dentre suas vantagens pode-se incluir: habilidade em esterificar o AGL presente tanto no triglicerídeo como na forma livre em uma única etapa; produção de uma fração glicerínica com teor mínimo de água e pouco ou nenhum material inorgânico contaminante; e a possibilidade de reciclagem do catalisador químico

heterogêneo. Os gargalos para o uso da catálise enzimática incluem o alto custo das lipases em comparação com outros catalisadores e a inativação das lipases por contaminações da matéria prima e por álcoois polares de baixa massa molar (Knothe et al., 2008).

#### ***2.4.6 – Catálise Heterogênea***

Os métodos convencionais dependem do emprego de catalisadores solúveis como hidróxidos metálicos ou metóxidos. A etapa de remoção destes catalisadores residuais implica em um aumento de custos de purificação. Diante disto, a alcoólise de triacilgliceróis empregando catalisadores sólidos vem sendo testadas.

Dentre os catalisadores mais utilizados, pode-se destacar o óxido de zinco suportado em alumínio, acetato de sódio e de bário, hidrocalcita, rochas de carbonato de cálcio, zeólitas como bases sólidas, faujasita, etc, dependendo da matéria prima e condições operacionais. Apesar de se já ter resultados positivos, muito ainda há para ser investigado nesta rota (Knothe et al., 2008).

#### ***2.4.7 – Transesterificação in situ***

Ao invés de se trabalhar com óleos vegetais isolados ou refinados, um procedimento alternativo é a condução da reação de transesterificação diretamente com o óleo presente no material oleaginoso. Este método pode vir a reduzir o custo do substrato empregado na produção de biodiesel. Vários autores já investigaram com sucesso esta técnica, e segundo Haas et al., 2004-b, uma pré secagem dos flocos antes da transesterificação, aumenta bastante a viabilidade econômica do processo. Dentre vários trabalhos, podemos destacar:

Transesterificação in situ de sementes de girassol com metanol obtendo-se com rendimentos superiores aos obtidos em técnicas convencionais (Harrington et al., 1985);

Transesterificação in situ ácida, catalisada do óleo de arroz com etanol alcançando elevadas conversões (Kildiran et al., 1996);

Transesterificação in situ em meio alcalino de flocos de soja comercialmente disponíveis mediante leve agitação com uma solução de hidróxido de sódio a 60°C (Haas et al., 2004-a).

#### **2.4.8 – Reação em microondas (Melo Junior, 2008)**

Microondas (MO) são radiações eletromagnéticas não ionizantes com comprimento de onda da ordem de 1 a 30 cm e com frequência no intervalo amplo de 300 MHz a 300 GHz. No processo por microondas, o aquecimento é diferente do convencional (realizado por condução, irradiação e convecção), sendo este aquecimento por microondas também chamado de aquecimento dielétrico.

Dois mecanismos principais regem a transformação de energia eletromagnética em calor: O primeiro é chamado de rotação de dipolo e relaciona-se com o alinhamento das moléculas (que têm dipolos permanentes ou induzidos) com o campo elétrico aplicado. Quando o campo é removido, as moléculas voltam a um estado desordenado e a energia que foi absorvida para esta orientação é dissipada na forma de calor. O aquecimento por rotação de dipolo é extremamente dependente da frequência do campo elétrico e do tempo necessário para que os dipolos retornem ao seu estado de desordem inicial (tempo de relaxação). O segundo mecanismo é chamado de condução iônica, onde o calor é gerado através de perdas por fricção que acontecem através da migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético. O fator de perda dielétrica ( $\epsilon''$ ) mede a eficiência da conversão de energia eletromagnética em calor. A constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) da substância é uma medida que indica a sua polaridade. Já a razão  $\epsilon''/\epsilon'$ , é numericamente igual a tangente  $\delta$ , sendo chamada de fator de dissipação. Este fator indica a habilidade de uma amostra converter radiação eletromagnética em calor, onde quanto maior este valor, mais a substância é aquecida pelas microondas.

Ainda segundo Melo Junior (2008), a aplicação desta tecnologia para a produção de biodiesel ainda está em fase inicial, com poucos trabalhos na literatura. Porém, a esterificação e a transesterificação empregando catalisadores heterogêneos e por rota não catalítica são os sistemas onde se praticam as maiores temperaturas e para os quais o aquecimento dielétrico é bastante promissor.



---

*Capítulo 3*

*Estado da Arte*

---

## 3. Estado da Arte

### *3.1 - Breve Histórico*

A idéia de aproveitar óleos vegetais para alimentar veículos é bastante antiga. Rudolf Diesel, o pai do motor a diesel, propôs a possibilidade de utilizar óleo de amendoim como combustível há cerca de cem anos atrás, quando apresentou, em Paris, o projeto que o imortalizou. O baixo custo do petróleo até a década de 70, no entanto, provocou o desinteresse de qualquer projeto neste sentido. Entretanto, com o aumento das pesquisas neste sentido, vários países já utilizam o biodiesel como fonte energética, sendo a Alemanha e França os maiores produtores mundiais de biodiesel.

No Brasil, as pesquisas sobre Biodiesel se iniciaram na década de 70, na UFC (Universidade Federal do Ceará), com a criação do Núcleo de Fontes não Convencionais de Energia. Durante quase meio século, o Brasil desenvolveu pesquisas sobre biodiesel, promoveu iniciativas para usos em testes e foi um dos pioneiros ao registrar a primeira patente sobre o processo de produção de combustível, em 1980, através do Professor Expedito Parente na UFC.

Em 2004, foi aprovado pelo Governo Federal o plano de trabalho que norteia as ações do PNPB (Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel). Na ocasião houve o lançamento do Marco Regulatório que estabelece as condições legais para a introdução do biodiesel na Matriz Energética Brasileira de combustíveis líquidos.

Tanto em nível nacional como internacional, as pesquisas neste sentido prosseguem e evoluem, diferindo as matérias primas utilizadas, catalisadores e rotas estudadas, em função das particularidades e potencialidades de cada região ou País.

### ***3.2 – Síntese do Contexto Atual de Produção de biodiesel***

É visível o predomínio da transesterificação básica como a rota mais utilizada para se produzir biodiesel na literatura pesquisada. Entretanto, a mesma se adapta facilmente em oleaginosas de baixo índice de acidez. Em função da necessidade de se utilizar muitas vezes matérias primas com alto valor de acidez, muitas pesquisas estão sendo realizadas e novas técnicas vêm merecendo destaque. A seguir, estão relatados alguns trabalhos realizados com o objetivo de contribuir para os estudos em relação à produção de biodiesel em diferentes rotas e catalisadores:

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

Muniyappa et al. (1996) estudaram a redução do tempo de reação e da concentração do catalisador, sem que isso afetasse significativamente a conversão da reação. Usando metanol e óleo de soja (razão molar = 1:30), concluíram que a redução na concentração de catalisador (NaOH) de 0,5 para 0,05% p/p não teve efeito significativo na conversão em metil éster em 90 minutos de reação. Com relação ao tempo de reação, observaram que com 0,10% p/p de NaOH a redução no tempo de reação foi de 90 min para 5 min, sem efeito significativo na conversão. Estudos de otimização concluíram que maior conversão (98%) de triglicerídeos em metil éster pôde ser obtida com 0,10% p/p de catalisador após 5-10 minutos de reação.

Ainda segundo Muniyappa et al. (1996) Ésteres metílicos foram produzidos pela transesterificação do óleo de palma com metanol na presença do catalisador KOH. A cinética da reação se apresentou como sendo de pseudo segunda ordem no estágio inicial da reação, e de primeira ordem em estágios subseqüentes. Foi utilizada uma razão molar de 1:6 e 1% de catalisador foi considerado a melhor porcentagem de catalisador para a reação.

Em 2001, Saka e Kusdiana investigaram pela primeira vez a reação de produção de biodiesel a partir do óleo de canola, em condições supercríticas. Neste trabalho, os mesmos concluíram que temperaturas superiores a 350° C não devem ser necessárias, e que é possível se alcançar uma conversão de 95% com metanol e 350° C de temperatura em um processo descontínuo.

Camacho et al., (2004), estudaram a cinética da esterificação dos ácidos graxos de palma com etanol e metanol, com vários catalisadores, numa razão molar de 3:1. No modelo cinético adotado, foi confirmado que o excesso de metanol conduz a uma reação de ordem zero em relação ao álcool e de primeira ordem em relação ao ácido graxo.

Ferrari et al. (2005) estudaram o processo de obtenção de biodiesel a partir do óleo neutro de soja numa temperatura de 50°C, usando etanol anidro e como catalisador o NaOH, alcançando uma conversão de 97,5% do óleo em ésteres etílicos, através de processo simples e rápido. As perdas no processo foram de 10%, cuja redução conjuntamente com a recuperação de etanol e comercialização da glicerina gerada, podem tornar o processo viável. Quanto aos parâmetros químicos e físicos analisados os mesmos se apresentaram com qualidade de acordo com os limites estabelecidos pela ANP para o óleo diesel comercial e possuíram predominância de ésteres etílicos de ácidos graxos insaturados em sua composição. Quando testado em gerador de energia elétrica em mistura com óleo diesel comercial numa proporção de até 20% de biodiesel, apresentou uma diminuição do consumo do combustível.

Dantas et al. (2006) avaliaram a taxa de conversão do óleo de milho em éster etílico, e caracterizaram o biodiesel segundo parâmetros químicos e físicos. A reação de transesterificação foi realizada na razão molar 1:6 (óleo/etanol), adicionando 1% de catalisador (KOH). O etóxido de potássio foi adicionado ao óleo de milho para efetuar a reação de transesterificação à temperatura ambiente. Neste processo, foi atingida uma conversão de 97,8% do óleo em ésteres etílicos. Quanto aos parâmetros químicos e físicos os autores relatam que o biodiesel apresentou qualidade de acordo com os limites estabelecidos pela ANP.

A técnica do Craqueamento também vem sendo investigada. Rodrigues et al., 2007- a e b, realizaram um craqueamento de óleos e gorduras e concluíram que a temperatura de 405°C foi a que melhor atendeu as especificações da resolução da ANP. Estes autores ainda realizaram um balanço mássico e energético para cada temperatura testada (faixa de 390 a 450°C).

Langone et al. (2007) estudaram a obtenção de biodiesel a partir da esterificação enzimática de subproduto da desodorização de óleo de soja com etanol, utilizando lipases imobilizadas comerciais em meio sem solvente. Foram estudados os efeitos da temperatura, da concentração de enzima (Lipozyme RM-IM), da quantidade de etanol e da técnica de alimentação do etanol ao reator. A maior conversão (68%) foi obtida a 50°C, com 3% (m/m) de Lipozyme RM-IM e 4g de etanol. Outras lipases comerciais foram empregadas sendo que Novozyme 435 foi a mais ativa nas condições testadas.

Rosa et al. (2007) estudaram a produção de biodiesel a partir de gordura suína. Em função do alto índice de acidez deste material, o processo foi conduzido via catálise ácida. A influência de diferentes variáveis sobre as reações de transesterificação e esterificação do material foram avaliadas. As reações com etanol apresentaram melhores resultados quando comparadas com os testes com metanol. Este resultado é interessante, pois na rota clássica de produção de biodiesel via catálise básica é o uso de metanol que apresenta vantagens. As condições de processo que apresentaram os melhores resultados foram encontradas na temperatura de 120 °C, 2 horas de tempo de reação, 3% de catalisador (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) em relação ao peso da gordura e razão molar do etanol/gordura de 6:1.

Reis et. al. (2007) produziram biodiesel pela transesterificação dos óleos de Coco de Babaçu e Castanha do Pará com metanol usando ácido p-tolueno sulfônico e resina sulfônica Amberlyst-35 como catalisadores ácidos homogêneos e heterogêneos, respectivamente. O estudo foi desenvolvido de forma a se obter altas taxas de conversão do óleo vegetal, utilizando menor relação molar álcool/óleo com menor quantidade de catalisador, à temperatura de refluxo do álcool. As reações com concentração de catalisador de 7% e razões molares álcool/óleo de 20:1 (catálise homogênea) e com razão molar álcool/óleo de 150:1 (catálise heterogênea), apresentaram taxas de conversão em ésteres metílicos satisfatórias, com resultados acima de 85% e 90% respectivamente. Ambos os catalisadores mostraram-se eficientes para a reação em estudo.

Varma e Madras (2007) produziram biodieseis a partir do óleo de linhaça e mamona utilizando fluidos supercríticos. Etanol foi utilizado numa faixa de temperatura de 200-350°C de temperatura e 200 bar de pressão sem o uso de catalisadores. Altas conversões (maiores que 90%) foram obtidas num tempo de 70 minutos de reação. Os parâmetros cinéticos foram avaliados, e a reação se comportou com uma cinética de 1ª ordem.

Tapanes et al.(2007) estudaram a cinética da transesterificação do óleo de pinhão manso. Os parâmetros cinéticos foram definidos para as reações de transesterificação com

etanol e metanol, obtendo-se ordens da reação de 2,46 e 1,26, respectivamente. No modelo cinético adotado, também foi considerado que o excesso de álcool conduz a irreversibilidade da reação e o termo referente a ordem da reação em relação ao álcool pode ser considerado zero.

A mesma técnica utilizada por Tapanes et al.(2007) também foi empregada por Silva et al. (2007-b), entretanto os mesmos utilizaram um reator contínuo e óleo de soja como matéria prima numa faixa de temperatura de 473-648K de temperatura e 7-20 MPa de pressão, e razão molar de 1:10 a 1:100. Os resultados indicaram que a reação se comportou como de 1ª ordem, com tempo de residência ótimo de 15 minutos, razão molar de 1:40 e 80% de conversão.

Rocha et al. (2007) produziram biodiesel de mamona e de soja pela esterificação direta de ácidos graxos de mamona e soja com metanol. Para este processo foi utilizado como catalisador o ácido nióbio ( $Nb_2O_5$ ) em pó (HY-340). Como ferramenta de análise das reações, o planejamento fatorial  $2^3$  (com adição de 3 pontos centrais) foi empregado. A conversão pode ser avaliada segundo análises do índice de acidez (%) durante tempos previamente estabelecidos, os quais favoreceram a geração de modelos empíricos para a predição do processo. As melhores conversões dos ácidos graxos de mamona (87,24%) e soja (92,24%) em ésteres foram observadas após 1 hora de reação na razão molar ácido graxo/metanol 1:3, conduzida a 200°C com 20% de catalisador.

Azcan e Danisman (2007) realizaram estudos experimentais comparando as taxas reacionais de transesterificação conduzidas em um reator microondas e em um reator convencional. Foram utilizadas como matérias primas os óleos de algodão e canola empregando KOH e NaOH como catalisadores. Os testes foram conduzidos em excesso de metanol (100% em relação às proporções estequiométricas), a 60 e 50 °C e tempos de 7 e 5 minutos para o óleo de algodão e de canola, respectivamente, atingindo conversões superiores a 90%. Também foi verificado que para as sínteses conduzidas em reator convencional, valores de rendimentos e purezas similares aos obtidos no sistema microondas foram atingidos com tempos reacionais maiores (a partir de 30 min), concluindo assim que as radiações eletromagnéticas promovem maiores taxas reacionais.

Pisarello et al. (2007), estudaram a produção de biodiesel com matéria prima de elevada acidez. Foram utilizadas como matérias primas oleaginosas vegetais provenientes de fundos de tanques, óleos de frituras, graxas, etc. A reação ocorreu em duas etapas, onde a primeira etapa de esterificação foi realizada com ácido sulfúrico e álcool etílico. Finalizada

esta etapa e separado os produtos, prosseguiu-se o processo através de uma catálise básica com hidróxido de sódio como catalisador. O acompanhamento da reação foi avaliado pela medida do valor da acidez, alcançando-se valores inferiores a 2 de acidez.

Stamenkovic et al. (2008) estudaram a cinética do processo de metanólise do girassol com metanol e KOH como catalisador (1%) sob baixas temperaturas (10-30°C). Foi constatado o efeito da transferência de massa em temperaturas baixas que limitaram o estágio inicial da reação, e a reação foi considerada com cinética de segunda ordem.

Quanto ao uso de óleo de Coco (Coconut) como matéria prima são escassos os trabalhos existentes na literatura. Os poucos encontrados são relatados a seguir:

Kalam et al. (2003) avaliaram a emissão das características dos gases de escape em um motor na utilização do óleo de Coco misturado ao óleo diesel mineral como combustível. Os resultados mostraram que a adição de 30% de óleo de Coco ao óleo diesel produz um aumento na potência e redução do calor de escape. Foram avaliados os parâmetros como HC, NOx, CO, fumaça e hidrocarbonetos aromáticos.

Joined (2005) avaliou sob o ponto de vista social e econômico a possibilidade de se usar o óleo de coco misturado ao diesel como combustível nas Ilhas do Pacífico, onde é grande a produção do óleo da copra do Coco. Segundo este autor, esta pode ser uma alternativa sustentável a ser utilizada em motores diesel. Entretanto, o mesmo ressalta a necessidade da participação ativa dos fabricantes de motores e mecânica local, a reestruturação da indústria de Coco e replantio de plantações de coqueiro.

Jitputti et al. (2006) avaliaram a eficiência de vários catalisadores sólidos ( $ZrO_2$ , ZnO,  $SO_4^{2-}/SnO_2$ ,  $SO_4^{2-}/ZrO_2$ ,  $KNO_3/ZrO_2$ ) na transesterificação do óleo de Coco com metanol, no qual os mesmos concluíram que o ZnO e  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  exibiram valores mais elevados em relação a atividade, com rendimento máximo de 86,3% em 250 minutos de reação, 200°C e 6% de catalisador.

Bunyakitat et al. (2006) produziram biodiesel em condições supercríticas usando metanol sem o uso de catalisador e utilizando o óleo de Coco como matéria prima. Os experimentos foram realizados em um reator tubular e a reação foi estudada numa faixa de 270-350° C e 10-19 MPa em várias razões molares numa faixa de 6-42. O rendimento máximo alcançado foi de 95%, com um tempo de residência de 400 segundos e o biodiesel caracterizado conforme as normas da ASTM.

Um trabalho interessante foi realizado por Eevera et al. (2008), no qual foi investigada a reação de transesterificação direta do óleo de Coco, usando metanol e avaliando

os parâmetros como concentração do catalisador, quantidade de álcool, tempo de reação e temperatura sobre a conversão, com matéria prima oriunda da Índia. A faixa estudada foi de 0,5-1,5 % de catalisador, 180-210 mL de metanol, 30-150 minutos de tempo de reação e 40-60°C de temperatura de reação. Condições ótimas foram obtidas na temperatura de 50°C, 90 minutos de reação, 1,5% de catalisador (NaOH), utilizando 180 mL de metanol para 1000 mL de óleo bruto filtrado. Com base nos valores encontrados para o número de cetano (valor=65,34) e índice de Iodo (valor=9), os mesmos concluíram que o biodiesel produzido se apresentou adequado para uso em países de clima quente por possuírem um alto ponto de névoa ou entupimento.

Devido à lacuna encontrada na literatura referente a um maior estudo com o óleo de Coco como matéria prima para produção de biodiesel, principalmente no que se refere à influência das variáveis do processo, este estudo foi realizado. Os resultados obtidos apresentam, então, importância científica e tecnológica. Outro aspecto que justifica o presente trabalho é a realização de estudos que combinem a esterificação de ácidos graxos livres presentes nos óleos com a posterior transesterificação dos triglicerídeos.

A relevância do trabalho deve-se, principalmente, à possibilidade de se comparar dados obtidos em diferentes processos, bem como otimizar as condições experimentais em cada um deles para uma reação de interesse para indústria de óleos e gorduras e empregando uma matéria-prima regional, pouco explorada e com alto potencial de utilização.



---

*Capítulo 4*

*Materiais e Métodos*

---

## 4. Materiais e métodos

Neste capítulo estão apresentados os materiais, equipamento, procedimento operacional e métodos analíticos utilizados no desenvolvimento de todas as etapas do trabalho:

- 1- Preparo da matéria prima;
- 2- Equipamento e procedimento operacional;
- 3- Testes preliminares para definição das rotas a serem avaliadas
- 4- Planejamento experimental das rotas analisadas: Transesterificação direta do óleo de coco utilizando catalisador químico (NaOH) e catálise ácida seguida de catálise básica;
- 5- Metodologia da avaliação preliminar do Estudo Cinético;
- 6- Análises Químicas.

### 4.1 – Matéria-prima

#### 4.1.1 - Origem e Processo de extração do óleo

O óleo de coco (*Cocos nucifera* L.) bruto foi fornecido pela empresa Coco & Cia situada no município de São José de Mipibú - RN. O processo de extração do mesmo foi realizado da Copra do Coco, através de prensagem mecânica em prensa helicoidal na própria Empresa. Antes da prensagem, a copra foi submetida a uma secagem prévia em secadores de leito fixo, mediante esteiras submetidas ao ar quente com aproximadamente 100°C de temperatura, conforme apresentado na figura 4.1. Após o recebimento da amostra (óleo extraído da copra do coco), foi determinado o índice de acidez do mesmo, seguido de filtração a vácuo para posterior caracterização.



Figura 4. 1 - Secagem da Copra antes da prensagem.

#### ***4.1.2 - Caracterização da matéria-prima***

A caracterização da amostra foi realizada em termos das seguintes análises físico-químicas: índice de acidez, índice de saponificação, tensão superficial, teor de cinzas, ácidos graxos livres, umidade e material volátil, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, poder calorífico, e teor de glicerina total. Os métodos utilizados foram o recomendados pela metodologia Padrão Alemã para análise de gorduras e outros lipídeos, compilado por Esteves et al (1995) e Moreto e Alves (1986). Também foram realizadas análises cromatográficas (CG-FID, descrito no item 4.5.1) para identificar os componentes presentes no óleo e suas respectivas quantidades proporcionais. Com base na composição química do óleo, o peso molecular médio do óleo de coco foi determinado.

#### ***4.2 - Aparato Experimental e Procedimento Operacional***

Nesta etapa apresentamos o equipamento experimental utilizado e o procedimento adotado para a realização de experimentos, conforme as rotas estudadas.

### ***4.2.1 - Aparato experimental***

O aparato experimental utilizado está apresentado na Figura 4.2. O mesmo consiste em um reator de vidro pirex enjaquetado, com três bicos e volume de 1 L, com medidor de temperatura e condensador tipo espiral de aproximadamente 45 cm, acoplado a um agitador mecânico adaptado a partir de uma furadeira de bancada (marca SOMAR, modelo FB 13), controlado por um inversor de frequência, da marca WEG, modelo CFW 08, através do qual a agitação foi mantida a 300 rpm e banho termostatizado TECNAL, modelo TE 184.

Com a montagem do equipamento, o óleo foi colocado no reator, sob agitação até a estabilização da condição operacional do sistema (temperatura desejada). Alcançada a temperatura de interesse, os demais reagentes foram introduzidos e foi iniciada a contagem do tempo de reação.



Figura 4. 2 - Equipamento para reação de produção de biodiesel em operação.

### **4.2.2 – Procedimento operacional**

Inicialmente foram realizados alguns testes preliminares com 3 rotas (catálise ácida, transesterificação direta e esterificação seguida de transesterificação) com o objetivo de definir qual ou quais rotas seriam desenvolvidas no presente estudo.

As condições operacionais adotadas para todas as rotas foram baseadas em consulta a literatura para trabalhos com oleaginosas similares ao óleo de coco (alta concentração de ácido láurico e alta acidez) (Santos et al., 2007; Pisarello et al., 2007; Volz et al., 2007; Reis et al., 2007). Os testes preliminares foram realizados a 60 e 70°C, 60 minutos de reação, razão molar (1:6). O procedimento para as rotas testadas é apresentado a seguir:

#### **a) Transesterificação direta:**

As quantidades de óleo e de catalisador (NaOH) foram mantidas fixas em 100 g e 1% em relação à massa de óleo. Nos testes preliminares, a quantidade de álcool adicionada foi na razão molar de 1:6. Já no planejamento experimental realizado posteriormente aos testes preliminares, a quantidade de etanol seguiu os valores do planejamento experimental, de acordo com o intervalo de estudo das variáveis. O óleo foi colocado no reator, sob agitação até a estabilização da condição operacional do sistema (temperatura desejada). Alcançada a temperatura de interesse, os demais reagentes previamente misturados (álcool e catalisador) foram introduzidos e foi iniciada a contagem do tempo de reação.

Depois de decorrido o tempo de reação, foi necessário se efetuar a purificação do biodiesel que consistiu basicamente de três etapas: decantação, lavagem e secagem. No processo de lavagem foram retiradas impurezas presentes no meio como o catalisador, o excesso do álcool utilizado na reação, a glicerina livre residual, sais de ácidos graxos; tri-, di- e monoglicerídeos de forma a se tentar atender as especificações regulamentadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através da Resolução 42 (ANP, 2004).

Para isto, o volume reacional total foi então transferido para um funil de separação, onde foram adicionados, inicialmente, uma quantidade de solução de ácido sulfúrico para neutralizar a base, em seguida 200 mL de água quente (80°C) e 50 mL de n-heptano PA para separação dos ésteres (fase superior), seguido da adição de 2 mL de solução saturada de

cloreto de sódio para melhorar a visualização da separação das fases. Após esta etapa a fase inferior (glicerina e impurezas) foi descartada e então foi adicionada ao funil de separação uma espátula de sulfato de sódio anidro para retirada da água residual, e efetuou-se a filtração. A fase superior foi concentrada em ésteres por evaporação à vácuo do n-heptano e resíduo de água em estufa, na temperatura de 100°C por 15 minutos.

***b) Catálise Ácida:***

Na catálise ácida foi utilizado o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como catalisador químico. As quantidades de óleo e de catalisador foram mantidas fixas em 100 g e 1% em relação à massa de óleo, respectivamente, enquanto que a quantidade de etanol utilizada obedeceu a mesma razão molar de 1:6 (esta rota isolada foi utilizada apenas nos testes preliminares, visto que a mesma não apresentou resultados satisfatórios). O óleo foi colocado no reator sob agitação até a estabilização da condição operacional do sistema (temperatura desejada). Alcançada a temperatura de interesse, e os demais reagentes foram introduzidos e iniciada a contagem do tempo de reação.

Depois de decorrido o tempo de reação, foram realizadas as etapas de decantação, lavagem e secagem, seguindo o mesmo procedimento utilizado na transesterificação já descrita no item (a).

***c) Catálise ácida seguida de catálise básica:***

Nesta rota a metodologia consiste na junção seqüencial das duas rotas acima descritas. O procedimento experimental adotado foi baseado no utilizado por Pisarello et al., 2007:

As quantidades de óleo e de catalisador (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) foram mantidas fixas em 100 g e 1% em relação à massa de óleo, respectivamente. Já a quantidade de etanol foi utilizada na razão molar de 1:6 nos testes preliminares, e seguiu os valores do planejamento de experimentos posterior aos testes preliminares, de acordo com o intervalo de estudo das variáveis. O óleo foi colocado no reator, sob agitação até a estabilização da condição operacional do sistema (temperatura desejada). Alcançada a temperatura de interesse, os demais reagentes foram introduzidos e foi iniciada a contagem do tempo de reação, além de toda a etapa de purificação do biodiesel.

A seguir, seguiu-se o mesmo procedimento adotado na transesterificação descrito no item (b) (transesterificação). O processo de purificação do biodiesel foi o mesmo adotado em todas as rotas.

### ***4.3 - Rotas Escolhidas e Planejamento Experimental***

De acordo com os resultados encontrados nos testes preliminares (a serem apresentados no capítulo 5), foram definidas duas rotas para se realizar o planejamento experimental:

- a) Catálise ácida seguida de catálise básica;
- b) Transesterificação básica direta

O intervalo de estudo das variáveis está apresentado nas Tabelas 4.1 e 4.3, e as matrizes experimentais para o planejamento fatorial são apresentadas nas Tabelas 4.2 e 4.4. As variáveis foram normalizadas de modo que pudessem ser comparados os efeitos das variáveis de processo. Cabe ressaltar que os experimentos foram realizados randomicamente e com tréplica de ponto central. As injeções cromatográficas foram realizadas em triplicata. O erro experimental para cada condição foi obtido através de média e desvio padrão.

Visando obter uma comparação direta do efeito de cada variável, as variáveis independentes foram normalizadas no intervalo de -1 a +1, de acordo com a equação abaixo:

$$x_i = [2(X_i - X_{min}) / (X_{máx} - X_{min})] - 1 \quad (4.1)$$

Onde  $x_i$  é o valor normalizado da variável X na condição i;  $X_i$  é o valor real e  $X_{min}$  e  $X_{máx}$  representam o limite inferior e superior, respectivamente. O nível -1 representa o limite inferior e o nível +1 representa o limite superior de cada variável.

### **4.3.1 – Planejamento Experimental – Rota 1: Catálise ácida seguida de catálise básica**

Para determinação das condições experimentais que maximizassem a síntese do biodiesel resultante da reação, foi realizado um planejamento experimental fatorial com 2 níveis e 3 variáveis com 3 réplicas no ponto central. As variáveis estudadas nesta etapa foram: razão molar, temperatura do sistema reacional e tempo de reação.

Tabela 4. 1 - Intervalo de estudo das variáveis

Variável	Intervalo
Razão molar óleo-etanol [R]	1:6 - 1:8
Temperatura [T] (°C)	60-80
Tempo de reação [t] (min)	60-90
Ponto central: R= 1:7; T= 70°C; t= 75 minutos	

#### **a) Razão molar**

Conhecido o peso molecular do álcool etílico PA (99,8% de pureza) e do óleo foi possível mensurar a quantidade de óleo e álcool necessária para conduzir os experimentos na relação molar determinada pelo planejamento. Dois níveis de razão molar foram avaliados através do planejamento de experimentos para a rota em que primeiro se fez uma esterificação dos ácidos graxos livres presentes no óleo e depois uma transesterificação com catálise básica (1:6 e 1:8).

#### **b) Temperatura**

Dois níveis de temperatura foram avaliados para se observar à influência da temperatura na conversão de ésteres na rota em que antes da transesterificação se fez uma esterificação dos ácidos graxos livres (60 e 80 °C). O valor máximo adotado atende a recomendação da literatura de não se utilizar temperaturas muito superiores ao ponto de ebulição do álcool (Pisarello et al., 2007).



### *c) Tempo de reação*

Baseado nos resultados encontrados nos testes preliminares a serem apresentados no capítulo 5 foi determinado a faixa de 60 a 90 minutos de reação para a realização dos experimentos.

Tabela 4. 2 - Planejamento experimental empregado na catálise ácida seguida da catálise básica do óleo de coco.

Experimento	Razão álcool/óleo	T (°C)	t (min)
1	1:6/-1	60/-1	60/-1
2	1:8/+1	60/-1	60/-1
3	1:6/-1	80/+1	60/-1
4	1:8/+1	80/+1	60/-1
5	1:6/-1	60/-1	90/+1
6	1:8/+1	60/-1	90/+1
7	1:6/-1	80/+1	90/+1
8	1:8/+1	80/+1	90/+1
9	1:7/0	70/0	75/0
10	1:7/0	70/0	75/0
11	1:7/0	70/0	75/0

#### *4.3.2 – Planejamento Experimental – Rota 2: Catálise básica direta*

Em função dos resultados encontrados nos testes preliminares, na primeira rota analisada, e posteriormente, pelos resultados encontrados por Eevera et al. (2008) realizaram-se pequenas modificações no planejamento da transesterificação direta em relação ao intervalo das variáveis estudadas.

Tabela 4. 3 - Intervalo de estudo das variáveis

Variável	Intervalo
Razão molar óleo-etanol [R]	1:4,5 - 1:6,5
Temperatura [T] (°C)	70-80
Tempo de reação [t] (min)	60-120
Ponto central: R= 1:5,5 T= 75°C; t= 90 minutos	

Tabela 4. 4 - Planejamento experimental empregado na Catálise básica direta do óleo de coco.

Experimento	Razão álcool/óleo	T (°C)	t (min)
1	4,5/-1	70/-1	60/-1
2	6,5/+1	70/-1	60/-1
3	4,5/-1	80/+1	60/-1
4	6,5/+1	80/+1	60/-1
5	4,5/-1	70/-1	120/+1
6	6,5/+1	70/-1	120/+1
7	4,5/-1	80/+1	120/+1
8	6,5/+1	80/+1	120/+1
9	5,5/0	75/0	90/0
10	5,5/0	75/0	90/0
11	5,5/0	75/0	90/0

#### 4.4 – Avaliação Preliminar do Estudo Cinético

Além do estudo realizado com base no planejamento experimental visando a maximização da conversão e avaliação dos efeitos das principais variáveis do processo, uma avaliação preliminar da cinética da reação foi também estudada, visto que há uma grande lacuna referente a esta oleaginosa na literatura. As informações aqui obtidas possibilitarão, posteriormente, o seu uso para um estudo mais aprofundado, visando um melhor entendimento da velocidade desta reação.

Neste trabalho avaliou-se de forma preliminar a cinética da reação, com a determinação da ordem da reação e constante de velocidade. Como foram avaliados apenas dois níveis de temperatura, não podemos afirmar que temos dados experimentais suficientes

para se determinar a Energia de ativação, já que a mesma é obtida através da equação de Arrhenius.

#### ***4.4.1 - Metodologia de coleta de amostras e estudo cinético preliminar***

Para a rota 1 (catálise ácida seguida de catálise básica) analisada no planejamento experimental, foi escolhida as condições operacionais da reação que apresentou melhores níveis de conversão, e se avaliou a evolução da reação sob 2 níveis de temperatura, mantendo-se fixas as demais condições operacionais. Para a transesterificação direta, somente foi calculada a velocidade da reação para a temperatura de 70°C, em função de problemas operacionais no cromatógrafo (Tabela 4.5).

Tabela 4. 5 - Condições operacionais para o estudo cinético preliminar.

Catálise básica		Catálise ácida seguida de catálise básica	
Razão molar	1:6	Razão molar	1:6
Temperatura	70°C	Temperatura	60°C 80°C

Alíquotas de aproximadamente 10 mL foram coletadas em tubos de ensaio em intervalos de tempo, centrifugadas sob rotação de 3500 rpm por 20 min e depois submetidas a análise cromatográfica (fase superior). A fase inferior foi descartada. Na avaliação preliminar da cinética, o biodiesel não foi purificado, porém o resultado da conversão foi similar ao biodiesel purificado.

Para a etapa da catálise ácida a reação foi paralisada com banho de gelo. Na catálise básica, a reação foi paralisada pela adição de uma solução de ácido sulfúrico 10% v/v (1 mL), antes da centrifugação.

Sabe-se que em princípio, as reações que ocorrem são reversíveis, tendendo a alcançar o equilíbrio. Entretanto, na medida em que se utiliza um excesso de um dos reagentes (álcool), a constante de equilíbrio aumenta e, então, esta pode ser considerada irreversível.

Baseado na afirmação acima, foi adotado o modelo proposto por Tapanes et al. (2007), Stamenkovic et al. (2008), Camacho et al. (2004) e Darnoko et al. (2000), no qual se considera que o excesso de álcool desloca a reação no sentido da produção de biodiesel, considerando-se assim a irreversibilidade da reação:

$$(-r_A) = k(C_A)^\alpha (C_B)^\beta = C_{A0} \cdot \frac{dX}{dt} \quad (4.2)$$

$$(C_A) = C_{A0} \cdot (1 - X) \quad (4.3)$$

$$(C_B) = C_{A0} \cdot \left( \frac{C_{B0}}{C_{A0}} - \frac{b}{a} X \right) \quad (4.4)$$

$(-r_A)$  = Velocidade de reação de A (mol/volume.tempo)

$\alpha$  ,  $\beta$  = Ordem da reação em relação a A e B, respectivamente

k = Constante de velocidade da reação

$C_A$  e  $C_B$  = Concentração molar de A e B

a, b são os coeficientes estequiométricos da reação

Considerando-se então  $\beta = 0$

$$(-r_A) = k(C_A)^\alpha \quad (4.5)$$

$$t = \frac{1}{kC_{A0}^{(\alpha-1)} \cdot (1 - \alpha)} \left[ \frac{1}{(1 - X)^{(\alpha-1)}} - 1 \right], \alpha \neq 1 \quad (4.6)$$

Para a estimação dos parâmetros do modelo cinético foi utilizado o software Statistica versão 7.0 com aplicação da ferramenta de estimação não linear e uso da função objetivo mínimos quadrados. Os resultados do modelo matemático aplicado e os dados experimentais foram quantificados com base nos coeficientes de correlação ( $R^2$ ).

## 4.5 – Análises Cromatográficas

### 4.5.1 – Análise Cromatográfica do Óleo de Coco

Para a identificação e quantificação dos componentes presentes no óleo de coco, foi utilizado o seguinte procedimento:

A composição química do óleo de coco foi determinada utilizando um cromatógrafo gasoso equipado com um detector de ionização de chama Varian STAR 3400 CX e coluna capilar DB-23 Agilent (50% cyabopropyl – metlhy]polysiloxane; 30m × 0,25 mm × 0,25µm). O volume de injeção foi de 2µL (sensibilidade do injetor em 12), taxa de split 1:50, temperatura do detector e injetor igual a 280°C e 250°C, respectivamente. A temperatura da coluna foi iniciada em 110 °C permanecendo por 5 minutos nesta condição com taxa de aquecimento de 5°C/minuto até 215 °C e assim permanecendo por 24 minutos (tempo de corrida = 27 minutos).

A identificação dos componentes foi acompanhada pela injeção dos padrões dos componentes majoritários e pela determinação do tempo de retenção de cada composto, com base na composição da matriz oleaginosa segundo ANVISA (Tabela 4.6):

Tabela 4. 6 - Composição em ácidos graxos do óleo de coco.

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
Ácido Caprílico	C8:0	2,6 - 7,3
Ácido Cáprico	C10:0	1,2 - 7,6
Ácido Láurico	C12:0	40,0 - 55,0
Ácido Mirístico	C14:0	11,0 - 27,0
Ácido Palmítico	C16:0	5,2 - 11,0
Ácido Esteárico	C18:0	1,8 - 7,4
Ácido Oléico (Ômega 6)	C18:1	9,0 - 20,0
Ácido Linoléico (Ômega 9)	C18:2	1,4 - 6,6

FONTE Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA(1999)  
[www.anvisa.gov.br/legis/resol/482\\_99.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm).

**Derivatização das amostras (Método baseado na AOAC – 969.33 – revisão 1997)**

- Pesou-se 50mg de amostra em erlenmeyer de 50 mL;
- Adicionou-se 10 mL de solução NaOH metanólica (2g de NaOH +100 mL de MeOH);
- O erlenmeyer foi acoplado em um condensador e deixou-se em refluxo por 10 minutos;
- Adicionou-se 5 mL de BF<sub>3</sub>/ MeOH através do condensador e continuou a ebulição por 2 min.
- Adicionou-se 5 mL de hexano e continuou a ebulição por mais 1 min.
- A amostra esfriou naturalmente e foi transferida para balão de separação. Após esta etapa foi adicionada uma solução saturada de NaCl para acelerar a separação de fases.
- A fase inferior foi eliminada. Adicionou-se uma espátula de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro.
- Retirou-se a fase orgânica e injetou-se 2 µL de solução em condições cromatográficas conforme descrito no item 4.5.1.

A composição do óleo vegetal foi determinada pela identificação dos componentes majoritários e pelo percentual de cada componente, com base na normalização de área dos componentes.

***4.5.2 - Análise Cromatográfica do Biodiesel para o Cálculo da Conversão***

Foi utilizado o mesmo equipamento adotado para a identificação dos componentes do óleo. A conversão do biodiesel foi calculada segundo a Norma STANDARD UNE-EN 14103. Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents, 2001.

- Pesou-se aproximadamente 100 mg de amostra em balão de 10 mL e completou-se o volume com n-heptano;
- Transferiu-se uma alíquota de 200 µL para balão de 1 mL, adicionou-se 50 µL de padrão interno heptadecanoato de metila (C17:0) na concentração de 5000 mg/L e completou-se o volume com n-heptano.

- Injetou-se 2 µL de solução em condições cromatográficas, conforme descrito no item 4.5.1.

Calculo da conversão da reação em ésteres: com base a EN 14103.

$$\%Ésteres = \left( \frac{\Sigma A - API}{API} * \frac{CPI}{C_{amostra}} \right) * 100 \quad (4.7)$$

Onde:  $\Sigma A$  = Somatório das áreas dos componentes majoritários do biodiesel e do padrão interno.

API = Área do padrão interno (C17:0 – Heptadecanoato de metila);

CPI = Concentração de padrão interno na amostra injetada (aprox. 250 mg/L);

C<sub>amostra</sub> = Concentração da amostra injetada (aproximadamente 2000 mg/L).

## ***4.6 – Análises Físico-químicas***

### ***4.6.1 – Índice de Acidez***

O índice de acidez para óleos e gorduras é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de um grama de amostra. Este procedimento foi determinado segundo Moretto e Alves (1986) e Esteves et al. (1995). O procedimento consiste em colocar duas gramas da amostra em um erlenmeyer adicionando-se em seguida 25 mL de solução de éter etílico: etanol (2:1) para esse recipiente, agitando-se vigorosamente e adicionando-se a seguir duas gotas de solução alcoólica de fenolftaleína a 1%, e, por fim, titulando-se com solução aquosa de hidróxido de sódio 0,1 N até viragem do indicador de incolor para uma tonalidade rósea.

### 4.6.2 – Índice de Saponificação

Este índice indica a quantidade de hidróxido de potássio (KOH), em miligramas, requerida para saponificar 1 g do óleo utilizado (Moretto e Alves 1986). A determinação do  $IS_K$  foi feita colocando-se em refluxo, durante 1 hora, 2 g do óleo em estudo com uma solução alcoólica de KOH (4%). Após a completa saponificação deixou-se esfriar e titulou-se com ácido clorídrico a 0,5N, utilizando-se como indicador a fenolftaleína. Foi preparado um branco com todos os reagentes exceto a amostra. O  $IS_K$  foi obtido por:

$$IS_K = \left( \frac{(V_B - V_A) \cdot N_{HCl} \cdot F_{HCl} \cdot Eq_{KOH}}{P_A} \right) \quad (4.8)$$

onde:

$V_A$  – volume de HCl (0,5 N) gasto na titulação da amostra

$V_B$  – volume de HCl (0,5 N) gasto na titulação do branco

$N_{HCl}$  – normalidade do HCl

$F_{HCl}$  – fator de padronização do ácido clorídrico

$Eq_{KOH}$  – equivalente grama do KOH (56 g / mol)

$P_A$  – peso da amostra em gramas

Através da determinação deste valor foi possível calcular a quantidade de hidróxido de sódio (NaOH), em gramas, necessária para saponificar a mesma quantidade de óleo através da Equação:

$$IS_{NaOH} = \left( \frac{IS_K \cdot Eq_{NaOH}}{Eq_{KOH} \cdot 1000} \right) \quad (4.9)$$

onde:

$IS_{NaOH}$  – índice de saponificação do NaOH

$Eq_{NaOH}$  – equivalente grama do NaOH (40 g / mol)



### ***4.6.3 – Tensão Superficial***

Foi utilizado o medidor de tensão superficial CSC-DUNOUY, Interfacial Tensiometer Dynes Per CM. 20 ml da amostra foram necessárias para a medida neste instrumento que apresenta uma balança de torção utilizando um fino fio de torção para aplicar a força necessária para remover um anel de platina da superfície do líquido a ser testado. O fio de torção é fixado por um grampo (K) em uma das extremidades e por uma cabeça giratória acoplada à escala (S) na outra extremidade. A escala graduada possui 90 divisões, cada divisão correspondendo a 1 dyna. O sistema de braços da balança deste modelo de tensiômetro é construído na forma de um paralelograma articulado, tendo um braço vertical (P) e dois braços horizontais. Uma garra (x) cuja abertura é controlada pelo parafuso (N) permite a fixação do sistema de braços para a colocação ou retirada do anel. O anel é fixado na extremidade inferior do braço vertical.

### ***4.6.4 – Teor de Cinzas***

A metodologia utilizada foi de acordo com Esteves et al. (1995), que é compatível com a norma ISO 6884. Um cadinho foi aquecido por uma hora a 550°C, resfriado em dessecador e pesado acuradamente com precisão de 0,001g. Pesou-se 10 g da amostra com precisão de 0,001g no cadinho tarado e inseriu-se um pedaço de papel de filtro. A seguir o cadinho foi aquecido lentamente, em chapa de aquecimento, de tal modo que a amostra queime lentamente e fique um resíduo escuro. Após esta etapa, o mesmo foi colocado na mufla e incinerado a 550°C por volta de uma hora. Removeu-se o cadinho da mufla, deixando-o resfriar no dessecador e pesou-se com precisão de 0,001g. Depois, o cadinho foi colocado na mufla novamente, e logo que a temperatura de incineração foi alcançada, permaneceu por mais 15 minutos. Retirou-se o cadinho da mufla, deixando-o resfriar em dessecador e o mesmo foi pesado. A etapa de incineração foi repetida até que a diferença entre as duas pesagens sucessivas foi menor que 0,002g. O teor de cinzas é expresso em g/100g de amostra e foi calculado a partir da seguinte expressão:

$$W = \left( \frac{g_2 - g_1}{E} \right) \cdot 100 \quad (4.10)$$

Onde:

$g_2$  – é o peso do cadinho contendo as cinzas, em gramas;

$g_1$  - é o peso do cadinho vazio, em gramas;

$E$  – é o peso da amostra, em gramas.

#### 4.6.5 – Ácidos Graxos Livres

O método adotado por Moreto e Alves (1986) e por Esteves et al (1995) determina a porcentagem de ácidos graxos livres, expressa como ácido oléico, em óleos comuns, brutos e refinados. Avalia a qualidade do óleo para consumo ou carburantes. Foram pesados aproximadamente 5 g da amostra em um Erlenmeyer e foram adicionados 50 mL de álcool etílico (95,8% de pureza), previamente neutralizado com solução aquosa de NaOH 0,1N, utilizando 0,5 mL de solução etanólica de fenolftaleína a 1% como indicador. Em seguida, aqueceu-se a solução sobre uma placa térmica até apresentar “sinais” de ebulição. Depois, se tituló ainda quente com solução aquosa de NaOH 0,1N, até coloração rósea persistente por 15 segundos.

$$\text{Ácidos Graxos Livres} = \left( \frac{V \cdot F \cdot 28,2}{P} \right) \quad (4.11)$$

Em que: V = número de mL de solução de hidróxido de sódio a 0,1 N gasto na solução; F = fator da solução de hidróxido de sódio; P = número de gramas da amostra.

#### ***4.6.6 – Umidade e Material Volátil***

Para a determinação da umidade do óleo foi utilizado o método recomendado para óleos e gorduras comuns. O procedimento consiste em pesar cerca de 5 a 20 g de amostra, em um béquer de 150 mL seco e lavado. Aquece-se a amostra em placa térmica, agitando o béquer ocasionalmente para evitar salpicos. O aquecimento é considerado concluído, quando cessada a evolução de bolhas de vapor. A temperatura não deve exceder 130°C. A amostra é resfriada em dessecador e pesada (Moreto e Alves 1986).

$$\text{Umidade e matéria volátil\%} = \left( \frac{\text{perda de peso} \cdot 100}{\text{peso da amostra}} \right) \quad (4.12)$$

O método acima descrito foi utilizado para o óleo de Coco. Para a determinação da umidade do biodiesel, esta medida foi realizada por centrifugação (marca CIENTEC), sob rotação de 3500 rpm por 30 minutos, segundo norma recomendada pela ANP (ASTM D 2709).

#### ***4.6.7 – Viscosidade***

A viscosidade cinemática foi determinada por meio de um viscosímetro Láctea/Julabo, modelo ED, 12872 DIN acoplado a um tubo capilar, seguindo a metodologia descrita pela norma ASTM D445.

#### ***4.6.8 – Ponto de Fulgor***

Para esta medida, foi utilizado o medidor de ponto de fulgor Aparelho Pensky-Martens, 220 v, Láctea. Semi Automatic Pensky-Martens Flashpoint Tester seguindo a metodologia descrita pela norma ASTM D93.

#### ***4.6.9 – Poder Calorífico***

Para esta medida foi utilizada uma bomba calorimétrica, tipo PARR, modelo 134IEE. O calorímetro a volume constante é composto de um recipiente termostático de parede dupla, vaso calorimétrico com capacidade para 3 L, agitador de hélice, termômetro de mercúrio e bomba de combustão com capacidade interna de 0,3 L, contendo na parte superior duas válvulas, sendo uma delas utilizada para a emissão de gases.

#### ***4.6.10 – Teor de Glicerina Total***

O teor de glicerina total do óleo foi determinado segundo projeto 00.001.62-004 do CENPES, método recomendado pela ANP.

#### ***4.6.11 – Densidade***

O método empregado na determinação da densidade real do óleo e dos biodieseis utiliza um picnômetro de 10 cm<sup>3</sup> previamente calibrado com água destilada a 25°C. Foram realizadas três repetições para o cálculo da densidade real.

---

*Capítulo 5*

*Resultados e discussões*

---

## 5. Resultados e discussões

### 5.1 – Caracterização da Matéria-prima

O óleo de coco foi caracterizado tanto em função de suas principais propriedades físico-químicas, bem como em relação aos seus constituintes químicos.

A Tabela 5.1 apresenta as propriedades físico-químicas do óleo de coco utilizado para a realização deste trabalho. Observa-se um elevado índice de acidez, característica esta compatível com óleos brutos que não sofreram qualquer processo de refino, nem sequer degomagem, para remoção de fosfatídeos e algumas similaridades em relação as suas propriedades com o óleo de coco produzido em outras regiões, bem como com outras oleaginosas que apresentam alto teor do componente majoritário (ácido láurico) presente no óleo de coco (Yuan et. al., 2005; Santos et al., 2007).

Tabela 5. 1 - Propriedades Físico-químicas do Óleo de Coco

Propriedades	Valores	Literatura
teor de glicerina total (% m)	16,45	-
tensao superficial (dynas/cm)	27,8	-
teor de cinzas (g/100g)	0,016983	-
ponto de fulgor (°C)	207	-
% acidos graxos livres	2,31	2,25 (Coco) *
Umidade (%)	0,53	-
Viscosidade cinemática (mm <sup>2</sup> /s)	24,68	24,85(coco)*
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,91603	0,909 (Coco) *
Acidez (mg KOH/g)	4,48	1,26 (babaçu) **
Índice de saponificação	288	253 (babaçu)**
Poder calorífico (KJ/Kg)	37657,62	37886 (babaçu) ***

\* Jitputti et al., 2006; \*\*Santos et al., 2007; \*\*\* Pianovski, Jr, 2002.

A Tabela 5.2 apresenta o resultado da identificação dos componentes presentes no óleo e no Anexo 1 se encontra o cromatograma característico de identificação dos picos, com os respectivos tempos de retenção necessários para o cálculo da porcentagem de cada

componente no óleo. Para facilitar a identificação dos ácidos graxos foram desprezados os componentes minoritários presentes no óleo.

Observa-se a predominância de ácido láurico em grande porcentagem presente no óleo, o que está de acordo com a literatura consultada sobre a composição do óleo de coco (Yuan et. al., 2005), [www.anvisa.gov.br/legis/resol/482\\_99.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm). Os resultados da composição do óleo também foram compatíveis com os encontrados por Bunyakiat et al. (2006), que identificaram basicamente os mesmos componentes, porém com um teor de 44,45% de ácido láurico.

Tabela 5. 2 - Identificação de componentes presentes no óleo de coco.

Componente	Nome	Tempo de retenção (min)	Área	% na amostra
C8:0	Ácido caprílico	2,338	55184	6,13
C10:0	Ácido cáprico	3,173	42125	4,68
C12:0	Ácido láurico	4,811	382077	42,49
C14:0	Ácido mirístico	7,299	179210	19,93
C16:0	Ácido palmítico	10,332	104461	11,61
C18:0	Ácido esteárico	13,500	20111	2,23
C18:1	Ácido oléico	13,771	84897	9,44
C18:2	Ácido linoléico	14,365	30958	3,44

## 5.2 – Testes Preliminares

### 5.2.1 – Teste inicial de catálise básica direta do óleo bruto

Os testes preliminares se iniciaram com a tentativa de se realizar a transesterificação direta do óleo de coco com álcool etílico e NaOH como catalisador. As condições de operação utilizadas foram: temperatura = 60°C, 1% de catalisador em relação à massa de óleo e razão molar de 1:6 (óleo:álcool), com um tempo de reação de 60 minutos.

Observamos que não houve sucesso neste processo, formando-se um fluido pastoso, em lugar do esperado biodiesel (Figura 5.1-a). Mesmo aumentando a razão molar para 1:8, e também aumentando o tempo de reação por até cerca de duas horas, não se conseguiu

visualizar nenhuma possibilidade de ter havido a produção de biodiesel e nem mesmo a formação de duas fases quando a amostra foi submetida à decantação (Figura 5.1-b). Diante deste resultado negativo, avaliou-se que seria interessante se testar 3 rotas diferentes para a produção de biodiesel, entretanto, desta vez, aumentando-se a temperatura para 70°C.

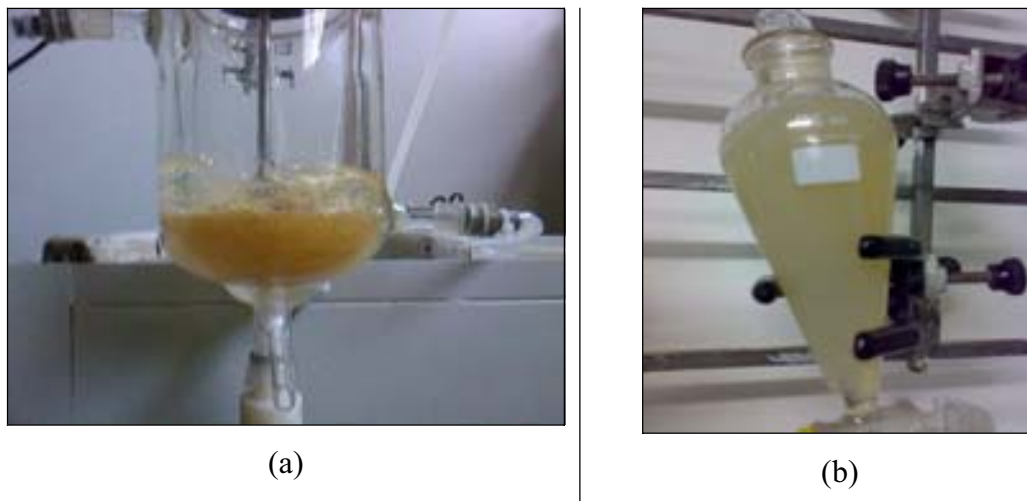


Figura 5. 1 - Aspecto visual do produto obtido sob temperatura de 60° C, razão molar 1:6, 1% de NaOH: a) Após 60 minutos de reação; b) Em processo de tentativa de decantação após aumento da razão molar e do tempo de reação, com adição de ácido sulfúrico para paralisar a reação.

### 5.2.2 – Resultado dos Testes preliminares de avaliação de Rotas

Foram avaliadas três diferentes rotas (catálise ácida, transesterificação básica direta, e Catálise ácida seguida de catálise básica), cujos resultados estão apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5. 3 - Avaliação preliminar de conversão de biodiesel sob diferentes Rotas.

Rotas	Conversão (%)
catálise ácida	11,04
transesterificação básica direta	76,3
2 etapas (Catálise ácida seguida de catálise básica)	76,6

T = 70°; t = 60 min; R = 1:6 (óleo:álcool)

Os resultados encontrados apontam que sob estas condições é possível a produção de biodiesel nas 3 rotas avaliadas. Entretanto, na catálise ácida foi observada uma conversão em

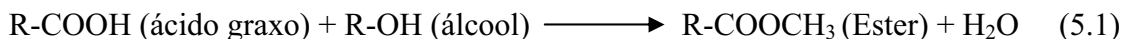


níveis muito baixos. Em relação às outras duas rotas os valores numéricos foram similares, e por esta razão optou-se por fazer o planejamento experimental com estas rotas de forma se otimizar as variáveis de processo em cada rota.

Em função do resultado obtido na transesterificação direta em que a reação apresentou uma tendência de aumento de conversão após o tempo estipulado (60 minutos), adotou-se que no planejamento experimental realizado posteriormente, o tempo máximo de reação fosse aumentado, com o objetivo de se observar o comportamento da conversão para tempos maiores e seus efeitos interativos com as outras variáveis.

Ainda nesta etapa preliminar foi avaliada a influência do teor de água presente no álcool sobre a conversão. As reações foram realizadas nas 3 rotas utilizando-se o álcool PA (99,8%) e o álcool com pureza de 99,5% (Figura 5.2).

Na catálise ácida não houve diferença significativa na conversão em relação ao teor de água presente no álcool (11,04 e 10,92%, respectivamente). Isto poderia ser esperado visto que a água é um subproduto desta reação e é arrastada no processo (os ácidos graxos reagem com o álcool produzindo ésteres e água). Este mesmo ponto de vista é defendido por Fabiano et al (2007).



Já nas outras duas rotas, este efeito foi relevante, principalmente na rota em duas etapas (76,6 e 47,45%, respectivamente). Isto acarretou uma diferença em cerca de 38,29% na conversão. Desta forma, adotou-se que nos planejamentos experimentais subseqüentes, se deveria utilizar o álcool etílico de maior pureza, de forma que o teor de água não possa oferecer interferências na conversão final.

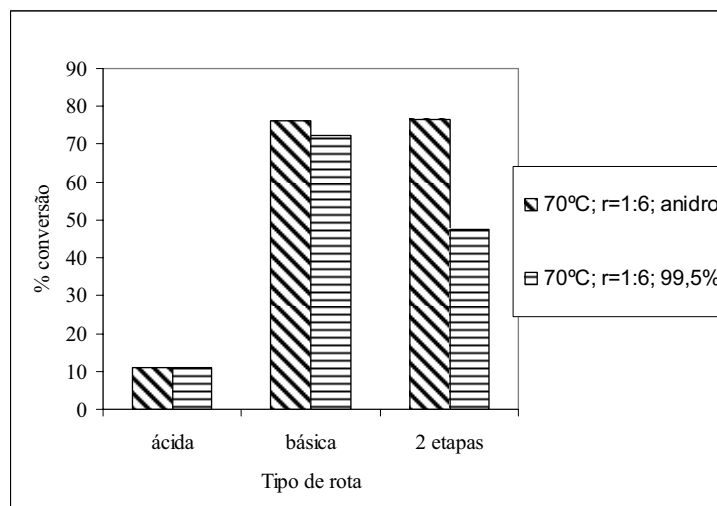


Figura 5. 2 - Influência do teor de água presente no álcool sobre a conversão, a 70°C, R = 1:6.

### 5.3 – Influências das variáveis de processo sobre o rendimento da reação

#### 5.3.1 – Rota 1: Catálise ácida seguida de catálise básica

A Tabela 5.4 apresenta o resultado do planejamento experimental realizado na Rota 1. Os efeitos dos fatores escolhidos: temperatura, tempo e razão molar óleo/álcool foram calculados utilizando o Statistica 7.0, conforme Tabela 5.5 (apenas os valores mais significativos).

Tabela 5. 4 - Resultado do planejamento experimental da Rota 1.

Experimento	Razão molar (óleo:álcool)	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)	Conversão (%)
1	1:6	60	60	70,65
2	1:8	60	60	69,45
3	1:6	80	60	66,36
4	1:8	80	60	73,57
5	1:6	60	90	85,29
6	1:8	60	90	72,96
7	1:6	80	90	83,35
8	1:8	80	90	62,27
9	1:7	70	75	65,99
10	1:7	70	75	71,49
11	1:7	70	75	68,60

Tabela 5. 5 - Efeitos calculados no Statistica 7.0 para o planejamento fatorial 2<sup>3</sup>

Variáveis	Intervalo	Efeitos
Razão Molar	1:6-1:8	-3,52
Tempo (min)	60-90	3,06
Tempo X Razão Molar	-	-5,07
Temperatura (C°)	60-80	-1,64

Na Tabela 5.5, a coluna dos efeitos indica o percentual de aumento ou diminuição da conversão de biodiesel representada pelos sinais de positivo e negativo respectivamente, ou seja, quando aumentamos a razão molar de 1:6 até 1:8, a conversão irá diminuir em média, 3,52 %. Resultados análogos também foram encontrados por Eevera et. al. (2008) o qual também observou que aumentando a quantidade de álcool acima do valor ótimo, acarretou prejuízos para a reação. Segundo estes autores, álcool em excesso também dificulta o processo de separação, aumentando os custos do processo. O efeito negativo do aumento da temperatura (-1,6449), também é justificado por Eevera et al, (2008), que afirmam que altas temperaturas podem vir a acelerar a reação de saponificação, diminuindo assim a conversão.

Quando aumentamos o tempo de reação de 60 até 90 minutos, a conversão aumentou em média, 3%. O efeito combinado das variáveis tempo e razão molar foi o mais significativo, sendo o único estatisticamente significativo para um nível de 95% de confiança. Isto pode ser constatado no diagrama de Pareto (Figura 5.3), o qual ilustra os efeitos das variáveis estudadas individualmente bem como suas interações, de duas a duas, no que diz respeito à conversão em biodiesel. O efeito será tão significativo quanto mais à direita da linha vermelha ele estiver, no nível de significância de 95 % de confiança.

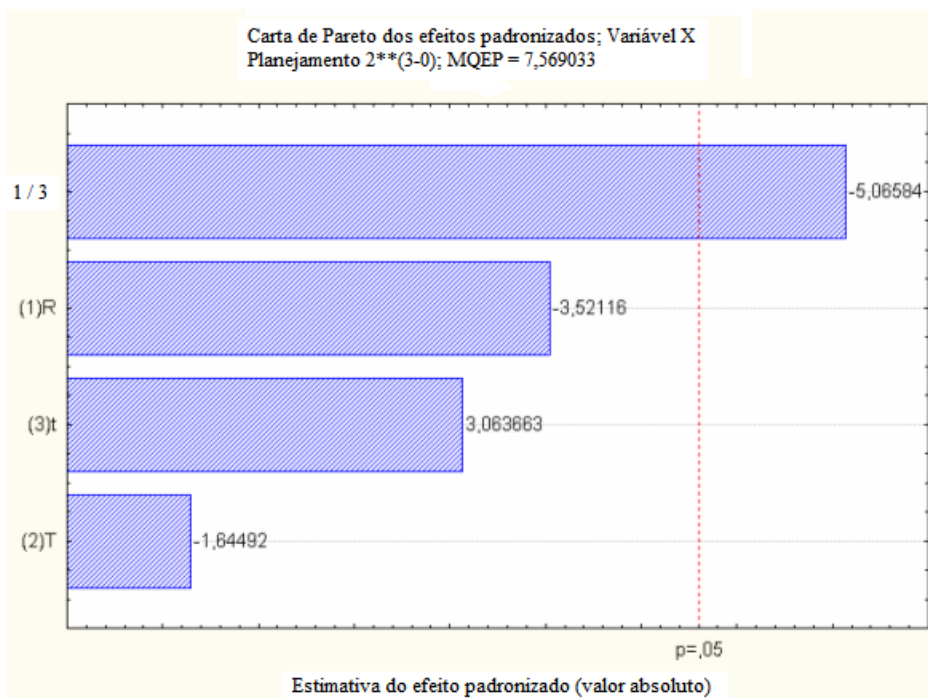


Figura 5. 3 - Diagrama de Pareto, para os resultados obtidos com a rota 1.

1 / 3- interação das variáveis 1(R – razão molar) e 3(t - tempo de reação), (1)R - razão molar, (3)t – tempo de reação e (2)T – temperatura.

Com a regressão dos dados utilizando-se o Statistica 7.0, obteve-se um modelo matemático (Equação 5.2) para a conversão da reação de transesterificação considerando o intervalo de probabilidade de 95% de confiança.

$$Y (\%) = 71,81636 - 3,425 R - 1,6 T + 2,98 t - 4,9275 R.t \quad (5.2)$$

O coeficiente de correlação  $R^2$  ajustado para o modelo apresentado na equação acima foi de 0,7728 (incluindo os quatro efeitos acima apresentados), o que demonstra um resultado relativamente satisfatório, e que é ilustrado pela figura 5.4, onde se visualiza uma boa correlação entre os valores preditos pelo modelo e os observados, pois se observa uma aglomeração considerável dos pontos em torno da reta representativa.

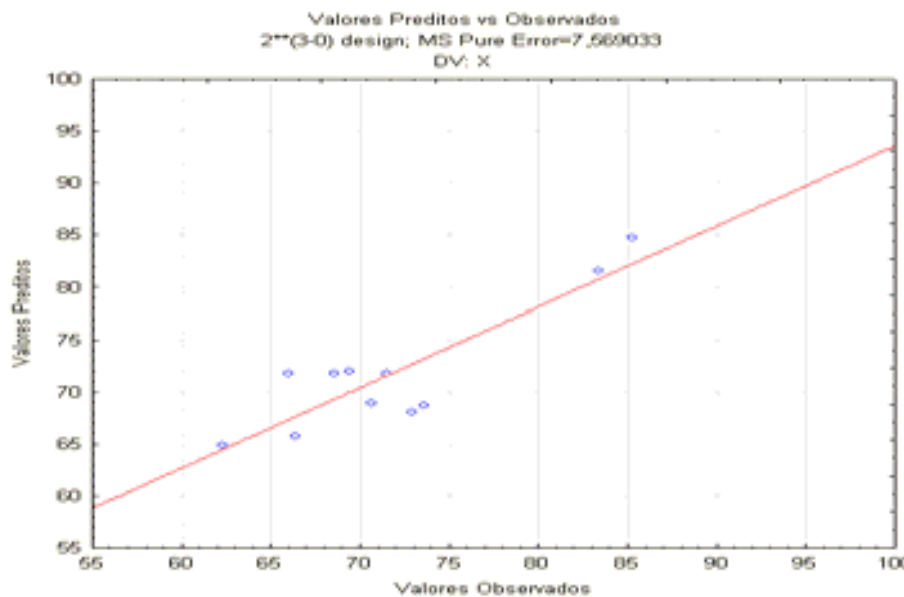


Figura 5. 4 - Valores preditos pelo modelo *versus* valores observados.

A figura 5.5 apresenta o gráfico dos resíduos, onde também fica evidente a validade do modelo e a significância da regressão, pois mostra uma boa flutuação dos pontos bem como a distribuição aleatória em torno do ponto zero.

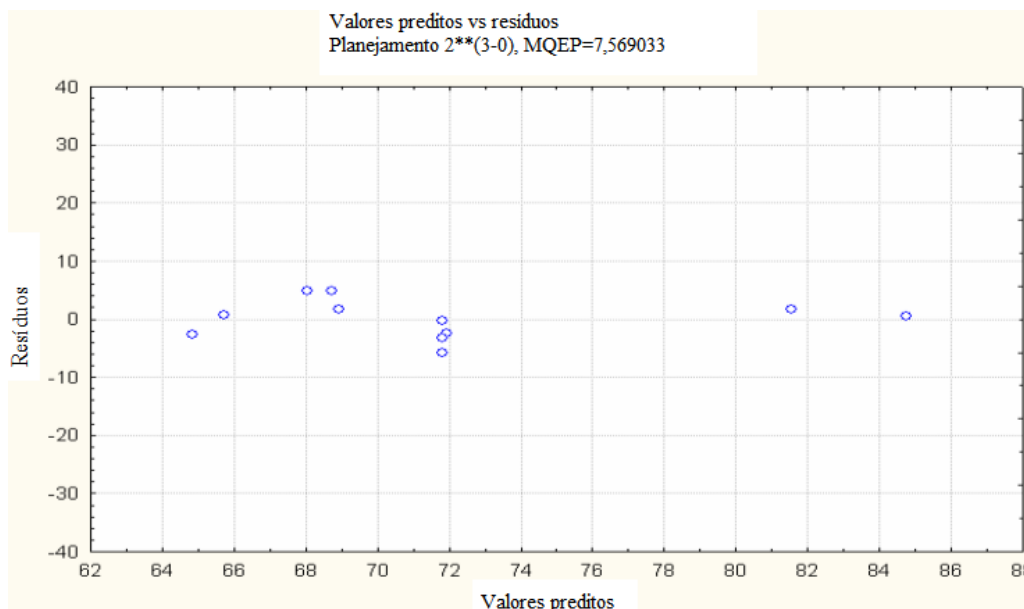


Figura 5. 5 - Resíduos dos valores de conversão em biodiesel.

A figura 5.6 apresenta uma superfície de resposta plotada em função das variáveis que se mostraram mais significativas para o processo: razão molar e tempo. Observa-se que a superfície de resposta (conversão) apresenta uma inclinação bastante pronunciada em direção

ao seu ponto máximo (ótimo) quando há uma diminuição da razão molar óleo/álcool e um aumento no tempo de reação.

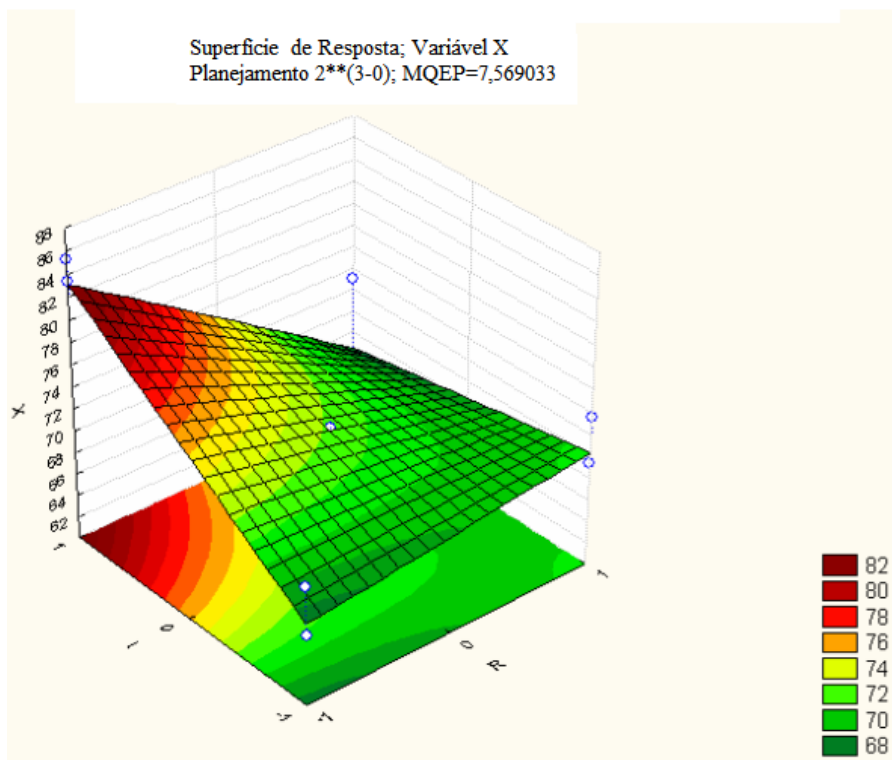


Figura 5. 6 - Superfície de resposta em função da conversão, para razão molar *versus* tempo.

A análise de variância para o modelo é apresentada na tabela 5.6. O valor da razão  $MQ_R/MQ_r$  ( $F$  calculado) foi maior que o  $F_{4,6}$  (tabelado), (valor encontrado = 1,51) significando que nossa regressão é estatisticamente significativa do ponto de vista do teste  $F$ , segundo Barros Neto et. al., 1996.

Mesmo sendo o modelo estatisticamente significativo, esse método ainda não pode nos afirmar que tal modelo é também preditivo dentro dos intervalos estudados para cada fator. Para tanto, faz-se necessário o teste  $F$  devido a falta de ajuste. Neste teste, a razão entre o  $F_{calc}$  e o  $F_{4,2 (tab)}$  deve ser menor que 1. Isto pode ser verificado na tabela 5.6, já que o  $F_{calc}$  é bem menor que o  $F_{4,2 (tab)}$  (valor encontrado = 0,13). Isto significa que o modelo está bem ajustado às respostas do planejamento fatorial e que além de ser um modelo significativo sob o ponto de vista estatístico é também um modelo preditivo dentro do intervalo estudado para cada variável.

Tabela 5. 6 - Análise de Variância para transesterificação de óleo de coco

Fonte de Variação	Soma Quadrática	N g.l.	Média Quadrática	Fcalc (95%)	F tab (95%)
Regressão	379,61	4	94,90	5,10	4,35
Resíduos	111,60	6	18,60	-	-
Falta de Ajuste	96,46	4	24,12	3,19	19,30
Erro Puro	15,14	2	7,57	-	-
Total	491,21	10	-	-	-

% de variação explicada: 77,28  
% máxima de variação explicável: 96,9

Podemos então concluir que grande parte dos resíduos deixados pelo modelo se deve aos erros aleatórios, muitas vezes atribuídos à imprecisão dos equipamentos e medidas feitas durante os procedimentos laboratoriais. Outras vezes, tais resíduos podem ser atribuídos à falta de ajuste do modelo, o que não é constatado pelo teste F, ou seja, devido aos erros aleatórios, o modelo não é capaz de cobrir toda faixa de variação dos fatores estudados. Contudo, o modelo se mostra satisfatório e capaz de fazer previsões da conversão de biodiesel dentro dos intervalos de interesse para cada fator, já que se trata de um modelo empírico, não podendo assim sofrer extrapolações.

### **- Ilustrações Gráficas - Rota 1**

Finalmente, a Figura 5.7 apresenta uma ilustração da primeira etapa do processo de decantação da Rota 1 (Catálise ácida seguida de catálise básica). É visível a formação de uma fina camada de cor avermelhada na parte superior do funil de decantação, logo após o término da primeira etapa da reação. Na esterificação foi utilizada como catalisador o ácido sulfúrico, visto que Knothe et al (2008) sugerem que quando se tem muito AGL não deve ser adotado catalisador alcalino, pois os AGL reagem formando sabão e água. Estes emulsificam e solubilizam outros materiais lipofílicos, aumentando a dificuldade de separação entre fases.



Figura 5. 7 - Aspecto visual logo após a etapa de catálise ácida.

A Figura 5.8 apresenta o processo de lavagem após a catálise ácida. Na figura (a), é apresentado o aspecto visual logo após a adição da água aquecida, enquanto que na figura (b), é visualizada a separação das fases, com a água na fase inferior. Concluindo o processo global desta rota, apresentamos o biodiesel produzido por esta rota ilustrado na Figura 5.9. Observe-se que o mesmo se apresenta límpido e de cor amarelo bem claro.



(a)



(b)

Figura 5. 8 - Processo de lavagem da catálise ácida.





Figura 5. 9 - Biodiesel produzido pela Rota 1 após processo de purificação.

### 5.3.2 – Rota 2: Catálise básica direta

A Tabela 5.7 apresenta o resultado do planejamento experimental realizado na Rota 2. Os efeitos dos fatores escolhidos: temperatura, tempo e razão molar óleo/álcool foram calculados utilizando o Statistica 7.0, conforme Tabela 5.8 (apenas os valores mais significativos).

Tabela 5. 7 - Resultado do planejamento experimental da Rota 2.

Experimento	Razão molar (óleo:álcool)	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)	Conversão (%)
1	1:4,5	70	60	45,85
2	1:6,5	70	60	63,97
3	1: 4,5	80	60	55,56
4	1: 6,5	80	60	87,35
5	1: 4,5	70	120	63,61
6	1: 6,5	70	120	61,45
7	1: 4,5	80	120	62,14
8	1: 6,5	80	120	63,01
9	1:5,5	75	90	66,16
10	1: 5,5	75	90	62,04
11	1: 5,5	75	90	68,28

Tabela 5. 8 - Efeitos calculados no Statistica 7.0 para o planejamento fatorial 2<sup>3</sup>.

Variáveis	Intervalo	Efeitos
Razão Molar	1:4,5-1:6,5	5,42
Temperatura (°C)	70-80	3,70
Tempo <i>versus</i> Razão Molar	-	-5,71
Temperatura <i>versus</i> Tempo	-	-3,68

A coluna dos efeitos indica o percentual de aumento ou diminuição da conversão de biodiesel representada pelos sinais de positivo e negativo respectivamente, ou seja, quando aumentamos a razão molar de 1:4,5 até 1:6,5, a conversão irá aumentar em média, 5,41%. Quando aumentamos a temperatura do meio reacional de 70 até 80 °C, a conversão aumentou em média, 3,69 % e assim sucessivamente. O efeito combinado das variáveis tempo e razão molar foi o mais significativo estatisticamente para um nível de 95% de confiança seguido do efeito da razão molar. Isto pode ser constatado no diagrama de Pareto (figura 5.10).

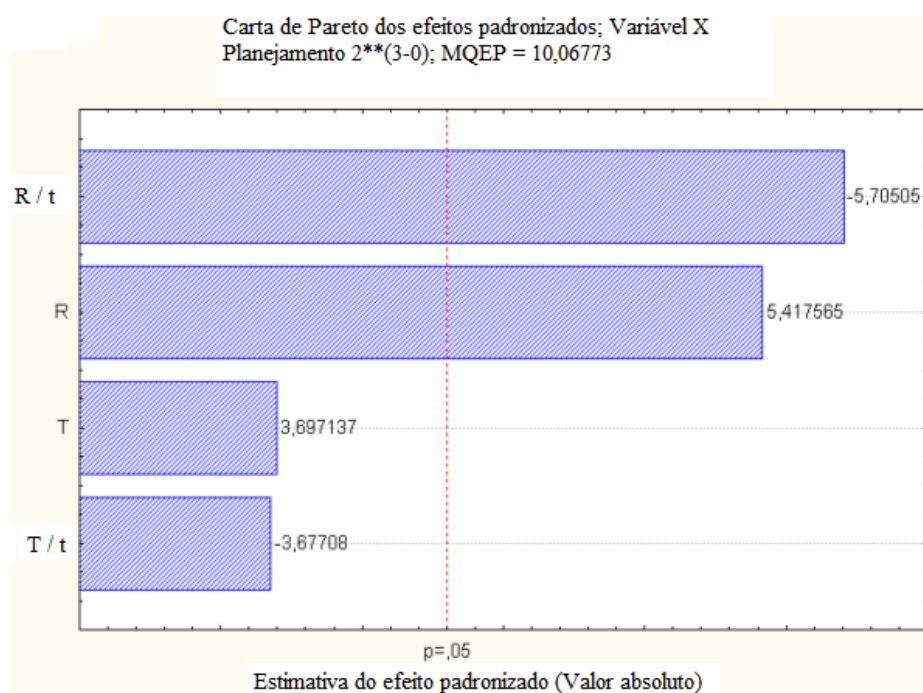


Figura 5. 10 - Diagrama de Pareto, para os resultados obtidos com a rota 2.

R / t – interação das variáveis R (razão molar) e t (tempo de reação), R - razão molar, T – temperatura e T / t – interação das variáveis T – temperatura e t - tempo de reação.

O modelo matemático (Equação 5.3) para a conversão da reação de transesterificação foi obtido através da regressão dos dados utilizando-se o Statistica 7.0 considerando o intervalo de probabilidade de 95% de confiança.

$$Y (\%) = 63,5836 + 6,0775 R + 4,1475 T - 6,4 R.t - 4,125 Tt \quad (5.3)$$

O coeficiente de correlação  $R^2$  ajustado para o modelo foi de 0,9134, resultado este que se mostra bastante satisfatório. Isto é demonstrado pela figura 5.11, na qual se avalia uma boa correlação entre os valores preditos pelo modelo e os observados em laboratório, pois se observa uma aglomeração considerável dos pontos em torno da reta representativa do modelo.

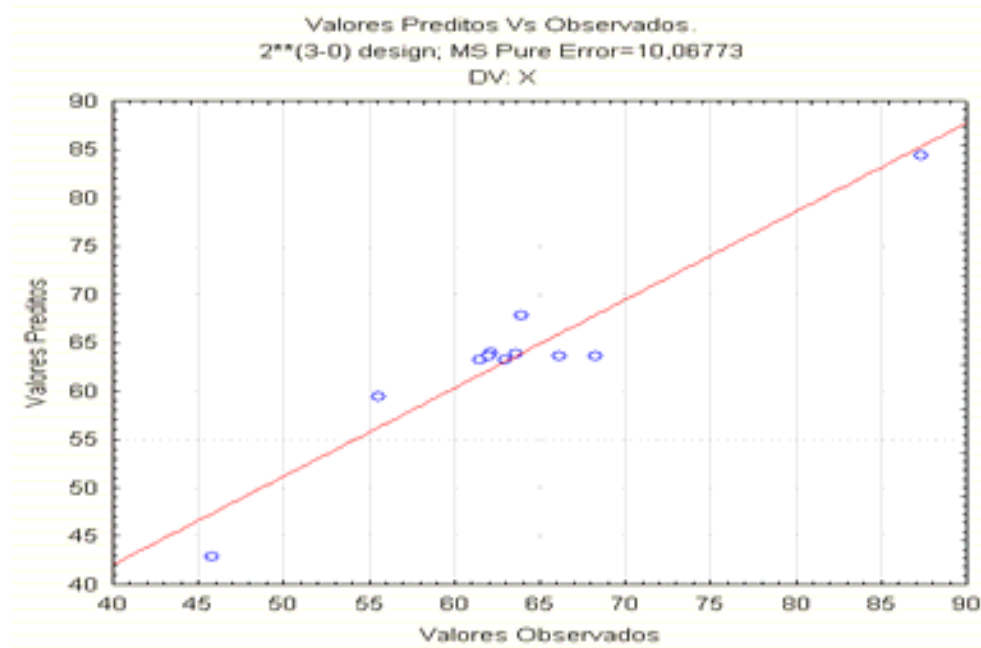


Figura 5. 11 - Valores preditos pelo modelo *versus* valores observados, para os resultados obtidos com a rota 2.

A figura 5.12 apresenta o gráfico dos resíduos, onde também se apresenta evidente a validade do modelo e a significância da regressão, pois apresenta uma boa flutuação dos pontos bem como a distribuição aleatória em torno do valor zero.

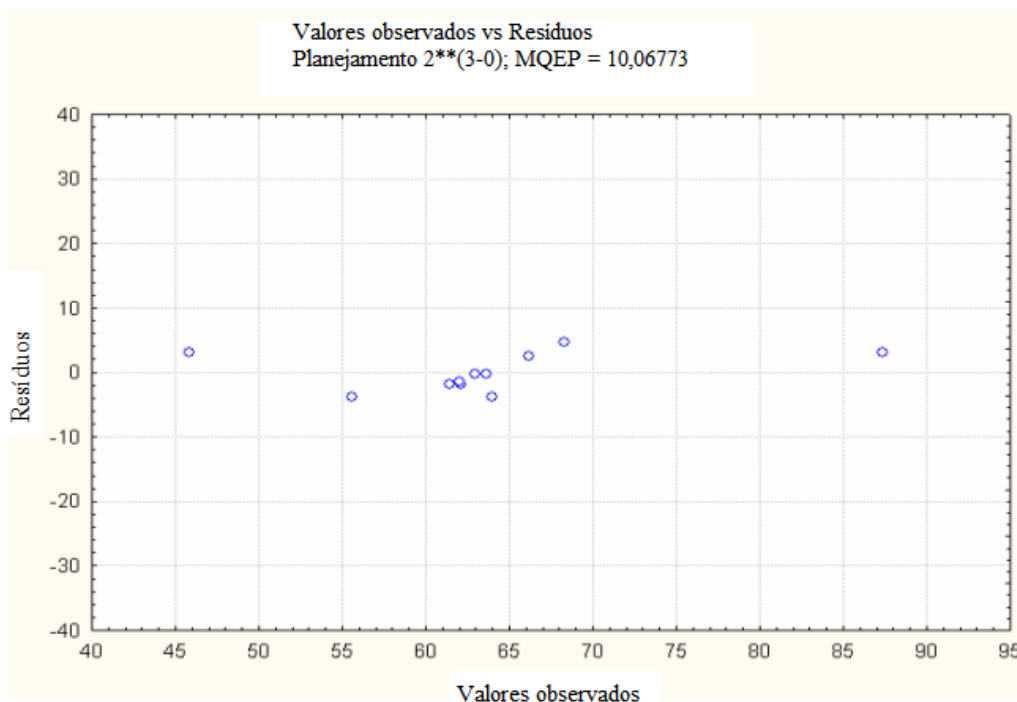


Figura 5. 12 - Resíduos dos valores de conversão em biodiesel, para os resultados obtidos com a rota 2.

A superfície de resposta plotada em função da razão molar e tempo (figura 5.13) apresenta uma inclinação bastante pronunciada em direção ao seu ponto máximo (ótimo) quando há uma diminuição no tempo de reação e um aumento da razão molar óleo/álcool.

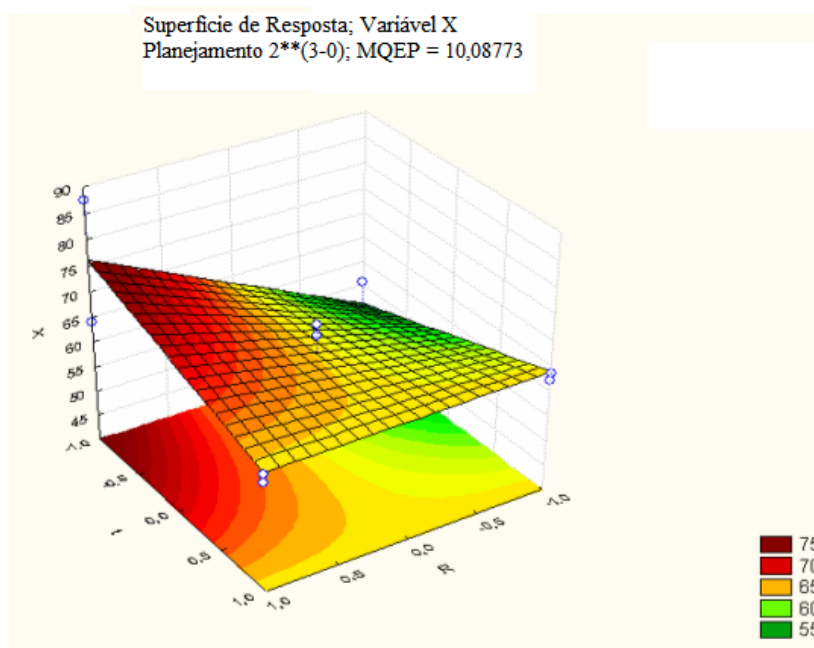


Figura 5. 13 - Superfície de resposta em função da conversão, para razão molar *versus* tempo.

A análise de variância para o modelo é apresentada na tabela 5.9. O valor da razão  $MQ_R/MQ_r$  (F calculado) foi maior que o  $F_{4,6}$  (tabelado), isto significa que a regressão é estatisticamente significativa do ponto de vista do teste F segundo Barros Neto et. al., 1996.

O teste F devido a falta de ajuste indica que o modelo também serve para fins preditivos, já que a razão entre o  $F_{calc}$  e o  $F_{4,2 (tab)}$  devido a falta de ajuste deve ser menor que 1. Isto pode ser verificado também na tabela 5.9. Sendo o resultado encontrado entre a razão do  $F_{calc}$  e o  $F_{4,2 (tab)}$ , bem menor que 1 (0,08), isso significa que o modelo está bem ajustado às respostas do planejamento fatorial e que além de ser um modelo significativo sob o ponto de vista estatístico é também um modelo preditivo dentro dos intervalos estudado para cada variável.

Podemos então concluir que o modelo se mostra satisfatório e capaz de fazer previsões da conversão de biodiesel dentro dos intervalos de interesse para cada fator.

Tabela 5. 9 - Análise de Variância para catálise básica direta de óleo de coco.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	N g.l.	Média Quadrática	$F_{calc}$ (95%)	$F_{tab}$ (95%)
Regressão	896,91	4	224,23	15,83	4,53
Resíduos	84,99	6	14,16	-	-
Falta de Ajuste	64,85	4	16,21	1,61	19,25
Erro Puro	20,14	2	10,07	-	-
Total	981,89	10	-	-	-

% de variação explicada: 91,34

% máxima de variação explicável: 97,87

### - Ilustrações Gráficas – Rota 2

A figura 5.14 apresenta o aspecto visual do processo de decantação para separação das fases na rota de transesterificação direta. Para 100g de óleo de coco, após a reação com adição do álcool e catalisador, resultou em 10,3g de glicerina e 87g de biodiesel e 3,7g de perdas, em média (após o processo de retirada do álcool).



Figura 5. 14 - Aspecto visual do processo de separação de fases.

Nesta rota foi observado que após o processo de purificação do biodiesel, foi formado um depósito sólido após cerca de dois dias na temperatura ambiente (Figura 5.15). Várias são as suposições em relação a formação deste depósito sólido:

Segundo Canakci et al, (2001), citado por Knothe et al. (2008), a exposição de matéria prima com alta acidez às condições alcalinas tradicionalmente utilizadas na transesterificação promove a produção de sabões. Estes emulsificam e solubilizam outros materiais lipofílicos. Devido ao óleo utilizado ser uma matéria prima bruta, estes contém fosfatídeos que são compostos tensoativos tais como os sabões.



Figura 5. 15 - Aspecto visual do depósito sólido formado após cerca de dois dias na temperatura ambiente.

Concluído o processo global, apresentamos o biodiesel produzido por esta rota ilustrado na Figura 5.16 (após a retirada do depósito sólido). Observe-se que o mesmo se apresenta límpido e de cor amarelo ouro.



Figura 5. 16 - Biodiesel produzido pela Rota 2.

## 5.4 – Avaliação preliminar do Estudo Cinético

### 5.4.1 – Rota 1: Catálise ácida seguida de catálise básica

As Figuras 5.17 a e b, apresentam os dados experimentais de conversão em função do tempo para as duas etapas que compõem a Rota 1: Catálise ácida seguida de catálise básica, nas duas temperaturas avaliadas ( 60°C e 80°C).

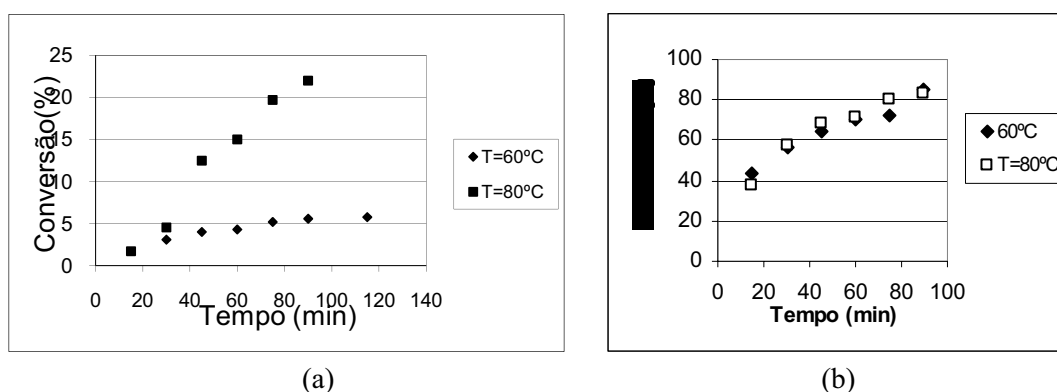


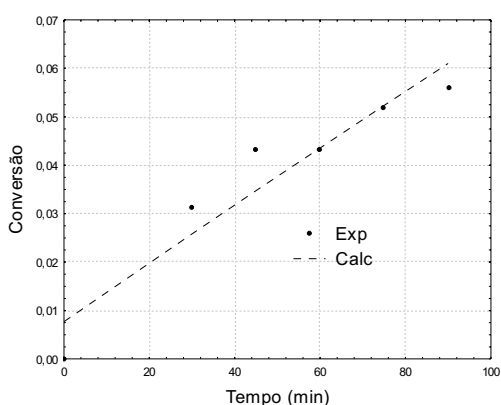
Figura 5. 17 - Rota 1: Conversão *versus* tempo: (a) Etapa 1: Catálise ácida (90 minutos, 60°C e 80°C, razão molar = 1:6); (b) Etapa 2 – catálise básica (90 minutos, 60°C e 80°C, razão molar = 1:6).

Podemos verificar que na primeira etapa a conversão é baixa (Figura 5.17-a), visto que o objetivo desta é eliminar os ácidos graxos livres e convertê-los em biodiesel. Ainda

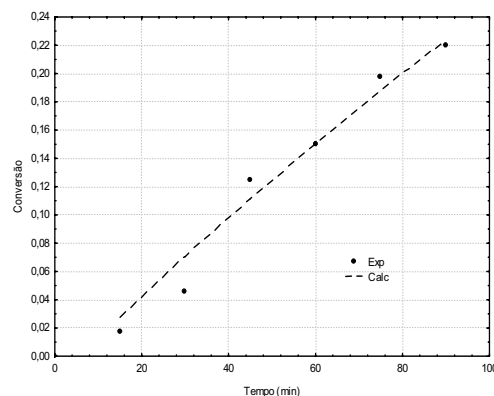
nesta primeira etapa os ácidos graxos livres foram convertidos em biodiesel, e que já se pode partir para a segunda etapa da reação. Isto pode ser bem visualizado neste gráfico na curva apresentada para  $T=60^{\circ}\text{C}$ , onde a reação foi prolongada até 115 minutos, e o aumento da conversão foi insignificante (5,58% para 5,77% entre os tempos de 90 minutos e 115 minutos, respectivamente).

Na segunda etapa da reação (apresentada na figura 5.17-b) pode-se observar um grande aumento na conversão, já que desta vez os triglicerídeos são convertidos em biodiesel, já sem a presença de ácidos graxos livres que dificultam a reação.

Nas Figuras 5.18 a e b, e figuras 5.19 e 5.20 estão apresentados os modelos que melhor se ajustaram nas duas etapas da reação. Observa-se, portanto, que a primeira etapa (esterificação) (figura 5.18 a e b) se comportou como uma reação característica de 1º ordem e na segunda etapa (figuras 5.19 e 5.20), o modelo que apresentou um melhor ajuste se comportou como uma reação de ordem = 1,6226.



(a)



(b)

Figura 5. 18 - Rota 1: Dados experimentais *versus* modelo ajustado. Rota 1 - Primeira etapa: catálise ácida: (a)  $T = 60^{\circ}\text{C}$ ;  $R = 1:6$ ; (b)  $T = 80^{\circ}\text{C}$ ;  $R = 1:6$ .



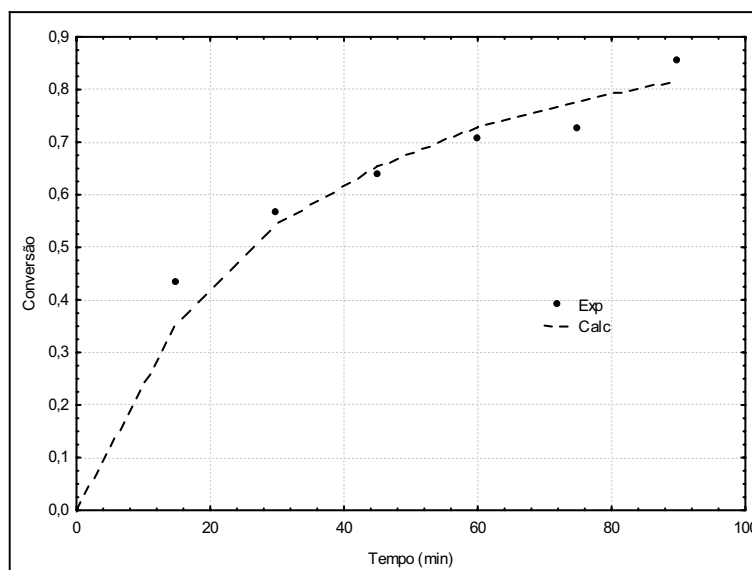


Figura 5. 19 - Rota 1: Etapa 2 - Dados experimentais *versus* modelo ajustado da segunda etapa (transesterificação direta) do óleo de coco, a partir da equação da taxa 60°C; R = 1:6.

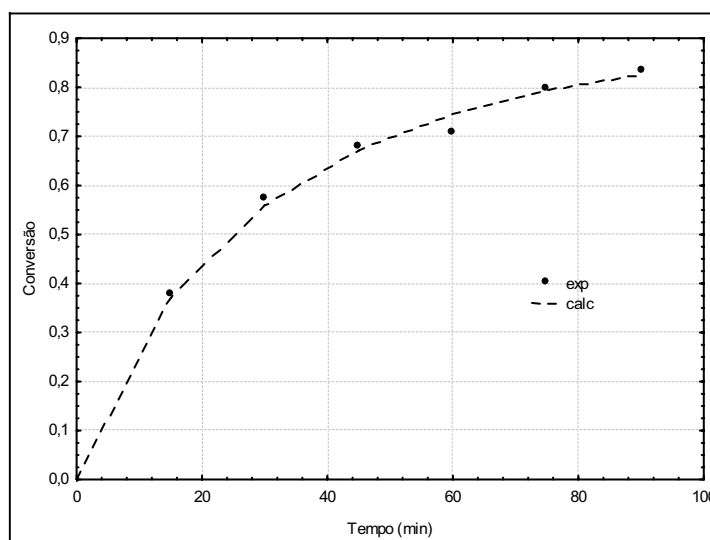


Figura 5. 20 - Rota 1: Etapa 2 - Dados experimentais *versus* modelo ajustado da segunda etapa (transesterificação direta) do óleo de coco, a partir da equação da taxa. T = 80°C; R = 1:6.

A Tabela 5.10 complementa esta análise apresentando os coeficientes de correlação dos modelos ajustados, a constante de velocidade e a Energia de ativação. Entretanto, vale ressaltar que foram avaliados apenas dois níveis de temperatura, e que com isto podemos dizer que estes dados são apenas estimativas preliminares.

Tabela 5. 10 - Quadro resumo do Estudo cinético preliminar da Rota 1.

Rota 1	Modelo ajustado	Constante de velocidade (k)		R <sup>2</sup>	
		60°C	80°C	60°C	80°C
Etapa 1: Esterificação	$(-r_A) = kC_A$	$6,13 \cdot 10^{-4}$	$3,012 \cdot 10^{-3}$	0,90	0,97484
Etapa 2: Transesterificação	$(-r_A) = kC_A^{1,6226}$	$3,584 \cdot 10^{-2}$	$3,854 \cdot 10^{-2}$	0,9443	0,9915

### 5.4.2 – Rota 2: Catálise básica

Na Figura 5.21 e na tabela 5.11, está apresentado o modelo que melhor se ajustou na reação de transesterificação direta. Observa-se, portanto, que o modelo que apresentou um melhor ajuste se comportou como uma reação de ordem = 1,93, e o coeficiente de correlação se apresentou bastante satisfatório com o valor de 0,99.

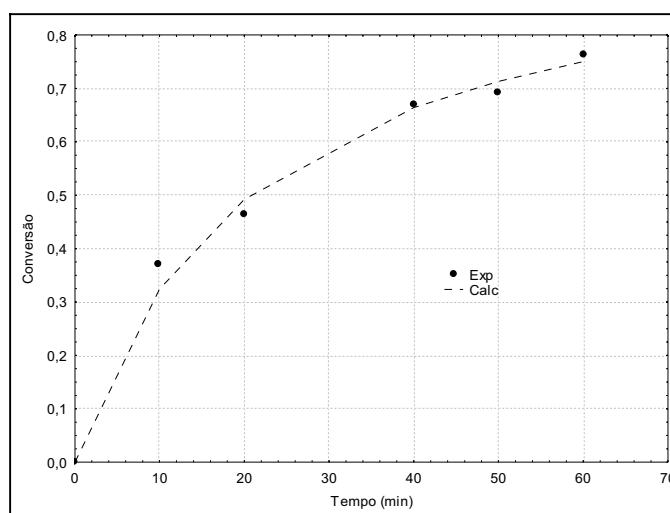


Figura 5. 21 - Rota 2: Dados experimentais *versus* modelo ajustado da transesterificação direta do óleo de coco, a partir da equação da taxa. T = 70°C; R = 1:6.

Tabela 5. 11 - Quadro resumo do Estudo cinético da Rota 2.

Rota 2	Modelo ajustado	Constante de velocidade (k)		R <sup>2</sup>
		70°C		
Transesterificação direta	$KCa^{1,93}$	0,04865		0,988414

### ***5.5 – Análises Físico-Químicas e Cromatográficas do Biodiesel***

Os Anexos 2 e 3 apresentam exemplos de cromatogramas característicos do biodiesel obtido para cada um das rotas (rota 1 e rota 2, respectivamente). A Tabela 5.12 apresenta algumas propriedades físico-químicas do biodiesel produzido pelas duas rotas.

Observa-se que a viscosidade, parâmetro extremamente importante na avaliação da qualidade do biodiesel se apresentou dentro da faixa aceitável (1,9 a 6 mm<sup>2</sup>/s, segundo Knothe et al., 2008) para ambas as rotas avaliadas. Em relação ao poder calorífico, ainda segundo Knothe et al. (2008), o biodiesel é menos energético do que o do diesel nº2 (42.600 KJ/Kg) em cerca de 12,5% (o que equivale a aproximadamente 37.488 KJ/Kg) e segundo a norma europeia o valor mínimo exigido é de 35.000 KJ/Kg. Avaliando-se os resultados obtidos neste trabalho, observou-se que em ambas as rotas, foi atendida a exigência mínima em relação a esta propriedade. Nossos resultados foram similares aos encontrados por Eevera et al. (2008) que determinou o poder calorífico de biodiesel de Coco usando metanol e encontrou como resultado o valor de 38.158 KJ/Kg.

Quando a acidez do combustível de origem vegetal for mantida em seu valor mínimo, nenhum resultado adverso será observado no motor ou no seu sistema de injeção. Encontramos na transesterificação direta um valor de acidez de apenas 0,2, o que está de acordo com as normas brasileiras. Em relação à Rota em duas etapas o valor da acidez apresentou problemas, apresentando valores extremamente elevados, o que pode se dever a esterificação na primeira etapa realizada com ácido sulfúrico. Nesta rota, sugere-se a necessidade de uma maior investigação, de forma a se conseguir métodos de diminuir o valor da acidez em trabalhos futuros.

Em relação ao ponto de fulgor, encontramos um valor de 90°C, (em ambas as rotas) o que está um pouco inferior as normas da ANP (100°C), embora bem superior ao do diesel atualmente utilizado (52-66°C). Segundo Knothe et al., 2008, teores residuais de álcool no biodiesel podem resultar um efeito na diminuição do ponto de fulgor.

Em relação ao teor de cinzas também foi observado que na rota 1, esta propriedade se apresentou dentro das normas estabelecidas. Entretanto, em relação a rota 2, o teor de cinzas se apresentou elevado. Talvez haja uma relação entre este elevado teor de cinzas e a presença de depósitos sólidos apresentados nesta rota.

Em relação às outras propriedades avaliadas, estas apresentam resultados satisfatórios.

Tabela 5. 12 - Propriedades Físico-químicas do biodiesel obtido através das duas rotas analisadas.

Propriedades	Valores	
	Rota1	Rota 2
tensao superficial (dynas/cm)	21,6	22,9
teor de cinzas,%	0,017	0,38137
ponto de fulgor, °C	90	90
Umidade (%)	Nd	Nd
Viscosidade cinemática, mm <sup>2</sup> /s	2,896	5,264
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,85927	0,879959
Acidez (mg KOH/g)	6,60	0,28
Poder calorífico (KJ/Kg)	39931,54	38698,44

---

*Capítulo 6*

*Conclusões*

---

## 6. Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, podemos destacar as seguintes conclusões:

- Em relação à caracterização e qualidade do óleo de Coco (Matéria prima):

A caracterização do óleo apresentou uma predominância na presença de Ácido Láurico (42,49%). O mesmo também apresentou elevada acidez, alta viscosidade e alta porcentagem em AGL, características estas que são conferidas aos óleos brutos.

- Em relação aos testes preliminares:

Foi constatada a inviabilidade de ocorrência da transesterificação direta a 60°C usando o álcool etílico e NaOH como catalisador. É possível que se utilizando o metanol ou substituindo o catalisador os resultados sejam satisfatórios. Também foi observada a importância de se utilizar o Álcool livre de água.

- Em relação aos Resultados do planejamento Experimental da Rota 1 (Catálise ácida seguida de catálise básica):

O melhor resultado encontrado no planejamento experimental em relação à conversão foi nas seguintes condições: Razão molar (1:6), Temperatura de 60°C, tempo de reação de 90 minutos, com uma conversão de 85,29%. Os efeitos mais significativos foram a Razão Molar, Tempo, seguida da interação Tempo x Razão Molar e Temperatura. O modelo encontrado se apresentou ajustado às respostas do planejamento fatorial apresentando características de um modelo significativo sob o ponto de vista estatístico e também preditivo dentro dos intervalos estudado para cada variável.

- Em relação aos Resultados do planejamento Experimental da Rota 2 (Transesterificação direta):

O melhor resultado encontrado no planejamento experimental em relação à conversão foi nas seguintes condições: Razão molar (1:6,5), Temperatura de 80°C, tempo de reação de 60 minutos com uma conversão de 87,35%. Os efeitos mais significativos foram a Razão Molar, Temperatura, seguida da interação Tempo x Razão Molar e Temperatura x Tempo. O modelo encontrado também se apresentou ajustado às respostas do planejamento fatorial apresentando

características de um modelo significativo sob o ponto de vista estatístico e também preditivo dentro dos intervalos estudado para cada variável.

- Em relação à avaliação preliminar da cinética da reação:

O biodiesel produzido pela Rota 1 (Catálise ácida seguida de catálise básica) se apresentou com características cinéticas de uma reação de ordem igual a 1 para primeira etapa e 1,62 para a segunda etapa. Já para a rota 2 (transesterificação direta) o modelo que melhor se ajustou foi com ordem de reação igual a 1,93. Ressalta-se que estes valores são apenas uma avaliação preliminar visto a pouca quantidade de dados experimentais para um estudo mais completo.

- Em relação à qualidade do biodiesel produzido:

O biodiesel produzido na Rota 1 (Catálise ácida seguida de catálise básica) se apresentou límpido e satisfatório em relação as normas da ANP para seis das oito propriedades analisadas. O seu grande problema foi ter apresentado uma elevada acidez ao final do processo. O ponto de fulgor não atendeu as normas da ANP, mas se apresentou maior que o diesel comercial.

O biodiesel produzido na Rota 2 (Transesterificação direta) também se apresentou satisfatório para seis das oito propriedades analisadas. O ponto de fulgor não atendeu as normas da ANP, mas se apresentou maior que o diesel comercial, e apresentou um teor de cinzas mais elevado que o permitido. Entretanto para esta rota, foi formado um depósito sólido ao final do processo.

- Conclusões finais:

De posse deste conjunto de resultados, conclui-se que é necessário se dar continuidade aos estudos com esta oleaginosa para se ter parâmetros gerais mais conclusivos. Em função da pouca literatura disponível, podemos afirmar que este trabalho serviu de base para outros que venham a sucedê-lo com resultados mais expressivos.

Entretanto, pode-se afirmar que é possível a produção de biodiesel a partir do óleo de Coco bruto com Etanol alcançando-se elevadas conversões.

---

***Capítulo 7***

***Referências bibliográficas***

---



## 7. Referências bibliográficas

- AZCAN, N.; DANISMAN, A. Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation, *Fuel*, 86, p. 2639-2644, 2007.
- ALTIN, R., ÇETINKAYA S., YUCESU H. S. The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines. *Energy Conversion and Management*, v.42, pp.529-538, 2001.
- American Oil Chemists' Society. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 4 th ed. Champaign, USA, A.O.C.S., 1995 (A.O.C.S. Official Method Ce 1d-91).
- Anuário Estatístico do Brasil. Rio de Janeiro: IBGE, v.64, 2004.s.p.
- ARAÚJO, G. S., XAVIER, C.H.; PAULO, J. B. A.; SOUSA, E. M. B. D. Potencialidades e caracterização do óleo de coco (*cocos nucifera* L.) produzido no Rio G. do Norte. 2º Simpósio de segurança alimentar, RS, 2008
- BAGLEY, S. T.; GRATZ, L. D.; JOHNSON, J. H.; MCDONALD, J. F.; *Environ. Sci. Technol.*, 32: 1183, 1998.
- BALACHANDRAN, F. M.; ARUMUGHAN, C.; MATHEW, A. G. Distribution of major chemical constituents and fatty acids in different regions of coconut endosperm. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 62(11): 1583-6, 1985.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.; Planejamento e Otimização de Experimentos, 2a ed., Editora Unicamp, Campinas, SP, 1996, 60-131.
- BILICH, F., I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 24-29, 2006.
- BRUNNER, G. Gas extraction. 1 Ed, New York, Springer, 1994.
- BUNYAKIAT, K.; MAKMEE, S.; SAWANGKEAW, R.; NGAMPRASERTSITH, S.; Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol. *Energy & Fuels*, 20, 812-817, 2006.
- CAMMENGA, H. K. & EPPLE, M. A., *Chemical Int.*, Ed. Engl., 34: 1171,1995.
- CAMACHO, L.; CARVALHO, L.; BRITTO, P.; SANTOS, R. T.; ARANDA, D. A.; Efeito da natureza e concentração de ácidos homogêneos na esterificação de ácidos graxos. 3º Congresso Brasileiro de P&D petróleo e Gas, 2004.
- CANAKCI, M.; GERPEN, J. V. Biodiesel production via acid catalysis. *Trans. ASAE*. 42:1203-1210, 1999.

- DANTAS, M. B., CONCEIÇÃO, M. M., SILVA, F. C., SANTOS, I. M. G., SOUZA, A. G. Obtenção de Biodiesel através da Transesterificação do Óleo de Milho: Conversão em Ésteres Etilícos e Caracterização Físico-Química. I Congresso da Rede brasileira de tecnologia de Biodiesel, Brasília, 2006.
- DARNOKO, D. e CHERYAN, M. Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. *JAACS*, 77, nº12, 2000.
- EEVERA, T.; RAJENDRAN, K; SARADHA, S. Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions. *Renewable Energy*, 1-4, 2008.
- ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; SABIO, E.; RAMIRO, M. J.; *Ind. Eng. Chemistry Res.*, 38: 2927, 1999.
- ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ, J. J.; TEJEDOR, A.; *Energy Fuels.*, 16: 443, 2002.
- ESTEVES, W.; GONÇALVES, L.; ARELLANO, D. B. Compilação da Metodologia Padrão Alemã para análise de gorduras e outros lipídeos. FEA, UNICAMP, 1995
- FABIANO, D. P.; ROSA, C. A.; CARDOSO, D. Formação do Biodiesel: simulação da transesterificação da trioleína. Anais do 14º Brasileiro de Catálise, Porto de Galinhas, 2007.
- FERRARI, A. R.; OLIVEIRA, V. S.; SEABIO, A.; *Química Nova*, 28 (1): 19-23, 2005.
- FERREIRA, J. M. S.; WAREICK, D. R. N.; SIQUEIRA, L. A. Cultura do coqueiro no Brasil. Aracaju, EMBRAPA-SPI, 1994, 300 p.
- Fontes, H. R. Perspectivas para a produção de biodiesel a partir de óleo de coco. <http://www.ambienteemfoco.com.br/?p=774>. 20 Abr 2007.
- FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L.; *Journal of the American Oil Chemists Society*, 61(10): 1638, 1984.
- FRÉMOND, Y.; ZILLER, R.; NUCÉ de LAMOTHE, M. El cocotero. Barcelona: Blume, 1969.
- GOLDEMBERG, J.; A modernização do uso de biomassa e conseqüente inserção do biodiesel na matriz energética brasileira. 1º Congresso Internacional de Biodiesel, Centro Nacional de Convenções, Ribeirão Preto – SP, 2003.
- HAAS, M. J.; SCOTT, K. M.; ALLEMAN, T. L.; MCCORMICK, R. L.; *Energy Fuels*, 15 (5): 1207, 2001.

- HAAS, M. J., SCOTT, W. N. MARMER; FOGLIA, A. In situ alkaline transesterification: an effective method for the production of fatty acid esters from vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 81: 83-89, 2004-a.
- HAAS, M. J., Mc ALOON; SCOTT, K. Production of fatty acid esters by direct alkaline transesterification: process optimization for improved economics. Abstracts of the 95<sup>th</sup> Annual meeting & Expo, American oil chemist's Society, Champaign, IL, USA, 2004-b.
- HARRINGTON, K. J.; D'ARCY-EVANS, C. A comparison of conventional and in situ methods of transesterification of seed oil from a series of sunflower cultivars, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 62:1009-1013, 1985.
- HATEKEAMA, T.; QUINN, F. X.; *Thermal analysis*, John Willey & Sons, Japan, 1994.
- JITPUTTI, J.; KITIYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L.; JENVANITPANJAKUL, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chemical Engineering Journal* 116 (2006) 61–66.
- JOINED, J. C.; Biofuels in the Pacific, *Biofuels*, 45-48, 2005.
- KALAM, M. A; HUSNAWAN, M.; MASJUKI, H. H. Exhaust emission and combustion evaluation of coconut oil-powered indirect injection diesel engine. *Renewable Energy* 28 (2003) 2405–2415.
- KILDIRAN, G.; OZGUL-Y.; TURKAY, S. In situ alcoholysis of soybean oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 73:225-228, 1996.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; RAMOS, L. P. Manual de Biodiesel. Editora Blucher (título original: The biodiesel Handbook), São Paulo, Brasil, 2008
- LANGONE et al. Obtenção de biodiesel a partir da esterificação enzimática de subproduto da desodorização de óleo de soja com etanol. Anais do CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 14, 2007, Porto de Galinhas. SBCat, 2007.
- LIMA NETO, A. F., SANTOS, L. S. S., MOURA, E. M., MOURA, C. V. R. Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 96-99, 2006.
- LUE, Y. F.; YEH, Y. Y.; WU, C. H.; Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng., 36: 845, 2001.
- MAZZANI, B. Plantas Oleaginosas. Barcelona: Ed. Salvat. 1963, 380p.
- MARVULLE, V.; NOGUEIRA, L. A.; LOPES, E. M.; OLIVEIRA, M. T. A Especificação brasileira de biodiesel: Aspectos críticos e sua Avaliação. Anais do 1o. Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos Vegetais e Biodiesel, 2004.

- MELO JUNIOR, C. A. Esterificação catalítica e não catalítica para síntese de biodiesel em reator microondas. Dissertação de mestrado, Aracaju- UNIT, 2008.
- MEHER, L. C., VIDYA SAGAR, D., NAIK, S. N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.10, pp. 248–268, 2006.
- MORETTO, E.; ALVES, R. Óleos e Gorduras Vegetais, Editora da UFSC, Florianópolis, 1986.
- MUNIYAPPA, P. R.; BRAMMER, S. C.; NOUREDINNI, H. “Improved conversion of plant oils and animal fats into Biodiesel and co-product”. *Bioresource Technology*, v. 56, n.1, pp.19-24, 1996.
- NYE, M. J.; WILLIAMSON T. W.; DESHPANES, E.; SCHRADER, J. H.; SNIVELY, W. H.; YURKEWIC, T. P. ; FRENCH, C. L.; *Journal of the American Oil Chemists Society*, 60(8): 1598 - 1601, 1983.
- OLIVEIRA, H. N. M., OLIVEIRA, T. R.; SOUSA, E. M. B. D. Influência da temperatura na produção de biodiesel por transesterificação não catalítica. Rio Oil Gás conference, 2008.
- PARENTE, E. J. S. Biodiesel: Uma aventura Tecnológica num país engraçado. Editora UFC, Ceará, 2003.
- PERES. J. R. R.; FREITAS JUNIOR. E.; GAZZONI, D. L. Biocombustíveis Uma oportunidade para o agronegócio brasileiro. *Revista de política agrícola*. Ano XIV - Nº 1 2005, p.31-41.
- PIANOVSKI Jr, G. Utilização de misturas de óleo diesel e ésteres etílicos de óleo de soja como combustíveis alternativos: Análise do desempenho e do processo de combustão no motor diesel. Dissertação de mestrado em Engenharia Mecânica, PUC – PR, Curitiba, 2002.
- PISARELLO, M. L; QUERINI, C. A. Producción de Biodiesel: Cinética de esterificación de ácidos grasos con etanol. Anais do Congresso Brasileiro de Catálise - 2007
- REIS, M. C.; LACHTER, E. R. ; GIL, R. A. S. S.; Transesterificação do Óleo de Castanha do Pará e Coco de Babaçu Catalisada por Ácido. Anais do Congresso Brasileiro de Catálise – 2007.
- ROCHA, L. L. L.; GONÇALVES, J. A.; JORDÃO, R. G.; DOMINGOS, A. K.; ANTONIOSSI FILHO, N. R.; ARANDA, D. A. G.; Produção de biodiesel a partir da esterificação dos Ácidos graxos de mamona (*Ricinus Communis* L.) E soja (glycineMax). Anais do Congresso Brasileiro de Catálise – 2007.

- ROOSI, L. F. & COSTA NETO, P. R. – Utilização de biodiesel de óleo de fritura em motores de combustão interna. Estudo de caso: Transporte coletivo na Cidade de Curitiba ABCM – VII ENCIT – RJ, Brasil, nov. 1998.
- RODRIGUES, J. P.; SUAREZ, P.; RUBIM, J. C.; AGUIAR, G. H. M.; RAMOS, M. B.; MARTINS, R. S.; REIS, I. Avaliação da produção de combustíveis em processo de craqueamento térmico de óleo de soja em regime contínuo. Anais do II Congresso da Rede brasileira de tecnologia de Biodiesel, CD rom Brasília, 2007-a.
- RODRIGUES, J. P.; SUAREZ, P.; RUBIM, J. C.; AGUIAR, G. H. M.; RAMOS, M. B.; MARTINS, R. S.; REIS, I. Balanços mássico e energético da produção de biocombustíveis pelo processo de craqueamento térmico do óleo de Soja. Anais do II Congresso da Rede brasileira de tecnologia de Biodiesel, Brasília, 2007-b.
- ROSA, M. S.; BORGES, L. E.; SILVA, R. M.; SANTOS, C. M.; GONZALEZ W. Produção de biodiesel a partir de gordura suína. Anais do CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 14, 2007, Porto de Galinhas.
- SAKA, S.; KUSDIANA, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*, 225-231, 2001
- SANTOS, R. T. P.; JOÃO, R. R.; SILVA, C.; SANTANA, C. N.; ARANDA, D. A. G. Estudo cinético aplicado na obtenção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixa acidez. 14º Congresso Brasileiro de Catálise, 2007.
- SHUCHRDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, M.; *Journal Brazilian Chemists Society*, 9: 190, 1998.
- SILVA, C. Produção de biodiesel por transesterificação não catalítica de óleos vegetais. Qualificação de doutorado, UEM, 2007-a.
- SILVA, C.; WESCHENFELDER, T. A.; ROVANI, S.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M. L.; DARIVA, C; OLIVEIRA, J. V. Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 5304-5309, 2007-b
- SOBRAL, J. P. Composição química e digestibilidade do farelo de coco. Piracicaba, 62p. Dissertação de Mestrado-Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz-Universidade de São Paulo, 1976.
- SOLOMONS, T. W.; Química orgânica 2, 7 ed. LTC, Rio de Janeiro, 2002.
- STAMENKOVIC, O. S.; TODOROVIC, Z. B.; LAZIC, M. L.; VELJKOVIC, V. B.; SKALA, D. U. Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures. *Bioresource technology*, 99, 1131-1140, 2008.

- TAPANES, N. O.; ARANDA, D.G.; CARNEIRO, J. W.; ANTUNES, O. A. C.; SILVA, C. M.; CRUZ, Y. R. Cinética da transesterificação do óleo de pinhão manso. Anais do CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 14, Porto de Galinhas. Anais. SBCat, 2007.
- TAYLOR, C. F.; Análises dos motores de combustão interna. São Paulo, SP, Edit. Edgard Blucher Ltda., 1971.
- TORRES, E. A. Avaliação de um motor ciclo diesel operando com óleo de dendê para suprimento energético em comunidades rurais. 3º Encontro de Energia no meio Rural, centro de convenções UNICAMP, Campinas-SP, 6p. 12 a 15 de setembro de 2000.
- VARGAS, R. M.; SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; *Journal Brazilian Chemists Society*, 9(1): 199-210,1998.
- VARMA, M. N.; MADRAS, G.; Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 1-6, 2007.
- VASCONCELLOS, G. F.; Biomassa-A eterna energia do futuro. Ed. SENAC, São Paulo, série Ponto Futuro: (9): 2002.
- VÖLZ, M. D. A.; POZZEBON, A. G.; OLIVEIRA, G. L.; D'OCA, M. G. M.; VILLARREYES, J. A. M.. Comportamento da esterificação de ácidos graxos livres em óleo de soja. XII Congresso Latinoamericano de Óleos e Gorduras, Florianópolis, 2007
- XAVIER, C. H.; Processo de Beneficiamento do Coco. Monografia de Graduação, UFRN, 2008.
- YUAN, W.; HANSEN, A. C.; ZHANG, Q. Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels. *Fuel*, 943-950, 2005
- ZANIER, A.; JACKIE, H. W.; *Thermochimica Acta*, 287:203, 1996.
- <http://www.copraalimenticia.com.br/oleo/?pag=infonutricional>, acessado em 18/07/2008.
- [www.biodiesel.gov.br](http://www.biodiesel.gov.br), acessado em 18/07/2008.
- <http://www.camara.gov.br/internet/infdoc/Publicacoes/html/pdf/Biodiesel03.pdf>- Cadernos de Altos Estudos- Biodiesel e Inclusão Social, acessado em 18/07/2008.
- <http://www.ecoviagem.com.br>, acesso: 20 de janeiro de 2007.
- ANVISA, 1999. [http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482\\_00htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_00htm), acessado em 20/06/2008.
- [institutobrasil.com/seminariodownload/IVseminárioPedroCastroNeto.pdf](http://institutobrasil.com/seminariodownload/IVseminárioPedroCastroNeto.pdf), acessado em 01/10/2008
- [www.ibge.com.br](http://www.ibge.com.br), acessado em 01/10/2008

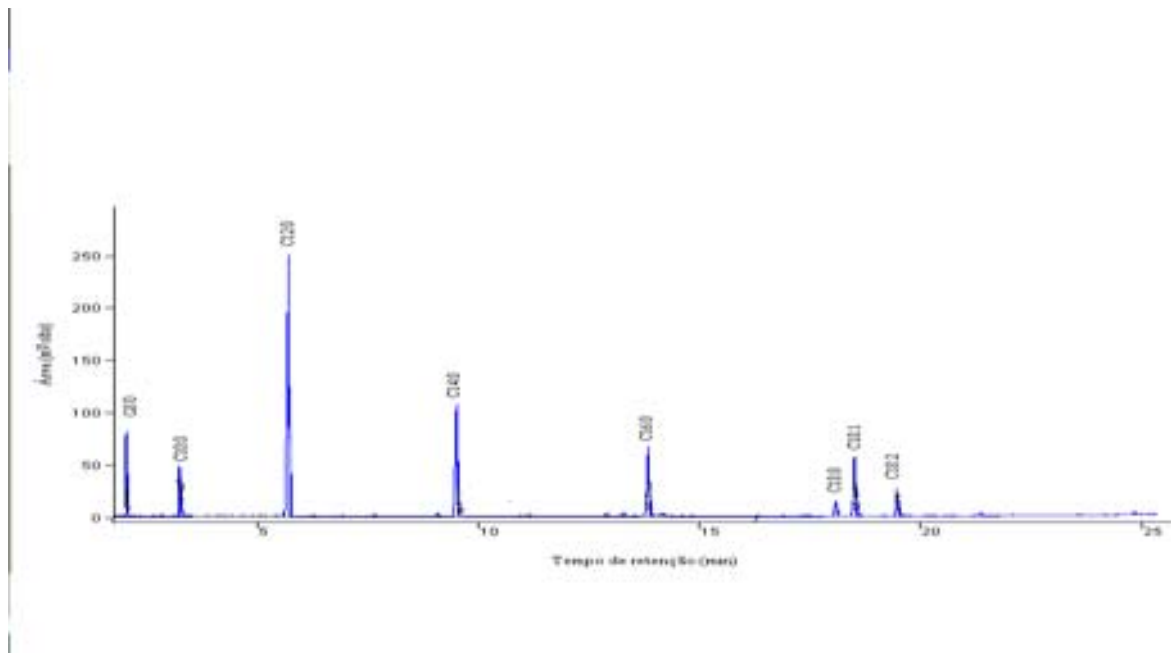
---

## ***CAPÍTULO 8***

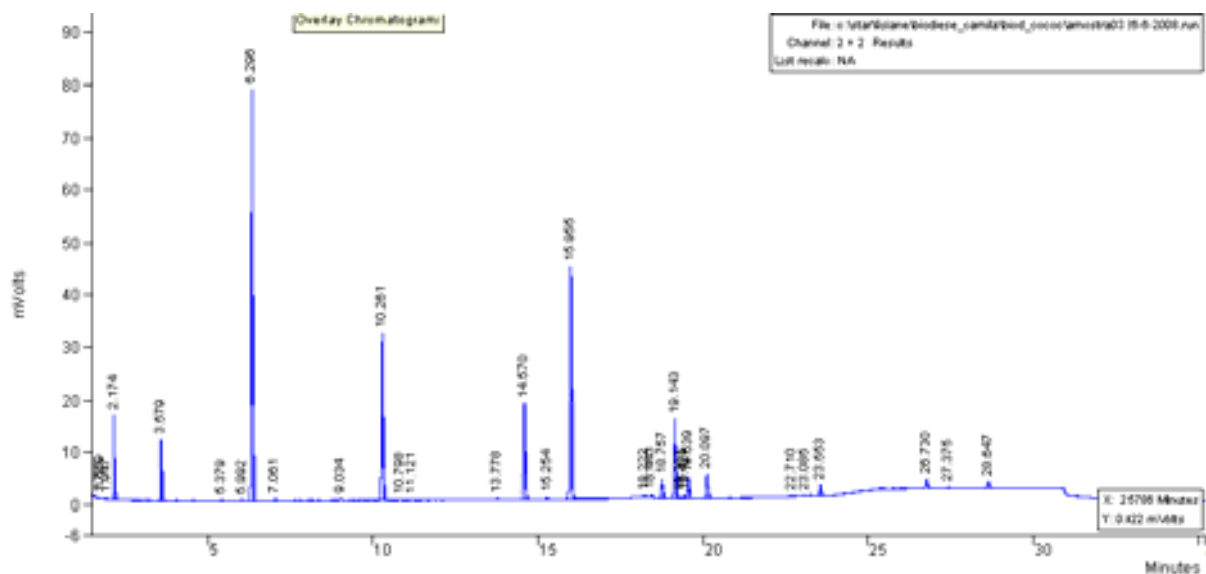
***Anexos***

---

## 8. Anexos

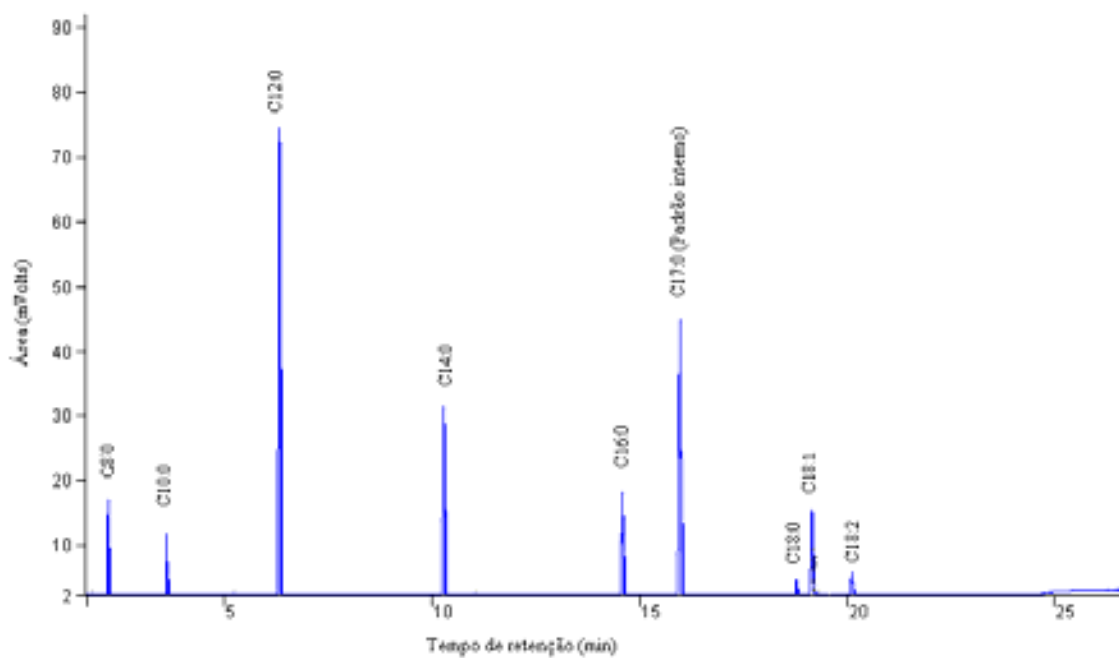


Anexo 8. 1 - Cromatograma de amostras de óleo de coco.



Anexo 8. 2 - Cromatograma da Rota 1.





Anexo 8.3 - Cromatograma da Rota 2.