

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
FACULDADES DE ENGENHARIA, FÍSICA E QUÍMICA  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS - PGETEMA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE  
BIOCOMBUSTÍVEIS OBTIDOS A PARTIR DO  
ARROZ E SEUS DERIVADOS**

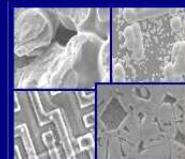
**TATIANA DE OLIVEIRA MAGALHÃES DA SILVA**  
(QUÍMICA INDUSTRIAL)

PORTO ALEGRE, (JANEIRO DE 2008)



PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



**PGETEMA**

# **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS OBTIDOS A PARTIR DO ARROZ E SEUS DERIVADOS**

**TATIANA DE OLIVEIRA MAGALHÃES DA SILVA**  
QUÍMICA INDUSTRIAL

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS.**

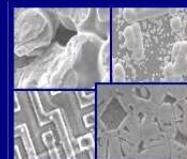
**Porto Alegre**

**Janeiro, 2008**



PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



**PGETEMA**

## **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS OBTIDOS A PARTIR DO ARROZ E SEUS DERIVADOS**

**TATIANA DE OLIVEIRA MAGALHÃES DA SILVA**  
QUÍMICA INDUSTRIAL

**ORIENTADORA: PROFA. DRA. SANDRA EINLOFT**  
**CO-ORIENTADORA: PROFA. DRA. JEANE DULLIUS**

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

*Trabalho vinculado ao projeto: Biodiesel obtido do óleo de farelo de arroz (AAU/FAQUI/PUCRS)*

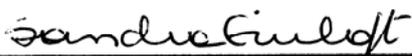
**PORTO ALEGRE**  
**JANEIRO, 2008**

**BANCA EXAMINADORA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS  
OBTIDOS A PARTIR DO ARROZ E SEUS DERIVADOS**

**CANDIDATA: TATIANA DE OLIVEIRA MAGALHÃES DA SILVA**

Esta dissertação foi julgada para obtenção do título de *MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS* e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós - Graduação em Engenharia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.



---

**DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - ORIENTADORA -  
PUCRS**



---

**DRA. JEANE ESTELA DE LIMA DULLIUS - CO-ORIENTADORA -  
PUCRS**

**BANCA EXAMINADORA**



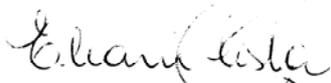
---

**DRA. ELINA BASTOS CARAMÃO - UFRGS**



---

**DRA. ANNELISE ENGEL GERBASE - UFRGS**



---

**DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - PUCRS**

*“O uso de óleos vegetais para combustível de máquinas pode parecer insignificante hoje. Porém, semelhantes óleos podem tornar-se, ao decorrer do tempo, tão importantes como o petróleo e o alcatrão mineral presentemente.”*

*(Rudolph Diesel [1858-1913], 1912)*

## DEDICATÓRIA

Dedico ao meu esposo, **Felipe**, por simplesmente tudo;

E aos meus Pais, **Edison e Marilu**, que sempre me incentivaram, e foram essenciais a minha formação.

## AGRADECIMENTOS

A todas as pessoas, que de uma maneira ou de outra fizeram parte do desenvolvimento desta dissertação.

Às professoras **Sandra Einloft** e **Jeane Dullius** pela orientação, dedicação, incentivo, amizade, pelos valiosos ensinamentos de aprendizado pessoal e profissional, desde a graduação, e pela confiança em minha capacidade, por nunca me abandonarem e pelas ajudas constantes.

À Professora **Rosane Ligabue**, pelo incentivo, amizade e pelo tempo e atenção que me dedicou.

Às professoras **Annelise E. Gerbase**, **Elina B. Caramão** e **Eleani M. da Costa** pela participação na banca examinadora.

À **Thais**, por sua participação neste projeto como aluna de iniciação científica. E à **Fernanda Velho** pela sua participação como aluna de iniciação científica na fase final do projeto, pela amizade e dedicação sempre presente.

Ao **Jonas** pelas contribuições e incentivo no início deste projeto.

A todos os colegas e amigos do Laboratório de Organometálicos e Resinas (LOR) (**Aline, Cami, Carlos, Deise, Fê, Fernandinha, Lika, Manu, Natacha, Paula, Rafael, Renata, Tassi...** são muitos...), pela amizade, apoio, e auxílio sempre disponíveis e em especial as amigas: **Vanusca** e **Viviane**.

À todos os funcionários da Faculdade de Química (Almoxarifado: **Lu, Tati, Beto, Marcos** e **Paulo**, Vidreiro: **Nelson** e Secretaria: **Nilza, Neiva** e **Lu**) pela amizade e colaboração no desenvolvimento deste trabalho, em especial a **Nair** pela limpeza toda vez que derramávamos óleos, ela estava lá sempre disponível...

Ao pessoal do Laboratório de Processos Ambientais (LAPA) pela disponibilização do cromatógrafo, entre esses, a **Fernanda** pela amizade.

À todos os colegas do mestrado, em especial a amiga **Vitória** que entrou junto comigo.

Ao PGETEMA e à FAQUI pela estrutura oferecida.

A CAPES e à Associação dos Arrozeiros de Uruguaiiana pelas bolsas concedidas. À Fapergs, pelos materiais cedidos.

Às empresas Killing, Renner e Irgovel, pelos reagentes cedidos.

Queria agradecer também ao meu pai **Edison**, a minha prima **Bárbara** e o **Léo (Vivi)** pelos auxílios nas correções ortográficas e abstract.

A minha grande família, que estiveram sempre lá me vendo alcançar meus sonhos e torcendo por mim, em especial aos meus irmãos: **Rodrigo** e **Wagner** (que amo muito e são de grande importância na minha vida, e sei que estão sempre torcendo por mim), minhas cunhadas e também amigas: **Carina**, **Jacy** e **Naiara**, e meu cunhado **Gustavo**, meu amado sobrinho **Erick** (que chegou agora à família e já é muito importante pra mim), minha sogra **Isaura**. Também quero agradecer aos meus avós, que amo demais: **Eloy**(*in memory*), **Lauro**(*in memory*), e **Conceição**, **Eni** e **Artur**, em especial ao vô Lauro, que de onde estiver sei que está muito orgulhoso de mim. E à minha amada madrinha **Marilei**, que torce muito por mim.

Aos meus pais, **Edison** e **Marilu** meus grandes exemplos pra tudo na vida, pelo apoio incondicional, amor, dedicação, ensinamentos, presença, enfim por tudo que me ensinaram a ser e por todo incentivo para que eu alcançasse meus objetivos.

Ao meu esposo e melhor amigo **Felipe**, o grande amor da minha vida, pelo amor, amizade, colaboração, dedicação, compreensão, força, incentivo e é claro, imensa paciência, sempre acreditando no meu sucesso.

E claro a **Deus** e **Nossa Senhora**, pela constante presença em minha vida.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA</b> .....	<b>5</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>6</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>8</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>10</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>12</b>
<b>LISTA DE QUADROS</b> .....	<b>13</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS, FÓRMULAS, SIGLAS E SÍMBOLOS</b> .....	<b>14</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>15</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>16</b>
<b>1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS</b> .....	<b>17</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>19</b>
2.1. Objetivos Específicos .....	19
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>20</b>
3.1. Introdução.....	20
3.2. Biocombustíveis.....	21
3.2.1. Biodiesel .....	23
3.2.1.1. Histórico.....	23
3.3. Óleos Vegetais.....	27
3.3.1. Óleo de Farelo de Arroz.....	29
3.4. Reações de Obtenção do Biodiesel.....	33
3.4.1. Mecanismos das Reações de Transesterificação .....	37
3.4.2. Catálise .....	41
3.4.3. Obtenção de Biodiesel a partir do Óleo de Farelo de Arroz.....	43
3.5. Motores Ciclo Diesel e Emissões .....	44
3.6. Propriedades dos Combustíveis.....	46
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>49</b>
4.1. Introdução.....	49
4.2. Procedimentos Gerais .....	49

<b>4.3. Metodologia de Reação</b> .....	<b>50</b>
4.3.1. Purificação dos óleos .....	50
4.3.2. Reações Catalíticas .....	51
4.3.3. Derivatização dos Óleos Vegetais .....	53
4.3.4. Misturas Biodiesel/Diesel .....	53
<b>4.4. Técnicas de Caracterização</b> .....	<b>54</b>
4.4.1. Cromatografia gasosa (CG) .....	54
4.4.2. Índice de Iodo .....	56
4.4.3. Índice de Acidez.....	57
4.4.4. Viscosidade e densidade .....	57
4.4.5. Ponto de fulgor.....	58
4.4.6. Poder calorífico .....	58
4.4.7. Cinzas .....	58
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>59</b>
<b>5.1. Caracterização dos Óleos Vegetais</b> .....	<b>59</b>
5.1.1. Composição dos Óleos Vegetais .....	59
5.1.2. Insaturação e Acidez dos Óleos Vegetais.....	61
<b>5.2. Reações de Alcoólise</b> .....	<b>62</b>
5.2.1. Influência do tipo de Catalisador nos Rendimentos em Ésteres Metílicos e na Atividade Catalítica das Reações.....	63
5.2.2. Influência do óleo utilizado nos Rendimentos em Ésteres Metílicos e na Atividade Catalítica das Reações.....	67
5.2.3. Influência das razões molares nos Rendimentos em Ésteres Metílicos...70	
5.2.4. Influência da natureza do álcool nos Rendimentos em Ésteres Alquílicos.....	72
<b>5.3. Caracterização dos combustíveis</b> .....	<b>75</b>
5.3.1. Propriedades dos Biocombustíveis .....	75
<b>6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE</b> .....	<b>78</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>80</b>
<b>ANEXOS</b> .....	<b>91</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Reservas provadas de petróleo, segundo regiões geográficas - 2003 (bilhões barris) .....	22
Figura 3.2. Evolução do marco regulatório.....	25
Figura 3.3. Exemplos de ácidos graxos de ocorrência natural .....	28
Figura 3.4. Constituição do arroz .....	29
Figura 3.5. Reação de esterificação.....	33
Figura 3.6. Craqueamento térmico .....	34
Figura 3.7. Reação de transesterificação .....	35
Figura 3.8. Reações envolvidas na transesterificação de triglicerídeos .....	37
Figura 3.9. Mecanismo aceito para a transesterificação alcalina de triglicerídeos (B: base de Brønsted) .....	38
Figura 3.10. Mecanismo de transesterificação de triglicerídeos em meio ácido.....	39
Figura 3.11. Mecanismo de transesterificação utilizando compostos metálicos.....	40
Figura 3.12. Intermediários das reações de metanólise utilizando compostos metálicos de estanho .....	40
Figura 3.13. Mecanismo de transesterificação utilizando compostos metálicos de estanho .....	41
Figura 3.14. Ciclo fechado do biodiesel em comparação ao ciclo aberto do diesel ..	45
Figura 4.1. Sistemas utilizados para purificação dos óleos (a)funil de büchner, (b)sistema rota a vapor .....	51
Figura 4.2. Sistema para síntese do biodiesel.....	51
Figura 4.3. Estrutura dos compostos de estanho .....	52
Figura 4.4. Separação dos produtos da reação .....	53

Figura 4.5. Determinação do fator de resposta experimental.....	56
Figura 5.1. Produtos da reação do óleo do farelo de arroz com metanol.....	59
Figura 5.2. Índices de iodo, índice de acidez e percentual de acidez dos óleos do farelo de arroz.....	61
Figura 5.3. Reação de transesterificação dos triglicerídeos do óleo de farelo de arroz com metanol .....	63
Figura 5.4. Rendimento em ésteres metílicos pela transesterificação do óleo do farelo de arroz com diferentes catalisadores .....	65
Figura 5.5. Comportamento cinético das reações de transesterificação do óleo do farelo de arroz com diferentes catalisadores .....	67
Figura 5.6. Rendimento em ésteres metílicos pela transesterificação dos diferentes óleos de farelo de arroz, com DBTDL.....	69
Figura 5.7. Comportamento cinético das reações de transesterificação dos diferentes óleos de farelo de arroz, com DBTDL.....	70
Figura 5.8. Rendimento em ésteres metílicos pela transesterificação dos diferentes óleos de farelo de arroz, para diferentes razões molares .....	72
Figura 5.9. Rendimento em ésteres alquílicos pela transesterificação dos diferentes óleos de farelo de arroz .....	73
Figura 5.10. Rendimento em ésteres alquílicos pela transesterificação otimizada dos diferentes óleos de farelo de arroz.....	75

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Reagentes e solventes utilizados nas preparações dos reagentes, nas reações catalíticas e separação dos produtos finais.....	49
Tabela 4.2. Catalisadores utilizados nas reações .....	50
Tabela 4.3. Padrões, solventes e gases utilizados nas análises em geral .....	50
Tabela 4.4. Condições operacionais empregadas nas análises de CG .....	54
Tabela 4.5. Relações $m_{produto}/m_{padrão}$ e $A_{produto}/A_{padrão}$ .....	56
Tabela 5.1. Composição típica de ácidos graxos (%) do óleo do farelo do arroz e de outros óleos vegetais refinados .....	60
Tabela 5.2. Índices de iodo e acidez do óleos do farelo do arroz.....	61
Tabela 5.3. Resultados obtidos da reação entre o óleo do farelo de arroz refinado e o metanol a 60°C com diferentes catalisadores e tempo de reação .....	64
Tabela 5.4. Resultados obtidos da reação de metanólise dos diferentes óleos do farelo de arroz com DBTDL a 60°C.....	68
Tabela 5.5. Resultados das reação de metanólise dos diferentes óleos do farelo de arroz, para diferentes razões molares com DBTDL a 60°C.....	71
Tabela 5.6. Resultados obtidos das reações de metanólise e etanólise dos diferentes óleos do farelo de arroz com DBTDL a 60°C .....	73
Tabela 5.7. Resultados das otimizações das reações de metanólise e etanólise dos diferentes óleos do farelo de arroz com DBTDL a 60°C.....	74
Tabela 5.8. Características principais dos biocombustíveis obtidos do óleo do farelo de arroz com catalisador de estanho (DBTDL) .....	76

## LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Evolução histórica do biodiesel .....	26
Quadro 3.2. Vantagens e desvantagens do uso de metanol e etanol na produção de biodiesel.....	36
Quadro 3.3. Comparação do biodiesel com o diesel de petróleo .....	46

## LISTA DE ABREVIações, FóRMULAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AAU	Associação dos Arozeiros de Uruguaiana
AGL	Ácidos Graxos Livres
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
B10	10% de Biodiesel adicionado ao Diesel derivado de petróleo
B2	2% de Biodiesel adicionado ao Diesel derivado de petróleo
B20	20% de Biodiesel adicionado ao Diesel derivado de petróleo
B30	30% de Biodiesel adicionado ao Diesel derivado de petróleo
B35	35% de Biodiesel adicionado ao Diesel derivado de petróleo
B5	5% de Biodiesel adicionado ao Diesel derivado de petróleo
C=O	grupo carbonila
DBTDL	Dibutil dilaurato de estanho (IV)
FAQUI	Faculdade de Química
FID	Detector por ionização de Chama
GC	Cromatografia Gasosa
IA	Índice de Acidez
k	constante cinética
M	metal
Me	grupo metila
NO <sub>x</sub>	Óxidos de Nitrogênio
PNPB	Programa Nacional de produção de Biodiesel
PROÁLCOOL	Programa nacional para utilização do etanol obtido a partir da cana de açúcar
PUCRS	Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
R	grupo orgânico alifático
RS	Rio Grande do Sul
S/I	Relação Saturação / Insaturação
SO <sub>x</sub>	Óxidos de Enxofre

## RESUMO

MAGALHÃES, Tatiana. **Síntese e Caracterização de Biocombustíveis obtidos a partir do Arroz e seus derivados**. Porto Alegre. 2008. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Este trabalho apresenta um estudo comparativo entre sistemas catalíticos para a reação de transesterificação dos óleos de farelo de arroz. A transesterificação do óleo do farelo de arroz refinado com metanol foi avaliada na presença de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e compostos de estanho como: cloreto de estanho ( $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ), 2-etilhexanoato de estanho ( $Sn(C_8H_{15}O_2)_2$ ), óxido de dibutil estanho ( $SnO(C_4H_9)_2$ ) e dibutil dilaurato de estanho ( $(C_4H_9)_2Sn(C_{12}H_{23}O_2)_2$ ), conhecido comercialmente como DBTDL. Os produtos das reações foram caracterizados através da cromatografia gasosa (CG). Através da análise comparativa entre os catalisadores, verificou-se uma melhor performance para o DBTDL, com rendimento de 99,9%, no tempo de 4h e relações molares de 480:100:5 entre álcool, óleo e catalisador, respectivamente. Estes resultados demonstram a viabilidade do uso de compostos metálicos como catalisadores na obtenção de biodiesel, uma alternativa interessante à catálise ácida e básica. Nas otimizações do processo, foram avaliadas alcoolizes com metanol e etanol, as razões molares foram variadas e foram utilizados como óleo de partida, além dos óleos refinados, também óleos degomados e brutos.

Palavras-Chave: biocombustíveis; biodiesel; transesterificação; compostos de estanho; óleo de farelo de arroz.

## ABSTRACT

MAGALHÃES, Tatiana. **Synthesis and Characterization of Biofuels obtained from Rice and its derivatives.** Porto Alegre. 2008. Dissertation. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

This work presents a comparative study of different catalytic systems for the transesterification reaction of rice brain oil with methanol. The transesterification of rice brain oil refined with methanol has been studied in the presence of sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) and of tin compounds such as: tin chloride dihydrate ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), tin 2-ethylhexanoate ( $\text{Sn}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$ ), dibutyl tin oxide ( $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}$ ) and dibutyl tin dilaurate ( $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2)_2$ ), commercially known as DBTDL. The products of the reactions were characterized by gas chromatography (GC). Through comparative analysis between the catalysts, it was observed that the complex DBTDL presented the best performance, with a yield of 99.9 % in 4h using a molar ratio of 480:100:5 (methanol:oil:catalyst).

The results show the viability of using metallic compounds as catalysts to obtain biodiesel, an interesting alternative to basic and acid catalysis. In the process optimization, alcoholysis with methanol and ethanol were evaluated, the molar ratios were changed and as primary oils it was used in addition to refined oils, degummed oils and crude oils.

Keywords: biofuels; biodiesel; transesterification; tin compounds; rice bran oil.

## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

No mundo, são produzidos anualmente milhões de litros de combustíveis, que geram uma grande poluição, além de serem na sua grande maioria proveniente de fontes não renováveis e fósseis (petróleo). Com isso, nos últimos anos, as preocupações com os problemas causados no meio ambiente têm gerado um grande interesse em desenvolver pesquisas a fim de reverter esse processo. Uma alternativa para solucionar este problema é a produção de biocombustíveis de fontes renováveis.

A crescente preocupação com questões ambientais fez com que órgãos governamentais exigissem a utilização de biodiesel como aditivo ao diesel de petróleo na proporção de 2% em volume a partir de janeiro de 2008 (MME, 2004). Esta mudança é muito importante para este ramo industrial, em 2005 o Brasil produziu 90.000 toneladas/ano de biodiesel (FERRARI, OLIVEIRA, SCABIO, 2005), atualmente produz 350.000 toneladas/ano (ANP, 2007) sendo que serão necessárias aproximadamente 870.000 toneladas/ano para atender esta demanda. Isto tem impulsionado as pesquisas por sistemas rentáveis para a produção de biodiesel.

A crise no mercado mundial de petróleo aliada ao aumento da demanda de energia e da consciência ambiental, conduziu um movimento no sentido da produção de combustíveis alternativos provenientes de fontes renováveis como o biodiesel, substituto natural do diesel, produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais (DANIELSKI et al, 2005). O estado do Rio Grande do Sul, bem como o Brasil, apresentam grande potencial para a produção de combustíveis capazes de substituir os derivados de petróleo. Estes novos biocombustíveis poderão ser usados no mercado interno e também serem exportados resultando em desenvolvimento sustentável da região. A utilização do arroz na produção de biocombustíveis visa impulsionar a economia regional, visto que aproximadamente 60% da produção nacional de arroz vem do Rio Grande do Sul (ABOISSA, 2006).

O Biodiesel normalmente é produzido por uma reação catalítica transesterificação de óleos vegetais com alcoóis de cadeia curta, tendo a glicerina como subproduto. A sua produção vem sendo estudada principalmente usando ácidos ou bases como catalisadores, como hidróxidos de sódio ou potássio, ou ácido sulfúrico. No entanto, estes sistemas catalíticos ter alguns problemas tecnológicos, sendo o sistema ácido associado com a corrosão e o sistema básico com a emulsificação, além disso, esses sistemas catalíticos são menos ativos ou completamente inativa para etanol e alcoóis de alta massa molecular (ABREU et al, 2004). A fim de minimizar estes problemas, diversas tentativas vem sendo estudadas, como a utilização de complexos metálicos como catalisadores nas alcoolises de óleos vegetais.

O ciclo de vida do biodiesel (B100) reduz aproximadamente em 80% a emissão de dióxido de carbono. A combustão de biodiesel diminui em 90% a quantidade de hidrocarbonetos totais não queimados e entre 75 e 90% os hidrocarbonetos aromáticos. A gradativa substituição do diesel derivado de petróleo por biodiesel proporcionará significativas reduções na emissão de partículas e de monóxido de carbono com relação ao diesel de petróleo, reduzindo em até 100% as emissões de dióxido de enxofre. O uso de biodiesel também possibilitará auxiliar no atendimento dos compromissos firmados no âmbito da Convenção do Clima (FERRARI, OLIVEIRA, SCABIO, 2005). O uso autorizativo do biodiesel no início de sua comercialização, o regime tributário diferenciado reconhecendo a importância da produção de oleaginosas pela agricultura familiar e a criação do Selo Combustível Social são instrumentos do marco regulatório para promover a inclusão social na cadeia de produção do novo combustível (ABIOVE, 2005).

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal: sintetizar e caracterizar biodiesel, a partir do óleo do farelo de arroz.

### 2.1. Objetivos Específicos

No contexto deste trabalho os objetivos específicos foram:

- Determinar os principais componentes de ácidos graxos do óleo de arroz;
- Sintetizar biodiesel a partir da transesterificação deste óleo com metanol e etanol;
- Caracterizar o biodiesel produzido com o óleo do farelo de arroz;
- Determinar as cinéticas das reações;
- Comparar os diferentes tipos de catalisador e otimizar as condições reacionais para a produção do biodiesel, a partir do óleo do farelo de arroz;
- Verificar a influência do óleo nos parâmetros reacionais e na qualidade do produto final.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Introdução

Historicamente a biomassa foi largamente empregada como fonte de obtenção de diversos materiais, tais como fibras, polímeros e combustíveis, e este interesse pode ser atribuído ao seu caráter renovável e sua ampla disponibilidade (SUAREZ et al, 2007). Com a expansão da indústria do petróleo, a biomassa perdeu sua importância, em função do desenvolvimento de materiais com propriedades diferenciadas, a custos competitivos (VAN DER WALLE et al,1999). Em alguns segmentos, a biomassa manteve sua posição em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade ou baixo custo, como no caso das fibras de algodão e lã, da borracha natural, do etanol combustível e das tintas à base de resinas alquídicas. No entanto, o constante aumento na demanda por fontes de energia, a ampliação da consciência ecológica e o esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração, aliado a um possível desenvolvimento econômico-social, têm incentivado pesquisas no sentido de desenvolver novos insumos básicos, de caráter renovável, para diversas áreas de interesse industrial (SCHUCHARDT, RIBEIRO, GONÇALVES, 2001).

Devido às diferentes funcionalidades da estrutura química dos triacilgliceróis, um dos principais compostos presentes nos óleos vegetais, que são derivados de ácidos graxos, os triacilgliceróis exibem uma grande versatilidade reacional. Este potencial químico pode ser aproveitado para preparação de vários materiais com inúmeras aplicações comerciais, sendo que muitos dos processos químicos de transformação dos triglicerídeos ocorrem na presença de espécies químicas em quantidades catalíticas. Estas espécies, por não estarem associadas ao produto final, são consideradas como catalisadores (SUAREZ et al, 2007).

Assim inúmeras pesquisas sugerem a utilização de biomassa para fins energéticos, principalmente no uso como combustíveis (RAMOS et al, 2003).

Estudos já apontam que a utilização da biomassa como fonte de energia vem tendo uma participação crescente perante a matriz energética mundial, levando à estimativa de que até o ano de 2050 deverá dobrar o uso mundial de biomassa disponível (FISCHER, SCHRATTENHOLZER, 2001). Uma alternativa que apresenta crescente interesse é a utilização de combustíveis obtidos da agricultura (RATHMANN et al, 2005), como os óleos vegetais (triglicerídeos) usados na produção de biodiesel.

### **3.2. Biocombustíveis**

Desde a descoberta do petróleo (Titusville, Lousiana em 1859), seu uso disseminou-se pelo planeta, tornando-o imprescindível para as sociedades industrializadas. Existia a crença de que o petróleo nunca iria acabar, fato que está sendo contestado e vem sendo objeto de estudos de muitos cientistas. Seu fim estimado dificilmente será alcançado, pois seu custo se tornará proibitivo, ou seja, deixará de ser competitivo em relação a outras fontes de energia (RATHMANN et al, 2006).

O consumo de energia tem aumentado consideravelmente com o aumento da população e o desenvolvimento industrial. Fontes convencionais de energia têm apresentado dificuldades em sustentar a crescente demanda. Entretanto, existe um grande interesse em explorar fontes alternativas de energia de modo a manter o crescimento sustentável da sociedade (ZHU et al, 2005). Desta forma, fica evidente que a economia mundial está centrada na redução da dependência do petróleo (CARVALHO, 2002).

As reservas mundiais de petróleo totalizam 1.147,80 bilhões de barris (Figura 3.1) e o consumo anual deste combustível fóssil está estimado em 80 milhões de barris/dia. Com isto, chega-se à conclusão que as reservas mundiais de petróleo se esgotarão por volta do ano de 2046, sendo que não foi contabilizado a tendência do crescimento no consumo, isto é, não havendo novas descobertas de reservas de petróleo, esse tempo ainda diminuiria (RATHMANN et al, 2005).

O Brasil se destacou nos anos 70 como referência mundial, pelo início do uso de álcool como combustível de veículos automotores. O Brasil foi o primeiro país a adotar a bioenergia em larga escala, com a implantação do PROÁLCOOL pelo decreto nº76.596/73 do Governo Federal, sendo este o maior programa mundial de

substituição de combustíveis fósseis no mundo e o Brasil o maior produtor e consumidor de álcool combustível no planeta e sendo até exportador do produto (HOLANDA, 2004). O PROÁLCOOL trouxe diversos benefícios, como o desenvolvimento rural e a criação de um combustível que colabora com a redução da poluição ambiental (HOLANDA, 2004; PARRO, 1996).

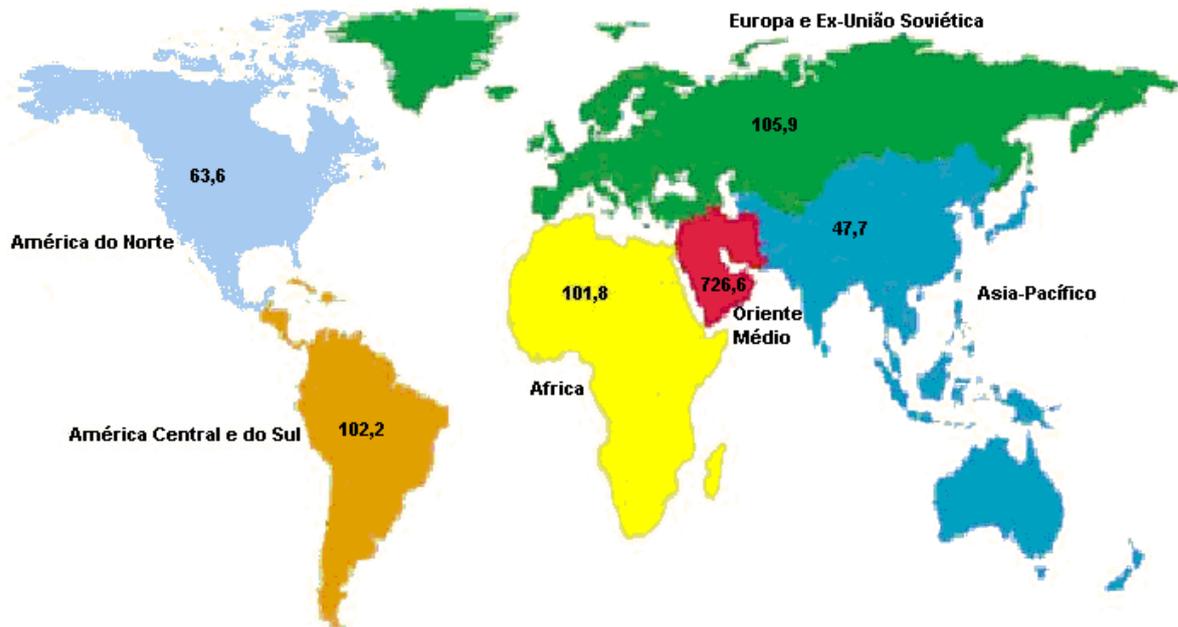


Figura 3.1. Reservas provadas de petróleo, segundo regiões geográficas – 2003 (bilhões barris)

Fonte: ANP - Dados Estatísticos.

As primeiras experiências com o uso comercial do biodiesel na Europa surgiram nos anos da Segunda Guerra Mundial (Patente belga de 1937). Já no Brasil os estudos acerca de combustíveis alternativos iniciaram na década de 70, com a experiência do PROÁLCOOL (Programa Nacional para a utilização do etanol obtido a partir da cana de açúcar), o qual foi implementado em função do choque do petróleo (PLÁ, 2002). A partir desta data, o etanol anidro puro e misturado com a gasolina, vem sendo usado no Brasil como combustível para motores de ciclo Otto. Esta experiência foi bem sucedida mundialmente em termos do uso de biocombustíveis (HOLANDA, 2004).

O histórico realizado sobre a produção de biodiesel no Brasil contida no PNPB - Programa Nacional de Produção de biodiesel, também revela que as pesquisas sobre o biodiesel têm sido desenvolvidas no país há quase meio século. Em 1980 foi assinada a primeira patente brasileira de biodiesel, denominada inicialmente “Prodiesel”, em Fortaleza, pelo professor Expedito Parente. A pesquisa

teve início em meados da década de 70 a partir de diferentes óleos vegetais como soja, babaçu, amendoim, algodão e girassol, na Universidade Federal do Ceará (PARENTE, 2003).

### 3.2.1. Biodiesel

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo – ANP, por meio do Regulamento Técnico nº 04/2004 publicado na Medida Provisória nº. 214, de 13 de setembro de 2004, define o biodiesel como sendo um “combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos oriundos de óleos vegetais ou gorduras animais, designado por B100 (biodiesel puro)” (ANP, 2004) ou ainda pode ser definido como: “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores de combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” (Lei 11.097/2005).

O biodiesel é um biocombustível derivado monoalquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, provenientes de fontes renováveis (ABREU et al, 2004), possuindo propriedades físico-químicas similares ao óleo diesel de petróleo. Pelas suas características é um substituto natural ao diesel, podendo ser produzido a partir de óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados em frituras de alimentos (CRUZ et al, 2006).

Embora alguns autores definam biodiesel como um tipo de biocombustível, outros adotam de forma genérica o termo biodiesel a qualquer tipo de biocombustível que possa substituir o diesel em uma matriz energética. Assim, óleos vegetais *in natura*, puros ou em misturas e bioóleos – produzidos pela conversão catalítica de óleos vegetais (pirólise) e microemulsões, que envolvem a injeção simultânea de dois ou mais combustíveis, geralmente imiscíveis, na câmara de combustão de motores do ciclo diesel – são denominados de biodiesel (RAMOS et al, 2003).

#### 3.2.1.1. Histórico

O uso de combustíveis alternativos vem sendo estudado por mais de 100 anos. Um dos primeiros registros da utilização de óleos vegetais em motores a

combustão foi no ano de 1895, quando o próprio criador do motor, Rudolph Diesel (1858-1913), desenvolveu o motor diesel, a combustão por compressão interna, com o objetivo que este rodasse com diferentes óleos vegetais. Ele utilizou óleo vegetal de amendoim para demonstrar seu invento em uma Exposição de Paris, em 1900 (ALTIN, ÇETINKAYA, YÜCESU, 2001). Em 1912, Diesel disse: “O uso de óleos vegetais para combustível de máquinas pode parecer insignificante hoje. Porém, semelhantes óleos podem tornar-se, ao decorrer do tempo, tão importantes como o petróleo e o alcatrão mineral presentemente”. Entretanto, o uso de óleos vegetais *in natura* como combustível foi rapidamente superado pelo uso de óleo diesel derivado de petróleo. Devido aos produtos do petróleo serem mais baratos e abundantes, os combustíveis não convencionais caíram no esquecimento e não tiveram um avanço tecnológico (ABREU et al, 2004). Porém, os constantes aumentos do preço do petróleo e a crescente preocupação ambiental renovaram o interesse de muitos países na utilização de combustíveis alternativos (CRUZ et al, 2006).

Deve-se destacar que na primeira metade do século XX, os óleos vegetais puros ou seus derivados foram usados em motores à combustão interna, principalmente em situações emergenciais como nas crises de abastecimento mundial de petróleo devido às guerras (MA, HANNA, 1999). Durante a Segunda Guerra Mundial, tem-se notícia do uso de óleos vegetais puros em diversos países em motores do ciclo diesel, como no Brasil, onde inclusive foi proibida a exportação destes para forçar uma queda de preço no mercado interno.

Dentre as fontes de biomassa mais adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, os óleos vegetais têm sido investigados não só pelas suas propriedades, mas também por representarem alternativa para a geração descentralizada de energia, atuando como forte apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida (infra-estrutura) em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas a problemas econômicos e sócio-ambientais de difícil solução (RAMOS et al, 2003).

O biodiesel insere-se na matriz energética brasileira a partir da criação de seu marco regulatório lançado em 6 de dezembro de 2004 pelo Governo Federal, por meio da Medida Provisória 214, convertida na Lei 11.097/2005, publicada no Diário Oficial da União em 13/01/2005. Conforme definido nesse marco, autorizou-se a mistura de 2% em volume de biodiesel ao diesel (B2), desde janeiro de 2005, tornando-a obrigatória em 2008, quando será autorizado o uso de 5% (B5) (MME,

2004). O marco regulatório é constituído por atos legais, em que se definem os percentuais de mistura do biodiesel ao diesel, a forma de utilização do combustível e o regime tributário. Na Figura 3.2, segue uma linha de projeção histórica (CRUZ, 2006). Estas ações irão contribuir para a redução da dependência da utilização dos recursos fósseis como combustíveis.



Figura 3.2. Evolução do marco regulatório.

Fonte: Adaptação de ABIOVE, 2005.

Atualmente, devido aos sérios problemas ambientais como o efeito estufa, a falta de recursos fósseis no futuro, o problema social que enfrentamos com a mudança do homem do campo para os grandes centros urbanos e, principalmente a conscientização dos pesquisadores e políticos destes problemas, houve um aumento das pesquisas e da produção de combustível obtido a partir de óleo vegetal para uso em motores (ABREU et al, 2004). O Quadro 3.1 apresenta um breve histórico dos principais fatos associados à utilização de biomassa para fins energéticos no mundo, especialmente biodiesel.

A substituição de 2% de diesel por biodiesel retira do mercado cerca de 800 milhões L/ano de diesel, para um consumo anual em torno de 40 bilhões de L, minimizando assim o impacto das importações, que estão em torno de 10% (4 bilhões de L de diesel importado) na balança de pagamentos do país. Como o setor de transportes de cargas e passageiros representa, aproximadamente, 38 bilhões de L da demanda interna de diesel, este deverá sofrer os primeiros impactos nos custos. Com relação ao B2, cria-se um mercado interno potencial, nos próximos três anos, de pelo menos 800 milhões de L/ano para o novo combustível, sendo necessários cerca de 1,5 milhões de hectares, o que representa apenas 1% da área plantada e disponível para agricultura no país (CRUZ et al, 2006).

Quadro 3.1. Evolução histórica do biodiesel.

<b>Datas</b>	<b>Fatos</b>
1900	Primeiro ensaio por Rudolf Diesel, em Paris, de um motor movido a óleos vegetais
1937	Concessão da primeira patente a combustíveis obtidos a partir de óleos vegetais (óleo de palma), a G. Chavanne, em Bruxelas/Bélgica. Patente 422.877
1938	Primeiro registro de uso de combustível de óleo vegetal para fins comerciais: ônibus de passageiros da linha Bruxelas-Lovaina/BEL.
1939-1945	Inúmeros registros de uso comercial na “frota de guerra” de combustíveis obtidos a partir de óleos vegetais.
1975	Lançamento do programa PRO-ÁLCOOL
1980	Depósito da 1ª Patente de biodiesel no Brasil - Dr. Exedito Parente
1988	Início da produção de biodiesel na Áustria e na França e primeiro registro do uso da palavra “biodiesel” na literatura
1997	EUA aprovam biodiesel como combustível alternativo
1998	Setores de P&D no Brasil retomam os projetos para uso do biodiesel
2002	Alemanha ultrapassa a marca de 1 milhão ton/ano de produção
2003	-Portaria ANP 240 estabelece a regulamentação para a utilização de combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos não especificados no País. -DECRETO do Governo Federal Institui a Comissão Executiva Interministerial (CEI) e o Grupo Gestor (GG), encarregados da implantação das ações para produção e uso de biodiesel
2004	-Publicadas as resoluções 41 e 42 da A.N.P, que instituem a obrigatoriedade de autorização deste órgão para produção de biodiesel, e que estabelece a especificação para a comercialização de biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel, na proporção 2% em volume. -Lançamento do Programa de Produção e Uso do biodiesel pelo Governo Federal
2005	-Publicação no D.O.U. da Lei 11.097 que autoriza a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. -Instrução Normativa SRF nº 516, a qual dispõe sobre o Registro Especial a que estão sujeitos os produtores e os importadores de biodiesel, e dá outras providências. -Instrução Normativa da SRF nº 526, a qual dispõe sobre a opção pelos regimes de incidência da Contribuição para o PIS/PASEP e da Cofins, de que tratam o art. 52 da Lei nº 10.833, de 29 de dezembro de 2003, e o art. 4º da Medida Provisória nº 227, de 6 de dezembro de 2004. -Inauguração da primeira usina e posto revendedor de biodiesel no Brasil (Belo Horizonte/MG). -A medida provisória foi à sanção do presidente

Fonte: PLÁ, 2002; Lei 11.097/2005; ABREU et al, 2004.

O biodiesel é uma fonte energética que tem sido utilizada comercialmente como combustível desde 1988 em muitos países Europeus. Uma dedução de 90% nos impostos, proposta pela comunidade europeia para o uso de biodiesel, possibilitou a venda na Europa com preços competitivos com o combustível diesel convencional (LANG et al, 2001), sendo que a União Europeia produz anualmente

mais de 1,35 milhões de toneladas de biodiesel, em cerca de 40 unidades de produção. Isso corresponde a 90% da produção mundial de biodiesel.

A Alemanha se encontra em plena utilização do biodiesel como combustível, sendo que atualmente ela pode ser considerada a maior produtora e consumidora desse tipo de combustível (RATHMANN et al, 2005), responsável por cerca de 42% da produção mundial. Sua produção é feita a partir da colza, produto utilizado principalmente para nitrogenização do solo. O óleo é distribuído de forma pura, isento de mistura ou aditivos, para a rede de abastecimento de combustíveis compostas por cerca de 1700 postos.

A utilização nos EUA começa a generalizar-se a partir da motivação americana em melhorar a qualidade do meio ambiente, com várias iniciativas, entre elas o programa intitulado de “Programa Ecodiesel”. A proporção de mistura do biodiesel ao óleo diesel que tem sido mais cogitada é a de 20%, chamada de EcoDiesel B20 (PARENTE, 2003), possuindo atualmente 53 plantas de biodiesel com capacidade de 1,18 milhão de ton/ano.

Na Argentina a aprovação pelo Congresso de uma lei (Decreto Governamental 129/2001) isentando de impostos por 10 anos toda a cadeia produtiva do biodiesel teve por consequência o preço baixo das oleaginosas, no início da década de 2000. Embora, na Argentina, a produção de biocombustíveis continua em uma etapa virtualmente artesanal, a implantação de várias fábricas de biodiesel comprova o interesse dos usuários pelos combustíveis alternativos (RATHMANN et al, 2005), 26 empresas hoje, entre as quais se encontram as de óleos e petroleiras de maior faturamento no país, já consideraram projetos próprios para a produção de biodiesel. A capacidade prevista pelo total da usinas a instalar é de 3,1 milhões de toneladas anuais.

### **3.3. Óleos Vegetais**

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), que pertencem à classe química dos lipídeos, podendo ser de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana (MORETTO, FETT, 1998), são predominantemente derivados de ácidos graxos insaturados e apresentam-se na fase líquida à temperatura ambiente. A diferença entre óleos (líquidos) e gorduras (sólidas), à temperatura ambiente, reside na proporção de grupos acila saturados e insaturados presentes nos triglicerídios, já

que os ácidos graxos correspondentes representam mais de 95% do peso molecular dos seus triacilgliceróis (MORETTO, FETT, 1998). Óleos e gorduras são conhecidos como triacilglicerídeos, ou seja, triésteres formados por três moléculas de ácidos graxos superiores e uma molécula do propanotriol (conhecido como glicerina) (ANP Nº 42, 2004; ALLINGER, 1976).

Os óleos são, em geral, grandes fontes de triglicerídeos disponíveis para a produção de biodiesel, entre eles, os óleos de soja, girassol, canola, palma, milho, que são bem conhecidos e vem sendo descritos em diversos trabalhos (ABREU et al, 2004; MA, HANNA, 1999; BARNWAL, SHARMA, 2005; SRIVASTAVA, PRASAD, 2000; FUKUDA, KONDO, NODA, 2001).

Os ácidos graxos são ácidos orgânicos lineares que diferem pelo número de carbonos, e também pela presença e posição de insaturações (duplas ligações entre os átomos de carbono) em sua cadeia hidrofóbica, ou ainda pela presença de algum grupo funcional na cadeia carbônica. Os ácidos graxos sem duplas ligações são conhecidos como saturados e aqueles que as possuem são chamados de insaturados ou poliinsaturados (uma ou mais duplas ligações, respectivamente). Existem diversos ácidos graxos de ocorrência natural, sendo alguns exemplificados na Figura 3.3 (SAAD, 2005).

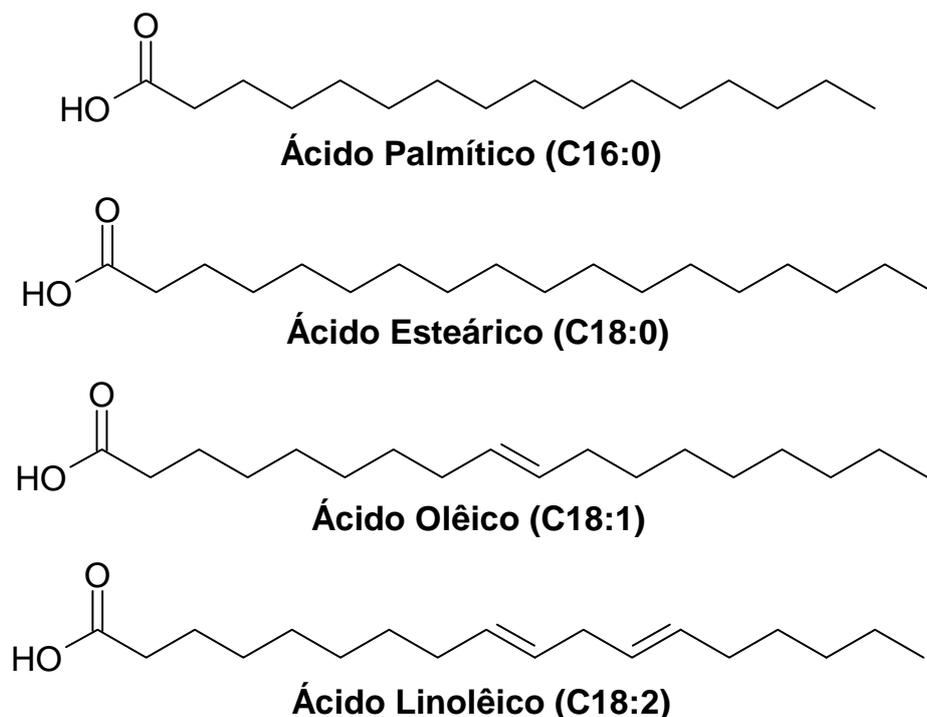


Figura 3.3. Exemplos de ácidos graxos de ocorrência natural

Fonte: Adaptação SAAD, 2005.

Os óleos e gorduras são constituídos por diversos compostos químicos, sendo os mais importantes os ácidos graxos livres e seus derivados. Portanto, essas substâncias podem ser divididas em dois grupos: os glicerídeos e os componentes não-glicerídeos. A relação entre estas classes de compostos, bem como os tipos de ácidos graxos dos quais são formados, depende essencialmente da matéria-prima (óleo vegetal ou gordura animal) e das condições em que foi produzida e/ou processada. De um modo geral, os óleos brutos contêm menos de 5% de componentes não-glicerídeos, enquanto que os óleos refinados apresentam menos de 2% desses componentes (MORETTO, FETT, 1998).

Os glicerídeos apresentam uma das principais formas de encontrarmos ésteres de ácidos graxos na natureza, são compostos químicos também conhecidos como triacilglicerídeos, os quais são formados pela condensação entre ácidos graxos e o tri-álcool conhecido "popularmente" por glicerol. Estes compostos são chamados de mono, di ou triacilglicerídeos, dependendo, se uma, duas ou três moléculas de ácido graxo se associam ao glicerol, respectivamente. É importante salientar que os triacilglicerídeos podem ser formados por ácidos graxos iguais ou diferentes entre si (SAAD, 2005).

### 3.3.1. Óleo de Farelo de Arroz

O óleo do farelo de arroz é um subproduto das indústrias de beneficiamento de arroz, onde é feita a separação e processamento de derivados da casca, farelo e gérmen do endosperma do grão (Figura 3.4) (AMATO et al, 1990). O arroz é um dos mais importantes cereais produzidos no mundo, principalmente na Ásia e América Latina, onde a maior parte da população tem no arroz a base da sua alimentação (PIRES, 2000).

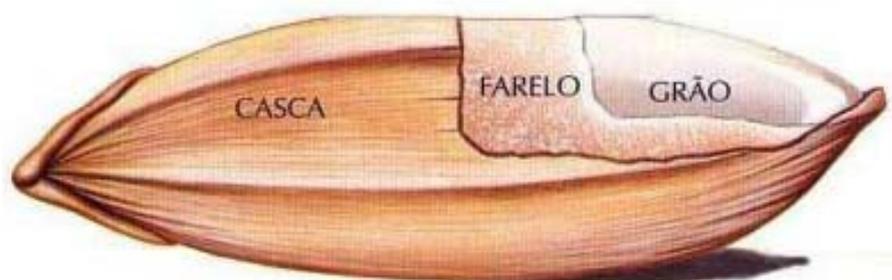


Figura 3.4. Constituição do arroz

Fonte: adaptação de Terra de Arroz, 2007.

As características que depreciam e diferenciam o óleo de arroz bruto da maioria dos óleos vegetais são o alto teor de ceras e de ácidos graxos livres (AGL). O aumento rápido da acidez do óleo de arroz é devido à lipólise enzimática; o óleo sofre hidrólise com formação de AGL, o que dificulta o refino para fins comestíveis (MORETTO, FETT, 1998).

As características de qualidade de óleos e gorduras, ou materiais que os contém, estão majoritariamente relacionadas à rancidez que é, sem dúvida, o fenômeno deteriorativo mais importante neste tipo de produto. A rancidez ocasiona deterioração do sabor e odor, depreciação do produto e redução de seu valor nutritivo (PIRES, 2000). O óleo do farelo de arroz é muito instável quanto à sua coloração, devido aos pigmentos como clorofila e carotenóides, e também devido a componentes que são ocasionalmente formados através da mudança das características do farelo de arroz (PIRES, 2000).

O índice de acidez é uma característica muito importante no óleo do farelo de arroz, sendo dependente das condições da matéria-prima. Farelos armazenados durante longos períodos sofrem ação da enzima lipase, resultando em um aumento da acidez do seu conteúdo graxo. Bloquear a atividade da enzima lipase é uma das dificuldades encontradas na industrialização do óleo do farelo de arroz. A ação intensiva da lipase faz com que a acidez do óleo contido no farelo de arroz se eleve rapidamente, alterando a qualidade do óleo a ser extraído (PIRES, 2000).

O farelo de arroz, um subproduto da produção de arroz, e visto que hoje em dia parte deste é um resíduo, se apresenta como um produto de partida de baixo valor para a produção de biodiesel, uma vez que este contém em torno de 15-28% de óleo (DANIELSKI et al, 2005; ZULLAIKAH et al, 2005; FREEDMAN, BUTTERFIELD, PRYDE, 1986; PIRES, 2000), o qual pode ser usado como óleo vegetal para a reação de transesterificação com álcool para produzir os ésteres alquílicos (ZULLAIKAH et al, 2005).

O processo genérico de manufatura do óleo do farelo de arroz é constituído de quatro etapas: preparação do farelo de arroz, extração do óleo do farelo, degomagem, e neutralização do óleo obtido. Quando o óleo extraído do farelo de arroz é destinado para o consumo humano, além destas etapas, deve-se efetuar o refino do óleo (deceramento, branqueamento, desodorização) (MORETTO, FETT, 1998; PIRES, 2000).

O processo de preparação consiste, na verdade, da estabilização das propriedades do farelo do arroz (por exemplo, estabilização da acidez) através da elevação da temperatura da massa e posterior secagem. Com isso, o farelo preparado pode ser armazenado durante alguns dias sem modificar suas propriedades, para posterior extração do óleo. O processo consiste das etapas de pré-limpeza, cozimento, expansão, peneiramento e secagem (MORETTO, FETT, 1998).

A eliminação da sujidade mais grosseira é denominada pré-limpeza. A pré-limpeza diminui a quantidade de material abrasivo e o risco da presença de material estranho nos equipamentos do segmento do processo. A etapa de cozimento visa romper as paredes das células e facilitar a extração do óleo. Esta etapa se dá em cinco estágios. A temperatura em cada estágio varia entre 70-105°C. Com o aumento do teor de umidade dos flocos, tem-se a diminuição da viscosidade do óleo e sua tensão superficial, inativação das enzimas (como a lipase) e a conseqüente diminuição da produção de ácidos graxos livres, e diminuição da afinidade do óleo com as partículas sólidas da semente. Após o cozimento, o farelo de arroz é transportado à extrusora, onde ocorre o processo de expansão do farelo cozido. O material expandido e peneirado é então transportado aos secadores e seco, por ar aquecido em radiadores à vapor saturado, a temperaturas até 160°C. Na saída do secador a umidade deve encontrar-se numa faixa entre 8-10% (MORETTO, FETT, 1998; PIRES, 2000).

Dentre os diversos meios conhecidos para extração do óleo de sementes oleaginosas, o mais comumente utilizado é o de extração por solvente, sendo o hexano utilizado para este fim. A massa expandida, após passar pelo extrator, origina dois subprodutos: o farelo de arroz desengordurado, também chamado de "torta" e a miscela, uma mistura de óleo e solvente. A miscela passa, então, pelo sistema de dessolventização, resultando no óleo bruto de arroz. A dessolventização da miscela e da "torta" remove praticamente todo o solvente usado durante a extração, sendo este recuperado e reutilizado para alimentação do extrator, minimizando a restrição de custo associada ao solvente. Apesar do hexano dissolver a quase totalidade do óleo residual da "torta", este material retém uma certa quantidade de miscela, que deve ser removida para possibilitar o uso do farelo em reações, entre outras finalidades (MORETTO, FETT, 1998).

Antes do óleo bruto ser transportado ao processo de neutralização, coleta-se, por amostragem, porções do óleo e analisa-se a acidez. O óleo do farelo de arroz economicamente viável para refino destinado ao consumo humano deve apresentar um percentual de ácidos graxos livres (acidez) menor que 10% (JULIANO, 1985; PIRES, 2000).

O método da degomagem consiste basicamente na adição de pequenas porcentagens de água e ácido fosfórico ao óleo bruto aquecido e sob agitação, para hidratação dos fosfolipídeos em fosfatídeos (gomas) que são separados por centrifugação. A etapa de degomagem também tem por objetivo remover do óleo bruto proteínas e substâncias coloidais (MORETTO, FETT). Após a separação do óleo no processo de centrifugação, o óleo degomado é enviado ao evaporador para que toda água nele contida seja eliminada (secagem), para posterior neutralização (PIRES, 2000).

A neutralização do óleo degomado pode ser físico-química (destilação) ou química (alcalina). A neutralização físico-química se aplica preferencialmente a processos em que o produto final é destinado a rações animais; nos demais, onde a neutralização é seguida da etapa de branqueamento, utiliza-se a neutralização alcalina. A neutralização alcalina apresenta alguns aspectos desfavoráveis como arraste de óleo neutro, originando significativas perdas no refino e dificuldade de tratar óleos com alta acidez. A neutralização física, por sua vez, reduz perdas de óleo e produz ácidos graxos com pureza entre 80 e 90% (MORETTO, FETT, 1998; PIRES, 2000).

A etapa de neutralização do óleo degomado do farelo de arroz consiste na desacidificação ou eliminação dos ácidos graxos livres presentes no óleo, por ação do vapor e altas temperaturas. O processo é constituído, basicamente, da destilação dos ácidos graxos livres com a finalidade de reduzir a acidez do óleo até um valor suficientemente baixo. Após a eliminação dos ácidos graxos, o óleo neutralizado deve conter um teor de acidez inferior a 0,8%. O teor de acidez dos ácidos graxos eliminados, por outro lado, deve ser o maior possível pois, assim, certifica-se que foram retiradas todas as impurezas ácidas do óleo (MORETTO, FETT, 1998; PIRES, 2000).

O processo de refino de óleos vegetais destinado ao consumo humano é constituído das etapas de neutralização, branqueamento e desodorização. Os processos de branqueamento e desodorização são essencialmente físico-químicos,

constituindo-se de processos de adsorção e destilação, respectivamente. O processo de neutralização define o tipo de refino do óleo (MORETTO, FETT, 1998).

O objetivo do refino do óleo de arroz bruto é remover materiais inaceitáveis (que agem como interferência sensorial no óleo) com o menor efeito possível sobre compostos desejáveis e o mínimo de perdas de óleo. Porém, durante o refino, o óleo é submetido a altas temperaturas, o que em geral pode causar alterações na composição do mesmo. As perdas de fitoquímicos durante as etapas do processamento despertam interesse sob o ponto de vista de estabilidade dos óleos vegetais (MORETTO, FETT, 1998).

### 3.4. Reações de Obtenção do Biodiesel

A reação de metanólise com diferentes óleos nativos do Brasil é descrita na literatura (ABREU et al, 2004). Estes ácidos graxos possuem longas cadeias de carbonos, com variado número e posição das ligações duplas nestas cadeias. O óleo necessita de algumas modificações químicas, para ser utilizado nos motores à diesel, tais como transesterificação, emulsificação, esterificação e o craqueamento térmico (e/ou catalítico). Entre estes, a transesterificação e a esterificação são as reações mais importantes para produzir biodiesel. O biodiesel é constituído de ésteres alquílicos a partir de óleos vegetais (LANG et al, 2001; MEHER, SAGAR, NAIK, 2006; OLIVEIRA, 2006).

A esterificação consiste na reação de condensação de um ácido carboxílico com álcoois para formar ésteres, catalisada por ácido, conforme pode ser observada na Figura 3.5 (SOLOMONS, 2002). O processo de esterificação para a produção de biodiesel apresenta como principal vantagem a não formação de subprodutos, como a glicerina, no caso da transesterificação (OLIVEIRA, 2006).

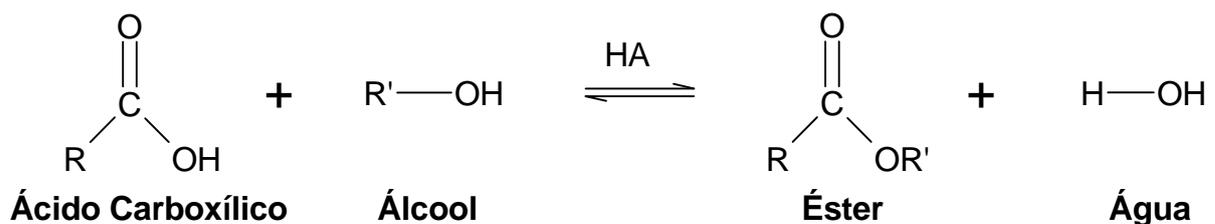


Figura 3.5. Reação de esterificação

Fonte: Adaptação de OLIVEIRA, 2006.

Os ésteres podem ser convertidos em seus respectivos ácidos carboxílicos através de reações de hidrólise. A hidrólise ácida dos ésteres constitui a reação contrária à esterificação dos ácidos carboxílicos e, portanto, apresenta caráter reversível (MORRISON, BOYD, 1990).

Os ésteres também sofrem hidrólise básica, conhecida por saponificação. Refluxando-se um éster com hidróxido de sódio aquoso, tem-se a produção de um álcool e um sal de sódio do ácido. O íon carboxilato é pouco reativo para a substituição nucleofílica, pois é carregado negativamente. A hidrólise de um éster promovida por base, é portanto, uma reação essencialmente irreversível (SOLOMONS, 2002).

Outro processo de obtenção de combustíveis a partir de óleos vegetais ou gorduras é o craqueamento térmico e/ou catalítico. Esse processo consiste na quebra das moléculas do óleo ou gordura, levando à formação de uma mistura de compostos químicos, bioóleo, com propriedades muito semelhantes às do diesel convencional, podendo ser usada diretamente em motores do ciclo Diesel (LIMA et al, 2004). A Figura 3.6 representa o craqueamento térmico e seus produtos.

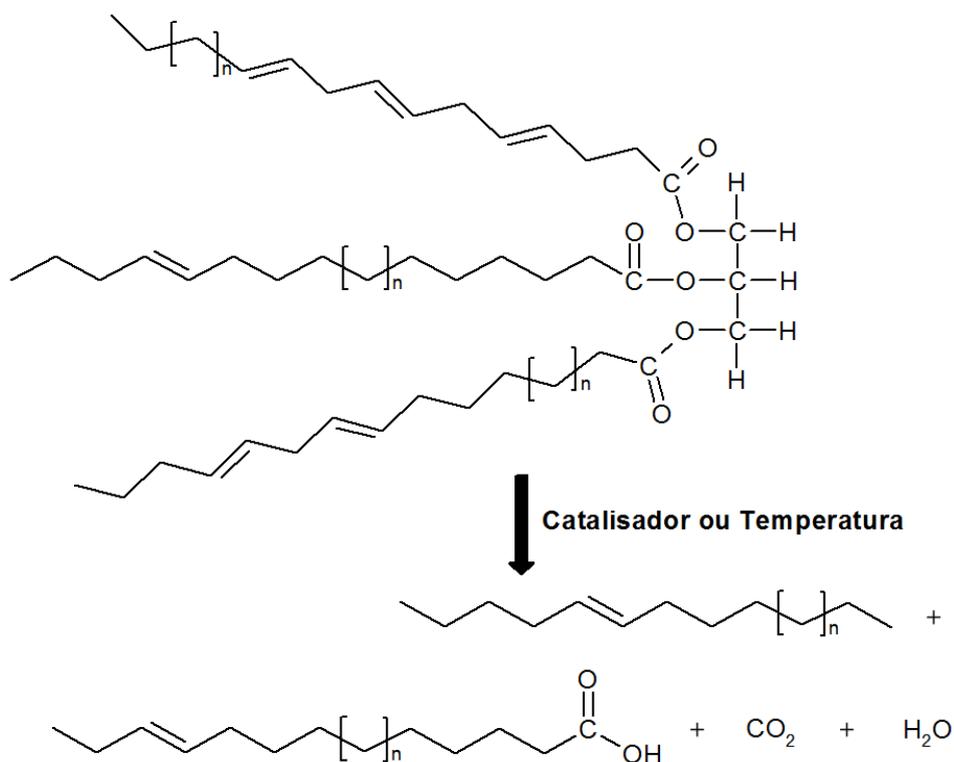


Figura 3.6. Craqueamento Térmico.

Fonte: Adaptação de GERPEN, 2005.

O biodiesel é normalmente produzido por uma reação catalítica de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com álcoois de cadeias curtas, tais como etanol ou metanol, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de baixa massa molar, tendo a glicerina como subproduto, conforme reação mostrada na Figura 3.7 (MA, HANNA, 1999; FUKUDA, KONDO, NODA, 2001; GERPEN, 2005; ABREU et al, 2003; VICENTE, MARTÍNEZ, ARACIL, 2004; DEMIRBAS, 2005). Esta reação já é bem conhecida por rotas catalíticas usando bases e ácidos, como hidróxidos de metais alcalinos e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Catalisadores alquilados tais como hidróxidos de alquil metal ou alcoóxidos também começam a ser empregados (GERPEN, 2005).

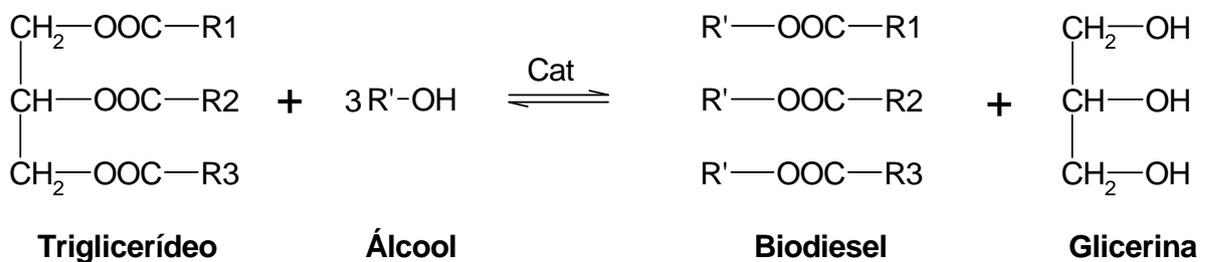


Figura 3.7. Reação de transesterificação.

Fonte: Adaptação de OLIVEIRA, 2006.

Somente alcoóis simples, tais como metanol, etanol, propanol, butanol, podem ser usados na transesterificação. Segundo a literatura a produção de biodiesel pela rota metílica é mais econômica e mais produtiva se comparada com a rota etílica. O metanol é mais frequentemente utilizado por razões de natureza física e química (cadeia curta e polaridade). O consumo de metanol é menor e a separação de ésteres metílicos da glicerina é espontânea. Por outro lado, pesa o fato do etanol ser menos tóxico que o metanol e ser produzido em grande escala no país, a partir de fontes renováveis (SILVA, 2005). No Brasil, atualmente, a vantagem na utilização do etanol para a produção do biodiesel está na grande oferta deste álcool em seu território.

Apesar de muitas pesquisas com Biodiesel etílico já terem sido realizadas em diversas partes do mundo, todos os países que utilizam o Biodiesel, o faz via metílica. Isso ocorre porque na maioria desses países a disponibilidade de etanol derivado de biomassa é bastante reduzida. Assim, entre etanol e metanol fósseis, evidentemente, escolhe-se o mais barato (atualmente) e o mais reativo, ou seja, o

metanol. Entretanto, devido à imensidão territorial, o cenário brasileiro é atípico. É fato bastante reconhecido, a importância do álcool etílico (etanol) no mercado energético brasileiro. A utilização de ambos os alcoóis possui suas próprias vantagens e desvantagens, ficando a escolha por parte de uma análise de disponibilidade e dos objetivos a serem atingidos (SANTOS; POLEDNA, 2008). Por isso, é oportuno que seja feito um balanço de pontos fracos e fortes de cada um, como mostra o 3.2.

Quadro 3.2. Vantagens e Desvantagens do uso de Metanol ou Etanol na produção do Biodiesel.

Álcool	Vantagens	Desvantagens
Metanol	<ul style="list-style-type: none"> <li>- O consumo de metanol no processo de transesterificação é cerca de 45% menor que do etanol anidro.</li> <li>- O preço do metanol é quase a metade do preço do etanol.</li> <li>- É mais reativo.</li> <li>- Para uma mesma taxa de conversão (e mesmas condições operacionais), o tempo de reação utilizando o metanol é menos da metade do tempo quando se emprega o etanol.</li> <li>- Considerando a mesma produção de biodiesel, o consumo de vapor na rota metílica é cerca de 20% do consumo na rota etílica, e o consumo de eletricidade é menos da metade.</li> <li>- Os equipamentos de processo da planta com rota metílica é cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Apesar de poder ser produzido a partir da biomassa, é tradicionalmente um produto fóssil.</li> <li>- É bastante tóxico.</li> <li>- Maior risco de incêndios (mais volátil). Chama invisível.</li> <li>- Transporte é controlado pela Polícia Federal, por se tratar de matéria prima para extração de drogas.</li> <li>- Apesar ser ociosa, a capacidade atual de produção de metanol brasileira só garantiria o estágio inicial de um programa de âmbito nacional.</li> </ul>
Etanol	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Produção alcooleira no Brasil já consolidada.</li> <li>- Produz Biodiesel com uma maior índice de cetano e maior lubricidade, se comparado ao Biodiesel metílico.</li> <li>- Se for feito a partir da biomassa (como é o caso de quase toda a totalidade da produção brasileira), produz um combustível 100% renovável.</li> <li>- Gera ainda mais ocupação e renda no meio rural.</li> <li>- Gera ainda mais economia de divisas.</li> <li>- Não é tão tóxico como o metanol.</li> <li>- Menor risco de incêndios.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Os ésteres etílicos possuem maior afinidade à glicerina, dificultando a separação.</li> <li>- Possui azeotropia, quando misturado em água. Com isso sua desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos com equipamentos.</li> <li>- Os equipamentos de processo da planta com rota metílica é cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade.</li> <li>- Dependendo do preço da matéria prima, os custos de produção de Biodiesel etílico pode ser até 100% maiores que o metílico.</li> </ul>

Fonte: Adaptação de SANTOS; POLEDNA, 2008.

### 3.4.1. Mecanismos das Reações de Transesterificação

A reação de transesterificação é composta de três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diglicerídeos e monoglicerídeos como intermediários (reações (a), (b) e (c) da Figura 3.8) (FREEDMAN, BUTTERFIELD, PRYDE, 1986). Sabe-se, ainda, que na presença de água é também verificado o equilíbrio entre os diferentes ésteres e seus respectivos ácidos graxos e álcoois (glicerina e/ou mono-álcoóis), conforme ilustrado na reação (d) da Figura 3.8. Dentre os vários tipos de catalisadores estudados para a reação de transesterificação, os mais tradicionais são as bases e ácidos de Bronsted, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcoóxidos de metais alcalinos e os ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos. Cabe destacar que as primeiras patentes para obtenção de biodiesel registradas na Europa e nos Estados Unidos descrevem o uso deste tipo de catalisadores (Suarez et al, 2007).

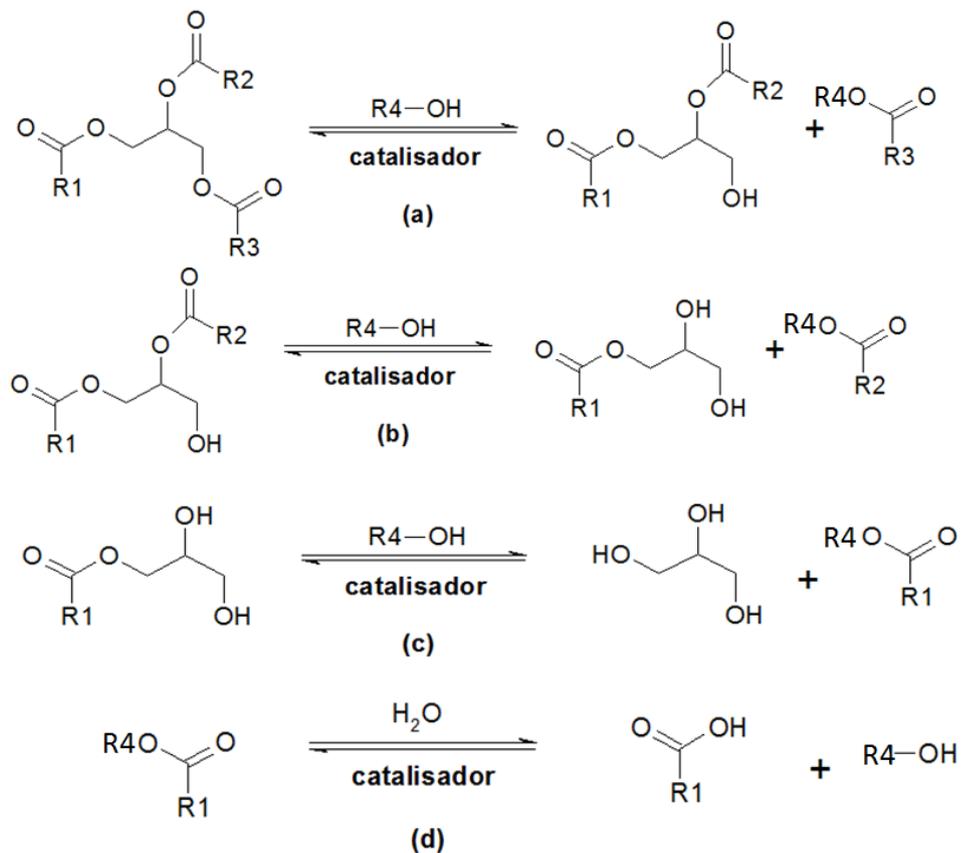


Figura 3.8. Reações envolvidas na transesterificação de triglicerídeos

Fonte: Adaptação de Suarez et al, 2007.

Os catalisadores básicos tradicionais são utilizados na indústria para obtenção de biodiesel (FREEDMAN, BUTTERFIELD, PRYDE, 1986). Na Figura 3.9 é mostrado o mecanismo de reação largamente aceito para a transesterificação de triglicerídeos com mono-alcoóis em meio alcalino (SUAREZ et al, 2007).

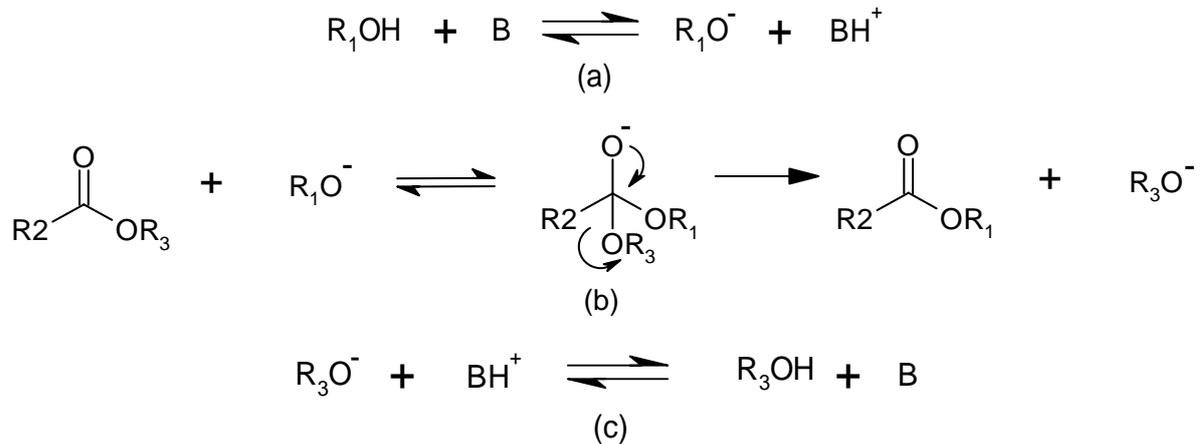


Figura 3.9. Mecanismo aceito para a transesterificação alcalina de triglicerídeos (B: base de Brønsted).

Fonte: Adaptação de Vicente, 2004; Suarez et al, 2007.

A espécie ativa é um alcoóxido, o qual é formado pela reação do mono-álcool com a base (reação (a) da Figura 3.9). No caso dos catalisadores básicos mais utilizados industrialmente, os hidróxidos de sódio e potássio, a espécie formada juntamente com o alcoóxido é a água, que, levará a reações secundárias de hidrólise e saponificação. Por esta razão, melhores rendimentos são sempre encontrados quando são usados alcoóxidos de sódio e potássio diretamente (MENEGHETTI et al, 2006; VICENTE, MARTÍNEZ, ARACIL, 2004). Então, o carbono da carbonila, de um triglicerídeo sofre o ataque nucleofílico do alcoóxido (reação (b) da Figura 3.9), formando um intermediário tetraédrico. A partir de um rearranjo deste intermediário, formam-se o éster de mono-álcool e o ânion, o qual, após a desprotonação do ácido conjugado da base formado na reação (a), regenera a base de partida e produz, neste caso, um diglicerídeo. Reações similares irão ocorrer com os diglicerídeos formados, produzindo monoglicerídeos, os quais, em processos similares, formarão finalmente a glicerina (SUAREZ et al, 2007).

Na Figura 3.10 é mostrado o mecanismo de reação aceito para a reação de transesterificação de triglicerídeos com mono-alcoóis em meio ácido (SCHUCHARDT, SERCHELI, VARGAS, 1998). Onde a carbonila, de um

triglicerídeo, sofre um ataque eletrofílico do  $H^+$  (reação (a)), formando um carbocátion. A seguir, este carbocátion sofre um ataque nucleofílico de uma molécula do mono-álcool, formando um intermediário tetraédrico (reação (b)). Então, ocorre a eliminação, neste caso, de um diglicerídeo e um éster graxo do mono-álcool, juntamente com a regeneração da espécie  $H^+$ . Por processos semelhantes serão formados os monoglicerídeos e a glicerina.

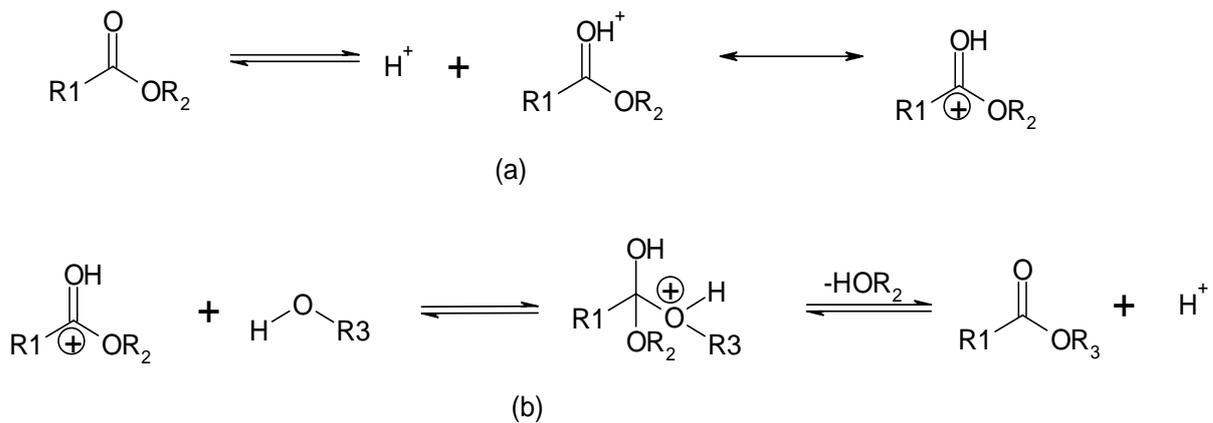


Figura 3.10. Mecanismo de transesterificação de triglicerídeos em meio ácido.

Fonte: Adaptação de Suarez et al, 2007.

Como alternativa aos catalisadores básicos e ácidos tradicionais, novas classes foram propostas nas últimas décadas, tais como enzimas, bases orgânicas, complexos metálicos, aluminossilicatos e óxidos metálicos. Estes estudos visam otimizar os processos industriais de alcoólise de triglicerídeos, melhorando a atividade, diminuindo a sensibilidade das espécies ativas à presença de ácidos graxos livres e água, facilitando a separação dos produtos no final da reação e possibilitando a recuperação e reutilização dos catalisadores (SUAREZ et al, 2007).

Recentemente foram testados complexos homogêneos, com caráter ácido de Lewis, obtidos com cátions metálicos e ligantes oxigenados bidentados (DI SERIO et al, 2005). O mecanismo proposto para a alcoólise de triglicerídeos, assistida por complexos bivalentes metálicos (ABREU et al, 2004), é similar ao da poliesterificação usando catalisadores (DASILVEIRA NETO et al, 2007), ilustrado na Figura 3.11. Inicialmente o complexo é ativado pela reação com uma molécula do álcool, formando a espécie que apresenta um sítio vacante (reação a). Posteriormente, a carbonila do éster do triglicerídeo provavelmente coordena no sítio vacante da espécie cataliticamente ativa, aumenta a sua polarização, facilitando o

ataque nucleofílico do álcool (reação b). Depois de quebrar e formar ligações C-O e O-H, a dissociação do éster do centro metálico finaliza o ciclo (SUAREZ et al, 2007; DASILVEIRA NETO et al, 2007).

DASILVEIRA NETO et al (2007) propuseram um mecanismo de transesterificação para complexos de estanho bivalentes, e os seus respectivos intermediários de reação conforme apresentado nas Figuras 3.12 e 3.13.

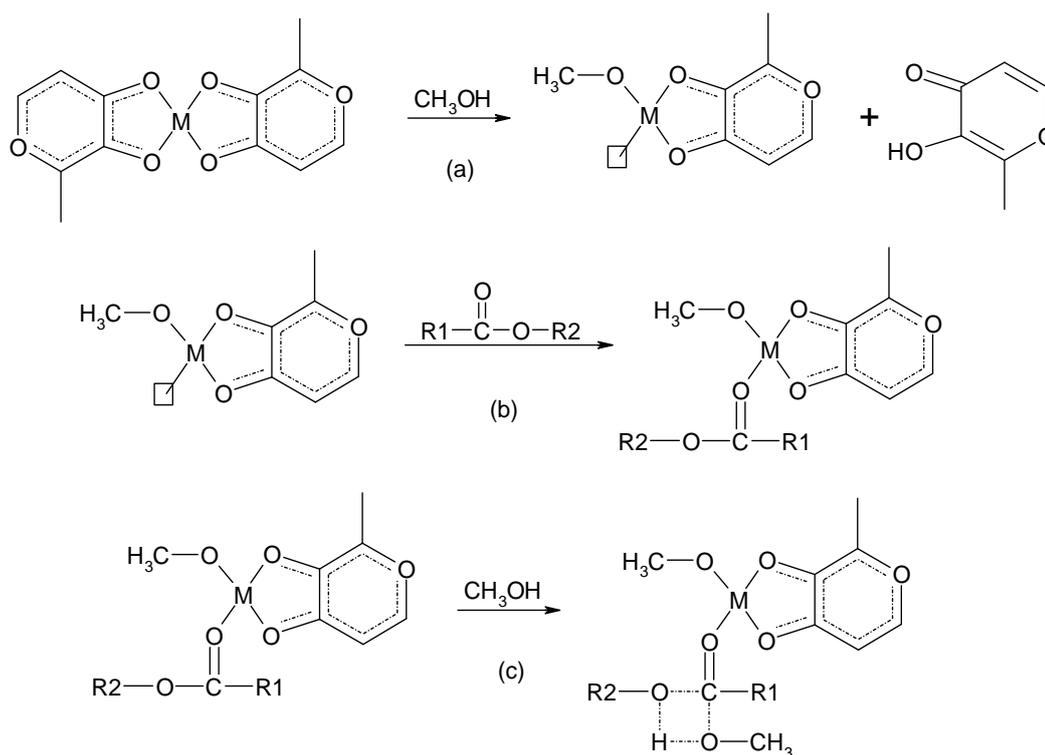


Figura 3.11. Mecanismo de transesterificação utilizando complexos metálicos.

Fonte: Adaptação de Abreu et al, 2004.

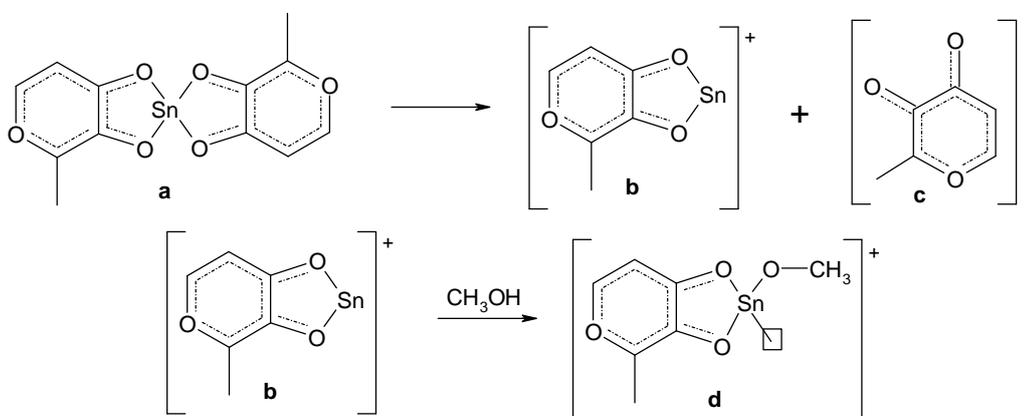


Figura 3.12. Intermediários das reações de metanólise utilizando compostos metálicos de estanho(IV).

Fonte: Adaptação de DaSilveira Neto et al, 2007.

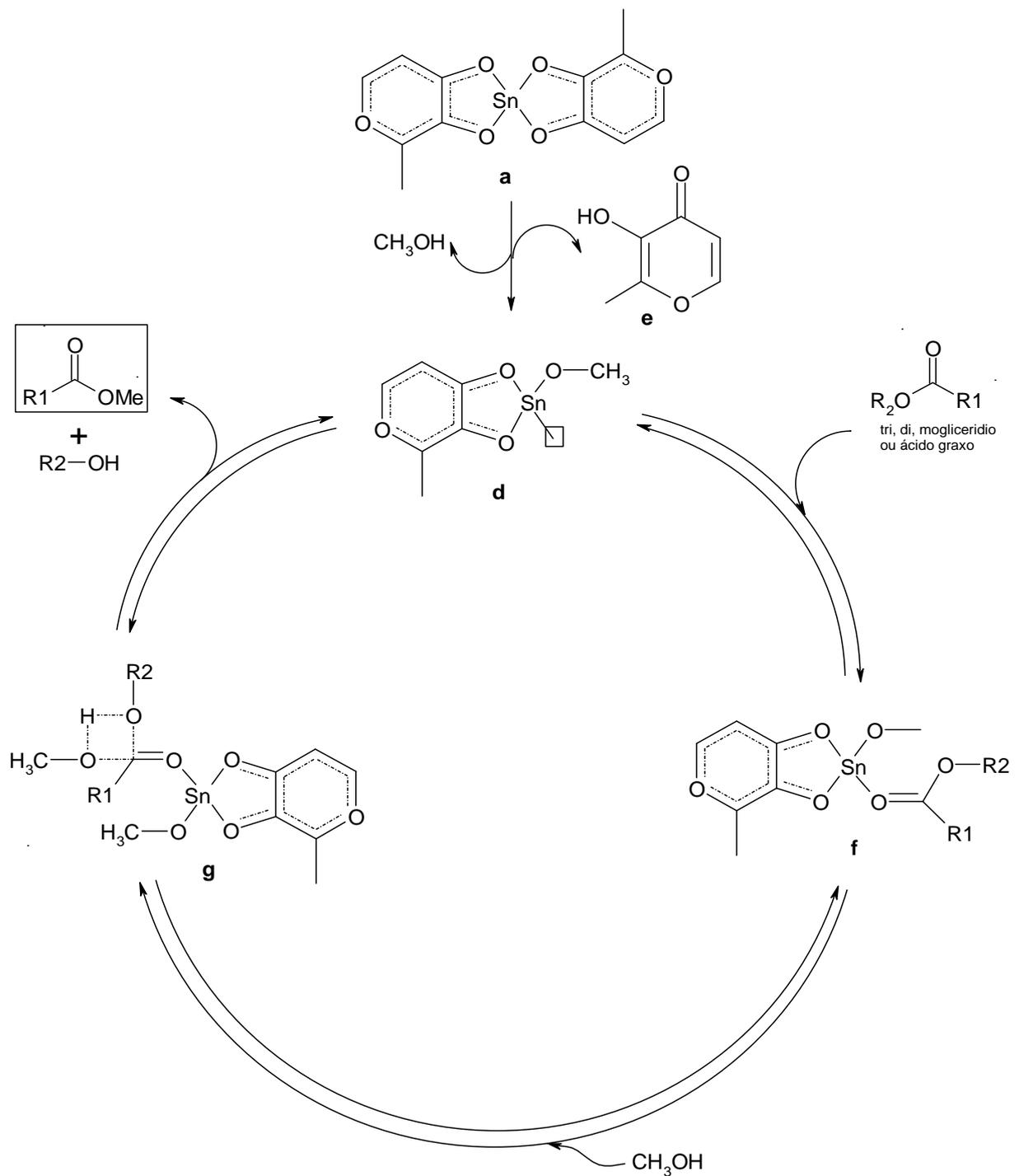


Figura 3.13. Mecanismo de transesterificação utilizando compostos metálicos de estanho(IV).

Fonte: Adaptação de DaSilveira Neto et al, 2007.

### 3.4.2. Catálise

As reações de transesterificação são reversíveis e um excesso de álcool é usado para deslocar o equilíbrio para a formação de éster. Na presença do excesso

de álcool, a reação direta é de pseudo-primeira ordem e a reação reversa é de segunda ordem (ABREU et al, 2004). Também foi observado que a reação de transesterificação é mais rápida quando se trata de uma catálise alcalina. Portanto, na catálise básica homogênea, hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH) são geralmente usados para a produção industrial (KITAKAWA et al, 2006).

Entretanto, na catálise básica um lado indesejado da reação é a saponificação, que induz uma etapa de separação extra para remover os subprodutos indesejados, refletindo um alto custo de produção. A saponificação, que ocorre quando é usada uma catálise básica, emulsifica o biodiesel, especialmente se for uma reação utilizando etanol (KITAKAWA et al, 2006), devido à emulsão se apresentar estável, sendo um problema para a reação (MEHER, SAGAR, NAIK, 2006). No decorrer de uma reação, normalmente formam-se emulsões. No caso da metanólise, estas emulsões rapidamente se quebram formando uma camada inferior rica em glicerol e uma camada superior rica em ésteres metílicos. Já na etanólise, estas emulsões são mais estáveis, de difícil separação e purificação dos ésteres. As emulsões são causadas em parte pela formação de intermediários monoglicerídeos e diglicerídeos (MEHER, SAGAR, NAIK, 2006). Além disto, segundo a literatura estes sistemas catalíticos são menos ativos ou completamente inativos para etanol ou álcool de alta massa molar (KITAKAWA et al, 2006).

Por outro lado, reações catalisadas por metais tem apresentado resultados satisfatórios quando usados compostos metálicos do tipo  $M(3\text{-hidróxi-2-metil-4-pirona})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , onde  $M = \text{Sn, Zn, Pb e Hg}$ , sendo estes ativos para metanólise do óleo de soja sobre condições homogêneas. Abreu e colaboradores observaram que a atividade catalítica decaiu na ordem de  $\text{Sn}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Pb}^{+2} \cong \text{Hg}^{+2}$ . É válido mencionar que os complexos de Sn e Zn mostraram grande atividade para estas reações, tingindo rendimentos de até 90 e 40%, respectivamente, em três horas de reação sem nenhuma formação de emulsificação no final da reação. Sendo assim, estas atividades são muito maiores do que as observadas pelos métodos tradicionais com catálise usando NaOH e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nas mesmas condições (ABREU et al, 2004).

Recentemente, a utilização de catálise enzimática como a lipase foi testada. A reação enzimática possui alta seletividade e a enzima pode ser imobilizada num material suporte. Porém, a enzima é muito cara e apresenta uma atividade instável. As taxas de reação são mais baixas do que as alcançadas com catálise homogênea básica. Um método de produção usando álcool supercrítico também tem sido

proposto. Este método requer condições de alta temperatura e alta pressão tal como 300°C e 20 MPa, respectivamente (MEHER, SAGAR, NAIK, 2006; KITAKAWA et al, 2006).

Outra possibilidade é a resina de troca iônica, que pode apresentar um maior potencial do que a lipase enzimática e o álcool supercrítico do ponto de vista de custos. Até agora, que se tenha conhecimento, reações de transesterificação com uma alta conversão e alta taxa de reação usando uma resina de troca iônica não foram publicadas. Realizando um processo usando uma resina de troca iônica com uma alta atividade catalítica poderia permitir a obtenção de biodiesel mais barato (KITAKAWA et al, 2006).

### 3.4.3. Obtenção de Biodiesel a partir do Óleo de Farelo de Arroz

Na literatura, alguns exemplos de biodiesel obtido a partir do óleo de arroz são descritos. Entre eles, um estudo usando duas enzimas imobilizadas comerciais, Novozym 435 e IM 60 como catalisadores para a reação do óleo do farelo de arroz e metanol, obtendo uma conversão de mais de 98% em seis horas de reação quando a reação foi catalisada pela enzima Novozym 435 (LAI et al, 2005). Em outro trabalho, a reação de metanólise em duas etapas, usando catálise ácida, foi empregada eficientemente para a conversão do óleo do farelo de arroz em metil ésteres de ácidos graxos. A conversão foi superior a 98% em um tempo inferior a 8 horas (ZULLAIKAH et al, 2005). O uso do biodiesel obtido a partir do óleo do farelo de arroz foi testado como combustível em motores usados em máquinas agrícolas. A caracterização das emissões, para ambos, biodiesel puro e misturado com diesel, mostrou um decréscimo nas emissões de monóxido de carbono, dióxido de carbono e emissões de fumaça, quando comparados ao uso do combustível convencional (RYU, OH, 2004).

A região sul do Brasil tem uma grande produção de arroz e conseqüentemente do seu subproduto: farelo de arroz, que é usado principalmente como ração animal. Uma vez que este farelo possui enzimas que o degradam, acidificando o óleo (ABOISA, 2006), apenas uma pequena quantidade do óleo é convertida em óleo comestível (uma fração menor que 10% do total de óleo presente no farelo). Assim, o uso do óleo de farelo de arroz com alto teor de ácidos graxos é

um bom produto de partida de baixo valor agregado para a produção de biodiesel (ZULLAIKAH et al, 2005).

### 3.5. Motores Ciclo Diesel e Emissões

A utilização direta de óleos vegetais pode causar danos aos motores ciclo diesel, especialmente pela sua alta viscosidade e ocorrência de excessivos depósitos de carbono; obstrução nos filtros de óleo, linhas e bicos injetores; diluição parcial do combustível no lubrificante e comprometimento da durabilidade do motor (MA, HANNA, 1999). A produção de novos tipos de combustíveis menos poluentes e acessíveis no mundo pós-moderno se tornou uma necessidade real. O biodiesel é umas das alternativas mais promissoras devido a sua emissão reduzida de CO<sub>2</sub> e SO<sub>x</sub> quando comparado com o diesel fóssil (ABREU et al, 2004).

Embora o comportamento de um determinado combustível em motores de combustão interna seja muito semelhante, existem variações da qualidade da queima da mistura ar-combustível, não só devido às regulagens possíveis de um motor, mas pela sua própria geometria. Assim, (WANG et al, 2000) ao realizarem ensaios com B35 (35% biodiesel e 65% de diesel) em dois motores diferentes, obtiveram algumas variações nos resultados, concluindo que novos testes em outros motores serão necessários para obter resultados satisfatórios. Um motor do ciclo Diesel, com injeção indireta, demonstra ter índices de emissões mais elevados. PURCELL et al (1996) utilizaram em seus ensaios um éster metílico de soja e constataram um acréscimo de 30% de NO<sub>x</sub> comparado ao diesel convencional.

Veículos movidos a diesel são fontes significativas de emissão de materiais tóxicos, e diversos estudos científicos têm correlacionado o desenvolvimento de doenças graves na população dos meios urbanos, como câncer, hipertensão, cardiopatias, acidentes vasculares e problemas respiratórios, com a exposição a tais poluentes atmosféricos (FREITAS, 2004; GONÇALVES, 2005; LIN, 2004; LIN, 2003; MARTINS, 2002; BAIRD, 1998). Os poluentes primários provenientes das emissões de veículos, sob certas condições meteorológicas que propiciam a ocorrência de reações fotoquímicas, transformam-se em poluentes secundários, na atmosfera, gerando, por exemplo, ozônio troposférico e peroxiacetilnitrato (PAN), substâncias que causam diversos males à saúde humana (KOZERSKI, HESS, 2006).

Também não se deve deixar de mencionar os ganhos ambientais, sejam eles advindos da redução direta das emissões de gás carbônico, como da fixação de carbono atmosférico pela fotossíntese, durante o crescimento das culturas que produzem óleo (Figura 3.14) (PLÁ, 2002; BAIRD, 1998), ou da ausência de enxofre, conseqüentemente, redução das emissões de  $\text{SO}_x$  são relatadas (AGARWAL, 2007). A produção agrícola, que origina as matérias-primas para o biodiesel, capta  $\text{CO}_2$  da atmosfera durante o período de crescimento, sendo que apenas parte desse  $\text{CO}_2$  é liberada durante o processo de combustão nos motores, ajudando a controlar o “efeito estufa”, causador do aquecimento global do planeta (RATHMANN et al, 2005).

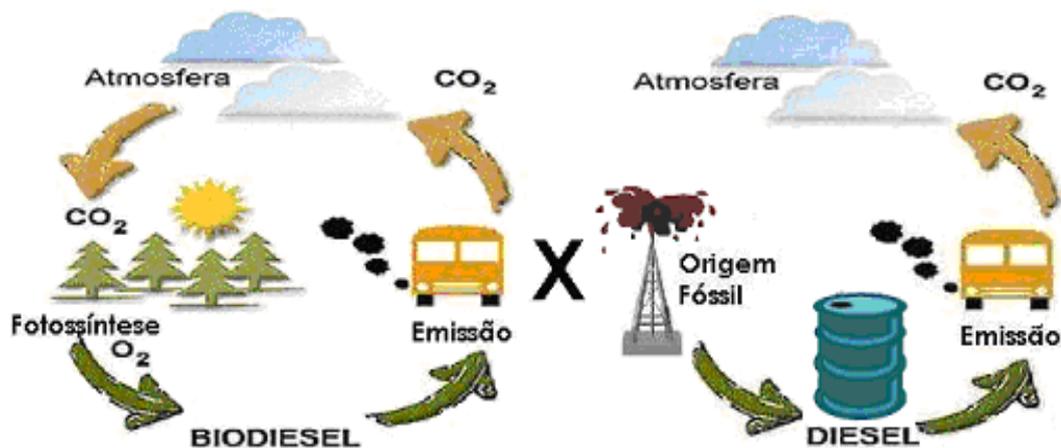


Figura 3.14. Ciclo fechado do biodiesel em comparação ao ciclo aberto do diesel.

Fonte: Adaptação de Marseglia Group, 2006.

Devido à ausência de enxofre no biodiesel, ajuda a reduzir o problema da chuva ácida, por veículos de transporte. A ausência de hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno etc), reduz as emissões não regulamentadas, bem como cetonas, benzeno etc (AGARWAL, 2007).

biodiesel é um combustível oxigenado (ou seja, apresenta uma combustão mais completa) diminuindo a formação partículas e emissões. Diversos estudos mostram que a fuligem do biodiesel é geralmente inferior ao diesel fóssil. CO é um produto tóxico resultante da combustão incompleta de hidrocarbonetos. Na presença de oxigênio suficiente, CO é convertido em  $\text{CO}_2$  (AGARWAL, 2007).

No motor a ciclo Diesel, a ignição se dá quando o combustível é injetado no ar comprimido, atingindo uma temperatura suficientemente elevada para a auto-ignição do combustível. Nos motores de ciclo Otto, a mistura de ar/combustível é

comprimida dentro do cilindro e queima quando uma centelha salta entre os pólos da vela de ignição (KOZERSKI, HESS, 2006).

### 3.6. Propriedades dos Combustíveis

Nos níveis atuais de produção, o biodiesel necessita de subsídios para competir diretamente com combustíveis baseados no petróleo (GERPEN, 2005). Apesar de todos os benefícios deste combustível, o qual é biodegradável, não tóxico e obtido a partir de fontes renováveis, temos como maior impedimento para a sua comercialização em grande escala o seu alto custo (ZULLAIKAH et al, 2005). Neste sentido, o uso de subprodutos para a produção de biodiesel pode ser uma opção alternativa para minimizar custos. No Quadro 3.3 observa-se uma comparação entre os dois combustíveis (CIENTEC, 2005).

Quadro 3.3. Comparação do biodiesel com o diesel de petróleo

Propriedade	Biodiesel	Diesel de Petróleo
Número de cetano	51-52	44-49
Lubricidade	Muito maior que o diesel Comparável com óleos lubrificantes	Baixo fator de lubricidade
Biodegradabilidade	Biodegradável	Biodegradabilidade fraca
Toxicidade	Não tóxico	Altamente tóxico
Oxigênio	Até 11% de Oxigênio livre	Muito baixo
Aromáticos	Isento	18-22%
Enxofre	Isento	0,05%
Turbidez (Cloud Point)	Levemente pior que o diesel	
Flash Point	300-400°F	125°F
Perigo de vazamento	Nenhum	Alto
Transporte	Não perigoso e não inflamável	Perigoso
Poder calorífico	2-3% menor que o diesel	
Suprimento	Renovável	Não renovável
Produção	Não limitada	Limitada
Combustível alternativo	Sim	Não

Fonte: Adaptação de CIENTEC, 2005.

O diesel é um combustível derivado do petróleo, constituído basicamente por hidrocarbonetos de cadeia longa e, em baixas concentrações, por enxofre, nitrogênio

e oxigênio. O atual modelo brasileiro de transporte de cargas é apoiado, principalmente, em veículos movidos por motores a diesel, por via rodoviária. Para atender ao suprimento do mercado nacional, a Petrobras opera suas refinarias priorizando a produção deste combustível, cuja produção corresponde a 34% do volume do petróleo processado no país (FERRARI, OLIVEIRA, SCABIO, 2005; POSTALI, 2002).

A utilização de óleos vegetais *in natura* como combustível alternativo tem sido alvo de diversos estudos na última década (NAG, BHATTACHARYA, DE, 1995; PIYAPORN, JEYASHOKE, KANIT, 1996). No Brasil, já foram realizadas pesquisas empregando óleos virgens de macaúba, pinhão-manso, dendê, indaiá, buriti, pequi, mamona, babaçu, cotieira, tungue e pupunha (MIC, 1985; SERRUYA, 1991) e nos testes realizados com esses óleos em caminhões e máquinas agrícolas, foi ultrapassada a meta de um milhão de quilômetros rodados (MIC, 1985).

Outros autores (GOERING, FRY, 1981; KOBMEHL, HEINRICH, 1998; GRASSAN et al, 2003) demonstraram que a alta viscosidade (viscosidade de óleos vegetais é da ordem de 10-20 vezes maior do que a do diesel derivado do petróleo) e a baixa volatilidade dos óleos vegetais *in natura* podem provocar sérios problemas ao bom funcionamento do motor. Dentre os problemas que aparecem após longos períodos de utilização, destacam-se a formação de depósitos no motor, como sujeira no injetor e outros problemas de engrenagem, devido à combustão incompleta e incorreta características de vaporização, diluição parcial do combustível no lubrificante, a diminuição da eficiência de lubrificação do óleo pela ocorrência de polimerização (no caso de óleos poli-insaturados), a atomização ineficiente e/ou entupimento dos sistemas de injeção, durabilidade do motor e aumento considerável dos custos de manutenção (MA, HANNA, 1999; PRYDE, 1983). Os ésteres metílicos de óleos vegetais têm viscosidades, aproximadamente, duas vezes maior do que o diesel de petróleo. Portanto, o biodiesel pode ser usado diretamente ou como mistura com o diesel de petróleo (ABREU et al, 2004; LANG et al, 2001).

Os óleos combustíveis derivados do petróleo são estáveis à temperatura de destilação, mesmo na presença de excesso de oxigênio. Ao contrário, nos óleos vegetais que contêm triacilgliceróis de estrutura predominantemente insaturada, reações de oxidação podem ser observadas até a temperatura ambiente e o aquecimento a temperaturas próximas a 250°C ocasiona reações complementares de decomposição térmica, cujos resultados podem inclusive levar à formação de

compostos poliméricos mediante reações de condensação. A presença de compostos poliméricos aumenta a temperatura de destilação e o nível de fumaça do motor, diminui a viscosidade do óleo lubrificante e acarreta diminuição da potência pela queima incompleta de produtos secundários. Esse comportamento não é observado com derivados metanolizados ou etanolizados (biodiesel), cuja mistura é destilada integralmente a temperaturas inferiores a 350°C (COSTA NETO, 2002).

A combustibilidade de uma substância, diz respeito ao seu grau de facilidade em realizar a combustão no equipamento na forma desejada, com produção de energia mecânica mais adequada. Em motores a diesel, a combustibilidade relaciona-se com as seguintes propriedades essenciais do combustível: poder calorífico e o índice de cetano (URIESTE, 2004). A viscosidade cinemática e a tensão superficial, pelo fato de definirem a qualidade de pulverização na injeção do combustível, participam também como fatores de qualidade na combustão (URIESTE, 2004).

A compatibilidade ao uso diz respeito à longevidade, não somente do motor como também dos seus entornos, representada pela lubricidade e pela corrosividade, sendo esta última, definida principalmente pelo teor de enxofre e acidez do combustível (URIESTE, 2004).

A compatibilidade ao manuseio, diz respeito ao transporte, armazenamento e à distribuição do combustível, sendo a corrosividade, toxidez e o ponto de fulgor as propriedades mais importantes. No inverno dos países mais frios, o ponto de fluidez torna-se também uma importante propriedade, sinalizando para a adição de aditivos anti-congelantes. As características físico-químicas do biodiesel são semelhantes entre si, independentemente de sua origem, isto é, tais características são quase idênticas, independentes da natureza da matéria-prima e do agente de alcoólise (PARENTE, 2003).

AGARWAL et al (2008) em seus estudos com diesel e misturas (B10, B20 e B30) com biodiesel obtido de óleo de arroz, obtiveram eficiência térmica quase semelhante para todos as misturas em comparação ao diesel de origem fóssil.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Introdução

Inicialmente foram sintetizados e caracterizados os ésteres alquílicos a partir da metanólise do óleo de farelo de arroz refinado comercial, para definição das melhores condições reacionais. As reações com os óleos degomado e bruto e etanol foram realizadas, segundo a mesma metodologia, e otimizadas para as melhores condições em cada situação.

### 4.2. Procedimentos Gerais

Todos os reagentes foram obtidos de fontes comerciais e utilizados sem nenhuma purificação adicional. Na Tabela 4.1 são apresentados dados sobre os reagentes, solventes e gases utilizados nos procedimentos experimentais.

Tabela 4.1. Reagentes e solventes utilizados nas preparações dos reagentes, nas reações catalíticas e separação dos produtos finais.

Produto	Origem	Pureza
<b>Metanol</b>	Merck	99,9%
<b>Etanol</b>	Nuclear	99,5%
<b>Óleo de farelo de arroz refinado comercial</b>	Comercial (Irgovel)	-
<b>Óleo de farelo de arroz degomado</b>	Doado pela empresa Irgovel	-
<b>Óleo de farelo de arroz bruto</b>	Doado pela empresa Irgovel	-
<b>Hidróxido de sódio (NaOH)</b>	Dinâmica	97%
<b>Cloreto de sódio (NaCl)</b>	Merck	99,5%
<b>Hexano</b>	Merck	98,5%

Os catalisadores utilizados nas reações catalíticas são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Catalisadores utilizados nas reações.

Produto	Origem	Pureza
Ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Merck	95%
Cloreto de estanho (II) dihidratado (SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O)	Nuclear	98%
Etilhexanoato de estanho (II) (Sn(C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )	Sigma	95%
Óxido de dibutil estanho ((C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> SnO)	Doado pela empresa Renner	-
Dibutil dilaurato de estanho (IV) (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Sn(C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) (DBTDL)	Doado pela empresa Killing	-

Nas análises foram utilizados padrões, solventes e gases, obtidos de fontes comerciais, que são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Padrões, solventes e gases utilizados nas análises em geral.

Produto	Origem	Pureza
Isopropanol	Synty	99,5%
Palmitato de metila	Sigma - Aldrich	99%
Oleato de metila	Sigma - Aldrich	99%
Linoleato de metila	Sigma - Aldrich	99%
Acetato de etila	Merck	99,5%
Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	Air Products	99,999%
Ar sintético	Air Products	99,999%
Nitrogênio (N <sub>2</sub> )	Air Products	99,999%
Éter etílico anidro	Mallinckrodt	99,8%

### 4.3. Metodologia de Reação

#### 4.3.1. Purificação dos óleos

Os óleos degomados e brutos foram utilizados nas reações conforme recebidos e também após passar por um processo de filtração. Este processo consiste em diminuir a viscosidade dos óleos pela adição de hexano (1:1), após se filtra em funil de büchner e o solvente é retirado em rotavapor (Figura 4.1).

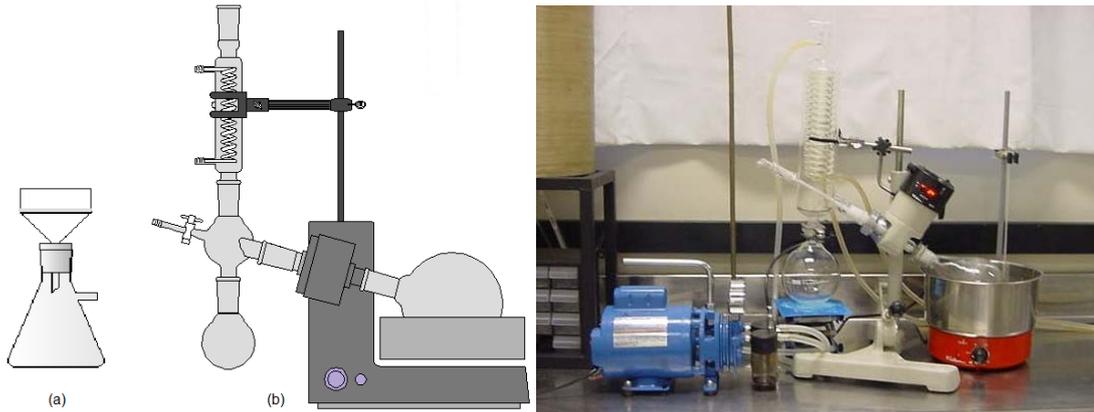


Figura 4.1. Sistemas utilizados para purificação dos óleos (a)funil de büchner, (b)sistema rota a vapor.

### 4.3.2. Reações Catalíticas

As reações de síntese do biodiesel foram realizadas segundo os procedimentos descritos na literatura (ZULLAIKAH et al, 2005; GERPEN, 2005). O método aplicado para a síntese do biodiesel foi a transesterificação do óleo vegetal do farelo de arroz. A Figura 4.2 mostra o sistema utilizado, composto de um reator de vidro com 3 bocas, equipado com um agitador mecânico, termômetro, condensador de refluxo, chapa de aquecimento e banho de óleo.

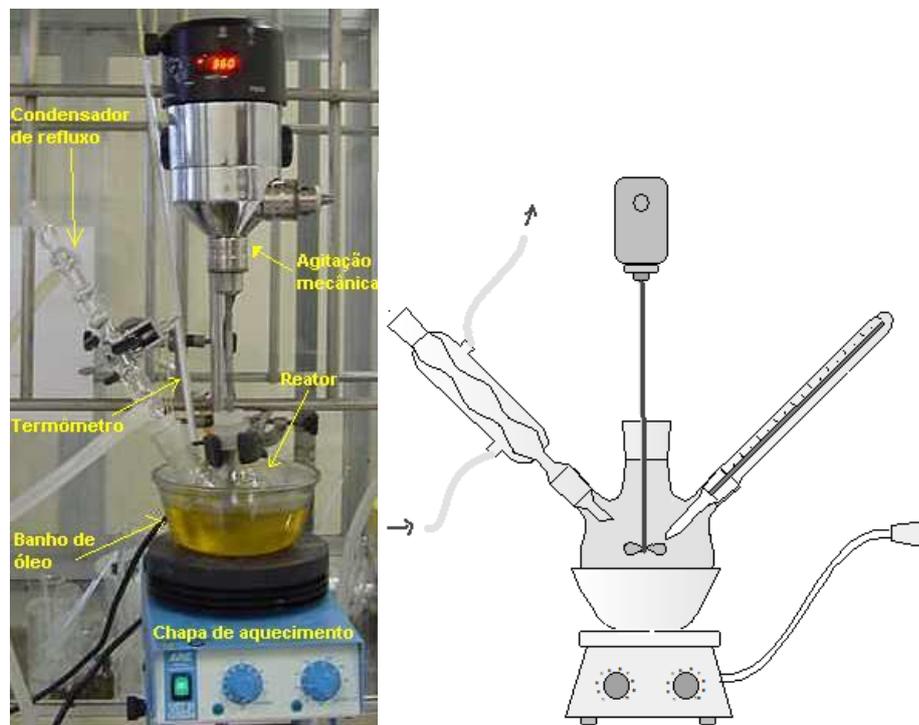


Figura 4.2. Sistema para síntese do biodiesel.

A rota de síntese utilizada consiste em adicionar ao óleo de arroz uma mistura de álcool e catalisador. Inicialmente a razão molar de 400:100:1 para o metanol, o óleo do farelo de arroz e o catalisador, respectivamente foi mantida constante para definição do comportamento cinético das reações. A massa molar média do óleos vegetais de farelo de arroz foi obtida da literatura, sendo 870g/mol (ZULLAIKAH et al, 2005). Foram variados parâmetros como razão molar entre os reagentes, tipo de álcool e o catalisador utilizado. O óleo do farelo do arroz foi transesterificado na presença de metanol usando catalisadores ácidos, como  $H_2SO_4$ , e compostos organometálicos a base de estanho. As estruturas dos catalisadores de estanho podem ser observadas na Figura 4.3. As reações catalíticas foram realizadas em reator de 100 mL à temperatura de 60°C, mantendo refluxo e agitação mecânica por todo tempo de reação.

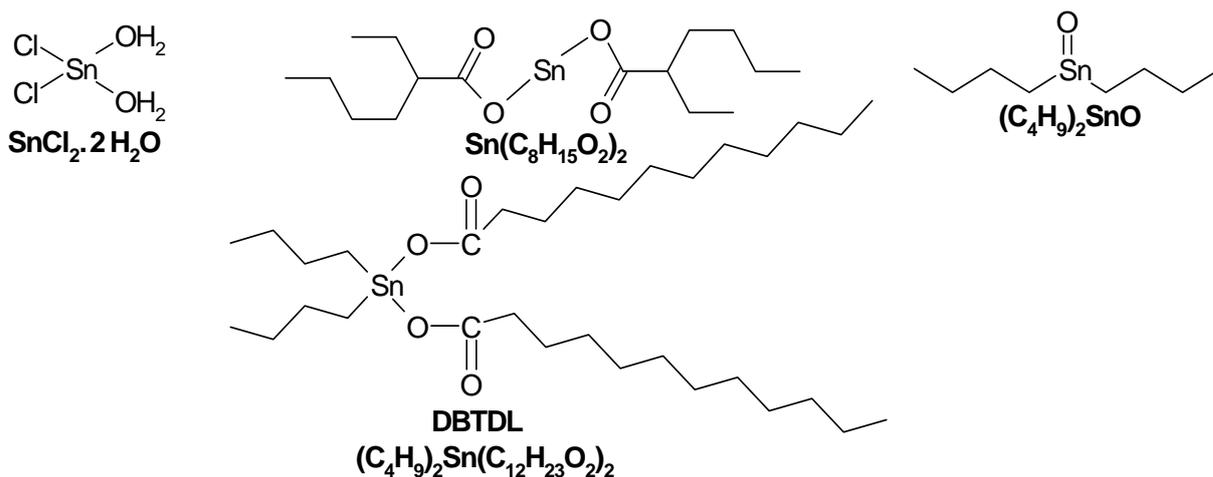


Figura 4.3. Estrutura dos compostos de estanho.

Após a reação de transesterificação que converte o óleo em ésteres (biodiesel), a massa reacional final é constituída de duas fases, separáveis por decantação. A fase mais densa é composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados de álcool, de água, e de impurezas inerentes à matéria-prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, também impregnado de excessos reacionais de álcool e de impurezas (URIESTE, 2004). Os produtos foram lavados três vezes com água destilada a 90°C em um funil de separação, para separação dos ésteres metílicos dos demais produtos, como a glicerina. Pode ser visto na Figura 4.4 a separação e

lavagem dos produtos das reações. Após todas as lavagens as amostras são levadas ao rotavapor (Figura 4.1b) para eliminação de residuais do álcool.



Figura 4.4. Separação dos produtos da reação.

#### 4.3.3. Derivatização dos Óleos Vegetais

A caracterização do óleo de farelo de arroz refinado foi realizada através do processo de derivatização, de acordo com procedimentos descritos na literatura (ABREU et al, 2004). Em um reator de vidro de 50mL foi adicionado o óleo (0,3g) e 6mL de uma solução 0,5N de NaOH em metanol. A mistura foi mantida sob refluxo e agitação magnética por trinta minutos, ocorrendo a metanólise do óleo de arroz. Logo após, foram adicionados, metanol (10mL) e ácido sulfúrico concentrado (1mL). A mistura reacional foi mantida em refluxo por mais duas horas. Os produtos obtidos foram lavados três vezes com solução saturada de NaCl.

#### 4.3.4. Misturas Biodiesel/Diesel

O biodiesel utilizado nas misturas foi obtido através dos produtos de duas reações realizadas com óleo de farelo de arroz refinado, utilizando como catalisador o DBTDL, e com razão molar da reação de 480:100:5 de álcool, óleo e catalisador, respectivamente. Variando entre essas reações o álcool utilizado: etanol e metanol.

As misturas foram preparadas segundo as especificações da ANP (Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), realizando as porcentagens

em volume/volume. Trabalhamos com a mistura B2 (2% v/v de biodiesel adicionado ao diesel derivado de petróleo).

#### 4.4. Técnicas de Caracterização

##### 4.4.1. Cromatografia gasosa (GC)

A cromatografia em fase gasosa foi utilizada para a determinação quantitativa dos produtos das alcoólises dos óleos vegetais, isto é, os ésteres alquílicos das reações. A identificação dos produtos foi feita através da injeção de padrões externos dos ésteres, e a determinação quantitativa dos produtos formados foi feita pelo método da adição de um padrão interno, no caso, acetato de etila, conforme Abreu e colaboradores já haviam utilizado em suas pesquisas utilizando complexos metálicos nas transesterificações (2004). O éter etílico anidro foi usado como solvente.

As análises de GC foram realizadas em um cromatógrafo Perkin Elmer AutoSystem XL, equipado com detector de ionização de chamas (FID), utilizando uma coluna capilar PE1 (Metilpolisiloxano) com 30m de comprimento e 0,25mm de diâmetro interno. As condições operacionais para as análises estão descritas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Condições operacionais empregadas nas análises de CG.

Condições		Perkin Elmer Auto System XL
Gás de arraste		N <sub>2</sub> (1,0 mL/min)
Taxa de divisão		50:1
Fluxo do divisor		50,0 mL/min
Gases do detector	H <sub>2</sub>	45,0 mL/min
	Ar sintético	450,0 mL/min
Temperatura do injetor		250°C
Temperatura do detector		250°C
Temperatura do forno	Temperatura inicial	60°C (1min)
	Taxa de aquecimento	20°C/min
	Temperatura final	250°C

A quantificação dos produtos obtidos foi realizada através do método do padrão interno. Uma vez que, o sistema de detecção é do tipo ionização de chama (FID), a área observada no cromatograma é proporcional a massa de substância volatilizada:

$$\frac{m_{subst}}{m_{padrão}} = k_{subst/padrão} \times \frac{A_{subst}}{A_{padrão}} \quad (4.1)$$

Onde  $m_{subst}$  é a massa dos produtos de ésteres alquílicos,  $m_{padrão}$  é a massa do padrão interno acetato de etila,  $A_{subst}$  é a área dos produtos de ésteres alquílicos,  $A_{padrão}$  é a área do padrão interno acetato de etila, e  $k_{padrão} / k_{subst}$  é o fator de resposta do produto em relação ao acetato de etila (LIGABUE, 1995).

A determinação dos fatores de resposta para os produtos foi possível utilizando-se a equação (1), através do uso de padrões externos dos produtos, utilizou-se em diversas amostras com diversas relações  $m_{produto} / m_{padrão}$  conhecidas, obtendo através do cromatograma a relação  $A_{produto} / A_{padrão}$  e estes valores são utilizados para traçar um gráfico onde se obtém uma reta cuja a inclinação corresponde ao fator de resposta do produto em relação ao padrão (LIGABUE, 1995; LIGABUE, 2000).

Para cada amostra pesou-se uma quantidade de acetato de etila (60mg  $\pm$ 5%) e uma quantidade adequada dos padrões dos alquilesteres para obter as relações de massa desejada. Esta mistura foi diluída em 5mL de eter para obter um cromatograma semelhante ao obtido nos testes catalíticos. A solução foi injetada no cromatógrafo, obtendo-se então as áreas de substrato e do padrão acetato de etila.

Para cada relação de massa foram obtidos, no mínimo, três cromatogramas e as relações de massas foram escolhidas de modo a cobrir todos os valores de relação de áreas obtidas para o alquilesteres nos testes catalíticos. A inclinação da reta obtida para os alquilesteres, fornece o valor do k. A Tabela 4.5 apresenta as relações  $m_{produto} / m_{padrão}$  e  $A_{produto} / A_{padrão}$ , onde o padrão utilizado foi o acetato de etila e a Figura 4.5 apresenta as retas obtidas para os alquilesteres, com as equações das retas fornecendo o valor de k para os 3 esterres.

Tabela 4.5. Relações  $m_{\text{produto}}/m_{\text{padrão}}$  e  $A_{\text{produto}}/A_{\text{padrão}}$ .

Produto	$m_{\text{produto}}/m_{\text{padrão}}$	$A_{\text{produto}}/A_{\text{padrão}}$	$A_{\text{produto}}/A_{\text{padrão}}$	$A_{\text{produto}}/A_{\text{padrão}}$	media	desvio padrão
Palmitato	0,3804	0,7019	0,7040	0,7040	0,703	0,001
	0,7297	1,0547	1,0492	1,0593	1,054	0,005
	1,3606	1,6374	1,0618	1,8532	1,5	0,4
	2,6957	2,9277	3,0485	2,8449	2,9	0,1
Oleato	0,3939	0,7228	0,7399	0,7058	0,72	0,02
	0,8476	1,2733	1,2362	1,2548	1,25	0,02
	1,6086	2,0109	2,0617	1,9704	2,01	0,04
	3,4023	3,6815	3,6517	3,6273	3,65	0,03
Linoleato	0,3923	1,7962	1,7966	1,7885	1,794	0,004
	0,8459	2,3598	2,2615	2,2844	2,30	0,05
	1,6289	2,9557	3,1979	2,9859	3,0	0,1
	3,4592	5,0918	4,9847	5,2489	5,1	0,1

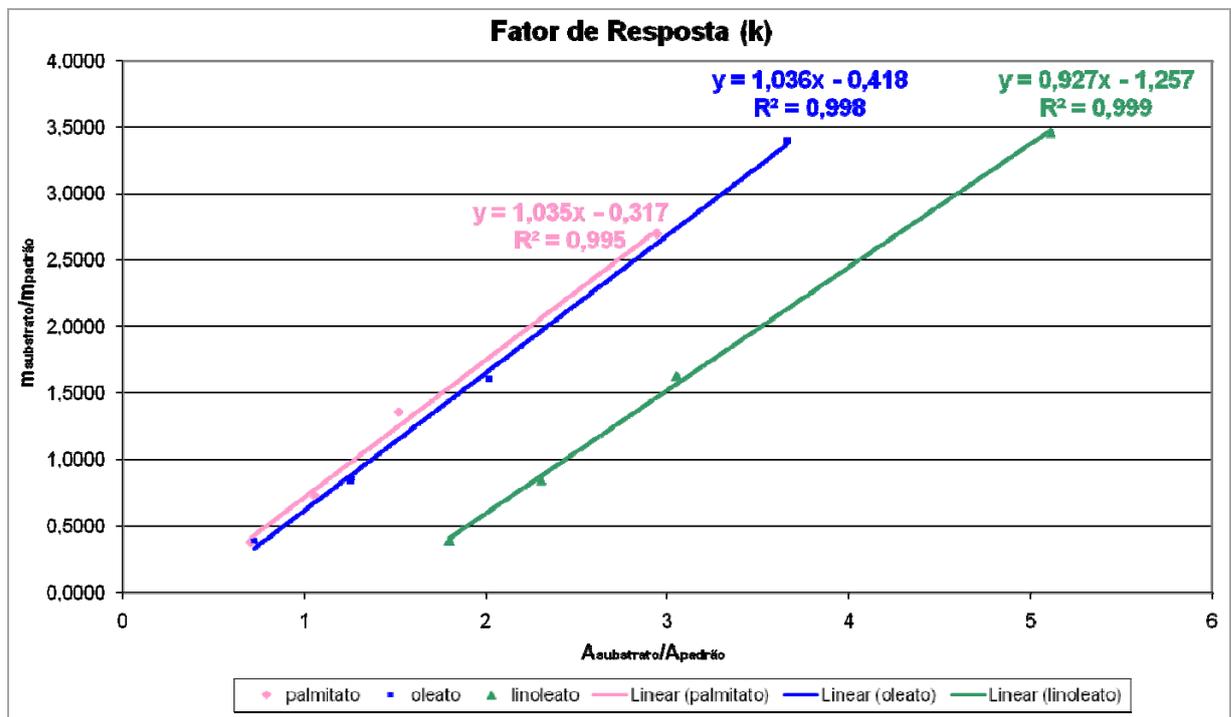


Figura 4.5. Determinação do fator de resposta experimental.

## 4.4.2. Índice de Iodo

O índice de iodo é o número de gramas de halogênio, expressos em iodo, absorvidos por 100 gramas da gordura ou óleo. O índice de iodo é a medida da insaturação de óleos e gorduras, pois cada dupla-ligação de um ácido graxo pode incorporar dois átomos de halogênio (MORETTO, FETT, 1998; SILVA, 2005). O grau de instauração dos óleos vegetais foi analisado no laboratório de ensaios em combustíveis da CIENTEC, segundo o método EN 14111.

#### 4.4.3. Índice de Acidez

O índice de acidez é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessários para neutralizar os ácidos livres de uma grama (1g) de amostra de gordura ou óleo (MORETTO, FETT, 1998). O método Cd 3a-63 da AOCS (SILVA, 2005; AOCS, 1995) foi utilizado para determinar o grau de acidez dos óleos vegetais. O índice de acidez foi calculado através da Equação 4.2.

$$IA = \frac{56,1xMxV}{m_{\text{óleo}}(g)} \quad (4.2)$$

Onde M é a molaridade da solução de hidróxido de sódio e V é o volume de hidróxido de sódio gasto na titulação.

A porcentagem de acidez em ácido oleico foi obtida através da Equação 4.3.

$$\% \text{acidez} = 0,503xIA \quad (4.3)$$

#### 4.4.4. Viscosidade e densidade

As propriedades fluidodinâmicas de um combustível, no que diz respeito ao funcionamento de motores de injeção por compressão (motores diesel) são a viscosidade e a densidade, as quais exercem grande influência na circulação e injeção do combustível. As propriedades fluidodinâmicas do biodiesel, independentemente de sua origem, assemelham-se ao do óleo diesel mineral, não sendo necessária qualquer adaptação ou regulação no sistema de injeção dos motores (PARENTE, 2003). A viscosidade e a densidade foram caracterizadas segundo as especificações da ANP.

#### 4.4.5. Ponto de fulgor

É a temperatura na qual um líquido torna-se inflamável em presença de uma chama ou faísca. Esta propriedade é importante no que diz respeito à segurança no transporte, manuseio e armazenamento. O ponto de fulgor do biodiesel, se completamente isento de álcool, for superior à temperatura ambiente, significa que o combustível não é inflamável nas condições normais que é transportado e armazenado (PARENTE, 2003). O ponto de fulgor foi analisado no laboratório de ensaios em combustíveis da CIENTEC, segundo as especificações da ANP.

#### 4.4.6. Poder calorífico

O poder calorífico de um combustível indica a quantidade de energia desenvolvida pelo combustível por unidade de massa, quando ele é queimado. No caso de um combustível de motores, a queima significa a combustão para o funcionamento do motor. O poder calorífico do biodiesel é muito próximo do poder calorífico do óleo diesel mineral. A diferença média em favor do óleo diesel do petróleo situa-se na ordem de somente 5%. Entretanto, com uma combustão mais completa, o biodiesel possui um consumo específico equivalente ao diesel mineral (PARENTE, 2003). O poder calorífico foi analisado no laboratório de ensaios em combustíveis da CIENTEC, segundo as especificações da ANP.

#### 4.4.7. Cinzas

O percentual de cinzas de um combustível indica a quantidade de resíduo obtido por aquecimento a temperaturas próximas a 550°C (MORETTO, FETT, 1998). No caso de um combustível de motores, as cinzas representam o resíduo que ficará depositado no motor, ou será liberado na forma de fuligem. O percentual de cinzas foi caracterizado segundo as especificações da ANP.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Caracterização dos Óleos Vegetais

#### 5.1.1. Composição dos Óleos Vegetais

A composição de ácidos graxos influencia as propriedades do biodiesel, conseqüentemente, foram avaliados inicialmente os principais componentes do óleo de arroz comercial refinado. Os ácidos graxos do óleo de arroz foram obtidos e caracterizados por CG como descrito na seção experimental. A Figura 5.1 mostra um cromatograma típico para as reações de metanólise dos óleos vegetais.

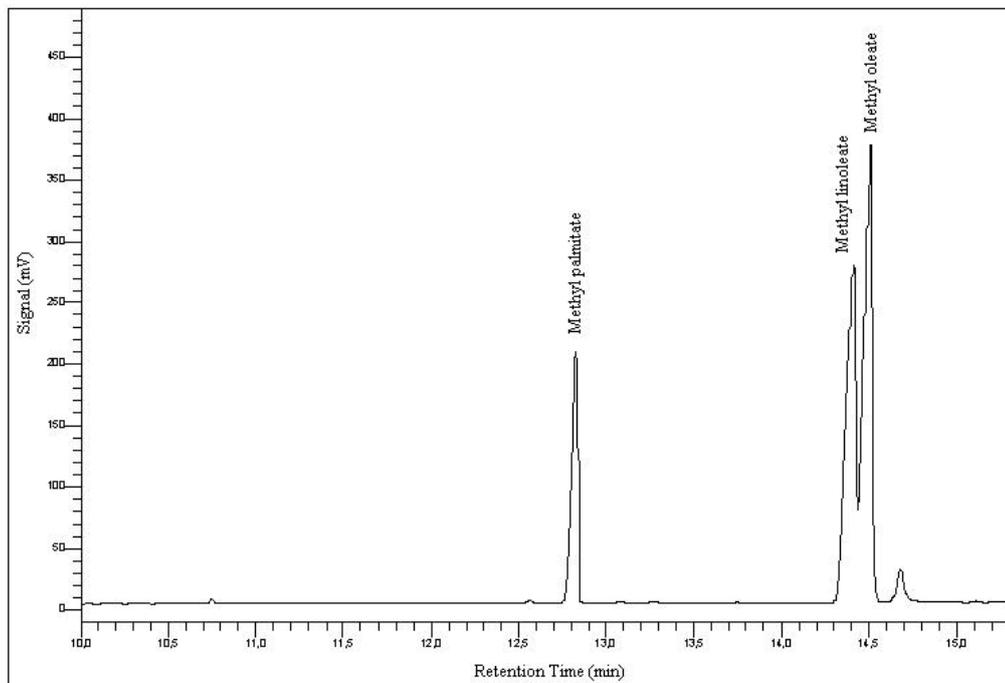


Figura 5.1. Produtos da reação do óleo do farelo de arroz com metanol.

Os resultados obtidos estão de acordo com os descritos na literatura, como podemos observar na Tabela 5.1, evidenciando que o óleo do farelo de arroz tem

como principais componentes os ácidos: palmítico, oleico e linoléico, e através de padrões dos mesmos pode-se quantificá-los de maneira experimental, para a composição dos demais ácidos graxos utilizou-se dados da literatura. A Tabela 5.1 também compara a composição do óleo de arroz com o óleo de soja e de palma. Todos os experimentos foram repetidos no mínimo 3 vezes para confirmação dos resultados.

Tabela 5.1. Composição típica de ácidos graxos (%) do óleo do farelo do arroz e de outros óleos vegetais refinados.

Ácidos Graxos	Óleo do farelo do arroz	Óleo do farelo do arroz *	Soja*	Palma*
<b>Palmítico (16:0)</b>	17,6	14,7	10,4	40,2
<b>Oléico (18:1)</b>	41,2	42,2	24,8	43,3
<b>Linoleico (18:2)</b>	35,2	37,8	52,5	9,0
<b>Linolênico (18:3)</b>		2,39	6,5	1,0
<b>Esteárico (18:0)</b>		1,86	4,7	4,5
<b>Lignocérico (24:0)</b>		0,3	0,21	-
<b>Palmitoléico (16:1)</b>		0,26	0,35	0,42
<b>Mirístico (C14:0)</b>		0,21	-	1,11
<b>Behêmico (22:0)</b>		0,2	0,22	-
<b>Laurico (12:0)</b>		-	-	0,2
<b>Araquídico (20:0)</b>		-	0,32	0,27
<b>outros</b>	5,9	5,3	12,3	7,5
<b>Saturado/Insaturado</b>	0,28	0,21	0,19	0,86

\*Dados da literatura (Zullaikah et AL, 2005).

Como podemos ver na Tabela 5.1 a composição de ácidos graxos destes óleos é similar, mas as proporções entre eles variam. É descrito na literatura, que óleos com elevada relação entre saturação/insaturação (S/I) nas cadeias carbônicas dos ácidos graxos, como ocorre com o óleo de palma, solidificam a baixas temperaturas (DUNN, 2002). Sabe-se que o oposto, isto é, óleos com S/I mais baixa e elevados teores de ácidos graxos poliinsaturados, tal como o óleo de soja, estão sujeitos à oxidação e à polimerizações rápidas, sendo necessário que tais óleos sejam refinados antes de serem usados na produção do biodiesel (DUNN, 2002). Como descrito na Tabela 5.1, o óleo de arroz apresenta, como vantagem sobre os demais, um valor de S/I intermediário, o que possibilita sua utilização na produção do biodiesel sem refino adicional e o emprego do combustível em qualquer faixa de temperatura (DUNN, 2002).

### 5.1.2. Insaturação e Acidez dos Óleos Vegetais

Os resultados obtidos para os índices de iodo e acidez dos óleos são apresentados na Tabela 5.2 e na Figura 5.2.

Tabela 5.2. Índices de iodo e acidez do óleos do farelo do arroz.

Óleo	Índice de Iodo ( $\text{g}_{\text{Iodo}}/100\text{g}$ )	Índice de Acidez ( $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$ )	% de Acidez
Óleo Refinado	96	0,87	0,44
Óleo Degomado	96	48,26	24,28
Óleo Bruto	95	11,74	5,91

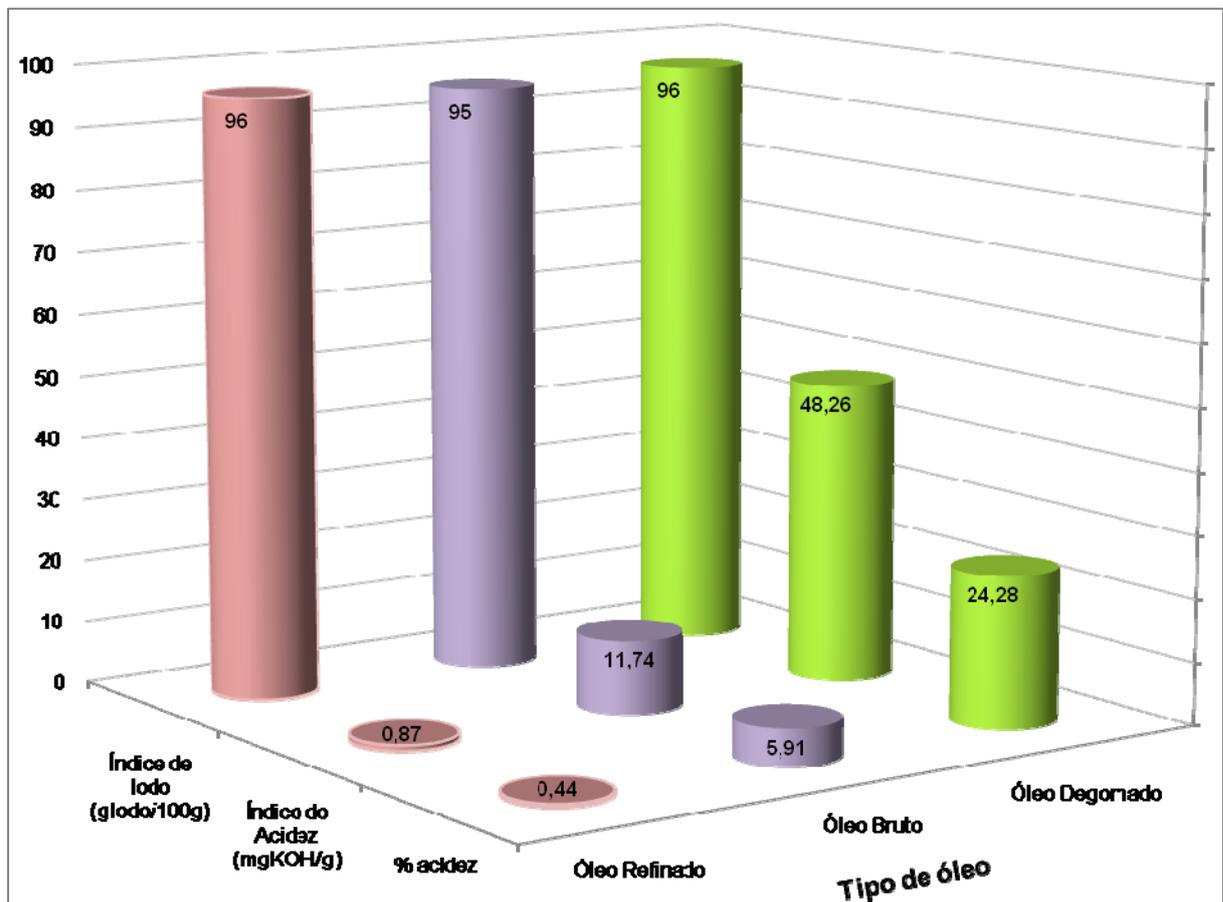


Figura 5.2. Índice de iodo, índice de acidez e percentual de acidez dos óleos do farelo do arroz.

Os valores dos índices de iodo estão de acordo com esperado para os óleos vegetais, tendo um índice bem semelhante para os óleos refinado, degomado e bruto, pois são todos óleos obtidos da mesma fonte vegetal: farelo de arroz. O índice de iodo indica o grau de insaturação do óleo. Segundo SILVA, 2005, quanto maior for índice de iodo do biodiesel, maior será a densidade e menor será o número de

cetano do mesmo, e aumentam as emissões de  $\text{NO}_x$ . Estudos de KNOTHE (2002) mostraram que quanto maior for o grau de insaturação (índice de iodo maior que 115) de um biodiesel maior será a tendência de ocorrer polimerização e formação de depósito de “goma” nos motores bem como menor será a estabilidade à oxidação, o que prejudica aplicações industriais do biodiesel como lubrificante e como combustível. O óleo de arroz tenderia a ser resistente à oxidação por possuir um índice de iodo menor que 115, satisfazendo dessa forma uma importante característica requerida para ser usado como um biocombustível.

O índice de acidez (IA) é um valor qualitativo dos óleos vegetais. O óleo bruto apresentou um IA cerca de dez vezes superior ao IA do óleo refinado, e o óleo degomado cerca de cinquenta vezes superior ao óleo refinado. Essa elevada acidez, dos óleos degomado e bruto, pode neutralizar um catalisador básico numa transesterificação sendo, portanto, necessária uma maior quantidade de catalisador e/ou o uso de catalisadores ácidos para a reação se processar com eficiência (SILVA, 2005).

Apesar de se esperar índices de acidez superiores para o óleo bruto em relação ao óleo degomado, os resultados mostrados na tabela 5.2 e na figura 5.2 podem ser justificados, devido ao tempo de vida dos óleos, visto que o óleo degomado, quando analisado, possuía um ano e seis meses de armazenamento após sua extração e o óleo bruto possuía um mês de armazenamento, após sua extração.

## **5.2. Reações de Alcoólise**

Em reações de transesterificação, muitos parâmetros podem influenciar o rendimento: a seletividade, a atividade, as separações de fases, entre outras. Conseqüentemente a escolha do catalisador, razão molar de óleo/álcool, tempo de reação, temperatura, velocidade de agitação, quantidade de ácido carboxílico livre, podem influenciar diretamente na reação de transesterificação (SCHUCHARDT, SERCHELI, VARGAS, 1998). O biodiesel pode ser produzido pela reação direta de transesterificação do óleo do farelo de arroz com metanol na presença de um catalisador como mostrado na Figura 5.3.



Figura 5.3. Reação de transesterificação dos triglicerídeos do óleo de farelo de arroz com metanol

fonte: adaptação de CIENTEC, 2005.

### 5.2.1. Influência do tipo de Catalisador nos Rendimentos em Ésteres Metílicos e na Atividade Catalítica das Reações

A utilização de catalisadores ácidos foi estudada para fontes oleaginosas com altos teores de ácidos graxos livres, mas para altas taxas de conversão a reação é demasiadamente lenta (GERPEN, 2005). No presente trabalho é apresentado o efeito de diferentes compostos de estanho (II), assim como,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como catalisadores na reação de transesterificação entre o óleo do farelo de arroz e metanol. A escolha de compostos de estanho é devido a estes se comportarem como ácidos de Lewis (ABREU et al, 2004). O óleo do farelo de arroz bruto tem um índice de ácido graxo livre superior a 3%. De acordo com a literatura, o catalisador apropriado é ácido para impedir a reação de saponificação (ZULLAIKAH et al, 2005), que dificulta a separação dos produtos da glicerina.

Em todas as reações mostradas na Tabela 5.3, o metanol foi usado como álcool mantendo constante a proporção entre os reatantes de 400:100:1, conforme ABREU et al (2004), que realizaram reações para complexos metálicos nesta razão molar. A influência de diferentes compostos de estanho foi estudada, assim como o tempo de reação. Todos os experimentos foram repetidos no mínimo 3 vezes para confirmação dos resultados.

Tabela 5.3. Resultados obtidos da reação entre o óleo do farelo de arroz refinado e o metanol a 60°C com diferentes catalisadores e tempo de reação.

Experimento	Catalisador	Tempo (h)	Composição %			Rendimento em ésteres metílicos (%)
			palmítico	oleico	linoleico	
1	DBTDL	1	21,0	48,3	30,2	5,6
2		2	25,5	34,5	40,0	19,0
3		3	15,4	51,0	33,6	49,3
4		4	24,8	45,8	29,4	69,1
5		5	19,0	52,7	28,3	66,1
6		7	20,9	53,5	25,6	17,2
7		10	24,1	50,4	25,6	13,4
8	Sn(C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1	15.8	51.2	32.9	17,5
9		2	20.6	53.0	26.4	24,2
10		3	40.6	37.4	21.9	3,1
11		4	45.0	32.6	22.3	1,2
12	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> SnO	1	17.1	51.5	31.4	9,3
13		2	16.3	49.5	34.2	19,7
14		3	16.2	51.8	32.0	23,9
15		4	14.1	49.1	36.8	14,1
16		5	17.5	56.6	25.9	30,8
17		10	18,1	58,1	23,7	27,0
18	SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	1	15.3	47.1	37.6	0,9
19		2	26.5	40.7	32.8	0,5
20		3	18.2	27.7	54.1	10,0
21		4	19.6	44.3	36.1	0,6
22		10	19.7	45.1	35.2	0,6
23	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	18.0	45.9	36.1	8,3
24		2	16.4	48.4	35.2	25,6
25		3	18.3	44.4	37.3	34,6
26		4	16.3	39.9	43.8	37,1
27		10	15.3	50.1	34.6	36,1

\* Condições reacionais: Álcool:Óleo:Catalisador na razão molar 400:100:1.

Embora a proporção estequiométrica seja um mol de óleo para três mols do álcool (como mostrado na Figura 5.3) um excesso do álcool foi usado deslocando o equilíbrio para a formação dos ésteres, e facilitando a separação da glicerina no final da reação. Como evidenciado na Tabela 5.3 e na Figura 5.4, nestas condições reacionais, o melhor resultado para a síntese do biodiesel foi obtido com DBTDL (entrada 4). O rendimento foi de 69,1% em ésteres metílicos em um tempo de

reação de 4h. Na mesma circunstância um catalisador ácido apresentou um rendimento de 37,1%. O mesmo comportamento foi evidenciado na literatura (ABREU et al, 2004; ABREU et al, 2005). Os autores indicaram que os compostos de estanho eram mais eficientes quando comparados aos métodos tradicionais de transesterificação usando NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como catalisadores.

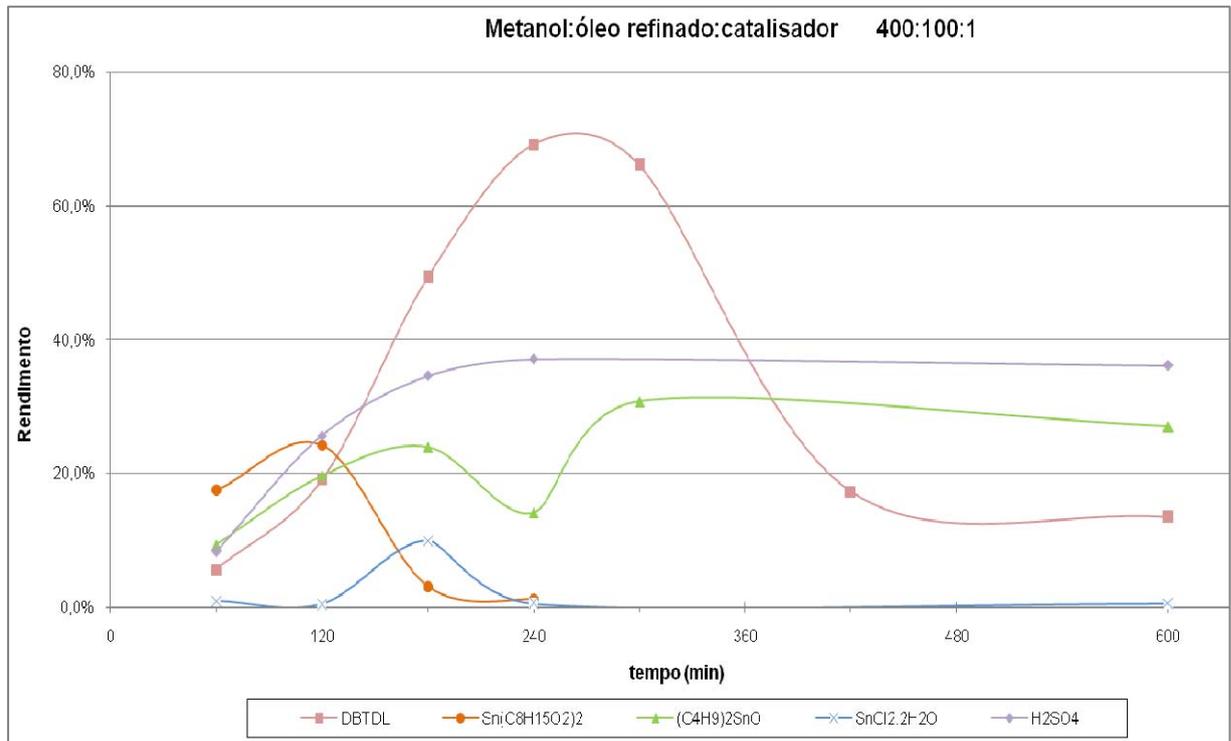


Figura 5.4. Rendimento em ésteres metílicos pela transesterificação do óleo do farelo de arroz com diferentes catalisadores.

Pode-se notar que o desempenho (rendimentos em ésteres metílicos) dos catalisadores ácidos foi diferente quando comparado aos compostos de estanho. Quando a catálise é ácida: no início a reação é lenta, depois é mais rápida e fica constante quando se aproxima do final, o mesmo comportamento foi descrito na literatura (FREEDMAN, BUTTERFIELD, PRYDE, 1986; NOUREDDINI, ZHU, 1997). A reação catalisada pelos compostos de estanho alcança um rendimento máximo e diminui então com o tempo, provavelmente devido às reações reversas como mostra a Figura 5.5. ABREU et al (2003) descreveram o mesmo comportamento para as reações catalisadas por compostos de estanho. Nas reações, utilizando óxido de dibutilestanho como catalisador, pode-se observar que se atinge um rendimento máximo em 4h de reação, após diminui a um mínimo e aumenta novamente com o

tempo reacional. Esse comportamento pode ser explicado devido a reversibilidade da reação (DASILVEIRA NETO et al, 2007 MENEGHETTI et al, 2006) e supostamente a formação do óxido de estanho catalisando novamente a reação. Pode ser descrito através da Figura 5.5 o efeito do ligante no comportamento dos compostos de estanho na reação de transesterificação, isto é, os compostos de estanho podem ser mais ou menos ativos quando comparados ao ácido sulfúrico.

As reações de transesterificação foram realizadas em razão óleo/álcool igual a 1/4, ou seja, com excesso do teor de álcool, sendo assim, era esperado que a reação fosse de pseudo-1ª ordem, uma vez que a velocidade da reação depende apenas do reagente limitante, no caso o óleo.

A lei cinética para uma reação de primeira ordem, em função do consumo de um reagente limitante são aquelas nas quais a velocidade da reação química é proporcional à concentração de um reagente. Então, sendo “C” a concentração de A, a lei de velocidade é dada por:

$$\ln \frac{c}{a} = -kt \quad (5.1)$$

$$c = a e^{-kt} \quad (5.2)$$

A concentração de A decresce exponencialmente com o tempo. De acordo com a Equação 5.2, se a reação for de primeira ordem, o gráfico de  $\ln(c/a)$  em função do tempo deve ser linear. Os dados são graficados. Se os pontos se ajustarem a uma linha reta, a reação é de primeira ordem e a constante de velocidade é igual ao oposto do coeficiente angular.

Com base nas Equações 5.1 e 5.2, lançando num gráfico  $\ln(c/a)$  versus tempo, tem-se uma reta onde o coeficiente angular é  $-k$  (FRÉMAUX, 1989). Como a velocidade pode ser expressa em termos da taxa de variação da concentração de quaisquer das substâncias envolvidas, e como não se tem a concentração dos reagentes e sim a dos produtos, a velocidade será expressa pela concentração dos ésteres metílicos. A velocidade pode ser descrita com o aumento da concentração tanto de ésteres metílicos com o tempo, lançando num gráfico  $\ln(1/1-x)$  versus tempo, onde  $x$  é a fração que reagiu, tem-se então uma reta onde o coeficiente angular é  $k$ . Na Figura 5.5 podemos observar as velocidades para os diferentes catalisadores utilizados nas reações.

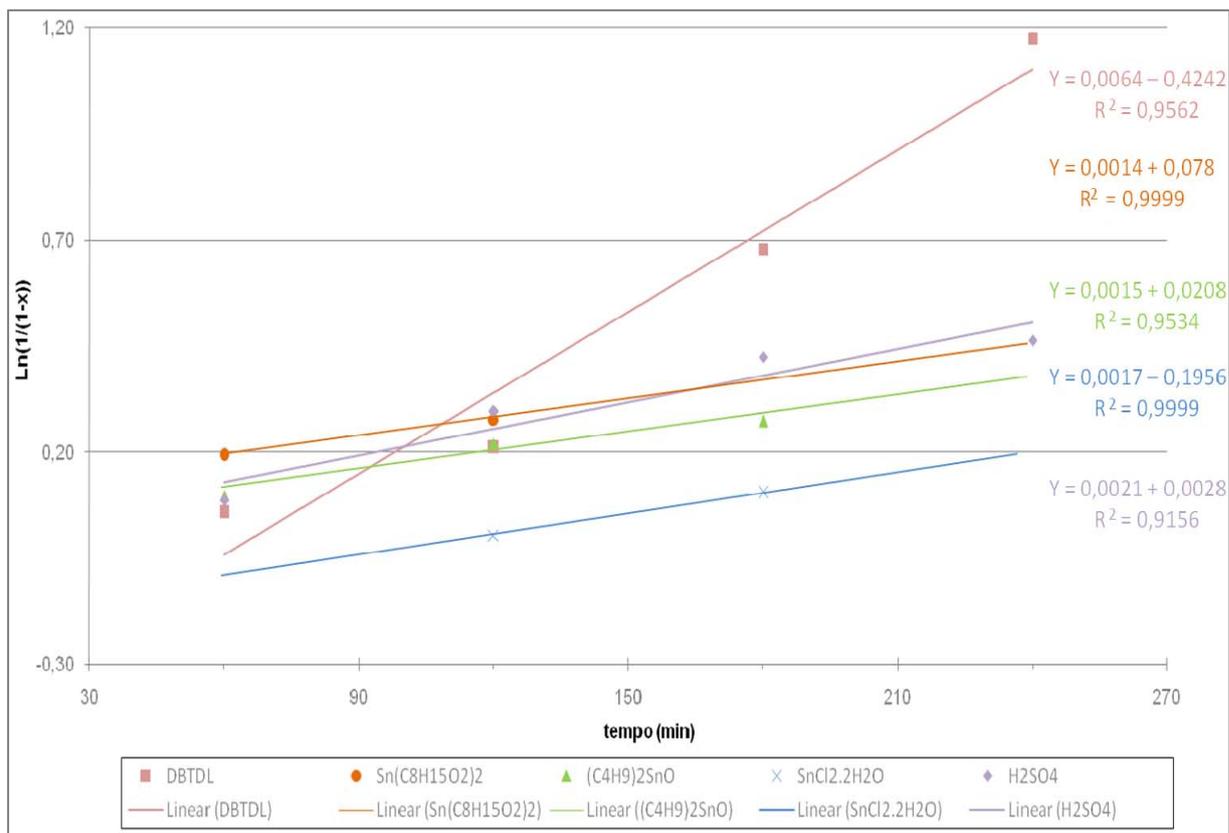


Figura 5.5. Comportamento cinético das reações de transesterificação do óleo do farelo de arroz com diferentes catalisadores.

Conforme pode ser observado na Figura 5.5, os pontos interpolados se ajustam a uma reta linear, descrevendo assim, como já descrito no capítulo 3, uma reação de primeira ordem, sendo então o coeficiente angular igual a constante de velocidade  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ). Como era esperado confirmou-se a pseudo-1ª ordem das reações, devido ao excesso do teor alcoólico utilizado, uma vez que a velocidade da reação depende apenas do reagente limitante, no caso o óleo.

Através do coeficiente angular das retas apresentadas na Figura 5.5, observa-se que o catalisador DBTDL proporcionou uma maior constante de velocidade de reação ( $6,4 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ ), quando comparado com os demais catalisadores para a metanólise do óleo de farelo de arroz, que os demais catalisadores utilizados.

### 5.2.2. Influência do óleo utilizado nos Rendimentos em Ésteres Metílicos e na Atividade Catalítica das Reações

Após verificarmos a atividade superior do DBTDL como catalisador nas comparações do mesmo com outros catalisadores, avaliou-se o comportamento

cinético para os diferentes tipos de óleos, até 4 horas de reação, que foi o máximo obtido para o catalisador DBTDL nas reações com óleo refinado, numa razão molar de 400:100:1, como podemos observar na Tabela 5.4 e na Figura 5.6. Todos os experimentos foram repetidos no mínimo 3 vezes para confirmação dos resultados.

Tabela 5.4. Resultados obtidos da reação de metanólise dos diferentes óleos do farelo de arroz com DBTDL a 60°C.

Experimento	Óleo	Tempo (h)	Composição%			Rendimento em ésteres metílicos (%)
			palmitico	oleico	linoleico	
1	Refinado	0,5	17,9	50,7	31,3	6,8
2		1	21,0	48,3	30,2	5,6
3		2	25,5	34,5	40,0	19,0
4		3	15,4	51,0	33,6	49,3
5		4	24,8	45,8	29,4	69,1
6	Degomado Filtrado	0,5	23,6	51,4	25,0	7,1
7		1	54,4	31,6	13,9	7,9
8		2	31,1	33,3	35,6	9,0
9		3	10,3	77,1	12,6	35,0
10		4	8,9	87,5	3,6	36,0
11	Degomado	0,5	31,2	37,7	31,2	7,7
12		1	63,6	18,2	18,2	6,7
13		2	10,3	49,5	40,2	9,7
14		3	19,4	38,1	42,5	16,0
15		4	9,1	83,0	7,9	31,8
16	Bruto Filtrado	0,5	82,6	8,7	8,7	2,3
17		1	59,1	22,7	18,2	2,2
18		2	30,0	23,3	46,7	3,0
19		3	26,2	52,4	21,4	4,2
20		4	15,3	67,8	16,9	6,0
21	Bruto	0,5	44,4	33,3	22,2	1,8
22		1	46,2	30,8	23,1	2,6
23		2	76,7	13,3	10,0	3,0
24		3	30,4	45,7	23,9	4,6
25		4	40,7	39,0	20,3	5,9

\* Condições reacionais: Álcool:Óleo:Catalisador na razão molar 400:100:1.

Os resultados, apresentados na Tabela 5.4, mostram uma melhor performance para o óleo refinado. Isto era esperado pelo fato deste óleo possuir menos interferentes que os óleos degomado e bruto.

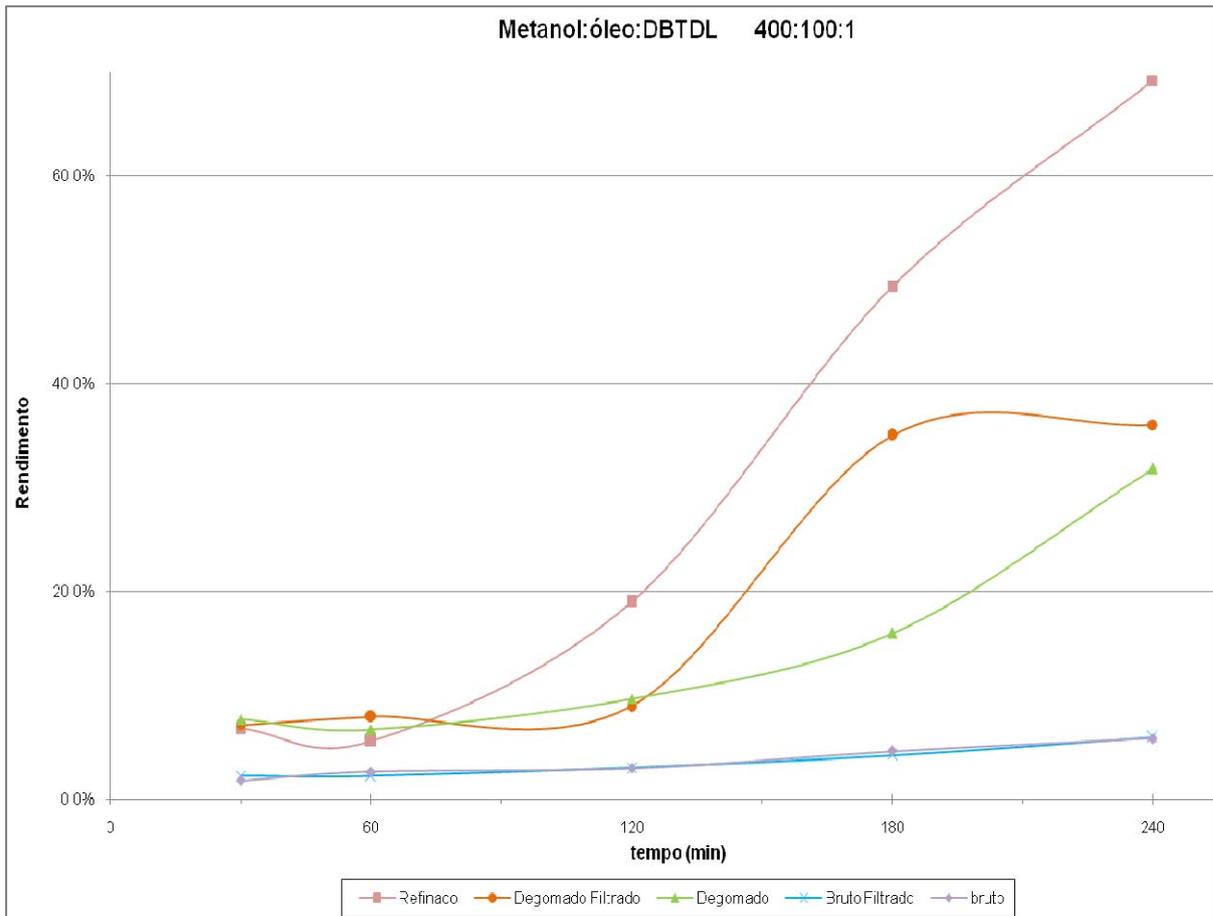


Figura 5.6. Rendimento em ésteres metílicos pela transesterificação dos diferentes óleos de farelo de arroz, com DBTDL.

As reações com óleos brutos apresentaram resultados abaixo de 6,0% de rendimento, praticamente constantes por todo tempo de reação. Os óleos degomados já apresentaram um melhor desempenho, atingindo um máximo de 36,0% para o óleo degomado filtrado (entrada 10) e 31,8% para o óleo degomado (entrada 15), nas reações com os óleos degomados se observa o aumento dos rendimentos com o tempo reacional como já observado para o óleo refinado. Também foi comprovada, para estas reações, a pseudo-1ª ordem, através das linearidades das retas apresentadas na Figura 5.7.

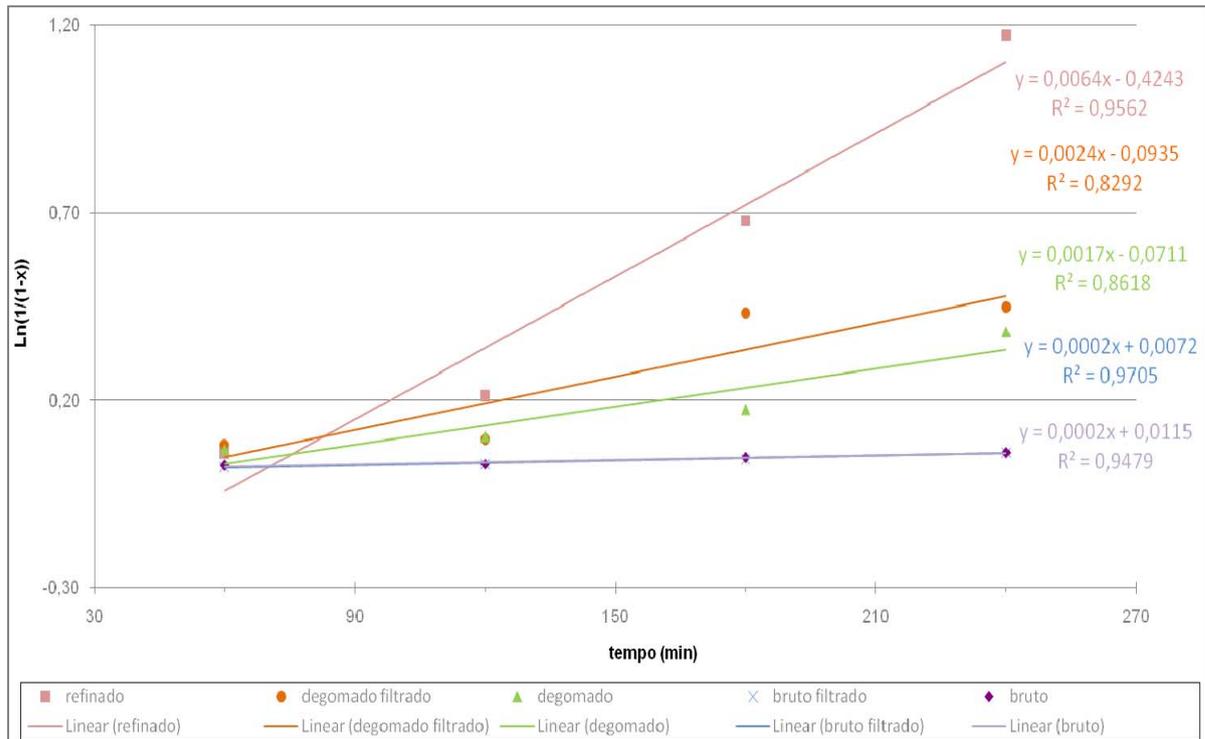


Figura 5.7. Comportamento cinético das reações de transesterificação dos diferentes óleos de farelo de arroz, com DBTDL.

Conforme pode ser observado na Figura 5.7, o óleo do farelo de arroz refinado apresentou maior velocidade de reação que os óleos degomados e brutos, sendo que os óleos brutos apresentaram uma constante de velocidade quase zero, sendo seu comportamento cinético praticamente constante. Este fato pode ser explicado pelos óleos brutos e degomados apresentarem interferentes de reação, isto é, estes óleos apresentam partículas sólidas, que mesmo após o processo de purificação descrito no capítulo 3, se mantém parte desta, interferindo nos resultados.

### 5.2.3. Influência das razões molares nos Rendimentos em Ésteres Metílicos

A partir dos resultados anteriores, foi observado que o melhor tempo reacional, para as reações catalisadas com o DBTDL, ocorre num tempo de 4h de reação. A transesterificação de óleos vegetais é uma reação cineticamente favorecida quando um excesso de álcool é utilizado em relação ao triglicerídeo. Na literatura (FREEDMAN, 1984; ISSARIYAKUL et al, 2007; ENCINAR, GONZÁLEZ,

RODRÍGUEZ-REINARES, 2007; SINHA, AGARWAL, GARG, 2007; VICENTE, MARTÍNEZ, ARACIL, 2004) é descrito que um excesso de álcool para metanólises de óleos vegetais numa razão molar de 6:1 seria ideal para altas taxas de conversões nas reações de transesterificação utilizando assim um excesso de 100% de álcool, porém GERPEN (2005) mostra que a utilização de um excesso de álcool de 1,6 vezes a razão estequiométrica seria o mínimo necessário para que a reação fosse completa. Como a razão estequiométrica é de 1:3 de óleo:álcool, a proporção 4,8:1 de álcool:óleo era bastante apropriada pelo menor consumo de reagente sem perda significativa da eficiência do processo. Então foram realizadas comparações entre diferentes razões molares, para os diferentes óleos nas metanólises com DBTDL, ou seja, 400:100:1, 480:100:1 e também 400:100:5 para verificar a influência da concentração do catalisador no meio reacional. Os resultados são apresentados na Tabela 5.5 e na Figura 5.8. Todos os experimentos foram repetidos no mínimo 3 vezes para confirmação dos resultados.

Tabela 5.5. Resultados das reações de metanólise dos diferentes óleos do farelo de arroz, para diferentes razões molares com DBTDL a 60°C.

Experimento	Óleo	Razão molar	Composição%			Rendimento em ésteres metílicos (%)
			palmítico	oleico	linoleico	
1	Refinado	400:100:1	25,6	47,3	27,2	69,1
2		480:100:1	3,3	4,8	91,9	75,2
3		400:100:5	17,6	51,8	30,5	99,2
4	Degomado Filtrado	400:100:1	8,9	87,5	3,6	36,0
5		480:100:1	15,8	78,9	5,3	39,9
6		400:100:5	5,5	81,9	12,5	41,4
7	Degomado	400:100:1	9,1	83,0	7,9	31,8
8		480:100:1	24,2	71,0	4,8	35,4
9		400:100:5	13,2	68,3	18,5	37,9
10	Bruto Filtrado	400:100:1	15,3	67,8	16,9	6,0
11		480:100:1	26,7	39,6	33,7	10,2
12		400:100:5	26,9	45,2	27,9	10,3
13	Bruto	400:100:1	40,7	39,0	20,3	5,9
14		480:100:1	21,9	47,9	30,1	7,3
15		400:100:5	28,9	43,3	27,8	9,0

\* Condições reacionais: 60°C por 4h.

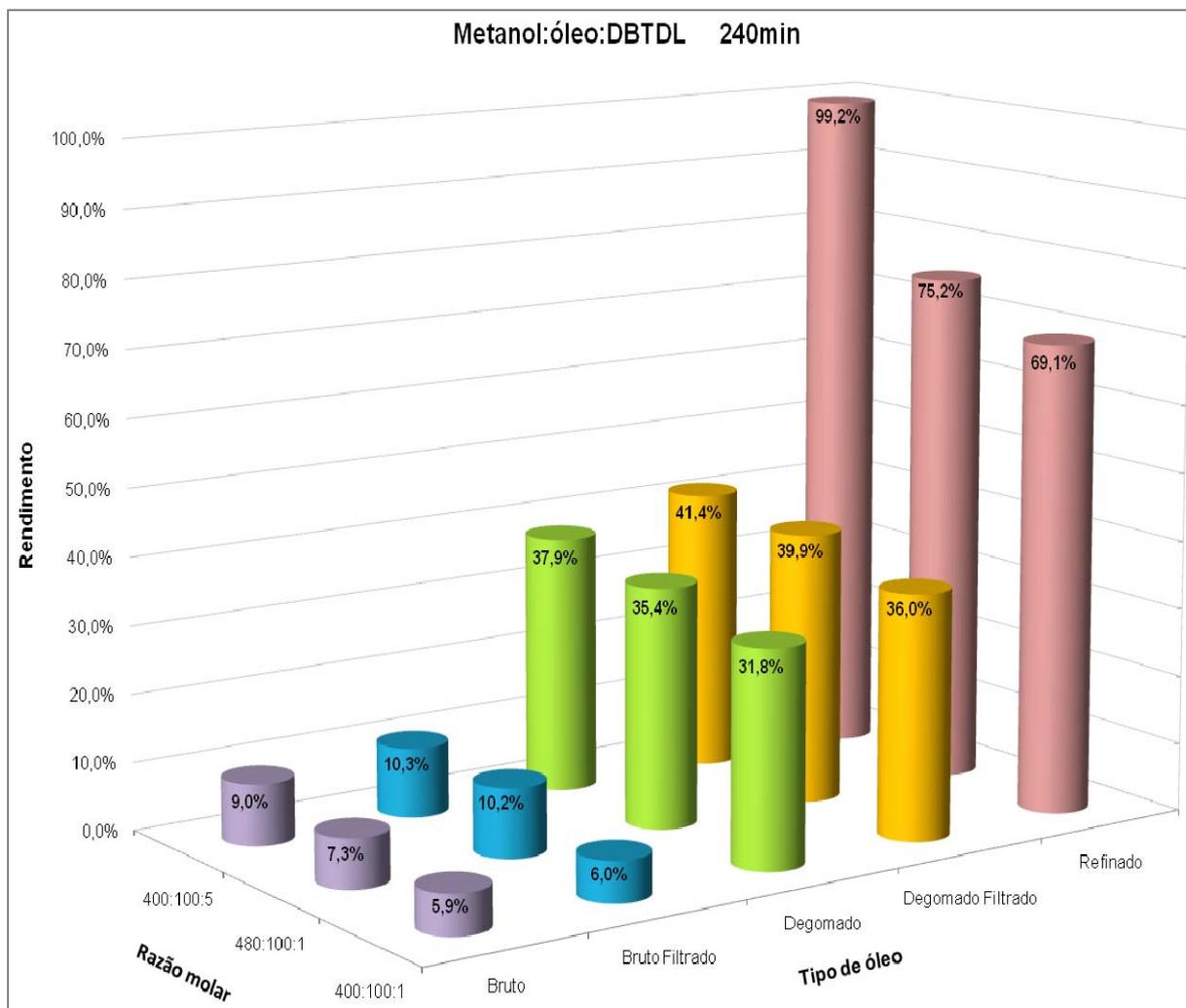


Figura 5.8. Rendimento em ésteres metílicos pela transesterificação dos diferentes óleos de farelo de arroz, para diferentes razões molares.

Os resultados apresentados na Tabela 5.5 e Figura 5.8 mostram que o aumento na concentração do catalisador apresenta resultados mais significativos, que as reações com aumento da proporção de álcool, atingindo um rendimento de 99,2% para o óleo refinado (entrada 3). Porém o maior excesso de álcool também foi importante para um aumento nos rendimentos das reações.

#### 5.2.4. Influência da natureza do álcool nos Rendimentos em Ésteres Alquílicos

Como pode ser observado nos resultados da Tabela 5.5, os melhores resultados foram encontrados nas reações com razão molar de 400:100:5, chegando a conversões de 99,2% no caso do óleo de farelo de arroz refinado. A partir destes

resultados foram realizadas etanólises dos diferentes óleos, para as razões molares de 400:100:5, o que pode ser observado na Tabela 5.6 e na Figura 5.9. Todos os experimentos foram repetidos no mínimo 3 vezes para confirmação dos resultados.

Tabela 5.6. Resultados obtidos das reações de metanólise e etanólise dos diferentes óleos do farelo de arroz com DBTDL a 60°C.

Experimento	Óleo	álcool	Composição%			Rendimento em ésteres alquídicos (%)
			palmitico	oleico	linoleico	
1	Refinado	Metanol	17,6	51,8	30,5	99,2
2		etanol	23,7	45,5	30,9	47,3
3	Degomado Filtrado	Metanol	5,5	81,9	12,5	41,4
4		etanol	13,1	0,0	86,9	35,8
5	Degomado	Metanol	13,2	68,3	18,5	37,9
6		etanol	13,2	27,6	59,1	34,0
7	Bruto Filtrado	Metanol	26,5	39,2	34,3	10,3
8		etanol	14,0	33,3	52,7	9,4
9	Bruto	Metanol	32,2	33,3	34,4	9,0
10		etanol	21,1	28,1	50,9	5,7

<sup>a</sup> Condições reacionais: Álcool:Óleo:Catalisador na razão molar 400:100:5.

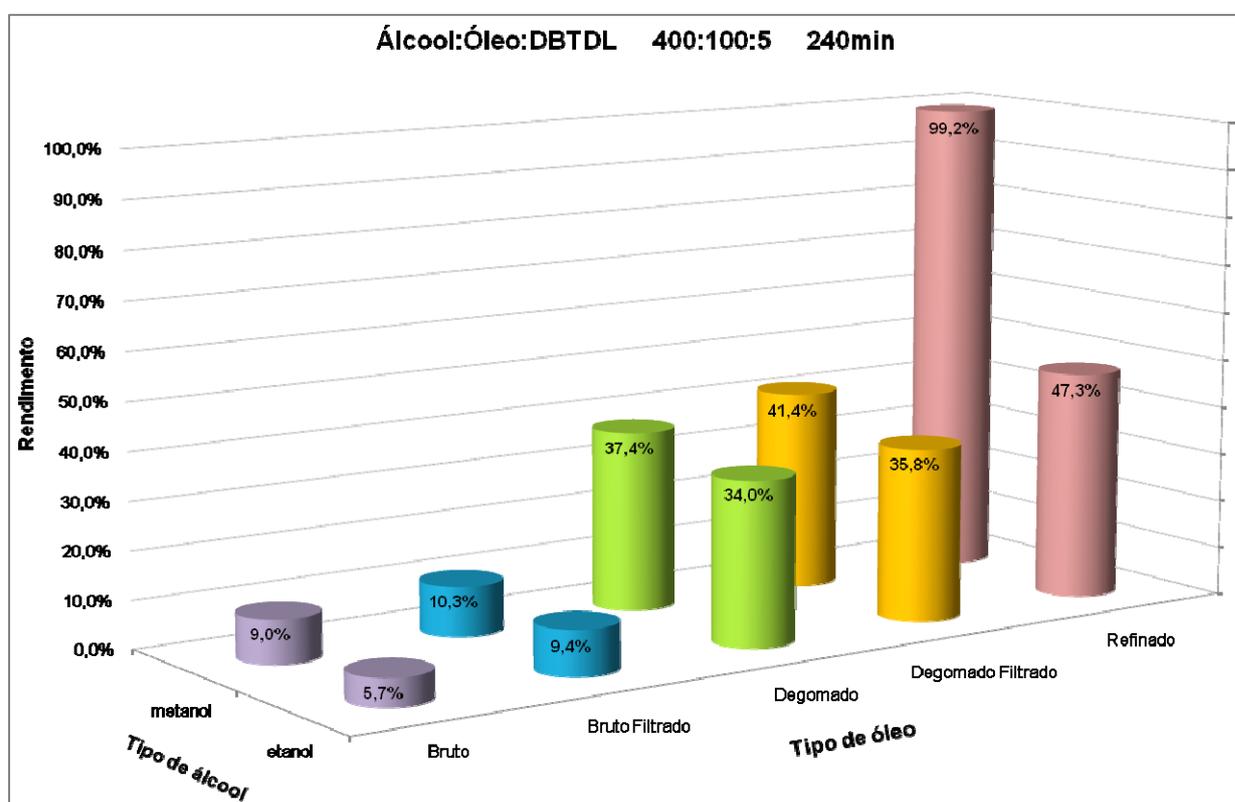


Figura 5.9. Rendimento em ésteres alquídicos pela transesterificação dos diferentes óleos de farelo de arroz.

Os resultados apresentados na Tabela 5.6 e Figura 5.9 mostram que o metanol é mais ativo que o etanol nas reações de transesterificação, apresentando melhores resultados. Este fato pode ser devido a maior estabilidade que o etanol apresenta nas emulsões formadas por mono e diglicerídeos durante a reação (KITAKAWA et al, 2006). Água e ácidos graxos livres podem inibir a reação, sendo que quanto maior for a cadeia carbônica do álcool utilizado, mais sensível à contaminação da água se torna a reação (GERPEN, 2005). O etanol por apresentar cadeia carbônica maior, apresenta também uma massa molar maior, resultando numa maior cadeia carbônica dos ésteres etílicos o que pode influenciar na viscosidade do biodiesel.

Outro fato é a separação dos produtos da reação, pois os ésteres metílicos separam-se espontaneamente da glicerina, já os ésteres etílicos não apresentam este caráter espontâneo, sendo necessário um processo de lavagem mais eficiente (SILVA, 2005). Porém o etanol não é tóxico e é obtido de fonte renovável, como o óleo vegetal, obtendo assim um biocombustível 100% renovável (MEHER, SAGAR, NAIK, 2006).

A partir dos resultados obtidos, otimizou-se as reações para razões de 480:100:5, obtendo assim melhores rendimentos em ésteres alquílicos. Com os produtos das melhores reações catalíticas realizou-se a caracterização dos combustíveis. Estes resultados estão apresentados na Tabela 5.7 e na Figura 5.10. Todos os experimentos foram repetidos no mínimo 3 vezes para confirmação dos resultados.

Tabela 5.7. Resultados das otimizações das reações de metanólise e etanólise dos diferentes óleos do farelo de arroz com DBTDL a 60°C.

Experimento	Óleo	álcool	Composição %			Rendimento em ésteres alquílicos (%)
			palmítico	oleico	linoleico	
1	Refinado	Metanol	11,2	61,1	27,7	99,9
2		etanol	16,1	49,2	34,7	83,3
3	Bruto	Metanol	25,4	56,7	17,9	35,1
4		etanol	52,0	8,1	39,8	24,6

\* Condições reacionais: Álcool:Óleo:Catalisador na razão molar 480:100:1.

Estes resultados mostram uma eficiência considerável para as reações com óleo refinado, obtendo conversões de 99,9% para as metanólises e de 83,3% para

as etanolises. Os produtos destas reações foram utilizados pra os testes dos combustíveis segundo as especificações da ANP.

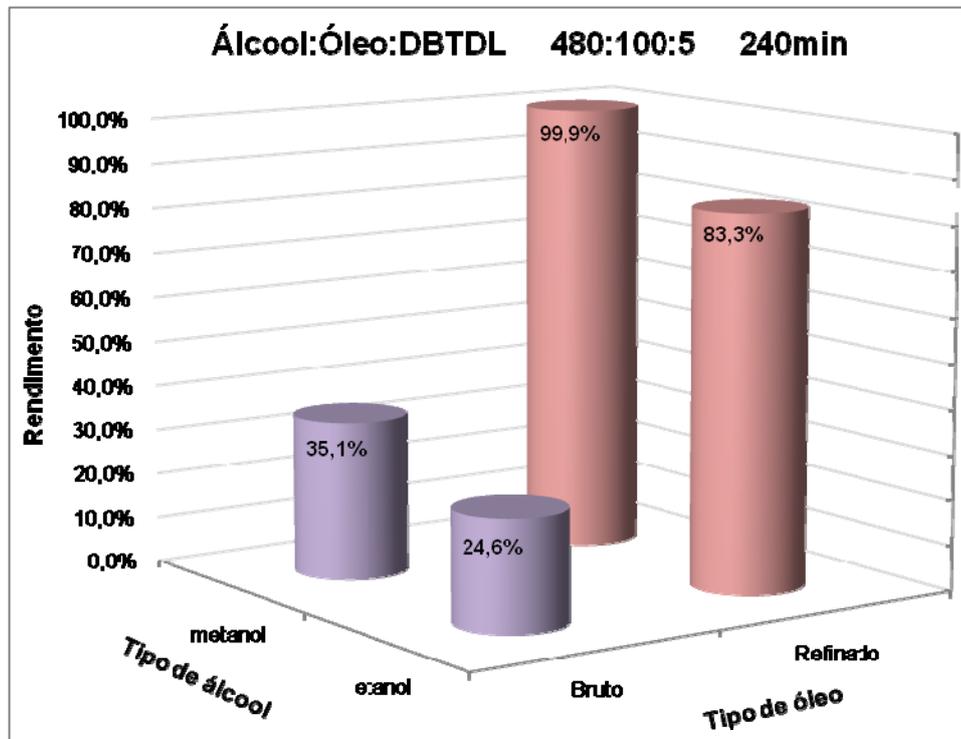


Figura 5.10. Rendimento em ésteres alquílicos pela transesterificação otimizada dos óleos de farelo de arroz.

### 5.3. Caracterização dos combustíveis

#### 5.3.1. Propriedades dos Biocombustíveis

As principais propriedades dos combustíveis especificadas no Brasil foram determinadas para os ésteres metílicos e etílicos obtidos do óleo do farelo de arroz refinado e bruto das reações de razão molar 480:100:5. Estas propriedades podem ser observadas na Tabela 5.8.

Tabela 5.8. Características principais dos biocombustíveis obtidos do óleo do farelo de arroz com catalisador de estanho (DBTDL).

	óleo utilizado	óleo antes das reações	Diesel	produto da metanolise (B100)	produto da metanolise (B2)	produto da etanolise (B100)	Especificação Biodiesel	Método
<b>Cor visual</b>	refinado	caramelo	caramelo escuro	amarelo	caramelo escuro	amarelo	Anotar	-
	bruto	caramelo escuro	-	caramelo escuro	-	caramelo escuro		
<b>Aspecto Visual</b>	refinado	límpido e isento de impurezas	-					
	bruto	límpido e isento de impurezas	-	límpido e isento de impurezas	-	límpido e isento de impurezas		
<b>Viscosidade a 40°C (mm<sup>2</sup>/s)</b>	refinado	5,8	2,9	4,3	3,4	5,3	2,5 – 5,5	ASTM D 445
	bruto	6,4	-	5,1	-	5,5		
<b>Massa específica a 20°C(kg/m<sup>3</sup>)</b>	refinado	854,7	834,0	862,1	855,0	855,5	820 a 880	ASTM D 4052
	bruto	884,0	-	864,8	-	858,7		
<b>Cinzas (% em massa)</b>	refinado	-	0,019%	0,007%	0,016%	0,009%	inferior a 0,02%	ASTM D 482
	bruto	-	-	0,009%	-	0,007%		
	bruto	-	-	-	-	-		
<b>Ponto de fulgor (°C)</b>	refinado	-	-	227,5	-	179,0	superior a 100	ASTM D 4530 e 93
	bruto	-	-	-	-	-		
<b>Poder calorífico (kcal/kg)</b>	refinado	-	11393*	9220	-	9320	anotar	ASTM D 5865
	bruto	-	-	-	-	-		

\*fonte: KOZERSKI, HESS, 2006.

A análise da Tabela 5.8 evidência que o biodiesel obtido do óleo do farelo de arroz é uma alternativa ao diesel de petróleo como já descrito para outros óleos (BARNWAL, SHARMA, 2005). O uso dos triglicerídeos diretamente como combustível não é recomendado principalmente devido a sua viscosidade elevada. A conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos com o processo de transesterificação reduz massa molecular a um terço, e reduz a viscosidade por aproximadamente um oitavo permitindo o uso do biodiesel nos motores existentes sem nenhuma modificação (BARNWAL, SHARMA, 2005; GERPEN, 2005).

Observando a viscosidade e a densidade podemos ver que os bicompostíveis B100, estão dentro das faixas permitidas e qualquer mistura realizada com o diesel derivado de petróleo, estará dentro da faixa especificada na resolução ANP nº42.

O teor de cinzas foi mínimo para os combustíveis B100 apresentando valores inferiores a 0,009%, sendo o máximo permitido 0,020%. O Teor de cinzas é uma propriedade que está relacionada com as emissões de particulados na queima de combustíveis. Analisando os dados da Tabela 5.8, observa-se que os combustíveis B100 apresentam menores teores que o diesel derivado de petróleo, considerado altamente poluente.

O ponto de fulgor é a medida da tendência de uma substância em formar misturas inflamáveis quando exposta ao ar. Este parâmetro é considerado na manipulação, armazenamento e segurança dos combustíveis (SINHA, AGARWAL, GARG, 2007). O elevado valor do ponto de fulgor no caso dos biocombustíveis do óleo do farelo de arroz, principalmente o biodiesel da metanólise, representa que é um combustível mais seguro para a manipulação.

O poder calorífico é uma medida do conteúdo energético do combustível e é um ponto muito importante nas propriedades do biodiesel, o que determina a sua adequação como uma alternativa ao diesel mineral (SINHA, AGARWAL, GARG, 2007). O poder calorífico do biodiesel do óleo de farelo de arroz foi de 9220 e 9320 kcal/kg, sendo que o produto da etanolise apresentou maior poder calorífico que o da metanolise.

Todos estes testes para a caracterização dos biocombustíveis demonstraram que quase todas as características são comparáveis às do Diesel, e esse potencial o torna um substituto ao combustível diesel em motores de ignição por compressão.

## 6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

Em resumo, pode-se observar que nas condições de reação estudadas, os compostos de estanho são ativos para reações de transesterificação do óleo do farelo do arroz usando metanol ou etanol, uma alternativa à catálise ácida e básica, geralmente utilizada industrialmente, e o melhor resultado obtido, nas condições reacionais estudadas, foi quando DBTDL passou a ser utilizado como catalisador.

Altas porcentagens de conversão foram obtidas, devido às otimizações do processo, sendo uma alternativa interessante para a produção de biocombustíveis renováveis.

O estudo das condições das reações de transesterificação dos óleos de farelo de arroz indicou que o tipo e a quantidade de catalisador, qualidade do óleo, razão molar álcool:óleo e tempo reacional foram os principais fatores que afetaram a reação. A utilização da razão molar de 480:100:5 álcool:óleo:catalisador respectivamente, apresentou-se viável e produziu rendimentos em ésteres alquílicos satisfatórios (99,9% com metanol e 83,3 com etanol).

As reações de transesterificação com óleos degomados e brutos não apresentaram rendimentos satisfatórios, todavia trata-se de matéria prima de baixo custo que não deve ser negligenciada. As propriedades físicas e químicas dos óleos influenciaram nas conversões de triglicerídeos em ésteres.

No estudo das propriedades dos biocombustíveis constatou-se que suas características são comparáveis às do diesel, fato que o torna um substituto em potencial ao diesel derivado de petróleo.

As reações apresentadas neste trabalho mostram que é possível a produção de biodiesel a partir do óleo do farelo de arroz, um subproduto da fabricação industrial do arroz. É importante ressaltar que o uso de subprodutos na produção de biodiesel é uma alternativa para baixar o custo deste combustível e torná-lo mais

competitivo economicamente com o diesel do petróleo, uma alternativa interessante aos combustíveis produzidos de fontes não renováveis.

A utilização dos ésteres alquílicos do óleo de farelo de arroz como biodiesel tende a ser uma alternativa aos combustíveis de origem fóssil para uso em motor ciclo diesel na região sul do país, onde a cultura do arroz representa 60% de toda produção nacional.

Na continuidade deste trabalho sugere-se estudar parâmetros reacionais, não enfatizados nesta dissertação, como:

- estudar diferentes óleos vegetais;
- utilizar sistemas catalíticos bifásicos e heterogêneos, bem como processos em duas etapas;
- Avaliar outras propriedades do biodiesel, como índice de cetano, emissões de gases, etc;
- estudar a extrapolação (*scale-up*) do processo através de uma planta piloto.

## 7. REFERÊNCIAS

ABIOVE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS. Seminário Biodiesel no Rio Grande do Sul. In: **SEMINÁRIO BIODIESEL NO RIO GRANDE DO SUL**, Canoas: Refap. Anais. v.1, p.1-12, 2005.

Aboissa - Óleos Vegetais – Arroz, Disponível em: [www.aboissa.com.br/arroz/](http://www.aboissa.com.br/arroz/), acessado em 2006.

ABREU, F. R.; ALVES, M. B.; MACÊDO, C. C. S.; ZARA, L. F.; SUAREZ, P. A. Z. New multi-phase catalytic systems base don tin compounds active for vegetable oil transterificaton reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 227, p. 263-267, 2005.

ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 209, p. 29-33, 2004.

ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; EINLOFT, S.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P.A.Z. New metal catalysts for soybean oil transterification. **J. Am. Oil Chem. Soc**, v.80, n.6, p.601-605, 2003.

AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 33, p. 233–271, 2007.

AGARWAL, D.; KUMAR, L.; AGARWA, A. K. Performance evaluation of a vegetable oil fuelled compression ignition engine. **Renewable Energy**. *In press*, 2008.

ALLINGER, N. L. **Química Orgânica**, 2. ed.,: LTC – Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, Brasil, 961p, 1976.

ALTIN, R.; ÇETINKAYA, S.; YÜCESU, H.S., The potencial of using vegetal oil fuels as ful for diesel engines, **Energy Conversion and Management**, v. 42, p. 529, 2001.

AMATO, G.W., PINKOSKI, P.I., OLIVERAS, L.Y., PFINGSTAG, A.R. & GUINDANI, A.C. Cor na parboilização do arroz. **Editora CIENTEC**, Porto Alegre:, 1990.

ANP - Agência Nacional de Petróleo. Dados Estatísticos. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>, acessado em 2007.

ANP - Agência Nacional de Petróleo. RESOLUÇÃO ANP Nº 42, DE 2004 *Regulamento Técnico*, n. 04/2004. **Brasília: Diário Oficial da União**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>, acessado em 2004.

AOCS, Official Methods and Recommended Practices of the **American OU Chemists' Society**, 5a ed, Champaign, 1995.

BAIRD, C. **Environmental chemistry**. 2 ed. Ed. W. H. Freeman, New York, p. 484, 1998.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel of production from vegetable oils in India. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v.9, p. 363-378, 2005.

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL J. Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. **Fuel**, v.86, p.2596–2602, 2007.

CARVALHO, E.P. Na contramão de Kyoto. **Folha de São Paulo**, Caderno A, p.43, 2002.

CIENTEC. 1º Semana Acadêmica Interdisciplinar das Faculdades de Biologia, Farmácia e Química - **PUCRS**. 2005.

COSTA NETO, P. R. Tese de Doutorado: Obtenção de ésteres alquílicos (biodiesel) por via enzimática a partir do óleo de soja. **Departamento de Química; Centro de Ciências Físicas e Matemáticas – UFSC**, Santa Catarina, Brasil, 2002.

CRUZ, R. S.; PIRES, M. M.; NETO, J. A. A.; ALVES, J. M.; ROBRA, S.; SOUZA, G. S.; ALMEIDA, C. M.; SOARES, S. M.; XAVIER, G. S. Biodiesel: uma nova realidade energética no Brasil. **Bahia Análise & Dados** Salvador, v. 16, n. 1, p. 97-106, jun. 2006.

DANIELSKI, L.; ZETZL, C.; HENSE, H.; BRUNNER, G. A process line for the production of raffinated rice oil from rice bran. **The Journal of Supercritical Fluids**, Hamburg, Germany, v. 34, p. 133-141, 2005

DASILVEIRA NETO, B. A.; ALVES, M. B.; LAPIS, A. A. M.; NACHTIGALL, F. M.; EBERLIN, M. N.; DUPONT, J.; SUAREZ, P. A. Z. 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium tetrachloro-indate (BMI-InCl<sub>4</sub>) as a media for the synthesis of biodiesel from vegetable oils. *Journal of Catalysis* 249 (2007) 154–161.

DEMIRBAS A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Prog. Energy. Combust Sci.** v. 31, p. 466-487, 2005.

DI SERIO, M.; TESSER, R.; DIMICCOLI, M.; CAMMAROTAA, F.; NASTASI, M.; SANTACESARIA, E.; Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst. **J. Mol. Catal. A: Chem.** v. 239, p. 111-115, 2005.

DUNN, R. O. Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of metil soyate (biodiesel). **JAOCs**, Peoria, US, v. 79, n.9, p. 915-920, 2002.

ENCINAR, J.M.; GONZÁLEZ, J.F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization **Fuel Processing Technology**, v.8, p.513-522, 2007.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FISCHER, G.; SCHRATTENHOLZER, L. Global bioenergy potentials through 2050. **Biomass & Bioenergy**, Pergamon, v.20, n.3, p. 151-159, 2001.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transterification kinetics of soybean oil. **J. Am. Oil Chem. Soc. - JAOCS**, Peoria, US, v. 63, n. 10, p. 1375-1379, 1986.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T.L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **J. Am. Oil Chem. Soc. - JAOCS**, v.61, p.1638–1643, 1984.

FREITAS, C. Internações e óbitos e sua relação com a poluição atmosférica em São Paulo, 1993 a 1997. **Revista de Saúde Pública**, v. 38, n. 6, p. 751-57, 2004.

FRÉMAUX, B. Eléments de Cinétique et de catalyse, **Technique et Documentation - Lavoisier**, Paris, 1989.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **J. of Bioscience and Bioengineering**, Kobe, Japan, v.92 n.5, p. 405-416, 2001.

GARDAIS, J. F.; GORIN, Ph.; PRÉVÔT, A.; SERPINET, J.; TRANCHANT, J.; UNTZ, G. Manuel Pratique de chromatographie en phase gazeuse, 3<sup>a</sup>ed., **Masson**, Paris, 1982.

GERPEN, J.V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v.86, p.1097-1107, 2005.

GOERING, C. E.; FRY, B. Engine durability screening test of a diesel oil/soy oil/alcohol microemulsion. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.59, n.10, p.1627-1631, 1981.

GONÇALVES, F. The effects of air pollution and meteorological parameters on respiratory morbidity during the summer in São Paulo city. **Environment International**, v. 31, n. 3, p. 343-349, 2005.

GRASSAN, T. A.; MAHAMAD, I.; AL-WIDYAN, B.; ALI, O. A. Combustion performance and emissions of ester of a waste vegetable oil in a watercooled furnace. **Applied Thermal Engineering**, v.23, p.285-293, 2003.

HOLANDA, H. O Biodiesel e a Inclusão Social. **Câmara dos Deputados: Coordenação de Publicações**, Brasília, Brasil, 2004.

ISSARIYAKUL, T.; KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N. Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system **Fuel Processing Technology**, v.88, p.429-436, 2007.

JULIANO, B.O. Rice: Chemistry and Technology, 2nd Ed. St.Paul, Minn., USA: American Association of Cereal Chemists, 1985.

KITAKAWA, N. S.; HONDA, H.; KURIBAYASHI, H.; TODA, T; FUKUMURA, T.; YONEMOTO, T. Biodiesel Production Using Anionic Ion-exchange Resin as Heterogeneous Catalyst. **Bioresource Technology**, 2006.

KNOTHE, G. Structure Indices in FA Chemistry. How Relevant Is the Iodine Value? **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 79, n. 9, p. 847-854. 2002.

KOBMEHL, S. O.; HEINRICH, H. Assesment of the use os biofuels in passenger vehicles. In Sustainable Agricultural for Food, Energy and Industry, **James & James**, London, p.867-875. 1998.

KOZERSKI, G. R.; HESS, S. C. Estimativa Dos Poluentes Emitidos Pelos Ônibus E Microônibus De Campo Grande/Ms, Empregando Como Combustível Diesel, Biodiesel Ou Gás Natural. **Eng. Sanit. Ambient**, Mato Grosso do Sul, Brasil, v.11, n.2, p.113-117, 2006.

LAI, C.; ZULLAIKAH, S.; VALI, S. R.; JU, Y. H. Lipase-catalyzed production of biodiesel from rice bran oil. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 80, p. 331-337, 2005.

LANG, X.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N.; REANEY, M. J.; HERTZ, P. B. Preparation and characterization of bio-diesel from various bio-oils. **Bioresource Technology**, v. 80, p. 53-62, 2001.

Lei 11.097/2005, publicada no Diário Oficial da União em 13/01/2005.

LIGABUE, R. A. Tese de doutorado: Ciclodimerização de Dienos Catalisada por Complexo de Ferro em meio Bifásico. **Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual Paulista**, São Paulo, 2000.

LIGABUE, R. A. Dissertação de Mestrado: Estudo da Reação Catalítica de formação de Uretano a partir do Hexametilenodiisocianato. **Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre, 1995.

LIMA, D. G.; SOARES, V.C. D.; RIBEIRO, E. B.; CARVALHO, D. A.; CARDOSO, E.C. V.; RASSI, F. C.; MUNDIM, K. C.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z.; Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. **J Anal. Appl. Pyrolysis**. v.71, p.987-996, 2004.

LIN, C. A. Air pollution and neonatal deaths in São Paulo, Brazil. **Brazilian Journal of Medical and Biological Research**, v. 37, p. 765-70, 2004.

LIN, C. A. Association between air Pollution and ischemic cardiovascular emergency room visits. **Environmental Research**, v. 92, p. 57-63, 2003.

MA, F.; HANNA, M. A.; Biodiesel production: a review. **Bioresour. Technol.**, v. 70, p. 1-15, 1999.

Marseglia Group. Disponível em: [www.italbioil.com](http://www.italbioil.com); acessado em 2006.

MARTINS, L. C. Air pollution and emergency room visits due to chronic lower respiratory diseases in the elderly: An ecological time series study in São Paulo, Brazil. **Journal of Occupational and Environmental Medicine**, v. 44, p. 622-627, 2002.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification – a Review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, 2006.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF C. R.; SILVA, E. C.; LIMA, G. E. S.; COIMBRA, M. A.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V.; **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 83, p. 810, 2006.

MIC - MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO. Óleos vegetais  $\frac{3}{4}$  experiência de uso automotivo desenvolvida pelo programa OVEG I. **Secretaria de Tecnologia Industrial; Coordenadoria de Informações Tecnológicas**; Brasília, DF. 1985.

MME – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Biodiesel. *O novo combustível do Brasil. Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel*. p. 1-12, 2004. Disponível em: [www.mme.gov.br](http://www.mme.gov.br), acessado em 2006.

MORETTO, E.; FETT, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos — São Paulo: **Varela Editora e Livraria Ltda**, 1998.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química Orgânica**, 4 ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1990.

NAG, A.; BHATTACHARYA, S.; DE, K. B. New utilization of vegetable oils. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 72, p. 1591-1593, 1995.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. **JAACS**, Lincoln, US, v. 74, n. 11, p. 1457-1463, 1997.

OLIVEIRA, F. C. C. Dissertação de mestrado: Modelos de calibração multivariada associados a espectroscopia vibracional para análise de misturas diesel-óleos vegetais. **Instituto de Química da Universidade de Brasília**, Brasília, Brasil, 2006.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. **Unigráfica**, Fortaleza, Brasil, 68p, 2003.

PARRO, J.E. A visão do setor petróleo. In: *Perspectivas do álcool combustível no Brasil*. São Paulo:IEE/USP, 166p, 1996.

PIYAPORN, K.; JEYASHOKE, N.; KANIT, K. Survey of seed oils for use as diesel fuels. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 73, n. 4, p. 471-474, 1996.

PIRES, V. T.; Dissertação de Mestrado: Implantação Do Controle Estatístico De Processos Em Uma Empresa De Manufatura De Óleo De Arroz. **Programa De Pós-Graduação Em Engenharia De Produção Da Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul**, porto alegre, 2000.

PLÁ, J. A. Perspectivas do biodiesel no Brasil. **Indicadores Econômicos FEE**, Porto Alegre, v.30, n.2, p.179-190, 2002.

POSTALI, F. A. S. Renda mineral, divisão de riscos e benefícios governamentais na exploração de petróleo no Brasil. **BNDES**, Rio de Janeiro, 96 p., 2002.

PRYDE, E. H. Vegetable oils as diesel fuels-overview. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.60, n.8, p.1557-1558, 1983.

PURCELL, D. L. *et al.* Transient testing of soy methyl ester fuels in an indirect injection, compression ignition engine. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. Minnesota, v. 73, n. 3, p. 381-388. 1996.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M. Biodiesel: Um Projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, São Paulo, Brasil, v. 31, p. 28-37, 2003.

RATHMANN, R.; BENEDETTI, O.; PLÁ, J. A.; PADULA, A. D. Uma Proposta de Modelo para Avaliar a Viabilidade do Biodiesel no Brasil. **Teoria e Evidência Econômica**, Passo Fundo, Brasil, v. 14, ed. Especial, p. 81-107, 2006.

RATHMANN, R.; BENEDETTI, O.; PLÁ, J. A.; PADULA, A. D. Biodiesel: Uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira?. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, POA, Brasil, 2005

RYU, K.; OH, Y.; Combustion characteristics of an agricultural diesel engine using biodiesel fuel, **KSME International Journal**, Seoul, South Korea, v. 8, n. 4, p. 709-717, 2004.

SAAD, E. B. Dissertação de mestrado: Etanolise do óleo de milho empregando catalisadores alcalinos e enzimáticos. Curitiba, 2005.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. R.; **Quim. Nova** v.24, p.247, 2001.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M.; Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, Brazil, v. 9, n. 3, p. 199-210, 1998.

SERRUYA, H. Óleos Vegetais. **Congresso Brasileiro de Química**, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, v. 31, 1991.

SILVA, C. L. M.; Dissertação de Mestrado: Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol **Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP - Departamento de Química Inorgânica**. Campinas, Brasil, 2005.

SINHA, S.; AGARWAL, A. K.; GARG, S. Biodiesel development from rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel characterization. **Energy Conversion and Management**, In Press, 2007.

SOLOMONS G.; FRYHLE, C; **Química Orgânica**, 7<sup>a</sup> ed, LTC – Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, Brasil, Vol I, pp. 405-421, Vol . II, p. 85 -100, 2002.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, Kanpur, India, v. 4, p. 111-133, 2000.

SANTOS, G. L.; POLEDNA, S. R. C. Gostaria de saber sobre os custos de compra do metanol e etanol, no Brasil, destinados a fabricação de biodiesel. **Serviço Brasileiro de Resposta Técnica –SBRT**. Disponível em: <http://www.sbrt.ibict.br>, acessado em 2008.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise Na Oleoquímica. **Quim. Nova**, v.30, N.3, p.667-676, 2007.

TERRA DE ARROZ, Disponível em: <http://www.ufrgs.br/alimentus/terrdearroz/index.htm>, acessado em 2007.

URIOSTE, D. Dissertação de mestrado: Produção de biodiesel por catálise enzimática do óleo de babaçu com álcoois de cadeia curta. **Faculdade de engenharia química de Lorena - Departamento de engenharia química**, Lorena, 2004.

VAN DER WALLE, G. A. M.; BUISMAN, G. J. H.; WEUSTHUIS, R. A; EGGINK, G.; Development of environmentally friendly coatings and paints using medium-chain-

length poly(3-hydroxyalkanoates) as the polymer binder. **Int. J. Biol. Macromol.** v.25, p.123, 1999.

VICENTE, G; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, **Bioresource Technology**, Madrid, Spain, v.92, p. 297-305, 2004.

WANG, W. G. et al. Emissions from nine heavy trucks fueled by diesel and biodiesel blend without engine modification. **Environmental Science and Technology**. West Virginia Univ., Morgantown, WV, USA, v.34, n.6, p. 933-939, 2000.

WUST, E. Dissertação de mestrado: Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos. **Mestrado em Engenharia Ambiental, Centro de Ciências Tecnológicas, da Universidade Regional de Blumenau – FURB**, Blumenau, 2004.

ZHU, S.; WU, Y.; YU, Z.; ZHANG, WANG, C.; YU, F.; JIN, S.; ZHAO, Y.; TU, S. ; XUE, Y. Simultaneous Saccharification and Fermentation of Microwave/ Alkali Pré-treated Rice Straw to Ethanol. **Biosystems Engineering** v. 92 n. 2, p. 229-235, 2005.

ZULLAIKAH, S.; LAI, C. C.; VALI, S. R. JU, Y. A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil. **Bioresource Technology**, Taipei, Taiwan, v. 96, p. 1889-1896, 2005.

## ANEXOS

ANEXO A: Análises dos combustíveis realizadas no Laboratório de Ensaio em Combustíveis (LEC) da Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC).

### RESULTADOS ANÁLISES BODIESEL

<i>Pedido/Serviço</i>	<i>Amostra/Experimento</i>	<i>Massa Específica, a 20°C Kg/m<sup>3</sup></i>	<i>Poder calorífico Superior, kcal/kg</i>	<i>Resíduo de Carbono, %</i>	<i>P. Fulgor Pensky Martens, °C</i>	<i>Água e Sedimentos, % v/v</i>	<i>Índice de Acidez mgKOH/g</i>	<i>Índice de lodo glodo/100g</i>	<i>Cinza Sulfatada, % (massa)</i>
<b>23087/29197</b>	1 B							95	
	2 R							96	
	3 RM		9220		227,5				
	4 RT		9320		179,0				
	7 D							96	

- **Métodos:** NBR 7148: Massa específica; ASTM D 5865: poder calorífico superior; ASTM D 4530; ASTM D 93: Ponto de Fulgor Pensky Martens; ASTM D 2709; Água e Sedimentos; ASTM D 974 e NBR 14248: índice de acidez, Índice de lodo: EN 14111  
 RESULTADOS EXTRAOFICIAIS ENVIADO VIA MAIL EM 20/12/2007

## ANEXO B: Publicações e Prêmios Originados da Dissertação

- MAGALHÃES, T. O., EINLOFT, S. M. O., DULLIUS, J. E. L., LIGABUE, R. A., DONATTO, A. J. Biodiesel from Rice Bran Oil: Transesterification by Tin Compounds. **Energy & Fuels**, *in press*, 2008.
- MAGALHÃES, T. O., EINLOFT, S. M. O., DULLIUS, J. E. L., CORSO, T., ANDRETTA, C., FORMIGA, M., MEDINA-SILVA, R. Síntese e Caracterização de Biocombustíveis obtidos do arroz e seus Derivados In: **II Mostra de pesquisa da pós-graduação da PUCRS**, 2007, Porto Alegre.
- MAGALHÃES, T. O., CORSO, T., EINLOFT, S. M. O., DULLIUS, J. E. L., LIGABUE, R. A. Farelo de Arroz como Fonte de Biodiesel In: **V Congresso Brasileiro de Arroz Irrigado**, 2007, Pelotas.
- MAGALHÃES, T. O., CORSO, T., FERNANDES, J. A., EINLOFT, S. M. O., DULLIUS, J. E. L., LIGABUE, R. A. Complexos de Estanho como catalisadores na Produção de Biodiesel obtido a partir do Óleo do Farelo de Arroz In: **17º CBECIMAT - congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais**, 2006, Foz do Iguaçu.
- MAGALHÃES, T. O., FERNANDES, J. A., PERCIUNCULA, C., DULLIUS, J. E. L., LIGABUE, R. A., EINLOFT, S. M. O. Produção de Biodiesel obtido a partir do óleo do farelo de arroz In: **3º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**, 2006, Varginha.
- MAGALHÃES, T. O., PERCIUNCULA, C., FERNANDES, J. A., DULLIUS, J. E. L., LIGABUE, R. A., EINLOFT, S. M. O. Síntese E Caracterização Do Biodiesel Obtido A Partir Do Óleo De Arroz. In: **Premio ABQ-RS de Química**, 2006, Porto Alegre. 1º Lugar (categoria 2: Química Industrial).
- MAGALHÃES, T. O., FERNANDES, J. A., PERCIUNCULA, C., DULLIUS, J. E. L., SILVA, L. E. A., LIGABUE, R. A., EINLOFT, S. M. O. Caracterização do óleo de Arroz e seu uso na produção do Biodiesel In: **XIII Encontro de Química da Região Sul - 13 SBQSUL**, 2005, Florianópolis.