



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Determinação espectrofotométrica do teor
de biodiesel metílico em misturas com
óleo diesel

Marcos Alexandro Abreu e Silva

Orientador: Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho

Goiânia

2009



UFG UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Determinação espectrofotométrica do teor de biodiesel metílico em misturas com óleo diesel

Marcos Alexandre Abreu e Silva

Dissertação apresentada à pós-graduação do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho

Goiânia
2009

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
GPT/BC/UFG**

S586d Silva, Marcos Alexandro Abreu e.
Determinação espectrofotométrica do teor de biodiesel metílico em misturas com óleo diesel [manuscrito] / Marcos Alexandro Abreu e Silva. - 2010.
123 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química, 2010.

Bibliografia.

Inclui lista de figuras, tabelas, equações e abreviaturas siglas e símbolos.

1. Biodiesel. 2. Controle de Qualidade. 3. Espectroscopia de UV-vís. I. Título.

CDU: 543.42:662.756.3

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora de Dissertação de Mestrado em Química, apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, em 25/11/2009.

Comissão Julgadora:



Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho – IQ/UFG



Prof. Dr. Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti – INT/RJ



Profa. Dra. Maria Gizelda de Oliveira Tavares – IQ/UFG

“O estudo em geral, a busca da verdade e da beleza
são domínios em que nos é consentido ficar crianças
para toda a vida”

(Einstein, Albert)

Dedico este trabalho
especialmente aos meus pais, José
Nascimento e Silva (*in memoriam*) e
Genir Abreu Silva, por todo amor
incondicional e por me ensinarem a
valorizar meu caráter, meus sonhos, e
meus ideais...

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus Criador do Céu, da Terra, e de todos os seres-vivos por me guiar e ensinar os caminhos do bem e pela vida abençoada na qual meus pais José do Nascimento e Silva (in memoriam) e Genir de Abreu Silva souberam me educar e encaminhar com muito amor, carinho e atenção incondicional.

Ao Profº Drº Nelson Roberto Antoniosi Filho por sempre estar atencioso e cuidadoso e por não me deixar desanimar. Pela sua orientação e apoio manifesto com muita competência durante o decorrer da pós-graduação e na realização deste trabalho (apesar de ser corinthiano).

A todos os meus colegas e amigos do laboratório de Métodos de Extração (LAMÉS), à Isabel Ribeiro Alves e Caroline Porto Prados pela amizade e por auxiliarem na realização das análises cromatográficas que foram de fundamental importância para realização deste trabalho, e a Profa. Dra. Maria Gizelda e a Renan Alberto Correa por terem iniciado este trabalho, na qual eu recebi e me dediquei muito para concluí-lo. Ao Profº Affonso Gonçalves Junior, Aline Terra, Domingos, Ione, Marlene, Profª Maria Inês Gonçalves Leles, Pedro Ivo Franco, Raca Lele, Rodrigo e Rosângela, e aos que não estão mais no LAMÉS mas não menos importantes Carlos Brait, Cíara Prado, Daniela Rezende, Enikson Pontes e Francine Moreira. Em especial ao Affonso, Carol, Francine, Bel, Marlene e Rô, os meus agradecimentos pelos bons momentos compartilhados, aos almoços e jantares deliciosos, as conversas, risadas e aos momentos que serão sempre lembrados.

A amiga Larissa com quem tenho um carinho todo especial, ao Thiago por ser um grande amigo com quem posso contar a qualquer hora, a Eveline (xica) por ser minha conselheira e pela amizade verdadeira de anos, por ser minha guru espiritual, sentimental e por estar sempre comigo independente do momento. Aos meus amigos Douglas, André e Marcelo por serem meus amigos desde criança, com que tenho total confiança.

A Distribuidora Alesat, em especial ao Leandro por disponibilizar as amostras de misturas BX de biodiesel e de diesel.

Aos funcionários e professores da Universidade Federal de Goiás pelo trabalho realizado e contribuição durante o mestrado. Ao CNPq pela concessão de bolsa e pelo auxílio financeiro fundamental para a execução do trabalho; A FUNAPE e a FINEP pelo fomento que dão sustentabilidade ao laboratório.

Aos meus irmãos e seus companheiros, Leila Rosane e Antônio, Toni Rivando e Isabel, Cleide Roniva e Luis, Ruverlan e Mari, Maria Aparecida e Elvis, Benício e Joe e em especial a José Carlos do Nascimento e aos 12 sobrinhos em especial ao Beto, Neca e ao Vi e Icaro. A todos pela companhia, amizade e amor nos caminhos trilhados.

Meus sinceros agradecimentos a todos os que de uma forma ou outra contribuíram para além da realização deste trabalho e conseqüente término do curso de Mestrado em Química nesta universidade, a minha formação como pessoa.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iii
LISTA DE EQUAÇÕES.....	iv
LISTA DE ABREVIATURAS SIGLAS E SÍMBOLOS.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Óleos vegetais e gordura animal.....	5
1.1.1 Uso direto de óleos vegetais em motores a diesel.....	7
1.2 Processos físico e/ou químico para produção de biodiesel.....	10
1.2.1 Microemulsão.....	10
1.2.2 Craqueamento térmico / Pirólise.....	11
1.2.3 Esterificação.....	12
1.2.4 Transesterificação.....	14
1.3 Transesterificação.....	15
1.4 Biodiesel.....	19
1.4.1 Vantagens e Desvantagem da utilização do Biodiesel.....	22
1.4.2 Determinação de teores de misturas BX.....	25
1.5 Ácidos hidroxâmicos.....	33
1.5.1 Estruturas e Propriedades ácido-base.....	33
1.5.2 Síntese e Teste do ácido hidroxâmico.....	35
1.5.3 Química de coordenação.....	37
1.6 Espectroscopia de Absorção Molecular no Ultravioleta-Visível.....	39
1.6.1 Fatores que influenciam a absorbância.....	42
1.6.2 Parâmetros de desenvolvimento do método.....	43
OBJETIVOS.....	46
1.7 GERAL.....	46
1.8 ESPECÍFICO.....	46
EXPERIMENTAL.....	47
1.9 Reagentes e solventes.....	47
1.10 Materiais e Vidrarias.....	47
1.11 Lavagem de vidrarias.....	48
1.12 Padrões de Referência.....	48
1.12.1 Preparo dos padrões da faixa linear de trabalho.....	49
1.12.2 Preparo dos padrões da curva de calibração.....	49
1.12.3 Preparo das misturas de biodiesel de diferentes oleaginosas.....	49

1.12.4 Preparo de padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos e acilglicerídeos	49
1.12.5 Preparo das misturas de óleo de soja em diesel	49
1.12.6 Preparo da diluição de misturas OX e BX em heptano	50
1.13 Teste do ácido hidroxâmico	50
1.14 Condições Espectrofotométricas	51
1.15 Condições Cromatográficas	51
1.16 Desenvolvimento e otimização da metodologia analítica qualitativa e quantitativa	52
RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
1.17 Ensaio Preliminares	53
1.18 Desenvolvimento da metodologia analítica quantitativa	55
1.18.1 Tentativa de supressão do uso de etanol na solubilização do cloridrato de hidroxilamina	56
1.18.2 Estudo da influência do tempo e temperatura de aquecimento	57
1.18.3 Estudo da influência da quantidade de ácido clorídrico na formação dos compostos de ácidos hidroxâmicos	60
1.18.4 Estudo da influência da composição das fases orgânica e aquosa	63
1.18.5 Estudo da quantidade de íons ferro (III) na complexação com ácido hidroxâmico	68
1.18.6 Estudo da influência dos reagentes utilizados na metodologia e do ácido hidroxâmico formado no espectro do produto final	71
1.19 Escolha do melhor comprimento de onda para cálculo da curva de calibração	73
1.20 Metodologia analítica quantitativa proposta (Teste de identificação do biodiesel)	78
1.21 Parâmetros de qualidade da metodologia	81
CONCLUSÃO	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
CURRICULUM VITAE	112

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Oferta Interna de Energia por fontes energéticas (%).....	2
Figura 1.2 – Produção Brasileira de Biodiesel por Unidade da Federação.....	4
Figura 1.3 – Principais matérias primas utilizadas para produção de biodiesel (Dez. 2008).....	4
Figura 1.4 – Consumo e produção global total de óleo vegetal por ano.....	6
Figura 1.5 – Reação de esterificação.....	13
Figura 1.6 – Equação geral de transesterificação.....	14
Figura 1.7 – Equação geral de transesterificação de triacilglicerídeos.....	15
Figura 1.8 – Reação de transesterificação de óleo vegetal com álcool.....	16
Figura 1.9 – Mecanismo de reação de transesterificação catalisada por álcali.....	18
Figura 1.10 – Mecanismo de reação de transesterificação catalisada por ácido.....	19
Figura 1.11 - Consumo em litros por hora de diesel e suas misturas com biodiesel. .	23
Figura 1.12 – Variação da emissão de poluentes em função da mistura BX.....	25
Figura 1.13 – Espectro de absorção de UV de éster metílico de soja e diesel nº 2 diluídos 1:2915 em n-heptano (Zawadzki et. al. 2007).....	29
Figura 1.14 – Absorbância das misturas BX provenientes de diferentes oleaginosas no comprimento de onda de 260 nm (Zawadzki et. al. 2007).....	30
Figura 1.15 – Reações envolvidas no Teste do Ácido Hidroxâmico modificado e associado a espectroscopia de UV-vís (Teste do biodiesel).....	33
Figura 1.16 – Sínteses de ácidos hidroxâmicos.....	33
Figura 1.17 – Estruturas de ácidos hidroxâmicos (1) hidroxamatos (2) e hidroximatos (3) com isomerismo cis-trans (1a, 1b), tautomerismo (1b, 1c) e ressonância (2a, 2b, 3a, 3b)	34
Figura 1.18 – Formação da O- e N-acilhidroxilamina a partir da reação de ésteres carboxílicos com hidroxilamina.....	36
Figura 1.19 – Formação de N-acilhidroxilamina através da reação de O-acilhidroxilamina e hidroxilamina.....	37
Figura 1.20 – Metais que forma complexos com ácidos hidroxâmicos.....	37
Figura 1.21 – Reação geral de ácido hidroxâmico e ferro (III).....	38
Figura 1.22 – Complexo metal-ácido hidroxâmico de coordenação octaedro.....	38
Figura 1.23 – a) Transição eletrônica e b) espectro de UV-visível em moléculas....	40
Figura 1.24 – Espectros de derivadas de várias ordens.....	42
Figura 1.25 – Exemplo de precisão e exatidão.....	44
Figura 4.26 – Espectros de absorção das misturas B3,0 e O3,0.....	53

Figura 4.27 – Espectro de Absorção das misturas de biodiesel e óleo de soja em óleo diesel.....	54
Figura 4.28 – Fluxograma da metodologia proposta por Correa et. al. 2006.....	56
Figura 4.29 – Efeito do tempo de aquecimento de 5 minutos.....	58
Figura 4.30 – Efeito do tempo de aquecimento de 15 minutos.....	58
Figura 4.31 – Efeito do tempo de aquecimento de 30 minutos.....	59
Figura 4.32 – Efeito do tempo de aquecimento de 60 minutos.....	59
Figura 4.33 – Influência do volume da solução de ácido clorídrico no meio reacional.....	61
Figura 4.34 – Ilustração da quantidade de ácido clorídrico no meio reacional.....	62
Figura 4.35 - Formação de hidróxido de ferro na reação.....	63
Figura 4.36 – Influência do solvente apolar na partição com 2,0 mL de etanol 95%.....	64
Figura 4.37 – Efeito da quantidade de etanol na partição entre a fase inferior aquosa e a fase superior orgânica contendo diesel.....	65
Figura 4.38 – Influência do solvente apolar na partição com 2,0 mL de solução aquosa de NaCl 5%.....	66
Figura 4.39 – Influência do volume da solução aquosa de NaCl 5%.....	67
Figura 4.40 – Ilustração da reação com a solução de NaCl 5% (m/v).....	68
Figura 4.41 – Influência do volume de solução de $Fe(NO_3)_3$ na complexação com ácidos hidroxâmicos.....	70
Figura 4.42 – Espectro de absorção dos reagentes utilizados na reação.....	71
Figura 4.43 – Espectro de absorção do ácido hidroxâmico.....	72
Figura 4.44 – Resultado final do método aplicado às amostras de biodiesel com óleo diesel nas misturas B0,0 (d); B1,0; B2,0; B3,0; B4,0 e B5,0.....	73
Figura 4.45 – Espectro de absorção no UV-visível da mistura B3,0 (a) e sua 1ª derivada (b).....	74
Figura 4.46 – Espectro dos padrões das misturas BX.....	75
Figura 4.47 – Gráfico da relação linear do coeficiente de determinação em função do comprimento de onda.....	76
Figura 4.48 - Fluxograma do Método Desenvolvido.....	79
Figura 4.49 – Fotos ilustrativas do procedimento experimental.....	80
Figura 4.50 – Curva de Calibração para quantificação de misturas BX.....	81
Figura 4.51 – Linearidade do B5 ao B10.....	82
Figura 4.52 – Linearidade do B10 ao B16.....	82
Figura 4.53 – Linearidade do B16 ao B20.....	83
Figura 4.54 – Curva de Calibração da Mistura BX.....	84
Figura 4.55 – Limite de quantificação do método.....	85
Figura 4.56 – Curva de Calibração Inferior (a) e Superior(b).....	87
Figura 4.57 – Absorbância do produto da reação de mistura B3,0 de diferentes oleaginosas.....	92
Figura 4.58 – Absorbâncias obtidas para aplicação do procedimento experimental em ésteres de ácidos graxos e acilglicérides.....	93
Figura 4.59 – Espectro do resultado da reação de misturas de óleo vegetal (O3,0), biodiesel (B3,0) e biodiesel mais óleo de soja (B3/O3).....	94
Figura 4.60 – Curvas de calibração para a análise de misturas de óleo de soja em diesel submetidas ao método desenvolvido.....	97
Figura 4.61 – Robustez do método utilizando KOH (6,0 mol.L-1).....	98

Figura 4.62 – Aplicabilidade do método em amostras de teores de BX.....	99
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Consumo mundial de óleo vegetal (milhões de toneladas).....	5
Tabela 1.2 – Problemas, causas e possíveis soluções do uso direto de óleos vegetais.	9
Tabela 1.3 – Comparação de vários métodos de transesterificação metanólica.....	17
Tabela 1.4 – Composto que sofrem ou não reação ao teste do ácido hidroxâmico....	36
Tabela 4.5 – Absorbância do resultado final do produto reacional de 0,5 mL de solução aquosa de cloreto e de nitrato férrico 5% m/v.....	69
Tabela 4.6 – Relação do comprimento de onda e seu respectivo coeficiente de correlação.....	77
Tabela 4.7 – Modelo linear aplicado para ajuste de curvas.....	84
Tabela 4.8 – Variabilidade das amostra da mistura B3,0.....	85
Tabela 4.9 – Percentual da composição de ácidos graxos de vários óleos vegetais...	89
Tabela 4.10 – Percentual da composição de ácidos graxos de biodiesel metílico proveniente de diferentes óleos vegetais.....	90
Tabela 4.11 – Representações dos principais ácidos de materiais graxos.....	91

LISTA DE EQUAÇÕES

$E_{total} = E_{eletrônica} + E_{vibracional} + E_{rotacional}$	
Equação 1.....	39
$T = I.I_0^{-1} = e^{-kbc}$ ou $\%T = (I.I_0^{-1}).100$	Equação 2. 40
$A = -\log T = \epsilon.b.c$	Equação 3.....40
Ordem Zero $A = \epsilon.b.c$	Equação 4.....41
Primeira derivada	Equação 5.....41
nth derivada	Equação 6.....41

LISTA DE ABREVIATURAS SIGLAS E SÍMBOLOS

<i>ABNT</i>	<i>Associação Brasileira de Normas Técnicas</i>
<i>ANN</i>	<i>Rede Neural Artificial</i>
<i>ANP</i>	<i>Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis</i>
<i>ANFAVEA</i>	<i>Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores</i>
<i>BEN</i>	<i>Balanço Energético Nacional</i>
<i>BX</i>	<i>Mistura volumétrica de X% de biodiesel em óleo diesel</i>
<i>CG</i>	<i>Cromatografia Gasosa</i>
<i>CNPE</i>	<i>Conselho Nacional de Política Energética</i>
<i>CETESB</i>	<i>Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental</i>
<i>CV</i>	<i>Coefficiente de Variação</i>
<i>DOU</i>	<i>Diário Oficial da União</i>
<i>EPA</i>	<i>Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental - EUA)</i>
<i>IBP</i>	<i>Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis</i>
<i>FTIR</i>	<i>Infravermelho com Transformada de Fourier</i>
<i>FT-Raman</i>	<i>Espectrometria Raman com Transformada de Fourier</i>
<i>LD</i>	<i>Limite de detecção</i>
<i>LQ</i>	<i>Limite de quantificação</i>
<i>MME</i>	<i>Ministério de Minas e Energia</i>
<i>NIR</i>	<i>Infravermelho Próximo</i>
<i>OCDE</i>	<i>Organização de Cooperação e de Desenvolvimento Econômico</i>
<i>OIE</i>	<i>Oferta Interna de Energia</i>
<i>PCR</i>	<i>Regressão dos Componentes Principais</i>
<i>PLS</i>	<i>Regressão por Mínimos Quadrados Parciais</i>
<i>NMR</i>	<i>Ressonância Magnética Nuclear</i>
<i>TFD</i>	<i>Teoria do Funcional da Densidade</i>
<i>UV-visível</i>	<i>Ultravioleta e ultravioleta visível</i>
λ	<i>Comprimento de onda</i>
$^{\circ}\text{C}$	<i>Graus Celsius</i>
<i>A</i>	<i>Absorbância</i>
<i>cSt</i>	<i>Centistokes</i>
ϵ	<i>Absortividade molar</i>
<i>I</i>	<i>Radiação</i>
<i>J</i>	<i>Joule</i>
<i>Kg</i>	<i>Kilograma</i>
<i>m</i>	<i>metro</i>
<i>L</i>	<i>Litro</i>
<i>mol</i>	<i>Quantidade de matéria</i>
<i>pH</i>	<i>Potencial hidrogeniônico</i>
<i>r</i>	<i>Coefficiente de correlação</i>
R^2	<i>Coefficiente de determinação</i>
<i>S</i>	<i>Segundos</i>
<i>Min</i>	<i>Minutos</i>

<i>sd</i>	<i>Desvio padrão</i>
<i>T</i>	<i>Transmitância</i>
tep	Tonelada equivalente de petróleo

RESUMO

Desenvolveu-se neste trabalho uma metodologia analítica quantitativa para determinação do teor de biodiesel metílico em óleo diesel por meio da reação dos ésteres metílicos de ácidos graxos com o cloridrato de hidroxilamina em meio alcalino, os quais são acidificados e convertidos à ácidos hidroxâmicos, seguida pelo tratamento com íons ferro (III) resultando em complexos coloridos de hidroxamato férrico, posteriormente extraídos em n-heptano e analisados por espectroscopia de UV-visível. Fez-se a otimização das variáveis que interferem na reação, e também avaliou-se a exatidão, precisão, e o limite de detecção (LD), entre outros parâmetros, no sentido de avaliar a qualidade do método desenvolvido. O método mostrou excelente linearidade em pequenos intervalos de variação volumétrica de biodiesel, excelente coeficiente de correlação para a curva de calibração ($R^2 > 0,99$), em uma ampla faixa de comprimento de onda (420 a 440 nm). Assim como mostrou ser aplicável em uma ampla faixa de teor de biodiesel metílico em óleo diesel (B1 ao B20), sendo adequado para o controle de qualidade da produção de misturas BX.

Palavras chave: mistura BX; espectroscopia de UV-vís; controle de qualidade

ABSTRACT

In this work it was developed a quantitative analytical methodology to determine the content of methyl biodiesel in diesel fuel through the fatty acid methyl ester reaction with the hydroxylamine hydrochloride in alkaline solutions, which they were acidified and converted to hydroxamic acids, followed by treatment with ferric ion to give the colored ferric hydroxamate complex, and afterwards extract in n-heptane and were analysed by UV-visible spectroscopy. It was made the optimization of the variables that interfere in the reaction, and parameters such as accuracy, precision and the limit of detection (LOD) among other parameters to assess the quality of the method developed it was also evaluated. The results indicated that the method has shown an excellent linearity in small intervals of biodiesel blend levels, an excellent determination coefficient of the calibration curve ($R^2 > 0.99$) at a wide range of wavelength (420-440 nm). As well as it has also shown to be applied in a wide range of methyl biodiesel blend levels in diesel fuel (B1 to B20), and it is suitable to be used in the quality control procedures for the production of BX blends.

INTRODUÇÃO

O controle de qualidade do biodiesel e suas misturas com diesel é uma etapa determinante para garantir a confiabilidade do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. Dada a grande diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel, o Brasil possui o potencial de produzir biodieseis com diferentes especificações, as quais são controladas por métodos definidos em legislação aprovada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Para atender as particularidades dos biodieseis produzidos no país têm sido necessárias as realizações de pesquisas técnico-científicas visando desenvolver novos métodos para garantir a qualidade do biodiesel e de suas misturas com o diesel. Neste sentido, a Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel do Ministério da Ciência e Tecnologia destaca-se pela grande e crescente produção científica e tecnológica, no tema.

O elevado choque nos preços de petróleo ocorridos em 1973 (de US\$3 o barril para US\$12) e em 1979 (de US\$12 para US\$40), e a recente alta em Agosto de 2004, levaram os países a se preocupar ainda mais sobre uma eventual substituição desses produtos. O Brasil, seguindo a tendência mundial, desenvolveu também esforço significativo de substituição desses energéticos, sendo digno de nota, nesse caso, o aumento de fontes como hidráulica e eletricidade e do uso de biomassa, embora o país ainda seja muito dependente do petróleo.

Segundo dados do Ministério de Minas e Energia (MME) sobre o Balanço Energético Nacional (BEN) nos últimos trinta anos, as matrizes energéticas do Brasil e do mundo apresentaram significativas alterações

estruturais. No Brasil houve forte aumento na participação da energia hidráulica e do gás natural. Já nos países da OCDE (Organização de Cooperação e Desenvolvimento Econômico), houve forte incremento da energia nuclear, seguido do gás natural.

A Oferta Interna de Energia (OIE) total provenientes de fontes renováveis corresponde a 45,4% no Brasil (Figura 1.1). Essa proporção é das mais altas do mundo, contrastando significativamente com a média mundial de 12,9%, e mais ainda com a média dos países que compõem a Organização de Cooperação e de Desenvolvimento Econômico (OECD) (em sua grande maioria países desenvolvidos) com apenas 6,7%. No caso do Brasil, a expressiva participação da energia hidráulica e o uso ainda representativo de biomassa proporcionam indicadores de emissões de CO₂ de 1,44 toneladas por tep (toneladas equivalentes de petróleo), bem menores que a média dos países da OECD de 2,32 toneladas de CO₂ por tep, ou seja, 62% maior (MME, 2008)

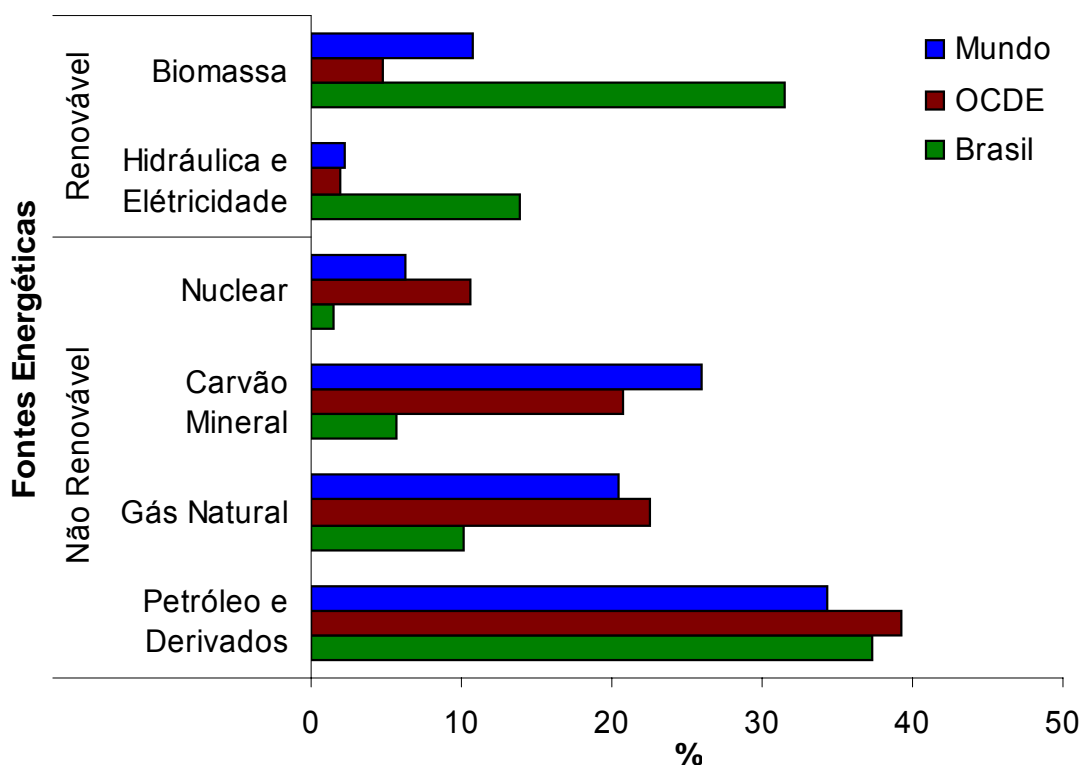


Figura 1.1 – Oferta Interna de Energia por fontes energéticas (%)

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção de biodiesel que cresceu de 404.329 m³ em 2007 para 1.167.128 m³ em 2008, um aumento significativo de quase 200% em relação ao ano anterior, e uma capacidade instalada, em janeiro de 2009, para 3,7 bilhões de litros (ANP 2009). O Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) aumentou de 2% para 3% o percentual de biodiesel adicionado ao óleo diesel, a partir de 01 de julho de 2008, por isso, a produção estimada de biodiesel que seria de 889.157,66 m³/ano, passou a ser de 1.118.943,32 m³/ano. Esta produção aumentará ainda mais com o aumento da porcentagem de 3% para 4% em julho de 2009, e de 4% para 5% em 2010.

A produção regional média em 2008, segundo dados da ANP, apresentou a seguinte distribuição: Centro-Oeste – 523.491 m³ (44,96%), Sul – 313.350 m³ (26,9%), Sudeste – 185.594 m³ (15,9%), Nordeste – 125.910 m³ (10,8%) e Norte – 15.987 m³ (1,4%).

Entre os principais Estados produtores de biodiesel no ano de 2008 estão o Rio Grande do Sul, Mato Grosso e Goiás e São Paulo (Figura 1.2). Verifica-se que Mato Grosso obteve um expressivo crescimento, o que pode ser atribuído à autorização para funcionamento de mais cinco usinas. No Rio Grande do Sul a ANP liberou o funcionamento de uma usina com a capacidade autorizada para produção de 237.600 m³/ano. No Estado de São Paulo, além do aumento da capacidade das usinas já instaladas, em 2008 houve a inclusão de mais uma indústria de biodiesel. Já Goiás, que no ano de 2007 era o principal produtor de biodiesel, ficou em 3º no ano de 2008 (ANP 2009).

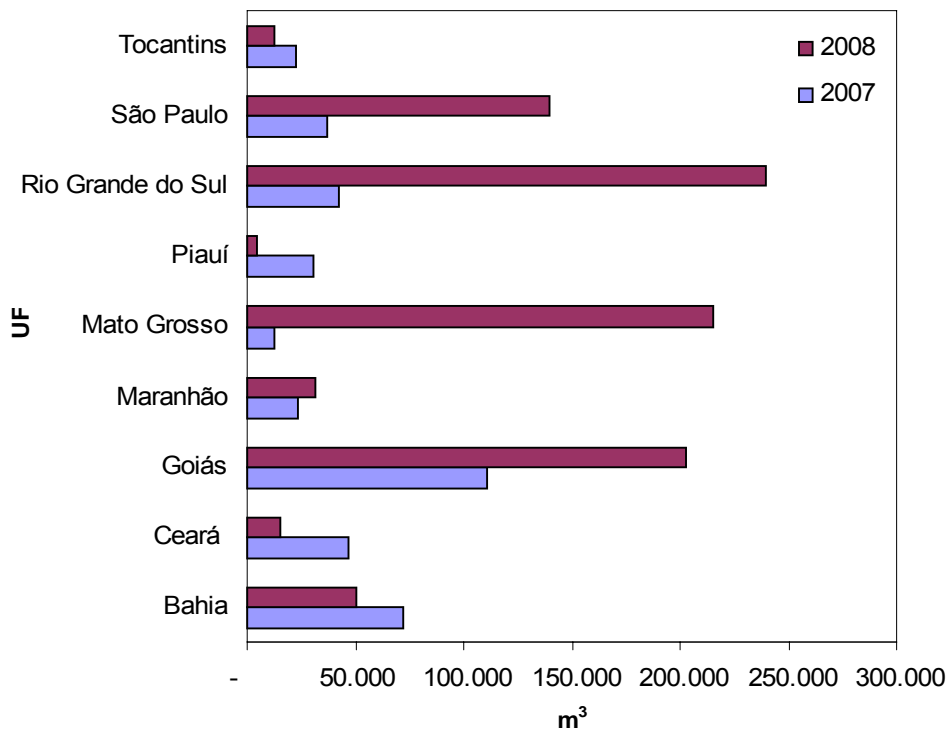
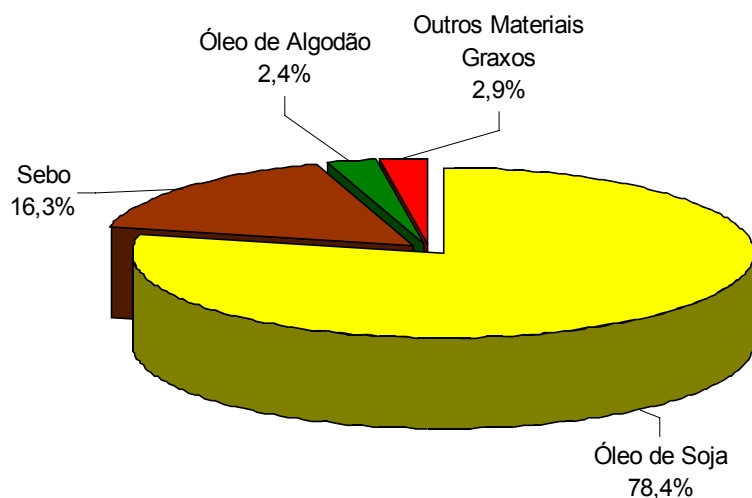


Figura 1.2 – Produção Brasileira de Biodiesel por Unidade da Federação.

Ainda segundo a ANP, as principais matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel são a soja, o sebo bovino e o óleo de algodão. Com base na produção de biodiesel referente ao ano de 2008, a soja é a matéria-prima predominante (78,4%) e o sebo bovino aparece em 2º lugar, com um percentual de 16,4% (Figura 1.3).



**Figura 1.3 – Principais matérias primas utilizadas para produção de biodiesel
(Dez. 2008)**

1.1 Óleos vegetais e gordura animal

Há mais de 350 tipos de óleos de produtos agrícolas, dos quais somente os óleos de soja, palma, girassol, cártamo, algodão, canola e amendoim são considerados com potencial para substituição ao óleo diesel (Goering et. al. 1982; Pryor et. al. 1983). O consumo mundial de óleo de soja vem crescendo, tal como mostra a tabela 1.1, que apresenta o consumo mundial de alguns óleos vegetais entre 1998 e 2003 (Demirbas 2008a).

Tabela 1.1 – Consumo mundial de óleo vegetal (milhões de toneladas)

Óleo	ANO					
	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Soja	23,5	24,5	26,0	26,6	27,2	27,9
Palma	18,5	21,2	23,5	24,8	26,3	27,8
Canola	12,5	13,3	13,1	12,8	12,5	12,1
Girassol	9,2	9,5	8,6	8,4	8,2	8,0
Amendoim	4,5	4,3	4,2	4,7	5,3	5,8
Algodão	3,7	3,7	3,6	4,0	4,4	4,9
Coco	3,2	3,2	3,3	3,5	3,7	3,9
Palmiste	2,3	2,6	2,7	3,1	3,5	3,7

Oliva	2,2	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8
Total	79,6	84,7	87,5	90,5	93,8	96,9

Fonte: Demirbas 2008a

Atualmente, o consumo mundial anual de petróleo e a produção de óleo vegetal é cerca de 4,018 e 0,107 bilhões de toneladas, respectivamente (Demirbas 2008a). A Figura 1.4 mostra a produção e o consumo global total de óleo vegetal por ano. Os principais países exportadores de óleos vegetais são Malásia, Argentina, Indonésia, Filipinas e o Brasil. E os principais exportadores são, China, Paquistão, Itália, e o Reino Unido. Poucos países como Holanda, Alemanha, e Estados Unidos são tanto principais exportadores quanto importadores de óleos vegetais (Bala 2005).

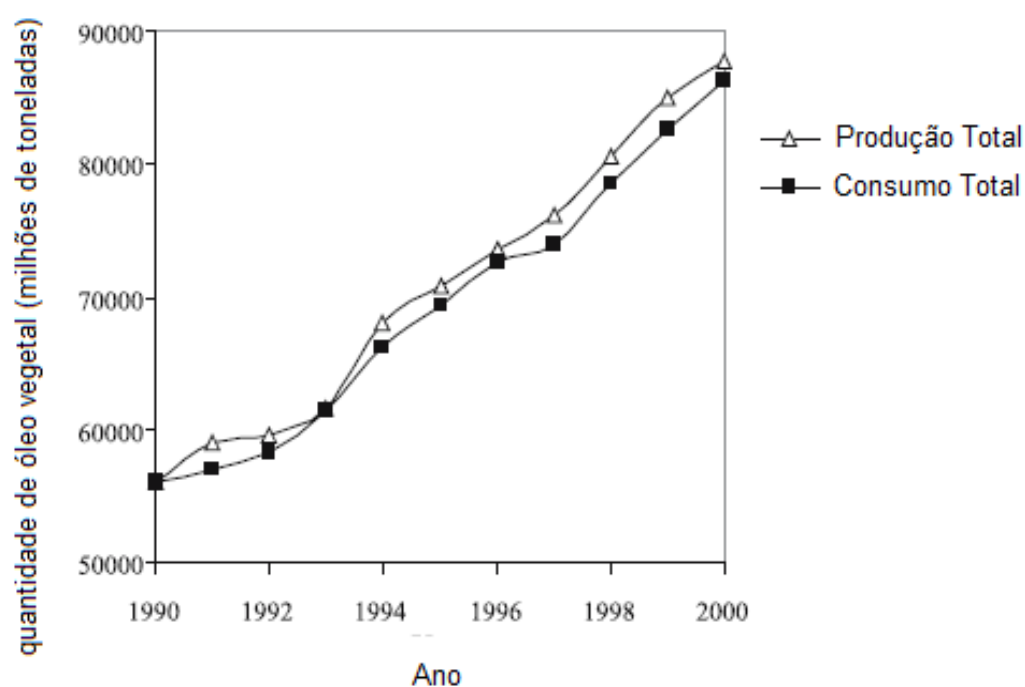


Figura 1.4 – Consumo e produção global total de óleo vegetal por ano

A fração majoritária de óleo vegetal constitui de um mol de glicerol ligado a até três mols de ésteres de ácidos graxos, sendo comumente conhecidos como triacilglicerídeos. Também possuem mono- e diacilglicerídeos quando um mol de glicerol está ligado a um e dois moles de

ésteres de ácidos graxos, respectivamente. O teor dos acilglicerídeos varia para cada tipo de óleo, tendo composição característica (Ma e Hanna 1999; Demirbas 2008a).

O cientista alemão Rudolph Diesel projetou um motor a diesel para utilização de óleos vegetais. Diesel usou óleo de amendoim como um dos combustíveis nesses motores na Exposição de Paris em 1900. Por causa da alta temperatura gerada, o motor foi capaz de funcionar com uma variedade de óleos vegetais, incluindo cânhamo e amendoim. Os estudos de Diesel iniciaram em 1893 quando publicou um artigo intitulado “The theory and construction of a rational heat engine” (Nitschke e Wilson 1965). Em 1911 no World’s Fair em Paris, Diesel defendeu seu motor em óleo de amendoim e declarou “o motor de diesel pode ser abastecidos com óleos vegetais e então ajudar consideravelmente no desenvolvimento da agricultura dos países”. O uso de óleos vegetais como combustível alternativo tem recentemente se tornado atraente devido a seus benefícios ambientais e pelo fato de serem fontes renováveis (Shay 1993; Ma e Hanna 1999; Pinto et. al. 2005; Meher, Sagar e Naik 2006; Demirbas 2008a). Os óleos vegetais têm potencial para substituir uma fração dos destilados de petróleo e petroquímicos num futuro próximo devido o aumento constante no preço do petróleo que limitou fontes de óleos fósseis, além da recente preocupação com o meio ambiente. Entretanto, o preço do óleo ainda é mais caro, contudo, com os freqüentes aumentos no preço do petróleo e as incertezas de seu futuro há grande interesse no seu uso em motores modificados (Meher, Sagar e Naik 2006).

1.1.1 Uso direto de óleos vegetais em motores a diesel

A primeira Conferência Internacional sobre Plantas e Óleos Vegetais (International Conference on Plant and Vegetable Oils) foi realizada em Fargo, no estado de Dakota do Norte, em agosto do ano de 1982. Os principais interesses discutidos foram o custo dos combustíveis, o efeito dos

óleos vegetais na durabilidade e desempenho dos motores e a preparação e especificação dos combustíveis e os aditivos utilizados (ASAE 1982). A produção, o processamento e a extração do óleo também foram discutidos nessa Conferência.

São várias as vantagens do uso de óleos vegetais como combustíveis, incluindo (Pryde 1983):

- ✓ Portabilidade da natureza líquida
- ✓ Boa disponibilidade
- ✓ Recurso renovável
- ✓ Elevado calor de combustão (cerca de 88% comparado ao Diesel)
- ✓ Baixo índice de enxofre
- ✓ Baixo índice de hidrocarbonetos aromáticos
- ✓ Biodegradabilidade

Algumas propriedades físico-químicas de óleos vegetais limitam sua utilização diretamente em motores a diesel. Destacamos a alta viscosidade, baixa volatilidade, elevado grau de índice de ácidos graxos livres, e seu caráter poliinsaturado, tais limitações implicam em alguns problemas nos motores, bem como em uma combustão incompleta (Ferrari, Oliveira e Scabio 2005). A viscosidade de alguns óleos vegetais é por volta de 11 a 17 vezes maior que o óleo diesel e a sua baixa volatilidade causa formação de depósitos nos motores devido à combustão incompleta e vaporização incorreta. Esses problemas, entre outros, estão associados com a extensa molécula do triacilglicerídeos e sua elevada massa molecular, danificando os motores de acordo com as condições de uso do óleo graxo (Pinto et. al. 2005; Meher, Sagar e Naik 2006). Os principais danos aos motores causados pelo uso de óleos vegetais aparecem somente após longos períodos de tempo, em motores de injeção direta (Demirbas 2008a) e indireta (Ma e Hanna 1999). Outro problema do uso de óleos vegetais em substituição ao óleo diesel refere-se a formação de acroleína, altamente

tóxica, devido a combustão incompleta da glicerina. Os problemas, prováveis causas, e as possíveis soluções estão inseridos na tabela 1.2.

Tabela 1.2 – Problemas, causas e possíveis soluções do uso direto de óleos vegetais

Problema	Causa Provável	Possível Solução
Período Curto		
Partida a frio.	Alta viscosidade Baixo índice de cetano Baixo ponto de fulgor.	Pré-aquecimento do óleo.
Formação de gomas entupindo os filtros e bicos injetores.	Composição do óleo vegetal possui gomas (fosfatídeos) e cinzas.	Refinar o óleo e filtrar para a possível retirada ou diminuição das gomas (uso de filtros de 4 microns).
Batida do motor.	Baixo índice de cetano Tempo de injeção impróprio.	Pré-aquecer o óleo para a injeção, Usar um motor de alta compressão e ajustar o tempo de injeção.
Período Longo		
Desgaste e carbonização dos injetores do pistão e dos cabeçotes.	Alta viscosidade Incompleta combustão do óleo vegetal.	Aquecer o óleo antes da injeção no motor. Trocar o motor a diesel

		Aquecer o óleo antes da injeção no motor. Trocar o motor a diesel.
	Alta viscosidade.	
Desgaste do motor.	Incompleta combustão do óleo vegetal. Elevado teor de ácidos graxos livres.	Aumentar a troca de óleo do motor. Adicionar aditivos para inibir a oxidação.

Fonte: Ma e Hanna 1999

1.2 Processos físico e/ou químico para produção de biodiesel.

Assim, os óleos das plantas em geral contêm ácidos graxos livres, fosforolipídios, esteróides, água, entre outros compostos, e por causa disso óleos não podem ser utilizados diretamente em motores a diesel.

Consideráveis esforços tem sido feito para modificar físicoquimicamente óleos vegetais para se aproximar das propriedades e desempenho de hidrocarbonetos na faixa do diesel. Os problemas físico-químicos para substituição dos triacilglicerídeos dos óleos pelo diesel é frequentemente associada à alta viscosidade, baixa volatilidade e ao caráter poliinsaturado. Para resolver tais problemas, diferentes alternativas têm sido utilizadas para modificar quimicamente os óleos vegetais, tais como, microemulsão (Agrell et. al. 2001; Dantas, Silva e Neto 2001; Agrell et. al. 2003), craqueamento (pirólise) (Karaosmanoğlu, Tetik e Göllü 1999; Lima et. al 2004; De Oliveira et. al. 2006; Wiggers et al 2009), esterificação (Özbay, Oktar e Tapan 2008) e transesterificação (Meher, Sagar e Naik 2006).

1.2.1 Microemulsão

A Microemulsão é definida como uma dispersão de equilíbrio coloidal de microestruturas de fluido isotrópico opticamente, com dimensões geralmente na faixa de 1 a 150 nm, formado espontaneamente de dois líquidos normalmente imiscíveis e um ou mais compostos anfífilicos iônicos

ou não-iônicos (Ma e Hanna 1999). Compostos anfífilos são caracterizados por possuírem na mesma molécula dois grupos que diferem grandemente em suas propriedades de solubilidade. Uma parte da molécula é hidrofílica, altamente solúvel em água ou outros solventes polares; enquanto a outra parte é hidrofóbica, altamente solúvel em hidrocarbonetos ou solventes não-polares. Usualmente pode-se dizer que estas moléculas são formadas por uma cabeça polar e uma cauda carbônica.

Para resolver o problema da elevada viscosidade de óleos vegetais, microemulsão com líquidos imiscíveis como metanol, etanol e 1-butanol tem sido estudados (Schwab et. al. 1987; Ma e Hanna 1999). Microemulsões podem ser preparadas de óleos vegetais, ésteres e co-solventes (agente dispersante) (Dunn e Bagdy 2000; Dantas et. al. 2001), ou de óleos vegetais, álcoois e surfactantes (Ziejewski et. al 1984; Schwab et. al. 1987; Fernando e Hanna, 2004), misturados ou não com óleo diesel. A microemulsão pode melhorar características do spray pela vaporização explosiva dos constituintes de baixo ponto de ebulição nas micelas (Pryde 1984; Ma e Hanna 1999).

Ziejewski et. al. (1984) preparou uma emulsão em volume de 53% de óleo de girassol, 13,3% etanol e 33,4% de 1-butanol. Esta emulsão não-iônica resultou em viscosidade de 6,31 cSt à temperatura de 40 °C, índice de cetano de 25, e teor de cinzas menor que 0,01%. A menor viscosidade observada foi com o aumento de 1-butanol. Em testes de 200 horas realizados em laboratório, nenhuma deterioração significativa no desempenho foi observada, mas houve formação de depósitos de carbono, combustão incompleta, e o aumento da viscosidade do óleo lubrificante.

Schwab et. al. (1987) utilizaram diagrama de equilíbrio de fase ternária da viscosidade versus fração de solvente para determinar a formulação de combustível emulsificado. Todas as microemulsões com butanol, hexanol, e octanol resultaram na viscosidade máxima exigida para o óleo diesel classificado como D2 (óleo diesel com no máximo 0,02% de enxofre). O 2-octanol foi o anfífilo mais eficaz na solubilização micelar de metanol em trioleína e óleo de soja.

1.2.2 Craqueamento térmico / Pirólise

Pirólise ou craqueamento térmico é a conversão de uma ou mais substâncias em outras por meio de aquecimento com adição (craqueamento termo-catalítico) ou não de um catalisador (Demirbas 2008a). O produto gerado pelo craqueamento é de difícil caracterização por causa da variedade de meios reacionais, e pela subsequente variedade de produtos de reação obtidos (Ma e Hanna 1999). As caracterizações dos produtos líquidos e gasosos mostram que não formam somente produtos desejáveis como parafinas cíclicas e olefinas, mas também compostos oxigenados indesejáveis como aldeídos – tal como acroleína - cetonas e ácidos carboxílicos (De Oliveira et. al. 2006; Maher e Bressler 2007).

Muitos estudos envolvendo pirólise de óleos vegetais são realizados na faixa de temperatura entre 300 a 500 °C, sob longos períodos de tempo. Moléculas de alta massa molecular geralmente são convertidas em moléculas de baixa massa molecular pelos processos de craqueamento. Os produtos dos estudos variam consideravelmente dependendo das condições de temperatura e o uso ou não de catalisador. Alguns trabalhos têm como meta produzir hidrocarbonetos na faixa da gasolina (Sang et. al. 2003; Wiggers et al. 2009) e outros na faixa do diesel (Karaosmanoğlu, Tetik e Göllü 1999; De Oliveira et. al. 2006). O óleo pirolisado tem menor viscosidade e maior índice de cetano comparado aos óleos vegetais puros. No entanto, produzem água e sedimento, assim como geram elevados valores de corrosão ao cobre (Ma e Hanna 1999).

Os principais catalisadores utilizados são os de metais de transição, que são muitos comuns em indústrias de hidrocessamento, e catalisadores do tipo peneira molecular. O uso de catalisadores de metais de transição sob pressões parciais de hidrogênio resulta em produtos com características do diesel. Já os catalisadores de peneira molecular resultam em compostos altamente aromáticos com propriedades similares à gasolina. MgO, SiO₂, Al₂O₃ e carbonato de sódio representam um importante grupo de

catalisadores que têm sido utilizados para essas aplicações (Maher e Bressler 2007; Demirbas 2008a).

1.2.3 Esterificação

A produção de biodiesel a partir de óleos com elevados teores de ácidos graxos livres usados tais como óleos de frituras, gorduras animais também podem ser considerados como matéria-prima alternativa para produção de biodiesel pela necessidade de redução de custos, aproveitamento e reutilização dos mesmos (Liu e Goodwin 2006).

Devido a esses elevados teores de ácidos graxos livres a reação de transesterificação catalisada por base pode não ser favorável e viável. Os ácidos graxos livres podem reagir com os catalisadores básicos (reação de neutralização) propiciando uma perda de catalisadores e a formação de reações de saponificação como sub-produto pela desativação do catalisador (Park et al. 2008; Park et. al. 2010). Por conseguinte, antes de reações de transesterificação esses ácidos livres contidos em óleos vegetais usados devem ser removidos ou convertidos em material inerte propiciando uma etapa a mais no processo de produção de biodiesel (Chongkhong, Tongurai e Chetpattananondh 2009).

Entretanto, a reação de esterificação é mais favorável para formação destes óleos ácidos em biodiesel, na qual um mol de ácido graxo livre reage com um mol de álcool primário levando a formação de um mol de alquil éster de ácido graxo e um mol de água, descrita na Figura abaixo (Liu e Goodwin 2006; Iglesia et al. 2007; Lilja et al. 2002);

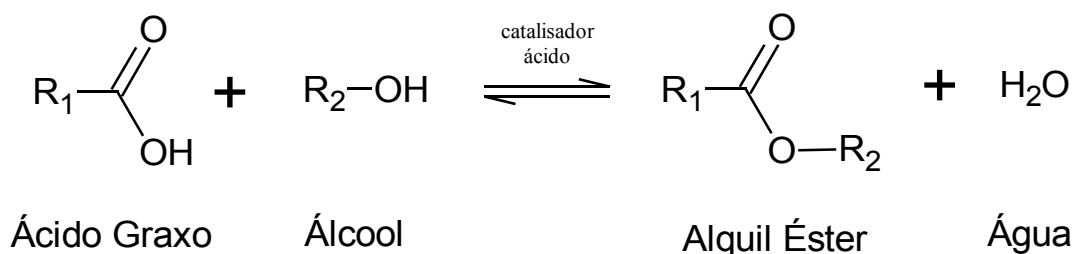


Figura 1.5 – Reação de esterificação.

O catalisador mais utilizado para produção de biodiesel por esterificação é o ácido sulfúrico (H_2SO_4) devido seu baixo custo, entretanto, alta temperatura de reação e concentração elevada do catalisador causam baixo rendimento de biodiesel e dificultam a recuperação após a reação além de produzir produtos tóxicos (Liu e Godwin 2006; Lopez et al. 2005). A utilização de catalisadores heterogêneos tem sido uma alternativa viável na substituição do ácido sulfúrico, e possui a vantagem na facilidade de recuperação e reutilização, tanto quanto no ganho ambiental (Marchetti, Miguel e Errazu 2007; Park et al. 2008). O Amberlyst 15 é um conhecido catalisador heterogêneo com boas propriedades em termos de sua eficiência nas reações de esterificação (Park, Kim e Lee. 2010).

Park, Kim e Lee 2010 utilizaram óleo de fritura com elevados teores de ácidos graxos livres e converteram em ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) na qual obteve um rendimento de 93% usando WO_3/ZrO_2 como catalisador.

Wang et. al. 2007 utilizaram sulfato férrico [$Fe_2(SO_4)_3$] como catalisador alternativo ao ácido sulfúrico para produção de biodiesel e obteve um rendimento máximo de 97,02%. Como o sulfato férrico é insolúvel em óleo, foi facilmente retirado do produto final após a esterificação por centrifugação e reutilizado.

Geralmente utiliza-se metanol ou etanol na reação de esterificação de óleos com elevados teores de ácidos graxos livres, entretanto, é necessário uma grande quantidade de álcool para que a reação seja favorável (razão óleo:álcool em torno de 1:40) (Zhang e Jiang 2008). No entanto, alguns autores utilizam auxílio de um co-solvente (N-hexano) para consequentemente diminuir a quantidade e aumentar a solubilidade do óleo na mistura reacional (Shuit et. al. 2010).

1.2.4 Transesterificação

Na transesterificação um álcool atua como reagente nucleofílico na hidrólise de um éster, na qual a parte alquil alcoólica do éster ($-O-R^1$) é

substituída pelo álcool (R^2-O-). Esta alcoólise (clivagem por um álcool) de um éster é chamada de transesterificação (Fukuda, Kondo e Noda 2001). Assim a transesterificação, neste caso, nada mais é que a reação de óleos ou gorduras com alcoóis para formação de ésteres e glicerol. Usualmente se utiliza um catalisador para melhorar a conversão da reação. Devido à reação ser reversível, álcool em excesso é usado no deslocamento do equilíbrio para a formação dos produtos da reação (Ma e Hanna 1999).

A Figura 1.6 apresenta a equação geral da reação de transesterificação.

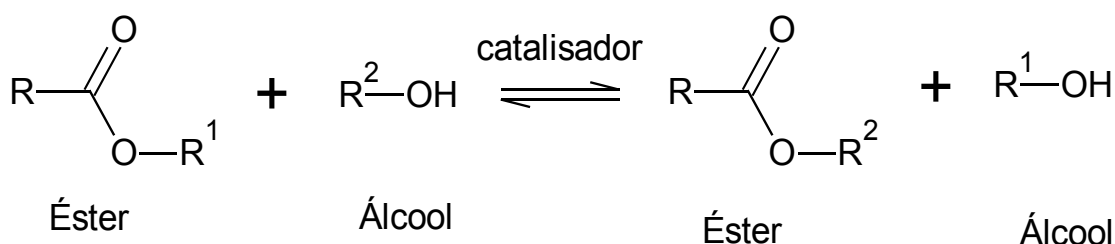


Figura 1.6 – Equação geral de transesterificação.

Pode-se utilizar álcoois alifáticos primários ou secundários possuindo 1 a 8 átomos de carbonos (Sprules e Price 1950; Ma e Hanna 1999). Entre os álcoois utilizados no processo de transesterificação estão metanol, etanol, propanol e butanol. Metanol e etanol são usados com mais frequência, especialmente o metanol por ser mais barato e pelas suas vantagens físicas e químicas, entre estas se destacam a maior polaridade e menor cadeia carbônica. Quando se utiliza metanol no processo, este pode ser chamado de metanólise (Meher, Sagar e Naik 2006; Demirbas 2008a).

1.3 Transesterificação

A transesterificação é a opção da reação para produção de biocombustível que mostrou ser mais viável dentre as alternativas citadas anteriormente (microemulsão, pirólise, esterificação e transesterificação), visto que o processo é relativamente simples promovendo a obtenção de um biocombustível, denominado biodiesel, cujas propriedades são similares às do óleo diesel (Ferrari et. al. 2005; Lima et. al. 2007). A Figura 1.7 apresenta a reação de transesterificação de triacilglicerídeos com metanol.

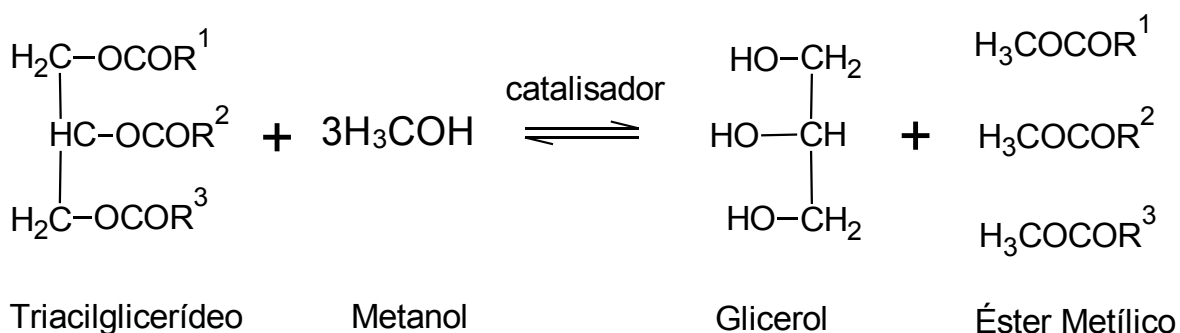


Figura 1.7 – Equação geral de transesterificação de triacilglicerídeos.

A transesterificação consiste de várias reações reversíveis e consecutivas. O triacilglicerídeo é convertido por etapas em diacilglicerídeo, monoacilglicerídeo e finalmente em glicerol. Um mol de éster é liberado a cada etapa, produzindo no final alquil ésteres de ácidos graxos e glicerol. O glicerol separa-se da fase do biodiesel, depositando no fundo do recipiente (Ma e Hanna 1999). Di- e monoacilglicerídeos são os intermediários nesse processo (Figura 1.8).

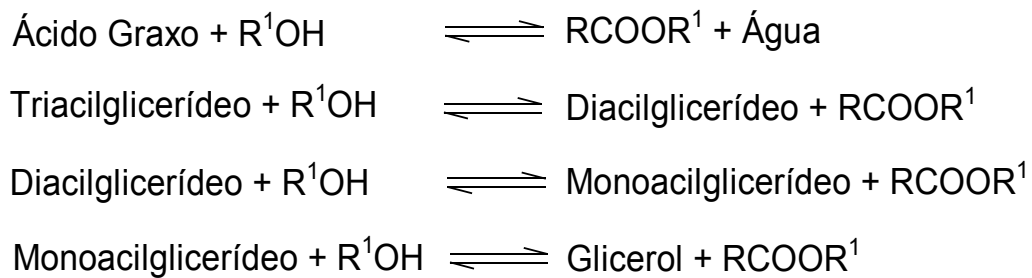


Figura 1.8 – Reação de transesterificação de óleo vegetal com álcool.

Vários aspectos, incluindo o tipo de catalisador, razão molar óleo vegetal/álcool, temperatura, pureza dos reagentes, teor de água e de ácidos graxos livres influenciam na reação de transesterificação. Ácidos graxos e água têm efeito negativo nas reações de transesterificação de óleos e gorduras, uma vez que a presença desses pode causar reações de saponificação, consumir catalisadores e reduzir sua eficiência (Kusdiana e Saka 2004; Demirbas 2008c).

Diversos artigos estudam a reação sendo catalisada por álcalis (Antolín et. al. 2002; Singh et. al. 2006; Liu et. al. 2007; Liu et. al. 2008; Asakuma et. al. 2009; Ferella et. al. 2009; Georgogianni et. al. 2009; Liang et. al. 2009; Vyas, Subrahmanyam e Patel 2009), ácidos (Furuta e Matsushashi e Arata 2004; Ramadhas, Jarayaraj e Muraleedharan 2005; Soriano Jr., Venditti e Argyropoulos 2009), e enzimas (Nelson, Foglia e Marmer 1996; Linko et. al. 1998). Os álcalis incluem NaOH, KOH, carbonatos e correspondente alcoóxidos de metais alcalinos. Ácidos sulfúrico, clorídrico e sulfônico são utilizados regularmente como catalisadores ácidos. Lípases também podem ser utilizadas como biocatalisadores. A reação de transesterificação catalisada por álcalis é mais rápida do que com catalisadores ácidos (Fukuda, Kondo e Noda 2001).

A Tabela 1.3 apresenta o resultado da comparação da temperatura e tempo reacional em função dos catalisadores utilizados nas reações de transesterificação efetuadas por Demirbas (2008c), que comparou vários tipos de catalisadores na reação de transesterificação em metanol. A reação utilizando metanol supercrítico como catalisador obteve uma conversão de

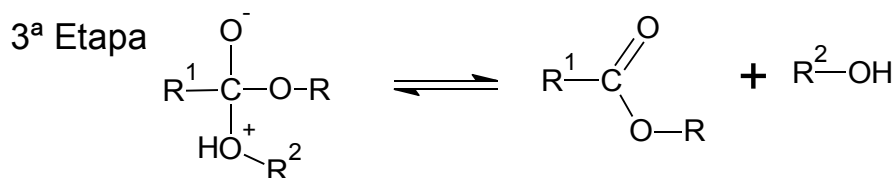
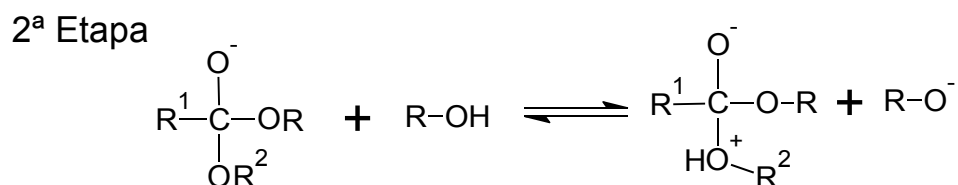
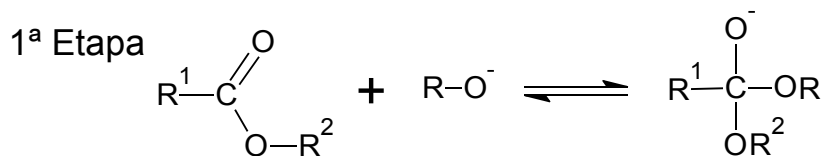
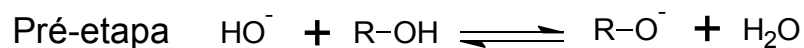
60-90% em apenas 1 minuto, entretanto foi necessário aquecimento à temperatura de aproximadamente 300°C. A reação entre o metóxido de sódio em metanol e o óleo vegetal ficou entre 4 a 6 minutos, mas ocorreu à temperatura ambiente. Demirbas (2008c) também realizou reação de transesterificação catalisada por enzima. Contudo, o rendimento tanto quanto o tempo de reação foram desfavoráveis quando comparados as reações catalisadas pelos sistemas básicos.

Tabela 1.3 – Comparação de vários métodos de transesterificação metanólica.

Método	Temperatura de reação (°C)	Tempo de reação (min.)
Processo catalítico alcalino ou ácido	30 – 65	60 – 360
Trifluoreto de boro em metanol	87 – 117	20 – 50
Metóxido de sódio	20 – 25	4 – 6
Metanol supercrítico sem catalisador	250 – 300	6 – 12
Metanol supercrítico com NaOH	250 – 300	0,5 – 1,5

Fonte: Demirbas 2008c

O mecanismo de reação de transesterificação catalisada por álcalis é baseado em três etapas (Figura 1.9). A primeira etapa envolve o ataque do íon alcoóxido no átomo do carbono da carbonila da molécula do triacilglicerídeo, no qual resulta a formação de um composto tetraedro intermediário. Na segunda etapa, o composto intermediário reage com um álcool para regenerar o ânion. Na última etapa, o rearranjo do composto intermediário tetraédrico resulta na formação de um éster de ácido graxo e um diacilglicerídeo (Meher, Sagar e Naik 2006).



onde R = Grupo alquila de álcool

R¹ = Cadeia Carbônica de ácidos graxos

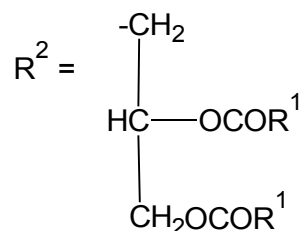
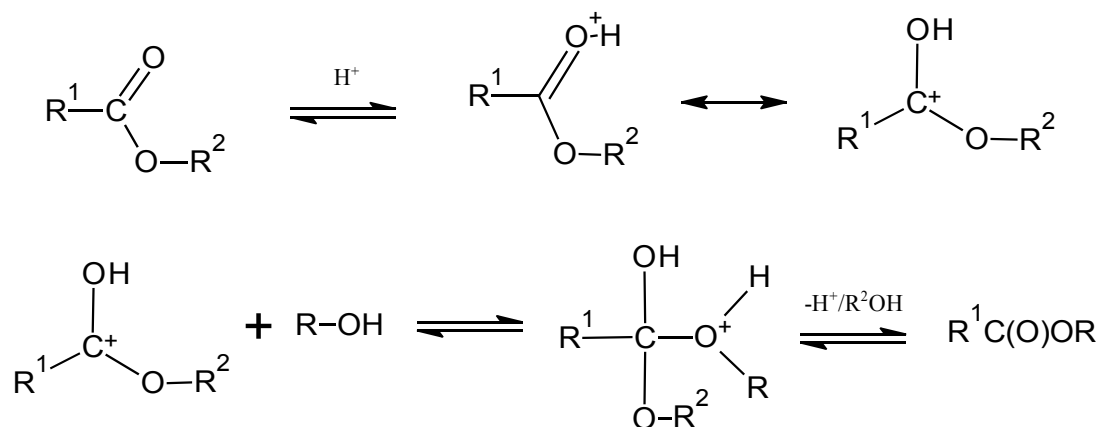


Figura 1.9 – Mecanismo de reação de transesterificação catalisada por álcali.

A Figura 1.10 apresenta o mecanismo de reação de transesterificação catalisada por ácidos. A protonação do grupo carbonila do éster leva a formação de um carbocátion, seguida pelo ataque nucleofílico do grupo alcoólico no qual produz um composto intermediário. Esse intermediário elimina glicerol para a formação do éster e para regeneração do catalisador (Demirbas 2008a). Geralmente a reação de transesterificação catalisada por ácidos de Bronsted, preferencialmente ácidos sulfúrico e sulfônico, dão elevados rendimentos em alquil ésteres, mas a reação é muito lenta, levando cerca de horas (Meher, Sagar e Naik 2006).



onde R = Grupo alquila de álcool

R¹ = Cadeia carbônica de ácido graxo

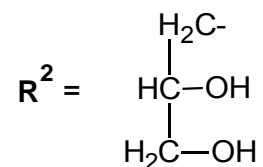


Figura 1.10 – Mecanismo de reação de transesterificação catalisada por ácido

Os aspectos técnicos de ésteres etílicos e metílicos de ácidos graxos provenientes da reação de transesterificação são próximos ao do óleo diesel, como propriedades físicas e químicas em motores de ignição à compressão. Um dos primeiros usos de óleo vegetal transesterificado foram em veículos de linha pesada na África do Sul, antes da Segunda Guerra Mundial. O nome “biodiesel” tem sido designado para reações de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais para descrever seu uso como combustível a motores diesel (Demirbas 2008a).

1.4 Biodiesel

A Lei Nº 9.478, de 6 de Agosto de 1997, dispõe sobre a política energética nacional, as atividades relativas ao monopólio do petróleo, institui o Conselho Nacional de Política Energética e a Agência Nacional do Petróleo e dá outras providências, entre as quais define biodiesel e biocombustível:

“SEÇÃO II

Das Definições Técnicas

Art. 6º Para os fins desta Lei e de sua regulamentação, ficam estabelecidas as seguintes definições:..

...“XXIV - Biocombustível: combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil; (Incluído pela Lei nº 11.097, de 2005).

XXV - Biodiesel: biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a 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. (Incluído pela Lei nº 11.097, de 2005)...”

O biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira através da **Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005**, a qual ampliou a competência administrativa da ANP, passando desde então, a denominar-se Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. A partir da publicação da citada lei, a ANP assumiu a atribuição de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel – biodiesel (BX):

“...Art. 2º Fica introduzido o biodiesel na matriz energética brasileira, sendo fixado em 5% (cinco por cento), em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional.

§ 1º O prazo para aplicação do disposto no caput deste artigo é de 8 (oito) anos após a publicação desta Lei, sendo de 3 (três) anos o período, após

essa publicação, para se utilizar um percentual mínimo obrigatório intermediário de 2% (dois por cento), em volume...”

A **Resolução ANP Nº 7, de 19 de março de 2008** estabelece as especificações do biodiesel, no qual define cada método para cada propriedade físico-química regulamentada. Essa mesma resolução define o biodiesel B100 e a mistura BX, como sendo;

“Art. 2º Para efeitos desta Resolução define-se:

I – biodiesel – B100 – combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução;

II – mistura óleo diesel/biodiesel – BX – combustível comercial composto de (100-X)% em volume de óleo diesel, conforme especificação da ANP, e X% em volume do biodiesel, que deverá atender à regulamentação vigente...”

Assim, o biodiesel puro (100%) é referido como B100 ou biodiesel, enquanto o biodiesel misturado ao óleo diesel é referido como mistura BX, onde o X indica a porcentagem de biodiesel misturado ao óleo diesel (ex: um B80 é a mistura de 80% de biodiesel em 20% de óleo diesel).

Desde 1º de julho de 2009, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 4% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 2/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 18 de maio de 2008, que aumentou de 3% para 4% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis.

A venda de mistura BX é obrigatória em todos os postos que revendem óleo diesel, sujeitos à fiscalização pela ANP. A adição de até 5% de biodiesel ao diesel de petróleo foi amplamente testada, dentro do Programa de Testes coordenado pelo Ministério de Ciência e Tecnologia, que contou com a participação da Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (Anfavea). Os resultados demonstraram, até o momento, não haver a necessidade de qualquer ajuste ou alteração nos motores e veículos que utilizem essa mistura (ANP 2009).

1.4.1 Vantagens e Desvantagem da utilização do Biodiesel

São várias as vantagens da utilização do biodiesel das quais destaca-se ser proveniente de fonte renovável, ser biodegradável, apresentar elevado ponto de fulgor quando comparado ao diesel convencional, de modo que, em condições normais de transporte, manuseio e armazenamento, não é inflamável, proporcionando uma maior portabilidade, disponibilidade e segurança, além de apresentar redução na emissão de gases poluentes (enxofre e aromáticos) (Ma e Hanna, 1999; Knothe 2006). Além disso, possui elevado número de cetano e, conseqüentemente, elevado poder de auto-ignição e combustão. Este fator é refletido de modo especial na partida a frio, no ruído do motor e no gradiente de pressão nos motores a diesel.

O biodiesel proporciona expressiva melhora na lubrificação do motor, proporcionando maior longevidade do mesmo. Sua substituição pelo óleo diesel não exige modificação dos motores (Demirbas 2008a; Mudge e Pereira 1999). Adicionalmente, as principais vantagens descritas na literatura incluem sua origem agroindustrial, o potencial para diminuir a dependência de países importadores de petróleo e a diminuição de emissão de gases poluentes e ainda o fator sócio-econômico e tecnológico.

As principais desvantagens do biodiesel em relação ao óleo diesel são a maior viscosidade e seu menor poder calorífico. Estudos indicam calor de combustão médio de biodieseis (39 to 41 MJ/kg) é maior que o do carvão (32 to 37 MJ/kg), enquanto gasolina (46 MJ/kg), petrodiesel (43 MJ/kg), e

petróleo (42 MJ/kg) apresentam valores de calor de combustão pouco maiores (Demirbas 2008a).

O biodiesel apresenta maior ponto de névoa, o que ocasionam problemas de congelamento em baixas temperaturas. Em regiões de clima muito frio, a viscosidade do biodiesel aumenta bastante. Assim, como o diesel pode ocorrer formações de pequenos cristais, que se unem e impedem o bom funcionamento do motor. Porém, existem diversas precauções que podem ser tomadas para contornar este problema como, por exemplo, o uso de aditivo ou de mistura biodiesel/diesel, dentre outros (Candeia 2008).

Muitos artigos estudam o desempenho em motores a compressão e ignição e a emissão de poluentes, sejam para biodiesel puro ou mistura BX (Peterson e Reece 1994; Schumacher et. al. 1996; Chapman et. al. 2003; Juliato 2006; He, Van Gerpen e Thompson 2009).

Ferrari et al (2005) estudaram o consumo em litros por hora de diesel e de suas misturas com biodiesel, em testes utilizando gerador de energia (Figura 1.11). Os resultados demonstraram que com a adição de até 20% de biodiesel ocorreu diminuição do consumo do combustível pelo equipamento, contudo, quando o teor de biodiesel na mistura com o diesel foi mantido acima de 20% ocorreu elevação no consumo do combustível utilizado.

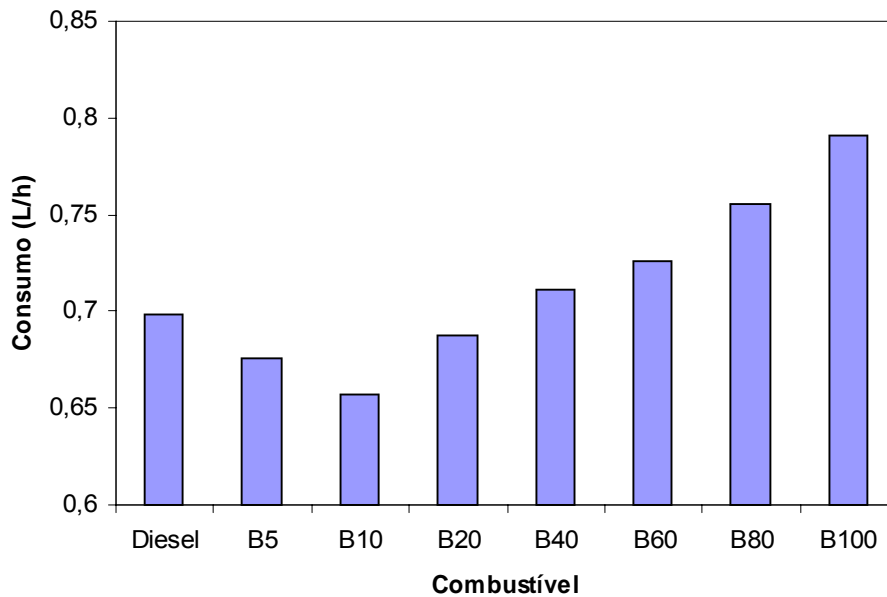


Figura 1.11 - Consumo em litros por hora de diesel e suas misturas com biodiesel

1.4.1.1 Emissões de gases

Em grandes centros urbanos e industriais, a poluição do ar é causada principalmente pela queima de combustíveis fósseis nos transportes, na geração de energia elétrica. Os gases poluentes mais emitidos durante a queima de combustíveis são dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x) e material particulado (MP).

O CO liberado pelo escapamento dos veículos são substâncias com toxicidade cutânea sistêmica extremamente perigosa e com taxa de penetração na pele alta, sendo muito nocivo à saúde do ser humano, podendo causar problemas cardiovasculares (CETESB 2004). Ainda segundo estimativas da CETESB relativas ao ano de 2000 indicam que na região metropolitana de São Paulo a emissão de CO é de 1,66 milhões de toneladas ao ano. Os veículos são os principais responsáveis com emissão de mais de 90% desse total.

O CO_2 é um dos gases causadores do efeito estufa, entretanto quando liberado durante a combustão do biodiesel nos motores pode ser

absorvido durante a fase de crescimento das próprias plantas oleaginosas utilizadas para a obtenção dos óleos vegetais, favorecendo então a fixação do carbono atmosférico como matéria orgânica.

A liberação de Hidrocarbonetos (HC) geram a formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) que são cancerígenos e mutagênicos. Ainda segundo a EPA, há de se considerar a redução das emissões de hidrocarbonetos (HC) com uma redução de 20% para B20 e de quase 70% para B100. Para o material particulado e monóxido de carbono há reduções de 10% para o B2 e de 50% para B100. Como o biodiesel é praticamente ausente de enxofre, as emissões de SO_x são insignificativas por este combustível, diminuindo dessa maneira a acidez da chuva ácida.

Segundo a Environmental Protection Agency (EPA), o biodiesel promove redução das principais emissões associadas ao derivado de petróleo, exceto dos compostos de NO_x. O aumento nas emissões dos compostos de NO_x, conforme Figura 1.12, não é elevada se comparado aos benefícios obtidos com demais poluentes, sendo este aumento de 2% a 4% para o B20, com um ponto máximo de 10 % para o B100. Mesmo assim este aumento deva ser considerado porque os NO_x são um dos principais precursores do ozônio troposférico, atualmente o mais grave problema de qualidade do ar das grandes cidades metropolitanas (Figura 1.12). Chapman et al (2003) e Juliato (2006) reduziram a formação de NO_x na combustão de biodiesel por meio da adição de catalisadores adequados, ou por meio de procedimentos que consistiram em injetar combustível na região do coletor de escapamento de motores, ou atrasando o tempo de injeção no motor.

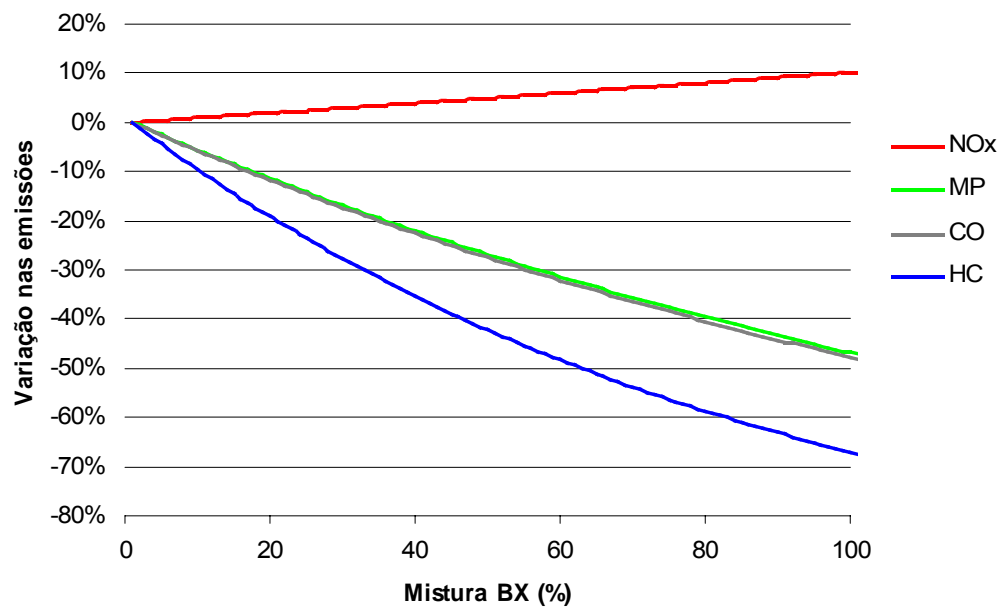


Figura 1.12 – Variação da emissão de poluentes em função da mistura BX.

De qualquer forma, em uma comparação do contexto geral da emissão de todos os gases poluentes produzidos pelo uso do biodiesel, é evidente que, quanto maior o teor de biodiesel adicionado ao óleo diesel maior é o ganho ambiental pela redução das emissões de gases poluentes atmosféricos.

1.4.2 Determinação de teores de misturas BX

A determinação do teor de biodiesel em óleo diesel é feita por espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) associada à análise multivariada (Pimentel et. al. 2006), a qual corresponde a uma metodologia de alto custo e que necessita de longo tempo para preparo e análise de amostras de calibração, além de recursos humanos especializados na técnica de análise multivariada. Essa metodologia resultou na Norma ABNT NBR 15568 (Biodiesel - Determinação do teor de biodiesel em óleo diesel por espectroscopia na região do infravermelho médio) que corresponde ao método oficial para determinar o teor de biodiesel em misturas BX.

Segundo essa norma:

“A concentração de biodiesel em óleo diesel é determinada através da medida da absorvância no infravermelho médio de banda correspondente às vibrações de deformação axial de C=O (número de ondas correspondente a 1735 – 1750 cm^{-1}). Essa medida é comparada com aquelas obtidas de soluções de calibração preparadas pela adição de biodiesel ao diesel em concentrações adequadas. Caso necessário, deve-se dissolver a amostra em iso-octano para que absorvância obtida esteja em uma faixa onde a incerteza é razoável”.

Os dados gerados por FTIR são tratados por meio de métodos quimiométricos, que normalmente não são conhecidos por técnicos de laboratório que executam o controle de qualidade de combustíveis.

Também segundo a Norma ABNT NBR 15568:

“NOTA 2. Dados experimentais mostram que mudanças na matéria-prima do biodiesel causam efeito significativo na confiabilidade desta metodologia”.

“O conjunto de amostras usado na calibração deve representar a variabilidade da composição química das amostras a serem analisadas. Para tal, além de outras precauções, esse conjunto deve conter amostras produzidas a partir das mesmas espécies de oleaginosas utilizadas na produção das amostras a analisar”.

Segundo esta, a amostra a ser analisada deve ser proveniente da mesma matéria-prima da amostra de referência para cálculos com confiabilidade da determinação do teor de misturas, o que pode se tornar um problema, uma vez que, o Brasil possui potencial para produção biodiesel de diferentes tipos de oleaginosas, não sendo definido em legislação que tipo de oleaginosa deve ser utilizada para produção dos mesmos.

“NOTA 3. A presença de contaminantes que contenham grupos carbonila pode causar resultados falseados”.

Knothe 2001 mencionou que a técnica de infravermelho médio pode ser utilizada para distinção entre ésteres metílicos e óleo diesel, devido à banda da carbonila presente nos ésteres na faixa do comprimento de onda de 1740–1750 cm^{-1} e ausente nos compostos com diesel. Entretanto, a banda da carbonila de óleos vegetais e de ésteres metílicos nesta faixa do infravermelho médio é inconveniente por serem virtualmente idênticas devido a ambos terem a funcionalidade da carbonila na forma de ésteres. Desta maneira, a absorção da carbonila não pode distinguir se o diesel está misturado com ésteres de ácidos graxos (biodiesel) ou óleo vegetal.

Assim, considerando que acilglicerídeos - que compõem a fração majoritária de óleos e gorduras graxas - apresentam grupo(s) carbonila(s), o método usando FTIR não permite distinguir entre misturas de biodiesel/diesel e óleos ou gorduras graxas/diesel.

Além disso, tem-se:

“NOTA 1. Dependendo da origem do biodiesel e/ou óleo diesel, o tempo de estabilização pode variar. Recomenda-se então efetuar as leituras no dia seguinte à preparação das amostras de referência a fim de garantir uma melhor estabilização das soluções. Durante esse período deve ser necessário manter a temperatura das soluções entre 20 °C e 25 °C”.

“Recomenda-se utilizar soluções com concentrações de 0,05 % (v/v) a 8,00 % (v/v), com intervalos de 0,05%, o que significa um grupo contendo no mínimo 160 soluções de biodiesel em óleo diesel. Para concentrações entre 8,0 % (v/v) a 30,0 % (v/v) os intervalos devem ser de 0,5%, o que significa um grupo contendo no mínimo 45 soluções”.

Assim, a Norma ABNT NBR 15568 determina que sejam preparadas 205 soluções em diferentes concentrações de misturas BX, o que demanda muito tempo para preparação destas soluções, sem mencionar o tempo de espera para estabilização das mesmas. Entretanto, em análises de rotina, o tempo é um parâmetro de importância fundamental na realização das tarefas e quanto menor este for, menor será o acúmulo de serviços, e maior será o número de análises efetuadas.

Na literatura científica há diversos trabalhos de desenvolvimento de técnicas de determinação do teor de biodiesel em diesel, entretanto alguns não apresentam seletividade nem especificidade (Zawadzki et. al. 2007; Candeia et. al. 2007; Candeia 2008), outros são aplicados somente a altos teores de biodiesel em diesel (Correa et. al. 2007), outros utilizam técnicas de alto custo (Knothe 2001; Oliveira et. al. 2006; Monteiro et. al. 2007), sendo que a maioria destes não foram desenvolvidos demonstrando serem aplicáveis a pequenos intervalos de teores de biodiesel adicionado ao diesel.

Zawadzki et. al. (2007) determinaram o teor de biodiesel em óleo diesel diluídos em n-heptano pela técnica de espectrofotometria de ultravioleta. Para reduzir o volume de n-heptano utilizado na preparação das

amostras de misturas BX e para diminuir o erro em medidas de absorvância, a diluição foi efetuada da seguinte maneira, segundo os autores:

“ O erro é menor se o valor da absorvância for menor que 2. As diluições foram efetuadas em três etapas e em balões volumétricos de 10 mL. Em cada etapa, 0,7 mL de amostra foi misturada em 9,3 mL de n-heptano. A diluição final foi na ordem de 1:2915 v/v.”

Embora se reduziu o volume de heptano utilizado na preparação das amostras de misturas BX, diminuiu-se também a confiabilidade analítica dessa metodologia, uma vez que o erro experimental aumenta em cada etapa de diluição realizada.

A faixa linear de trabalho dessa metodologia foi de B5 à B80, entretanto não apresentou sensibilidade analítica em pequenos intervalos de misturas BX (Figura 1.13), inclusive tendo sido utilizados intervalos distintos de variação de teores de misturas BX para determinação da curva analítica.

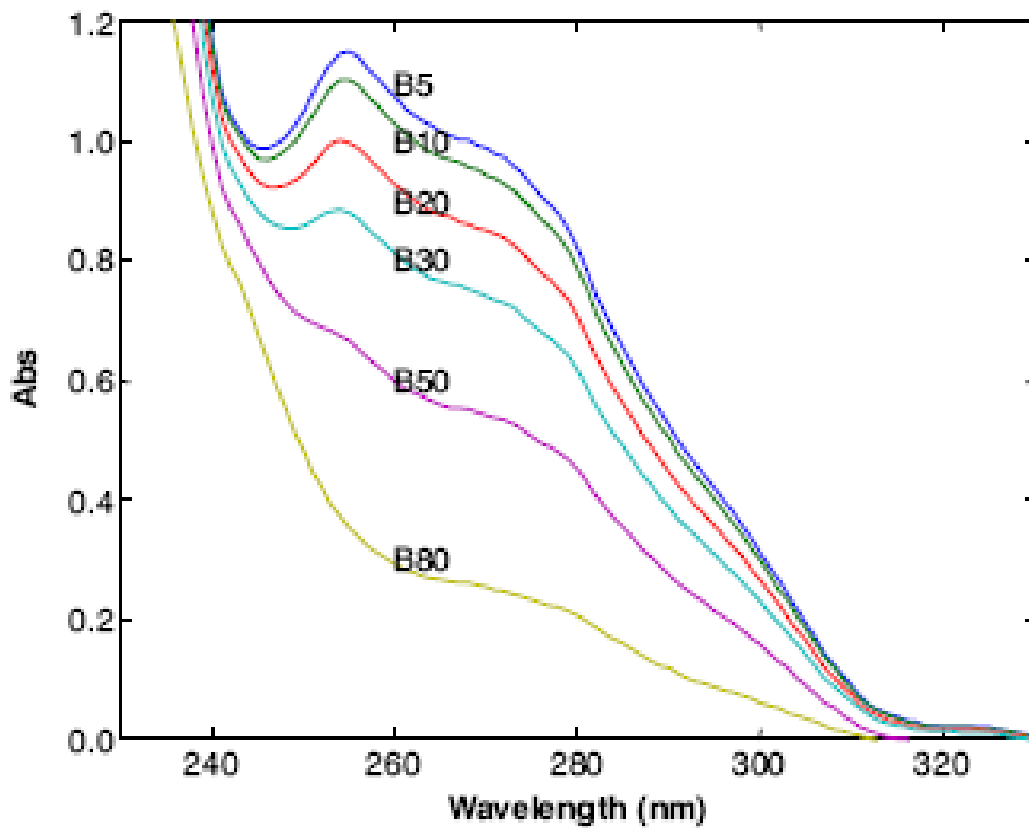
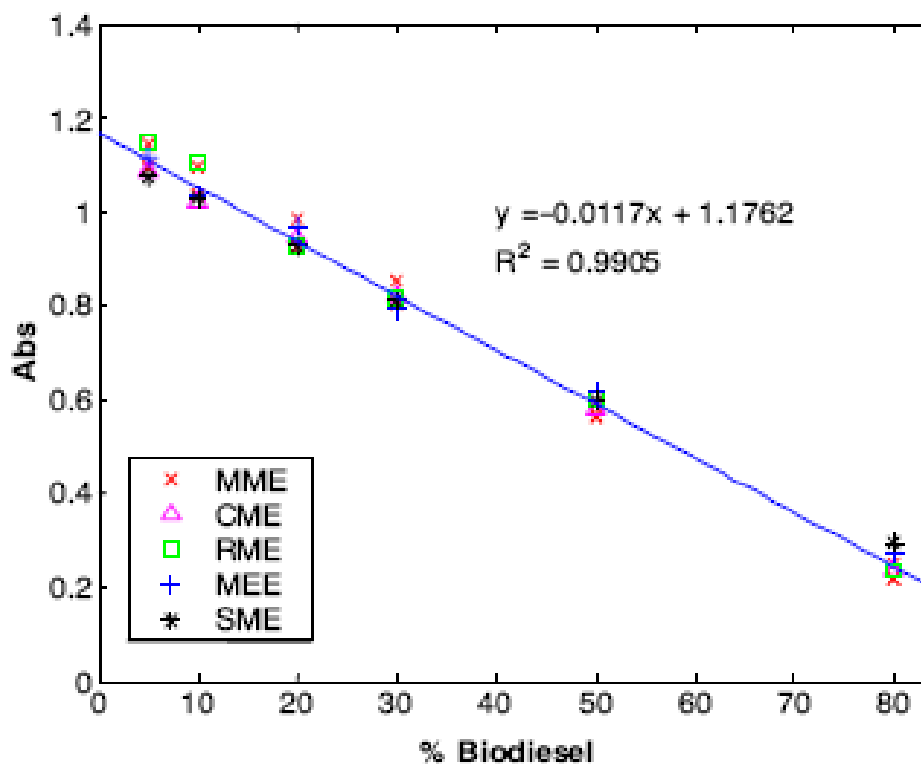


Figura 1.13 – Espectro de absorção de UV de éster metílico de soja e diesel nº 2 diluídos 1:2915 em n-heptano (Zawadzki et. al. 2007).

Ainda segundo os autores:

“A variação na absorbância de biodieseis provenientes de diferentes oleaginosas, porém utilizando o mesmo óleo diesel, não foi significativamente diferente nas porcentagens dos biodieseis estudados”

Entretanto não é o que se verifica quando se analisa a curva analítica (Figura 1.14) produzida pelos autores.



MME	Ésteres metílicos de mostarda
CME	Ésteres metílicos de canola
RME	Ésteres metílicos de colza
MEE	Ésteres etílicos de mostarda
SME	Ésteres metílicos de soja

Figura 1.14 – Absorbância das misturas BX provenientes de diferentes oleaginosas no comprimento de onda de 260 nm (Zawadzki et. al. 2007).

Assim, observa-se que;

- 1) Há diferença na absorbância dos biodieseis provenientes de diferentes oleaginosas.
- 2) O método não é aplicável em pequenos intervalos de diferença de teores de misturas BX.
- 3) Misturas de biodiesel metílico e de etílico de mesma oleaginosa apresentaram diferença significativa na absorbância em intervalos de teores de misturas BX, um exemplo é a

comparação da absorvância do biodiesel etílico de mostarda no teor de 5% (B5 do MEE) o qual apresentou absorvância muito próxima do biodiesel metílico de mostarda no teor de 10% (B10 do MME)

Segundo Zawadzki et. al. 2007 quando o diesel utilizado nos preparo dos padrões é o mesmo utilizado nas amostras, ou seja, de mesma procedência, um único comprimento de onda pode ser utilizado para calcular o teor da mistura BX, uma vez que contém a mesma proporção de compostos aromáticos. Entretanto, como as quantidades de compostos aromáticos variam muito em diferentes óleos diesel e estas influenciam a absorvância do produto final, não se pode determinar com confiabilidade o teor de mistura BX se o óleo diesel utilizado no preparo de amostras de calibração e do analito forem diferentes.

Knothe (2001) utilizou técnicas de espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) associada à técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) para determinar o teor de biodiesel em diesel. A determinação do teor de biodiesel em diesel é realizada primeiro calculando o fator de normalização N para ajustar o valor de integração $I_{ME,Blend}$ do pico dos prótons dos ésteres metílicos na mistura por 3.

$$N = 3 \div I_{ME,Blend}$$

Dividindo o valor da integração $I_{CH,Biodiesel}$ (os valores de integração do CH, CH₂ e CH₃ da metade dos hidrocarbonetos do biodiesel puro) pelo correspondente valor de integração $I_{CH,Blend}$ do conjunto de todos os pico de prótons dos hidrocarbonetos na mistura (incluindo o valor da integração dos prótons dos oleifínicos no biodiesel) multiplicado por N resulta na concentração em percentual de biodiesel em diesel ($C_{Biodiesel}$).

$$C_{Biodiesel} = (100 \times I_{CH,Biodiesel}) \div (N \times I_{CH,Blend})$$

No entanto, segundo Knothe (2001);

“Os valores de $I_{CH,Biodiesel}$ dependem da composição de ácidos graxos do biodiesel. Assim, pelo menos uma aproximação

razoável da composição de ácidos graxos devem ser conhecidas”

Deste modo é necessário o conhecimento da composição de ésteres do biodiesel para aplicação dessa técnica, além desta ser uma técnica de alto custo e necessitar de técnicos especializados. Para a espectroscopia de NIR, Knothe (2001) sugeriu a utilização do comprimento de onda de 6005 cm^{-1} ou o intervalo de $4425\text{--}4430\text{ cm}^{-1}$. Considerando que compostos aromáticos produzem bandas intensas e nítidas devido a sua estrutura molecular relativamente rígida (Skoog, Holler e Nieman, 2002) e óleos dieiseis tem quantidades variáveis de aromáticos entre 20–35% (Gerpen, 2005), a absorbância da mistura não pode ser correlacionada diretamente com o percentual de biodiesel. Assim, a calibração é usualmente necessária na utilização de NIR para determinar o teor da mistura. Além disso, a espectroscopia de NIR é geralmente mais dispendiosa que outras técnicas ou procedimentos que possam ser específicos para a análise de ésteres de ácidos graxos, tal como o teste do ácido hidroxâmico (Becker et al., 1997).

Considerando as várias limitações apresentadas anteriormente e visando o desenvolvimento de uma técnica de determinação do teor de biodiesel metílico em diesel, que seja de fácil realização e que necessite apenas de instrumentação, reagentes convencionais e conhecimentos básicos em química, se propõem uma metodologia analítica quantitativa para análise do teor de biodiesel metílico em óleo diesel por meio da reação dos ésteres com o cloridrato de hidroxilamina em meio alcalino, transformando-os em sais alcalinos do ácido hidroxâmico, os quais sofrem complexação com íons ferro (III), em procedimento experimental do Teste do Ácido Hidroxâmico modificado (Figura 1.15), o qual é convencionalmente utilizado para a confirmação da formação de ésteres em síntese orgânica, doravante denominado de teste do biodiesel. O complexo de hidroxamato férrico é extraído em heptano e a solução resultante é analisada por espectrofotometria de UV–visível.

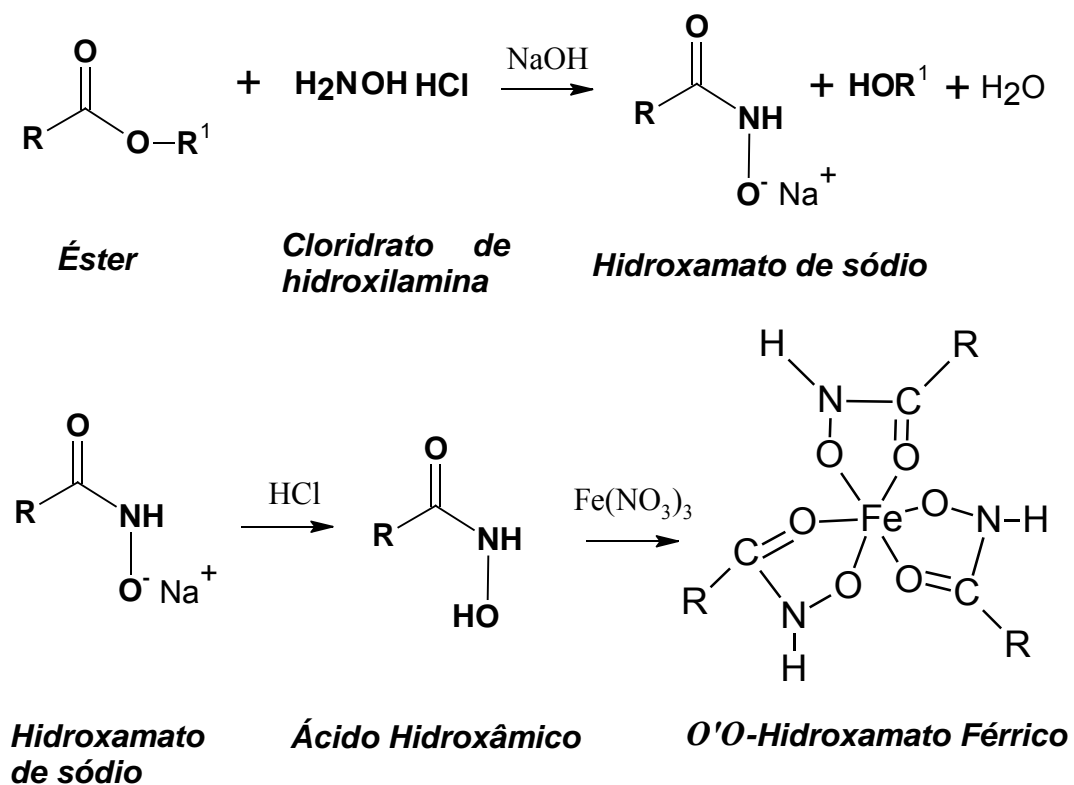


Figura 1.15 – Reações envolvidas no Teste do Ácido Hidroxâmico modificado e associado a espectroscopia de UV-vis (Teste do biodiesel)

1.5 Ácidos hidroxâmicos

1.5.1 Estruturas e Propriedades ácido-base

Ácidos hidroxâmicos são compostos que possuem em sua estrutura o grupamento R-CO-NR-OH. São produzidos através da reação nucleofílica, conhecida como aminólise, entre um derivado de ácido carboxílico e hidroxilamina ($R_N = \text{H}$) ou uma N-álquil/aryl hidroxilamina, ilustrada na Figura 1.16 (Yale 1943).

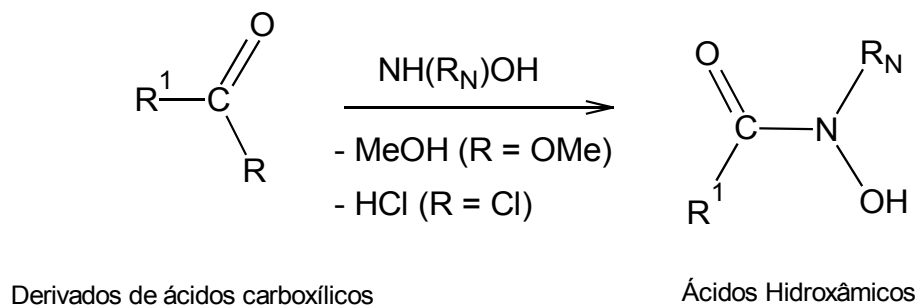


Figura 1.16 – Sínteses de ácidos hidroxâmicos

Geralmente os ácidos hidroxâmicos são ácidos fracos com valores de pKa do próton N–OH em solventes aquosos na ordem de 8,5 a 10,3 (Roushdy et. al. 1999; Fazary 2005). Reddy et al (2000) estudaram a conversão de ácidos carboxílicos a ácidos hidroxâmicos, sendo que os primeiros devem ser convertidos a anidridos via uma reação não favorável.

Ácidos hidroxâmicos primários ($R_N = H$) podem realizar dois tipos de desprotonação sucessiva (Figura 1.17): a perda do primeiro próton resulta no ânion hidroxamato (2a, 2b); a perda do segundo próton resulta no diânion hidroximato (3a, 3b). Os grupos de ácidos hidroxâmicos, hidroxamato, e hidroximato podem existir na forma isomérica cis/trans (1a, 1b) resultante da rotação pela ligação C–N, tautomérica ceto-iminol (1b, 1c), e várias estruturas que contribuem para a ressonância (2a, 2b e 3a, 3c). As estabilidades relativas dessas estruturas de ácidos hidroxâmicos e dos complexos metal–hidroxamato têm sido estudadas utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (TFD) (Cody 2008).

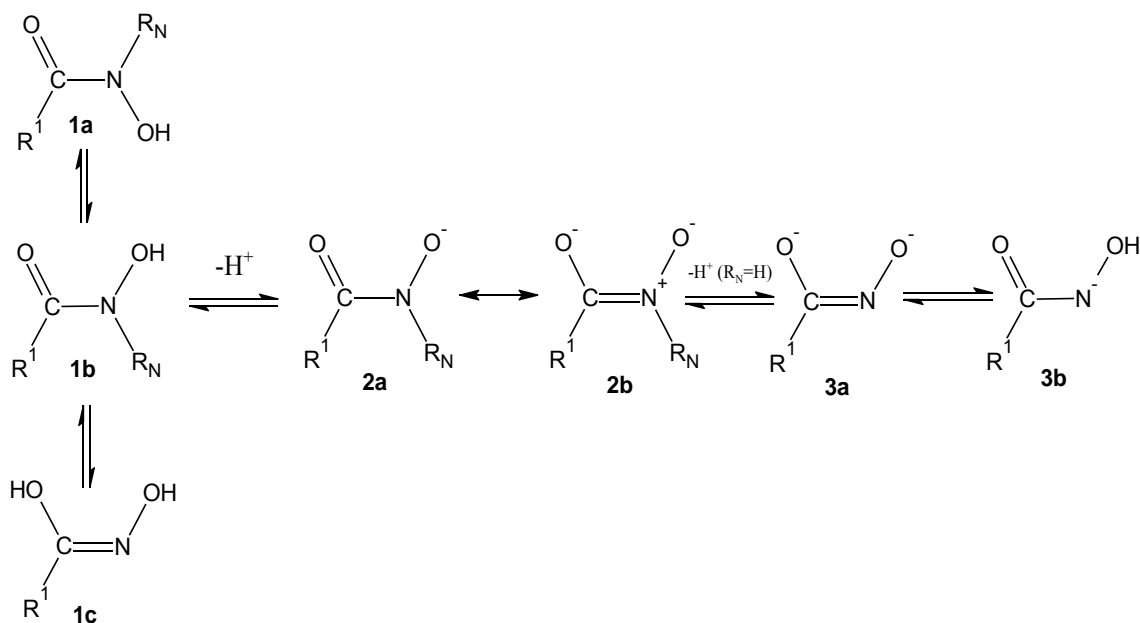


Figura 1.17 – Estruturas de ácidos hidroxâmicos (1) hidroxamatos (2) e hidroximatos (3) com isomerismo cis-trans (1a, 1b), tautomerismo (1b, 1c) e ressonância (2a, 2b, 3a, 3b)

Monzyk e Crumbliss (1979) demonstraram que a maior estabilidade do complexo formado é quando os C- e N-substituintes estão doando elétrons, deste modo aumentando a carga negativa localizada nos átomos de oxigênio de coordenação (2a, 2b, 3a, 3b).

1.5.2 Síntese e Teste do ácido hidroxâmico

Lossen (1869) foi um dos primeiros a estudar sobre o ácido hidroxâmico, relatando a reação entre oxalato de dietila e hidroxilamina, resultando num composto ácido que ele nomeou de ácido oxalohidroxâmico. Em trabalhos futuros, observou que O-acil derivados de ácidos hidroxâmicos sofriam rearranjos atualmente conhecidos como rearranjos de Lossen (Lossen, 1872).

A partir do ano de 1934 as possibilidades analíticas de ácidos hidroxâmicos foram amplamente exploradas, quando Feigl e co-autores (1934) desenvolveram um teste rápido para ésteres e anidridos baseado na reação de coloração com íons Fe^{3+} . Lipmann e Turtle (1945) desenvolveram um método de reação com hidroxilamina, mas para identificação de compostos acilfosfatos. Entretanto, somente em 1955 que Goddu e co-autores desenvolveram um estudo inicial sobre as variáveis que influenciam a reação de complexação de ácidos hidroxâmicos com íons ferro (III), determinando por espectrofotometria de UV-vis, conhecido como teste do ácido hidroxâmico. O teste do ácido hidroxâmico baseia-se na aminólise dos derivados de ácidos carboxílicos pela hidroxilamina. Goddu et. al. (1955) ainda verificaram que ésteres metílicos de ácidos oléico e ésteres metílicos de ácidos aromáticos apresentaram pouca coloração após 30 minutos da reação em solução alcalina à temperatura de 25 °C. Observou-se também que, à temperatura elevada, embora inicialmente houve formação de ácidos hidroxâmicos, entretanto, posteriormente ocorreu à decomposição dos mesmos.

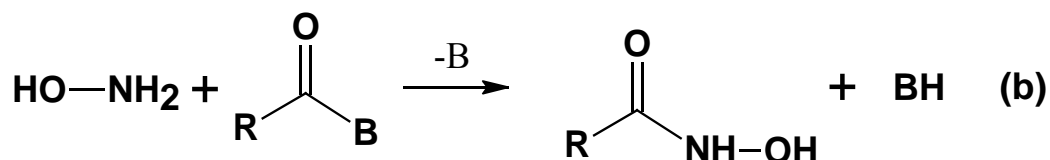
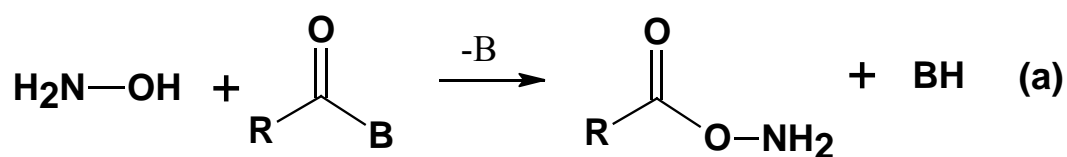
As classes dos compostos apresentados a seguir dão reação para o teste do ácido hidroxâmico: os ésteres, as lactonas, os anidridos, os

halogenetos de acila, os tri-halogenetos geminais e os nitrilos. Os ésteres seguintes não dão reação para o teste do ácido hidroxâmico: ésteres do ácido carbônico, uretanos, ésteres do ácido clorofórmico, ésteres de ácidos sulfônicos e ésteres de ácidos inorgânicos. É importante mencionar que compostos aromáticos não interferem na reação do teste do ácido hidroxâmico, sendo este um dos compostos que contém no óleo diesel. A Tabela 1.4 apresenta os compostos que dão ou não reação com o teste do ácido hidroxâmico, segundo Becker et. al. 1997.

Tabela 1.4 – Composto que sofrem ou não reação ao teste do ácido hidroxâmico

Reação ao teste do ácido hidroxâmico	
Sim	Não
✓ Ésteres de ácidos carboxílicos	• Ésteres de ácidos carbônicos
✓ Anidridos	• Uretanos
✓ Lactonas	• Ésteres de ácidos clorofórmicos
✓ Halogenetos de acila	• Ésteres de ácidos sulfônicos
✓ Tri-halogenetos geminais	• Ésteres de ácidos inorgânicos
✓ Nitrilas	• Hidrocarbonetos Aromáticos
✓ Nitroalcanos	• Fenóis

Jencks (1958ab) estudou a reação de grupos acila ativados com hidroxilamina em solução aquosa ou alcoólica no qual formou, inicialmente, como produto majoritário, um composto instável identificado como O-acilhidroxilamina (Figura 1.18a), além de uma quantidade menor de N-acilhidroxilamina também chamada de ácido hidroxâmico (Figura 1.18b).



B = Grupo de saída

Figura 1.18 – Formação da O- e N-acilhidroxilamina a partir da reação de ésteres carboxílicos com hidroxilamina.

Também foi observado que a O-acilhidroxilamina não produz nenhuma coloração com cloreto férrico e reage rapidamente com hidroxilamina concentrada formando a correspondente N-acilhidroxilamina, ilustrado na Figura 1.19.

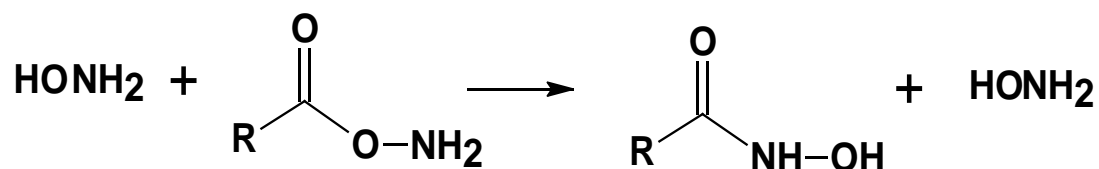


Figura 1.19 – Formação de N-acilhidroxilamina através da reação de O-acilhidroxilamina e hidroxilamina.

1.5.3 Química de coordenação

Ácidos hidroxâmicos formam complexos de coordenação com vários metais da Tabela Periódica. Geralmente são caracterizados por cristalografia de raios-X para os elementos em amarelo, ou em solução para os elementos em verde (Figura 1.20) (Ponikar e Liebman 2009).

1																		18
H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg								
		*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	D
		**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	T

Figura 1.20 – Metais que forma complexos com ácidos hidroxâmicos.

Uma das características de ácidos hidroxâmicos é sua afinidade em formar complexos estáveis com metais de transição, especialmente os íons de ferro (III). A Figura 1.21 apresenta esta reação.

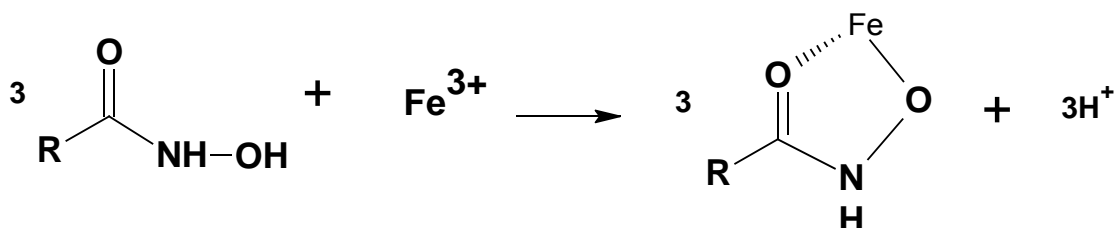


Figura 1.21 – Reação geral de ácido hidroxâmico e ferro (III)

A reação de complexação de metais com ácidos hidroxâmicos são ponto de partida de várias determinações analíticas. Todos os ácidos hidroxâmicos de N-hidroxilamina reagem com ferro (III) resultando em complexos mononucleares com ligantes bidentados O'-O-hidroxamato de forma geométrica octaedro (Figura 1.22). Esses compostos formam a base para determinação qualitativa de derivados de ácidos carboxílicos, sendo muito útil em análises colorimétricas de íons de metais, via absorção na região do UV-visível (Coddy 2008; Porcheddu e Giacomelli 2009).

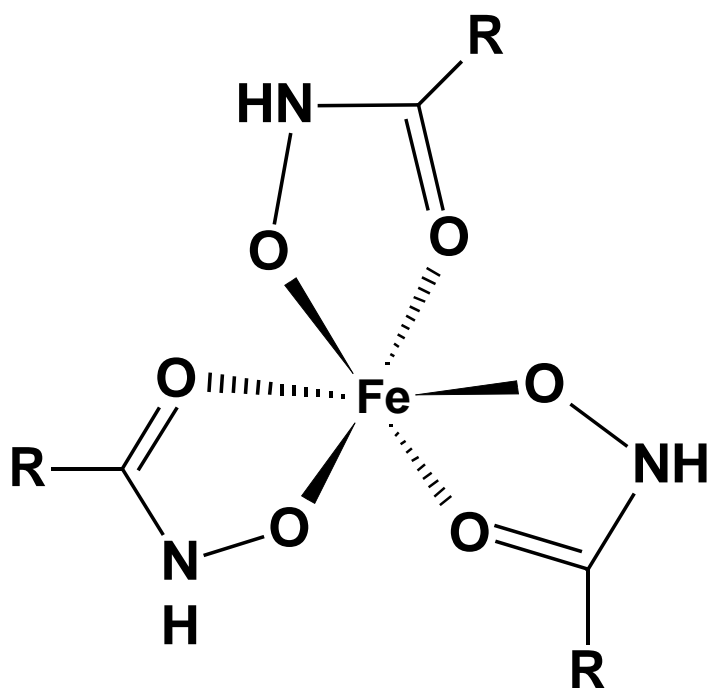


Figura 1.22 – Complexo metal–ácido hidroxâmico de coordenação octaedro

1.6 Espectroscopia de Absorção Molecular no Ultravioleta-Visível

A espectroscopia da região do ultravioleta e do visível compreende em apenas uma pequena parte do espectro eletromagnético, o qual inclui outras formas de radiação como rádio, infravermelho, raios cósmicos, dentre outros, tendo ampla aplicação na determinação quantitativa de uma grande variedade de espécies inorgânicas e orgânicas (Skoog, Holler e Nieman 2002).

Quando a radiação interage com a matéria, vários processos podem ocorrer, incluindo reflexão, dispersão, absorvância, dentre outros. Devido à luz ser uma forma de energia, a absorção da luz pela matéria causa um aumento na energia das moléculas (ou átomos). A energia potencial total da molécula geralmente é representada pela somatória das energias eletrônica, vibracional e rotacional descrita na equação 1.

$$E_{total} = E_{eletrônica} + E_{vibracional} + E_{rotacional}.$$

Equação 1

A quantidade de energia que uma molécula possui em cada forma não é contínua, mas uma série de estados e níveis distintos. As diferenças das energias entre os vários estados são, na ordem:

$$E_{\text{eletrônica}} > E_{\text{vibracional}} > E_{\text{rotacional}}$$

Em algumas moléculas e átomos, os fótons de luz UV e UV-vis têm energia suficientemente para causar transições entre os diferentes níveis de energias. O comprimento de onda de luz absorvida é que tem a energia capaz de mover um elétron de menor nível energético para um maior nível energético. Em átomos, estas transições resultam em bandas de absorvância muito estreitas e em comprimentos de onda bem característicos dos diferentes níveis de energia das espécies envolvidas. No entanto, para moléculas, o nível de energia eletrônica é sobrepostos pelos níveis de energia rotacional e vibracional, e é devido a essas varias transições com diferentes níveis de energia que as bandas são alargadas (Figura 1.23). O alargamento das bandas é ainda maior em soluções que possuem interações entre solvente e soluto (Owen 1996).

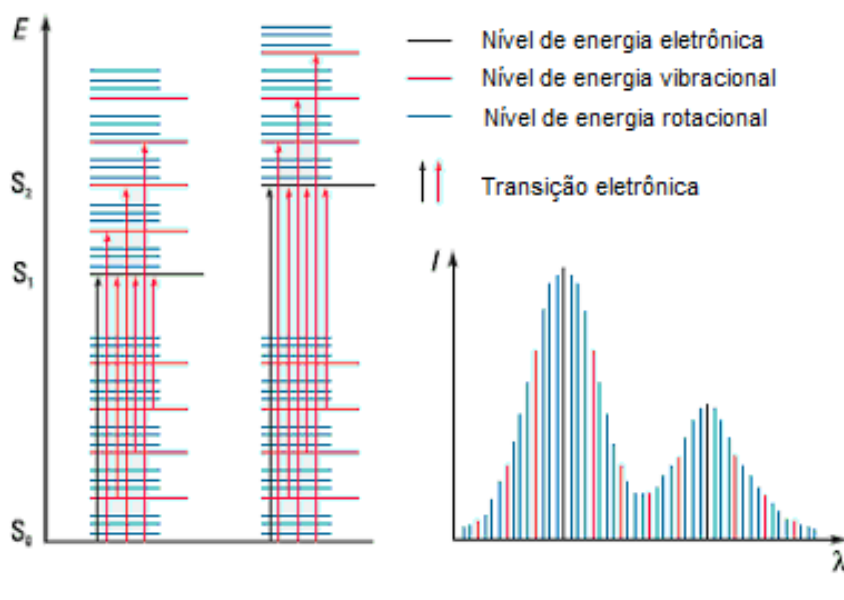


Figura 1.23 – a) Transição eletrônica e b) espectro de UV-visível em moléculas

Quando a luz passa através ou é refletida da amostra, a quantidade de luz absorvida é a diferença entre a radiação incidente (I_o) e a radiação transmitida (I). A quantidade de luz absorvida é expressa em transmitância ou absorbância das soluções contidas em células transparentes (cubeta) tendo um caminho óptico b (unidades de comprimento) (Owen 1996).

A transmitância (T) é usualmente dada em termos de fração de 1 ou como porcentagem (equação 2).

$$T = I.I_o^{-1} = e^{-kbc} \text{ ou } \%T = (I.I_o^{-1}).100 \quad \text{Equação 2}$$

A Absorbância (A), onde ε é a absortividade molar, é representada pela equação 3:

$$A = -\log T = \varepsilon.b.c \quad \text{Equação 3}$$

De uma forma geral, a concentração c das espécies absorventes está relacionada linearmente à absorbância. Esta expressão é comumente conhecida como Lei de Beer.

Um modo de se determinar o comprimento de onda máximo (λ) é através derivação da lei de Beer, que permite obter as Equações 5 e 6, que mostram que as derivadas $d^n A/d\lambda^n$ são sempre proporcionais às concentrações do analito (Rocha e Teixeira 2004), sendo as aplicações analíticas baseadas neste fato:

$$\text{Ordem Zero} \quad A = \varepsilon.b.c \quad \text{Equação 4}$$

$$\text{Primeira derivada} \quad \frac{dA}{d\lambda} = \frac{d\varepsilon}{d\lambda}bc \quad \text{Equação 5}$$

$$\text{n}^{\text{th}} \text{ derivada} \quad \frac{d^n A}{d\lambda^n} = \frac{d^n \varepsilon}{d\lambda^n}bc \quad \text{Equação 6}$$

Os espectros das derivadas são geralmente mais complexos que os espectros de ordem zero. A primeira derivada apresenta pico positivo e negativo com máximo e mínimo, sendo o comprimento de onda máximo a interceptação no eixo zero (Figura 1.24).

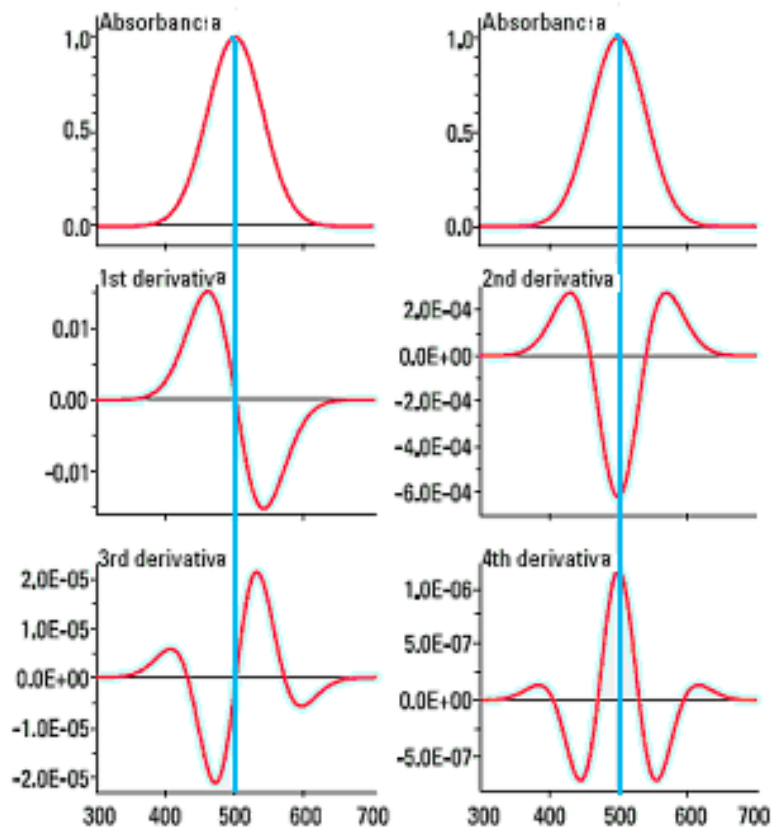


Figura 1.24 – Espectros de derivadas de várias ordens

1.6.1 Fatores que influenciam a absorvância

Vários fatores, incluindo a natureza do solvente, a concentração, o pH da solução e temperatura da amostra, podem afetar a posição e a intensidade das bandas de absorção das moléculas. Os efeitos dessas variáveis precisam ser conhecidos; as condições para as análises devem ser escolhidas de modo que a absorvância não seja influenciada por variações pequenas e sem controle em suas magnitudes (Skoog, Holler e Nieman 2002).

A polaridade do solvente pode modificar o ambiente eletrônico do sistema absorvente. Ao se escolher um solvente deve-se considerar não apenas a sua transparência, mas também seus possíveis efeitos sobre o sistema absorvente, além do que, as posições dos máximos de absorção são influenciadas pela natureza do solvente.

A concentração normalmente afeta a somente a intensidade das bandas. Em altas concentrações, no entanto, interações moleculares podem causar mudanças na forma e posição das bandas de absorbância. Essa transformação na forma das bandas de absorbância pode causar inexatidão e imprecisão quantitativa dos resultados (Owen 1996).

O efeito do pH no espectro de absorção pode ser muito grande e resultam principalmente na mudança do equilíbrio entre as duas formas do composto. Por exemplo, indicadores de pH visualmente mudar de cor em diferentes valores de pH. Se o resultado do espectro da amostra em estudo pode ser afetado pelo pH, uma solução tampão deve ser usada para controlar este parâmetro.

A temperatura pode também afetar as medidas dos espectros de UV-visível. Uma simples expansão do solvente, especialmente para muitos solventes orgânicos, pode ser suficiente para alterar a absorbância e, desse modo, a precisão dos resultados (Owen 1996; Rocha e Teixeira 2004).

No entanto, a correlação direta entre resposta espectral e concentração do analito, a facilidade operacional e o baixo custo instrumental fazem desta técnica uma das mais aplicadas em análise química quantitativa.

1.6.2 Parâmetros de desenvolvimento do método.

O desenvolvimento de métodos confiáveis envolve a seleção e otimização de condições analíticas e a avaliação de parâmetros que indiquem o melhor resultado para a análise. Para isso, parâmetros como exatidão, precisão, linearidade, sensibilidade, seletividade, limite de

detecção, dentre outros, devem ser levados em conta (Leite 2002; Owen 1996).

1.6.2.1 Linearidade

Linearidade é a habilidade do método em produzir melhores resultados do sinal que são proporcionais à concentração do analito na amostra em uma dada faixa de trabalho, seja diretamente ou através de transformação matemática bem-definida.

1.6.2.2 Exatidão

Exatidão do método é o grau de concordância entre o resultado do valor experimental obtido com o valor verdadeiro do método.

1.6.2.3 Precisão

Precisão do método é o grau de concordância entre os resultados dos vários valores experimentais obtidos, quanto mais próximos entre si estiverem, maior será a precisão. Os termos de precisão e exatidão são distintos e, portanto, é de fundamental importância o entendimento da sua diferença. A Figura 1.23 mostra um exemplo da diferença entre precisão e exatidão, em que:

- (a) – Os pontos são imprecisos e inexatos;
- (b) – Os pontos são precisos e inexatos;
- (c) – Os pontos são imprecisos e exatos;
- (d) – Os pontos são precisos e exatos.

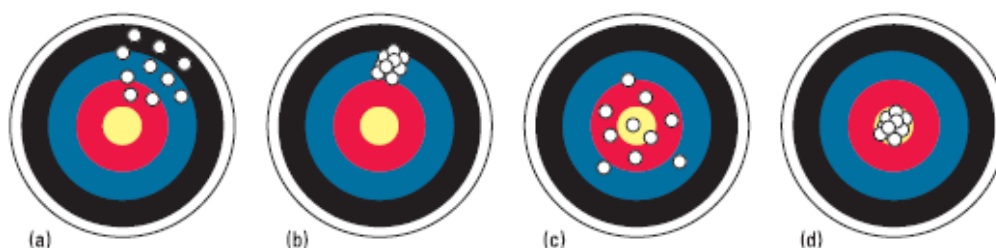


Figura 1.25 – Exemplo de precisão e exatidão

1.6.2.4 Sensibilidade

Esta grandeza depende de quanto o método é capaz de discriminar entre amostras de teores de analito semelhantes. Matematicamente está correlacionada à inclinação da curva analítica ou curva de calibração, sendo que quanto maior a inclinação, maior a sensibilidade.

1.6.2.5 Limite de detecção (LD)

Limite de detecção é o menor valor da concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada. Em geral, LD é valor de concentração que proporciona a obtenção de um sinal analítico 3 vezes maior que o ruído médio medido.

1.6.2.6 Limite de Quantificação (LQ)

Limite de quantificação é o menor valor da concentração do analito que pode ser determinada com precisão e exatidão confiáveis, para aquela condição analítica.

1.6.2.7 Seletividade

Seletividade é a capacidade do método em quantificar exatamente e especificamente o(s) analito(s) na presença de outros compostos.

1.6.2.8 Especificidade

Especificidade significa que o valor medido provém somente do analito, sendo que se pode assegurar que não há interferentes.

1.6.2.9 Faixa Linear de Trabalho

É a faixa de intervalo entre o maior e o menor nível do analito que foi calculado com precisão, exatidão e linearidade confiáveis.

1.6.2.10 Robustez

Robustez é o grau de reprodutibilidade dos resultados dos testes obtidos sob variação de algumas condições como, por exemplo, a

substituição de algum reagente, ou a alteração da temperatura na qual os ensaios são realizados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRELL, J.; HASSELBO, K.; JANSSON, K.; JARAS, S. G.; BOUTONNET, M. Production of hydrogen by partial oxidation of methanol over Cu/ZnO catalysts prepared by microemulsion technique. **Applied Catalysis A: General**, v. 211, p. 239–250, 2001.

AGRELL, J.; GERMANI, G.; JARAS, S. G.; BOUTONNET, M. Production of hydrogen by partial oxidation of methanol over ZnO-supported palladium catalysts prepared by microemulsion technique. **Applied Catalysis A: General**, v. 242, p.233–245, 2003

ANTOLÍN, G.; TINAUT, F. V.; BRICEO, Y.; CASTANO, V.; PEREZ, C.; RAMIREZ, A. I.; Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 2, p. 111–114, 2002

ANTONIOSI FILHO, Nelson Roberto. **Análise de óleos e gorduras vegetais utilizando métodos cromatográficos de alta resolução e métodos computacionais**. São Carlos – SP, 1995, 339 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

American Society of Agricultural Engineers (ASAE). Vegetable oil fuel. **Proceedings of the international conference on plant and vegetable oils as fuel**. Fargo, North Dakota, USA, August, 1982.

ASAKUMA, Y.; MAEDA, K.; KURAMOCHI, H.; FUKUI, K. Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel. **Fuel**, v. 88, n.5, p. 786–791, 2009.

BALA, B. K. Studies on biodiesels from transformation of vegetable oils for diesel engines. **Energy Edu Sci Technol**, v. 15, p. 1–43, 2005.

BECKER, H. G. O.; BERGER, W.; DOMSCHKE, G.; FANGHANEL, E.; FAUST, J.; FISCHER, M.; GENTZ, F.; GEWALD, K.; GLUCH, R.; MAYER, R.; MULLER, K.; PAVEL, D.; SCHMDT, H.; SCHOLLBERG, K.; SCHWETLICK, K.; SEILER, E. ZAPPENFELD, G. **Organikum – Química orgânica experimental**. 2.ed. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1997, 1053 p.

BRASIL. **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 15568**. Biodiesel - Determinação do teor de biodiesel em óleo diesel por espectroscopia na região do infravermelho médio. 2008

BRASIL. AGENCIA NACIONAL DO PETROLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTIVEIS (ANP). **Biodiesel**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>. Acessado em: 15 de abril de 2009.

BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de Janeiro de 2005. Brasília, DF, **Diário Oficial da União (DOU)**, seção 1, p. 52, v. 142, n. 10. 2005

BRASIL. AGENCIA NACIONAL DO PETROLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTIVEIS (ANP). Resolução no 7, de 19 de março de 2008. **Diário Oficial da União (DOU)**, 2008.

BRASIL. CONGRESSO NACIONAL DE POLITICAS ENERGETICAS (CNPE). Resolução nº 2/2009. **Diário Oficial da União (DOU)** em 18 de maio de 2008.

BRASIL. MINISTERIO DE MINAS E ENERGIA (MME). **Balanço Energético Nacional (BEN)** 2008.

CANDEIA, R. A.; ROSENHAIM, R.; ALBUQUERQUE, G. A.; SILVA, M. C. D.; BICUDO, T. C.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Determinação da Concentração de Biodiesel em Misturas Binárias (Biodiesel/Diesel) por Espectrofotometria de Absorção Molecular no Ultravioleta/Visível. In: 2º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2007, Brasília. **CD Anais do 2º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**, 2007.

CANDEIA, Roberlucia Araújo. **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias**. João Pessoa – PB, 2008, 132p. Tese (Doutorado) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal do Paraíba.

CHAPMAN, E.; HILE, M.; PAGUE, M.; SONG, J.; BOEHMAN A. Eliminating the NO_x Emissions Increase Associated with Biodiesel. **Div. Fuel Chem. Am. Chem. Soc**, v. 48, n 2, p. 639–640, 2003.

CHONGKHONG, S.; TONGURAI, C.; CHETPATTANANONDH P. Continuous esterification for biodiesel production from palm fatty acid distillate using economical process. **Renewable Energy**. v. 34, p. 1059–1063, 2009.

CODD, R. Traversing the coordination chemistry and chemical biology of hydroxamic acids – review. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 252, p. 1387–1408, 2008.

CORREA, R. A.; TAVARES, M. G. O.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Determinação do Teor de Biodiesel em Diesel. In: 1º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006, Brasília. **CD Anais do 1º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**, 2006.

CORREA, R. A.; GARCIA, C. C.; LELES, M. I. G.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Determinação de Elevados Teores de Biodiesel em Diesel por Calorimetria Diferencial Exploratória. In: 2º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2007, Brasília. **CD Anais do 2º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**, 2007.

DANTAS, T. N. C.; SILVA, A. C.; NETO, A. A. D. New microemulsion systems using diesel and vegetable oils. **Fuel**, v. 80, p. 75-81, 2001.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel : a realistic fuel alternative for diesel engines**. Inglaterra, Springer-Verlag, 2008a, 214p.

DEMIRAS, A. New liquid biofuels from vegetable oils via catalytic pyrolysis. **Energy Edu Sci Technol.**, v. 21, p. 1-59, 2008b.

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

DEOLIVEIRA, E.; QUIRINO R. L.; SUAREZ, P. A. Z.; PRADO A. G. S. Heats of combustion of biofuels obtained by pyrolysis and by transesterification and of biofuel/diesel blends. **Thermochimica Acta**, v. 450, p. 87–90, 2006.

DUNN, R. O.; BAGDY, M. O. Low-temperature phase behavior of vegetable oil/co-solvent blends as alternative diesel fuel. **J. Am. Oil Chem. Soc**, v. 77, n. 12, p. 1315–1323, 2000.

FAZARY, A. E. Thermodynamic Studies on the Protonation Equilibria of Some Hydroxamic Acids in NaNO₃ Solutions in Water and in Mixtures of Water and Dioxane. **J. Chem. Eng. Data**, v. 50, n. 3, p. 888-895, 2005.

FEIGL, F.; ANGER, V.; FREHDEN, O. Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis von organischen Verbindungen (II). **Mikrochemie**, v. 15, p. 9–22, 1934.

FERELLA, F.; MAZZIOTTI DI CELSO, G.; DE MICHELIS I.; STANISCI V.; VEGLIO F. Optimization of the transesterification reaction in biodiesel production. **Fuel**, doi:10.1016/j.fuel.2009.01.025, 2009.

FERNANDO, S.; HANNA, M. A. Development of a Novel Biofuel Blend Using Ethanol-Biodiesel-Diesel Microemulsions : EB-Diesel. **Energy Fuels**, v. 18, n. 6, p 1695–1703, 2004.

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.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils – Review. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, n. 5, p. 405–416, 2001.

FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. **Catal Commun.** v. 5, p. 721–723, 2004.

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

GERPER, J. V. The Basics of diesel engines and diesel fuels. In: **The Biodiesel handbook**, Champaign, AOCS Press, 2005, cap. 3.

GODDU, R. F.; LEBLANC, N. F.; WRIGHT, C. M. Spectrophotometric Determination of Esters and Anhydrides by Hydroxamic Acid Reaction. **Anal. Chem.**, v. 27, n. 8, p. 1251–1255, 1955.

GOERING, E.; SCHWAB, A.; DOUGHERTY, M.; PRYDE, M.; HEAKIN, A. Fuel properties of eleven vegetable oils. **Trans. ASAE**, v. 25, p. 1472–1483, 1982.

HE, B. B.; VAN GERPEN, J. H.; THOMPSON, J. C. Sulfur Content In Selected Oils And Fats And Their Corresponding Methyl Esters. **Transactions of the ASABE**, v. 25, n. 2, p. 223–226, 2009.

IGLESIA, O.; MALLADA, R.; MENENDEZ, M.; CORONAS, J. Continuous zeolite membrane reactor for esterification of ethanol and acetic acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 131, p. 35–39, 2007.

JENCKS, W. P. The Reaction of Hydroxylamine with Activated Acyl Group. I. Formation of O-Acylhydroxylamine. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 80, n. 17, p. 4581–4584, 1958a.

JENCKS, W. P. The reaction of hydroxylamine with activated acyl group. II. Mechanism of reaction. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 80, n. 17, p. 4585–4588, 1958b.

JULIATO, Angelo. **Análise da influência de diferentes misturas de biodiesel no desempenho e emissões de poluentes de um motor agrícola**. Piracicaba – SP, 2006, 159p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Universidade de São Paulo.

KARAOSMANOĞLU, F.; TETIK, E.; GÖLLÜ, E. Biofuel production using slow pyrolysis of the straw and stalk of the rapeseed plant. **Fuel Processing Technology**, v. 59, p. 1–12, 1999.

KNOTHE, G. Determining the Blend Level of Mixtures of Biodiesel with Conventional Diesel Fuel by Fiber-Optic Near-Infrared Spectroscopy and ¹H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 78, n. 10, p. 1025–1028, 2001.

KNOTHE, G. Analyzing biodiesel: standards and Other Methods – Review. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 83, n. 10, p. 823–833, 2006.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. **Bioresource Technology**, v. 91, n. 3, p. 289–295, 2004.

LEITE, F. **Validação em análise química**. 4.ed. Campinas – SP, Ed. Átomo, 2002, 278p.

LIANG, X.; GAO, S.; YANG, J.; HE, M. Highly efficient procedure for the transesterification of vegetable oil. **Renewable Energy**, v. 34, p. 2215–2217, 2009.

LILJA, J.; MURZIN, D. Y.; SALMI, T.; AUMO, J.; MAKI-ARVELA, P.; SUNDELL, M. Esterification of different acids over heterogeneous and homogeneous catalysts and correlation with the Taft equation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 182–183, p. 555–563, 2002.

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.

LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; SANTOS Jr, J. R.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (orbignya sp.) obtido por via etanólica. **Química nova**. Vol 30, nº 3, 600-603. 2007.

LINKO, Y. Y.; LAMSA, M.; WU, X.; UOSUKAINEN, E.; SEPPALA, J.; LINKO, P. Biodegradable products by lipase biocatalysis. **J. Biotechnology**, v. 66, p. 41-50, 1998.

LIPMANN, F.; TUTTLE, L. C. A Specific micromethod for the determination of acyl phosphates. **Biological chemistry**. v. 159, n. 1, p. 21–28, 1945.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, J. G. Effect of carbon chain length on esterification of carboxylic acids with methanol using acid catalysis. **Journal of Catalysis**. v. 243, p. 221–228, 2006.

LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 1107–1111, 2007.

LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S.; PIAO, X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. **Fuel**, v. 87, p. 216–221, 2008.

LOPEZ, D. E.; GOODWIN, J. G.; BRUCE, D. A.; LOTERO, E. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 295, p. 97–105, 2005.

LOSSEN, H. Ueber die Oxalohydroxamsäure. **Justus Liebigs Ann. Chem.** v. 150, n. 3, p. 314–322, 1869.

LOSSEN, W. Ueber Benzoylderivate des Hydroxylamins. **Justus Liebigs Ann. Chem.** v. 161, n. 2–3, p. 347–362, 1872.

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

MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals - review. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2351–2368, 2007.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. **Fuel**. v. 86, p. 906–910. 2007.

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

MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA A. G.. Determinação de Misturas de Biodiesel de Soja e Mamona em Diferentes Matrizes de Óleo Diesel Usando RMN de ¹H. In: II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2007, Brasília. **Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**, 2007.

MONZYK, B.; CRUMBLISS, A. L. Mechanism of ligand substitution on high-spin iron(III) by hydroxamic acid chelators. Thermodynamic and kinetic studies on the formation and dissociation of a series of monohydroxamatoiron(III) complexes. **J. Am. Chem. Soc.** v. 101, n. 21, p. 6203–6213, 1979.

MUDGE, S. M.; PEREIRA, G. Stimulating the biodegradation of crude oil with biodiesel preliminary results. **Spill Sci Technol Bull.** v. 5, p. 353–355, 1999.

NATIONAL ASSOCIATION OF TESTING AUTHORITIES. GUIDE TO NATA PROFICIENCY TESTING, version 1. **National of Testing Authorities**, Australia, 2004, 31p.

NELSON, L. A.; FOGLIA, A.; MARMER, W. N. Lipase-catalyzed production of biodiesel. **J. Am. Oil Chem. Soc.** v. 73, p. 1191–1195, 1996.

NITSCHKE, W. R.; WILSON, C. M. Rudolph Diesel, **Pionier of the Age of Power**. The University of Oklahoma Press, Norman, 1965.

OLIVEIRA, F. C. C.; BRANDÃO, C. R. R.; RAMALHO, H. F.; COSTA, L. A. F.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C. Adulteração of diesel/biodiesel blends by vegetable oil as determined by Fourier transform (FT) near infrared spectrometry and FT-Raman spectroscopy. **Anal. Chim. Acta.** v. 587, p.194–199, 2007.

OLIVEIRA, J. S.; MONTALVÃO, R.; DAEHR, L.; L. A. F.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C. Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies. *Talanta*. v. 69, p.1278–1284, 2006.

ÖZBAY, N.; OKTAR, N.; TAPAN, N. A. Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): Role of ion-exchange resins. **Fuel**. v. 87, p. 1789–1798, 2008.

OWEN, T. **Fundamentos of modern UV-vis spectroscopy**, Alemanha, Hewlett-Packard Company, 1996, 142 p.

PARK, Y. M.; LEE, D. W.; KIM, D. K.; LEE, J. S.; LEE, K. Y. The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the production of biodiesel. **Catalysis Today**. v. 131, p. 238–243, 2008.

PARK, Y. M.; LEE, J. Y.; CHUNG, S. H.; PARK, I. S.; LEE, S. Y.; KIM, D. K.; LEE, J. S.; LEE, K. Y. Esterification of used vegetable oils using the

heterogeneous WO₃/ZrO₂ catalyst for production of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 101, p. S59–S61, 2010.

PARK, J. Y.; KIM, D. K.; LEE, J. S. Esterification of free fatty acids using water-tolerable Amberlyst as a heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, v. 101, p. S62–S65, 2010.

PETERSON, C. L.; REECE D. **Toxicology, Biodegradability and Environmental Benefits of Biodiesel**. Department of Agricultural Engineering. University of Idaho, Moscow, 1994, 5p.

PIMENTEL, M. F.; RIBEIRO, G. M. G. S.; DA CRUZ, R. S.; STRAGEVITCH, L.; PACHECO FILHO, J. G. A.; TEIXEIRA, L. S. G. Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Microchemical Journal**, v. 82, p. 201–206, 2006.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 16, n. 6B, p. 1313–1330, 2005.

PONIKVAR, M.; LIEBMAN, J. F. Use of oximes, hydroxamic acids and related species as reagents in inorganic analytical chemistry. In: RAPPOPORT, Z.; LIEBMAN, J. **The Chemistry of Hydroxylamines, Oximes and Hydroxamic Acids** (Series - Chemistry Of Functional Groups). John Wiley & Sons, 2009, cap. 11, p. 515–551.

PORCHEDDU, A.; GIACOMELLI, G. Synthesis of oximes and hydroxamic acids. In: RAPPOPORT, Z.; LIEBMAN, J. **The Chemistry of Hydroxylamines, Oximes and Hydroxamic Acids** (Series - Chemistry Of Functional Groups). John Wiley & Sons, 2009, cap. 6, p. 163–231.

PRYDE, E. H. Vegetable oils as diesel fuel : Overview. **J. Am.Oil Chem. Soc.** v. 60, p. 1557–1558, 1983.

PRYDE, E. H. Vegetable oils as fuel alternatives - symposium overview. **J. Am. Oil Chem. Soc.** v. 61, p. 1609–1610, 1984.

PRYOR, R. W.; HANNA, M. A.; SCHINSTOCK, J. L.; BASHFORD, L. L. Soybean oil fuel in a small diesel engine. **Trans ASAE**, v. 26, p. 333–338, 1983.

RAMADHAS, A. S.; JARAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. **Fuel**, v. 84, p. 335–40, 2005.

REDDY, A. S.; KUMAR, M. S.; REDDY, G. R. A convenient method for the preparation of hydroxamic acids. **Tetrahedron Letters**, v. 41, p. 6285–6288, 2000.

ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S.G. Estratégias para aumento da sensibilidade em espectrofotometria UV-vis. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 807–812, 2004.

ROCHA, D. Q.; BARROS, D. K.; COSTA, E. J. C.; SOUZA, K. S.; PASSOS, R. R.; VEIGA Jr, V. F.; CHAAR, J. S. Determinação da matéria-prima utilizada na produção do biodiesel adicionado ao diesel mineral através de monitoramento seletivo de íons. **Quim. Nova**, v. 31, n. 5, p. 1062-1066, 2008.

ROUSHDY, M. I.; ISSA, Y. M.; EL-ZEIN, S. M.; EL-DEEN HARB, F. M. S. Potentiometric and conductometric studies on Fe³⁺, Ni²⁺, and Cu²⁺ complexes with some hydroxamic acid derivatives. **Materials Chemistry and Physics**, v. 58, p. 182–186, 1999.

SANG, O. Y. Biofuel production from catalytic cracking of palm oil. **Energy Sources**. v. 25, p. 859–869, 2003.

SÃO PAULO, COMPANIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Substâncias químicas tóxicas à pele**. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/aspectos/aspectos_perigos_pel_e.pdf. Acessado 11 de Julho de 2009.

SCHUMACHER, L. G.; BORGELT, S. C.; FOSSEEN, D.; GOETZ, W.; HIRES, W. G. Heavy-Duty Engine Exhaust Emission Test Using Methyl Ester Soybean Oil/Diesel Fuel Blends. **Bioresource Technology**. v. 57, p. 31–36, 1996.

SCHWAB, A. W.; BAGBY, M. O.; FREEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. **Fuel**. v. 66, n. 10, p. 1372–1378, 1987.

SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oil : Status e opportunities. **Biomass Bioenergy**. v. 4, n. 4, p. 227–242, 1993.

SHUIT, S. H.; LEE, K. T.; KAMARUDDIN, A. H.; YUSUP, S. Reactive extraction and in situ esterification of *Jatropha curcas* L. seeds for the production of biodiesel. **Fuel**. v. 89, p. 527–530, 2010.

SINGH, A.; HE, B.; THOMPSON, J.; VAN GERPEN, J. Process optimization of biodiesel production using alkaline catalysts. **ASABE**, v. 22, n. 4, p. 597 – 600, 2006.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A., **Princípios de análise instrumental**, 5.ed. São Paulo, Bookman, 2002, cap 13–14, p. 276-318.

SORIANO Jr., N. U.; VENDITTI, R.; ARGYROPOULOS, D. S. Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification. **Fuel**, v. 88, p. 560–565, 2009.

SPRULES, F. J.; PRICE, D. **Production of fatty esters**. US Patent 2, 1950, p. 366 – 494.

VYAS, A. P.; SUBRAHMANYAM, N.; PATEL, P. A. Production of biodiesel through transesterification of *Jatropha* oil using KNO₃/Al₂O₃ solid catalyst. **Fuel**, v. 88, p. 625–628, 2009.

UNITED STATES OF AMERICA (USA). Environmental Protection Agency (EPA). **A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions**. Washington, Draft Technical Report, 2002.

WIGGERS, V. R.; WISNIEWSKI Jr., A.; MADUREIRA, L. A. S.; CHIVANGA BARROS, A. A.; MEIER, H. F. Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Continuous production in a pilot plant. **Fuel**, 2009, doi:10.1016/j.fuel.2009.02.006.

WANG, Y.; Ou, S.; LIU, P.; ZHANG Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. **Energy Conservat Manage.** v. 48, p. 184–188, p. 2007.

YALE, H. L. The hydroxamic acids. **Chemical Reviews**, v. 33, n. 3, p. 209–256, 1943.

ZAWADZKI, A.; SHRESTHA, D. S.; HE, B. Biodiesel Blend Level Detection Using Ultraviolet Absorption Spectra. **Trans. ASABE**, v. 50, n. 4, p. 1349–1353, 2007.

ZHANG, J.; JIANG, L. Acid-catalyzed esterification of *Zanthoxylum bungeanum* seed oil with high free fatty acids for biodiesel production. **Bioresource Technology.** v. 99, p. 8995–8998, 2008.

ZIEJEWSKI, M.; KAUFMAN, K. R.; SCHWAB, A. W.; PRYDE, E. H. Diesel engine evaluation of a nonionic sunflower oil-aqueous ethanol microemulsion. **J. Am. Oil Chem. Soc.** v. 61, p. 1620–1626, 1984.

CURRICULUM VITAE

Marcos Alexandro Abreu e Silva nasceu em Rondonópolis (MT) em 16/04/1983, tendo concluído o ensino fundamental em 1997, e o ensino médio em 2000.

Iniciou a graduação em Química na Universidade Federal do Mato Grosso em 2001, tendo obtido o grau de Bacharel em Química em 2006.

Durante a graduação foi por 02 anos bolsista PIBIC-CNPq, sob orientação da Prof^a. Dr^a. Eliana Freire Gaspar de Carvalho Dores, executando os trabalhos de pesquisa “Sorção do pesticida clorpirifós em latossolo amarelo” e “Efeito da matéria orgânica sobre a sorção dos pesticidas clorpirifós e carbendazim em latossolo”.

Em 2007 foi aprovado no processo seletivo para o Mestrado em Química da Universidade Federal de Goiás, tendo, desde então, atuado sob orientação do Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho.

Durante o mestrado apresentou 02 trabalhos em eventos científicos, preparou 01 projeto de norma técnica que será submetida à apreciação da ABNT, e submeteu 01 artigo científico à publicação na revista FUEL.