

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO,
CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO - CAMPUS RIO VERDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM CIÊNCIAS
AGRÁRIAS

PRODUÇÃO DE BIODIESEL METÁLICO DE CRAMBE
(*Crambe abyssinica* Hochst) VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA

Autora: Ellen Carla Francisca Alexandre
Orientador: Dr. Carlos Frederico de Souza Castro

Rio Verde - GO
Fevereiro
2013

PRODUÇÃO DE BIODIESEL METÁLICO DE CRAMBE
(*Crambe abyssinica* Hochst) VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA

Autora: Ellen Carla Francisca Alexandre
Orientador: Dr. Carlos Frederico de Souza Castro

Dissertação apresentada, como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde – Área de concentração Ciências Agrárias.

Rio Verde - GO
Fevereiro
2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação na (CIP)
Ficha elaborada por Igor Yure Ramos Matos - Bibliotecário CRB 1 - 2819

A369p Alexandre, Ellen Carla Francisca.
Produção de biodiesel metílico de crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) via catálise homogênea / Ellen Carla Francisca Alexandre; orientador Carlos Frederico de Souza Castro. – Rio Verde, 2013.
46 f.: il. figs. tabs.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano - Campus Rio Verde. Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias.

1. Biodiesel. 2. Catálise homogênea. 3. Crambe. 4. Metanol.
5. Economia. I. Castro, Carlos Frederico de Souza, orientador. II. Título.

CDU: 662.6::544.47:544.342

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO – CAMPUS RIO VERDE
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS

PRODUÇÃO DE BIODIESEL METÁLICO DE CRAMBE
(*Crambe abyssinica* Hochst) VIA CATÁLISE HOMOGENEA

Autora: Ellen Carla Francisca Alexandre

Orientador: Dr. Carlos Frederico de Souza Castro

TITULAÇÃO: Mestre em Ciências Agrárias – Área de concentração
Ciências Agrárias – Ciências Agrárias

APROVADA em 19 de fevereiro de 2013.

Prof. Dr. Luciano Morais Lião
Avaliador externo
Membro- UFG/ Goiânia

Prof. Dra. Geovana Rocha Plácido
Avaliadora interna
Membro- IFGoiano/ Rio Verde

Dr. Carlos Frederico de Souza Castro
Presidente da banca
Membro- IFGoiano/ Rio Verde

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus acima de tudo, por ter me concedido a vida, por estar sempre ao meu lado me protegendo, abençoando e me guiando, pois sem Ele não somos nada e não temos nada. Agradeço a Deus por todos os momentos na minha vida.

A toda minha família, minha mãe Joana D'arc Francisca Alexandre, meus irmãos e a todos os meus tios, que sempre me apoiaram em minhas decisões e me ajudaram de alguma forma. A meu tio Alancardec Francisco Alexandre, em especial, por ser para mim como um pai, pois sempre me apoiou e me ajudou quando precisei. Ao meu tio Carlos Roberto Francisco Alexandre, que está ao lado de Deus, pois se ele estivesse aqui, estaria muito feliz neste momento, visto que sempre teve muito orgulho de mim.

A todos os professores, membros da banca, que transmitiram seus conhecimentos, e aos colegas do mestrado, funcionários, que foram importantes no decorrer da caminhada, pois estiveram ao meu lado, ajudando-me de alguma forma, mesmo com sua preciosa amizade e companheirismo, que contribuíram para meu crescimento pessoal e profissional.

Ao Luciano Morais Lião, pela realização das análises de RMN de ^1H , ao Luiz Cláudio de Almeida Barbosa, pela realização das análises cromatográficas, e a suas equipes, pois as parcerias foram de grande importância para a pesquisa.

Ao Eduardo Vieira Silveira, estudante de iniciação científica, por ter me auxiliado na realização das extrações do óleo, análises físico-químicas e transesterificações. A todos do laboratório de Química Tecnológica, pela amizade e por terem transmitido seus conhecimentos quando possível.

Ao Carlos Frederico de Souza Castro, que me orientou e me ensinou, passou seus conhecimentos com dedicação e confiou em mim, no meu esforço. Sempre paciente, alegre e disposto a ajudar.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano- Campus Rio Verde, por ter oferecido o curso, e à Capes, pelo apoio financeiro.

BIOGRAFIA DO AUTOR

ELLEN CARLA FRANCISCA ALEXANDRE, filha de Joana D'arc Francisca Alexandre e Isolino Afonso da Silva, nasceu dia 18 de março 1984 em Morrinhos- GO.

Em 2010, graduou-se em Licenciatura Plena em Ciências Biológicas, pela Universidade Estadual de Goiás, Unidade Universitária de Morrinhos.

Em fevereiro de 2011, ingressou no Programa de Pós-Graduação *stricto sensu* em Ciências Agrárias do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano-Campus Rio Verde, defendendo, em 19 de fevereiro de 2013, a dissertação intitulada Produção de biodiesel metílico de crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) via catálise homogênea.

ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DE TABELA.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
CAPÍTULO I	
Revisão bibliográfica.....	4
1. Biodiesel.....	4
1.2 Processos de produção de biodiesel.....	5
1.2.1 Catálise alcalina.....	7
1.2.2 Catálise cida.....	8
1.2.3 Catálise dupla.....	8
1.2.4 Catalisadores heterogêneos.....	9
1.3 Resíduos da Industrializao de Biodiesel.....	11
2. Cultura de Crambe (<i>Crambe abyssinica</i> Hochst).....	14
2.1 leo de crambe.....	16
3. Avaliao do rendimento da transesterificao utilizando Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	17
4. Cromatografia.....	20
4.1 Cromatografia gasosa acoplada  espectrometria de massas.....	21
5. Planejamento fatorial.....	23
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	25
CAPÍTULO II	
OBJETIVOS.....	29
Objetivo Geral.....	29
Objetivos Específicos.....	29
Ressonância magnética nuclear de ¹ H na produção de biodiesel metlico de <i>Crambe abyssinica</i> Hochst via catálise homogênea.....	30
Resumo.....	30
Abstract.....	30
Introdução.....	31

Material e métodos.....	32
Resultados e discussão.....	36
Conclusão.....	46
Agradecimentos.....	47
Referências bibliográficas.....	47
CONCLUSÃO GERAL.....	50
PERSPECTIVAS FUTURAS.....	52

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Resíduos da Industrialização de Biodiesel (STCP Engenharia de Projetos Ltda., 2006).....	12
Tabela 2. Usos tradicionais da glicerina.....	14
Tabela 3. Novas aplicações da glicerina.....	14
Tabela 4. Composição lipídica de culturas oleaginosas brasileiras (NOGUEIRA et al., 2005; SOUZA et al., 2009).....	16
Tabela 1. Matriz do planejamento fatorial 2^4 da catálise ácida e alcalina e as condições das variáveis experimentais.....	34
Tabela 2. Características químicas do óleo bruto e degomado e o rendimento da extração óleo de crambe.....	36
Tabela 3. Composição dos ácidos graxos da transesterificação alcalina do óleo de crambe.....	39
Tabela 4. Rendimento da conversão da transesterificação metílica do óleo de crambe via catálise ácida e alcalina.....	41
Tabela 5. Efeito das variáveis da transesterificação metílica via catálise ácida.....	43
Tabela 6. Efeito das variáveis da transesterificação metílica via catálise alcalina.....	46

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Porcentagens de óleos vegetais e gorduras usados como matéria-prima para a produção de biodiesel (VASCONCELOS, 2012).....	4
Figura 2. Mecanismo de transesterificação alcalina de triglicerídeos, em que B é uma base de Brønsted (SUAREZ et al., 2007).....	7
Figura 3. Mecanismo de transesterificação de triglicerídeos em meio ácido (SUAREZ et al., 2007).....	8
Figura 4. Produção de biodiesel e projeções futuras (VASCONCELOS, 2012).....	11
Figura 5. Plantas de crambe: plantas em desenvolvimento (A e B), sementes em germinação (C), detalhe das folhas (D) e florescimento (E) (COLODETTI, 2012).....	15
Figura 6. Diagrama de um espectrômetro de RMN (COLNAGO; ALMEIDA; VALENTE, 2002).....	18
Figura 7. Representação genérica das estruturas: a- Triglicerídeos; b- Ésteres metílicos derivados (cadeia alifática R) contendo cadeia de ácidos graxos (oleico, linoleico e linolênico) encontrados em óleos vegetais e respectivas atribuições de RMN de ¹ H (ANDRADE et al., 2012, apud GELBARD et al., 1995; KNOTHE, 2000).....	19
Figura 8. Classificação da cromatografia pelas formas físicas das fases móveis e estacionárias.....	21
Figura 9. Exemplo de planilha para cálculos do planejamento fatorial completo 2 ⁴ , que apresenta a estimativa do erro dos efeitos sem a realização de replicatas (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).....	24

- Figura 1.** Representação genérica das estruturas: **a-** Triglicerídeos; **b-** Ésteres metílicos derivados (cadeia alifática R) contendo cadeia de ácidos graxos (oleico, linoleico e linolênico) encontrados em óleos vegetais e respectivo atribuições de RMN de ^1H (ANDRADE et al., 2012 apud GELBARD et al., 1995 e KNOTHE, 2000).....32
- Figura 2.** Cromatograma do ensaio 10 da transesterificação alcalina do óleo de crambe.....39
- Figura 3.** Exemplo de resultados experimentais de espectros RMN de ^1H do óleo bruto de crambe (superior) e do biodiesel metílico (inferior).....40

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES

- AGL- Ácidos Graxos Livres
DQO- Demanda Química de Oxigênio
CDCl₃- Clorofórmio Deuterado
I_{AG}- Integração do metileno Glicerol
I_{ME}- Integração dos grupos Metoxílicos
MHz - Mega-Hertz
 M_l - Número quântico do componente z do momento angular nuclear
min⁻¹- Minuto
Na₂SO₄- Sulfato de Sódio
NaOH- Hidróxido de Sódio
NOE- Efeito Overhauser Nuclear
OH- Íon de Hidroxila
 p - Probabilidade
PDMS- Espectrometria de Massa com Dessorção de Plasma
PNPB- Programa Nacional da Produção e Uso do Biodiesel
RMN de ¹H - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMN - Ressonância Magnética Nuclear
TF- Transformada de Fourier

RESUMO

O biodiesel é produzido de fontes renováveis e biodegradáveis de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal. Contém em sua composição alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa. As sementes de crambe apresentam elevado teor de óleo, tendo em sua composição o ácido erúxico, que tem várias aplicações. Este trabalho teve como objetivo determinar as condições ótimas da catálise homogênea para a produção de biodiesel metílico a partir de óleo de *Crambe abyssinica* Hochst. Foi utilizada a RMN de ^1H para analisar a conversão do biodiesel, podendo este método ser utilizado para monitorar a síntese, o rendimento e a qualidade das reações de alcoólise e processos por meio de equações simples, por uma curva de calibração ou pelo uso de um padrão interno. Através dos espectros obtidos, foi possível confirmar a reação de transesterificação em quase todos os experimentos, principalmente na catálise alcalina, que teve rendimento superior em comparação com a catálise ácida, que é uma alternativa a ser utilizada, dependendo as condições experimentais de produção. Tanto na catálise ácida quanto na catálise alcalina, a maior conversão ocorreu nas condições de razão óleo/álcool 1:10, porcentagem de catalisador 3%, tempo 120 h na catálise ácida e 5 h na alcalina e temperatura 60 °C.

Palavras-chave: álcool, catalisador, temperatura, economia

ABSTRACT

Biodiesel is produced from renewable and biodegradable oils and fats of vegetable or animal origin. Contains in its composition alkyl esters of long chain fatty acids. The seeds have a high content of Crambe oil composition having erucic acid which has various applications. This study aimed to determine the optimal conditions of homogeneous catalysis for the production of methyl biodiesel from oil Crambe abyssinica Hochst. ^1H NMR was used to analyze the conversion of biodiesel and this method can be used to monitor the synthesis the yield and quality of alcoholysis reactions and processes by means of simple equations, a calibration curve or by use of an internal standard . Through the obtained spectra it was confirmed that there was a transesterification reaction in almost all experiments, especially in alkaline catalysis had a good performance as compared with acid catalysis, which is an alternative to be used depending on the experimental conditions of production. Both in acid catalysis and in alkaline catalysis was the largest conversion in these conditions: ratio oil / alcohol 1:10 percentage of catalyst 3%, while 120 h in acid catalysis and 5 h in alkaline and temperature 60 ° C.

Keywords: alcohol, catalyst, temperature, economy

INTRODUÇÃO GERAL

O biodiesel é produzido de fontes renováveis e biodegradáveis de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal. Contém em sua composição alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, substituindo parcial ou totalmente os combustíveis fósseis usados em motores a combustão ou em outro tipo de geração energética (KNOTHE et al., 2006; PETROBRAS, 2011).

Os biocombustíveis emitem compostos poluentes em menor quantidade do que os combustíveis fósseis no processo de combustão dos motores e também porque o seu processo de produção tende a ser mais limpo. Podem ser obtidos por catálise homogênea ou catálise heterogênea, podendo os catalisadores utilizados ser de natureza ácida ou básica. Os catalisadores homogêneos alcalinos são os mais utilizados, pois promovem altas conversões e têm baixo custo, porém são sensíveis à água. Os catalisadores heterogêneos são eficientes e facilmente removidos por processos de filtração, com isso diminuindo a geração de efluentes, mas têm alto custo (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). Cada processo utilizado tem suas vantagens e desvantagens e os resultados também sofrem variação dependendo da qualidade da matéria-prima. (PETROBRAS, 2011).

O biodiesel no Brasil foi implantado em 13 de janeiro de 2005, com a lei nº 11.097. Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o país contém 5% de biodiesel. É utilizada a classificação B100, B20, B5, B2: B significa *blend*, e o número que o acompanha corresponde a sua respectiva proporção em volume (GUARIEIRO et al., 2008). A regra de porcentagem B5 foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário

Oficial da União (DOU), em 26 de outubro de 2009, determinando o ajuste de 4% para 5% do percentual obrigatório de biodiesel na mistura de óleo diesel/biodiesel.

Soja, dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona, entre outras espécies vegetais, estão sendo utilizadas para a produção de biodiesel. O ranking mundial dos pedidos de patentes ligados ao combustível mostra que o Brasil ainda está longe de países como Estados Unidos, Alemanha, Japão e China, mas apresenta crescimento acima da média internacional. No ranking internacional, o Brasil passou da 13ª posição em 2003 para o 5º lugar, em 2006, atrás apenas destes países. O crescimento coincide com o lançamento do Programa Nacional da Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), tendo o Governo Federal implantado uma série de ações para fomento à pesquisa, desenvolvimento e produção do biodiesel (INPI, 2011).

O Brasil está entre os maiores produtores de biodiesel do mundo. 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 brasileira na produção e uso em larga escala de biocombustíveis (GUARIEIRO et al., 2008).

Há muitas vantagens na produção e uso do biodiesel no país por proporcionar o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambientais, econômicos e sociais, tornando o país menos dependente do petróleo importado, aumentando assim a oferta de emprego e diminuindo o êxodo rural, valorizando as regiões do país pela produção de oleaginosas, desta forma, aumentando e valorizando as pesquisas em novas tecnologias em produção de biodiesel (BORSATO et al., 2010).

A transesterificação de óleos vegetais para a obtenção de biodiesel é uma alternativa para a produção de combustíveis menos poluentes. O petróleo é uma fonte energética não renovável e parte da energia que utilizamos provém desta fonte, causando impactos no meio ambiente, devido a poluições atmosféricas. Parte do petróleo utilizado no Brasil é importado, sobrecarregando nossa balança comercial. .

O crambe é uma planta que está sendo inserida na agricultura, é pouco conhecida, porém muito promissora pelas grandes vantagens que apresenta, como, por exemplo, ciclo perene, baixo custo de produção, favorecendo a rotação de culturas, podendo ser utilizada tanto para a produção de biodiesel quanto para produção de forragens. Suas sementes apresentam alto teor de óleo e, na sua composição lipídica, o ácido graxo majoritário é o erúxico, que tem muitas aplicações.

Suprir a demanda energética mundial tem sido um grande desafio para nossa sociedade, sendo a busca por fontes alternativas de energia de grande importância para a

economia brasileira. Pela grande diversidade de espécies oleaginosas existentes no Brasil, pode-se produzir biodiesel de diferentes óleos vegetais.

Devido a estes fatores, são necessários estudos sobre novas oleaginosas, novos métodos para produção de biodiesel de qualidade, utilizando matéria-prima de qualidade inferior, mas economicamente viável, que possa ser utilizada como uma alternativa viável para obtenção de melhores rendimentos do biodiesel.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. Biodiesel

No final do século XIX, o pesquisador alemão Rudolph Diesel inventou o motor a combustão interna, utilizando em seus ensaios petróleo e óleo de amendoim. Com o passar dos anos, os motores foram sofrendo modificações, melhorando seu desempenho e diminuindo o custo, substituindo o combustível fóssil pelo biocombustível (KNOTHE et al., 2006; GUARIEIRO et al., 2008; CARTILHA BIODIESEL, 2011).

Os aspectos técnicos e econômicos da utilização de óleos vegetais como fontes alternativas de combustível para motores diesel têm sido estudados extensivamente durante as últimas duas décadas (Figura 1). Embora grande parte da recente pesquisa e desenvolvimento na produção e uso de substitutos do diesel tenha sido feita em países desenvolvidos, a necessidade de tais substitutos e do potencial de sua produção é muito maior nos países em desenvolvimento. A implantação de um programa energético com biodiesel abre oportunidades para grandes benefícios sociais decorrentes do alto índice de geração de empregos por capital investido, culminando com a valorização do campo e a promoção do trabalhador rural, além das demandas por mão de obra qualificada para o processamento e, em muitos casos, beneficiamento do óleo vegetal (SHAY, 1993; MASIERO; LOPES, 2008).

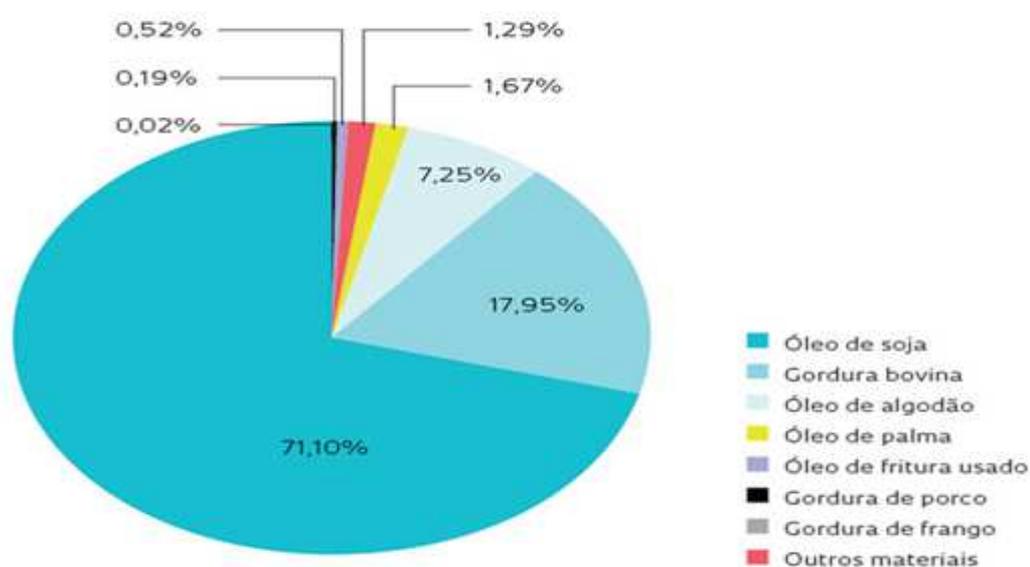


Figura 1. Porcentagens de óleos vegetais e gorduras usados como matéria-prima para a produção de biodiesel (VASCONCELOS, 2012).

O biodiesel tem se tornado mais atrativo atualmente por seus benefícios ambientais e por ser produzido a partir de recursos renováveis. Os desafios ainda são o seu custo e disponibilidade limitada de gordura e óleo. Há dois aspectos do custo do biodiesel: os custos de matéria-prima (óleos e gorduras) e os custos de processamento. O biodiesel pode ser usado mais efetivamente como complemento a outras formas de energia, não como uma fonte primária, sendo particularmente útil em situações de mineração e poluição marinha, em que menores níveis de poluentes são importantes (MA; HANNA, 1999; BORSATO et al., 2010).

A produção de biodiesel é normalmente feita usando óleo refinado devido ao fato de a tecnologia mais comum para sua produção ser baseada em um catalisador homogêneo como o hidróxido de sódio. No entanto, a fim de utilizar menos matéria-prima pura, novas tecnologias são necessárias. O biodiesel final terá diferentes propriedades com base no tipo de óleo vegetal usado, sendo a cadeia do ácido graxo o fator chave para a diferença entre as principais propriedades físico-químicas do combustível final (MARCHETTI, 2012).

Alicerçado em uma comparação entre as diferentes tecnologias disponíveis para a produção de biodiesel, pode-se destacar que cada tecnologia tem vantagens e desvantagens, devendo ser feita uma seleção de qual delas usar com base em vários pontos, como a qualidade do óleo vegetal, o tipo de processo desejado, qualidade de matéria-prima, disponibilidade e tipo de óleo. Conforme apresentado, a diferença entre estas tecnologias não faz nenhuma dessas alternativas menos atraente do que a outra, no entanto, algumas delas podem ter um futuro mais promissor do que as outras com base no trabalho de desenvolvimento que está sendo feito todos os dias (MARCHETTI, 2012).

1.2 Processos de produção de biodiesel

Fatores como tipo de álcool e catalisador, condições da reação e concentração de impurezas numa reação de transesterificação determinam o caminho que a reação segue.

Na reação de transesterificação, podem ser utilizados álcoois simples como metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico (LEE; JOHNSON; HAMMOND, 1995; PEREIRA; ANDRADE, 1998; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). O metanol e o

etanol são os álcoois mais utilizados na produção de biodiesel. Em relação ao etanol, o metanol é mais utilizado em escala comercial por razões de natureza física e química (PEREIRA; ANDRADE, 1998; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

O metanol é mais reativo e por isso implica menor temperatura e tempo de reação. Tem baixo custo, mas deve ser manuseado com bastante cuidado, devido à sua toxicidade e ao seu baixo ponto de ebulição, pois há um grande risco de explosão associado a vapores de metanol (PEREIRA; ANDRADE, 1998; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; STAMENKOVIC et al., 2011). Para a obtenção de maiores rendimentos na reação de transesterificação, a razão molar comumente empregada é de 6:1. Assim, ocorre mais facilmente a separação das fases alcoólica e oleosa durante a lavagem (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Antigamente o metanol era conhecido por álcool de madeira, derivando este nome do método como era produzido, pois sua produção industrial se baseava na destilação destrutiva de madeira. O metanol também pode ser obtido a partir da oxidação de hidrocarbonetos. Hoje o processo mais empregado é o de síntese a partir de misturas pressurizadas de hidrogênio, CO ou CO₂, em presença de catalisadores metálicos heterogêneos (PEREIRA; ANDRADE, 1998).

O etanol tem a grande vantagem de ser renovável, tem sua produção internalizada no Brasil, que é um dos maiores produtores de etanol no mundo, fornece um biodiesel com maior número de cetanos, lubricidade, e é menos tóxico (PEREIRA; ANDRADE, 1998; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). Há a desvantagem de ser mais caro em relação ao metanol e também por promover a dispersão da glicerina no biodiesel, tornando sua separação mais difícil durante a lavagem. Porém a transesterificação etílica é mais complexa que a metílica, geralmente necessitando, para um maior rendimento durante a reação, de uma quantidade maior do álcool com uma razão de 9:1 a 12:1, aumentando os custos da produção (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

A transesterificação ou alcoólise é a produção do biodiesel através de óleos vegetais ou gorduras animais, ou pela esterificação de ácidos graxos livres. Da reação de uma gordura ou óleo com um álcool, formam-se ésteres e glicerol. Um catalisador é geralmente utilizado para aumentar a velocidade da reação. Devido à reação ser reversível, utiliza-se álcool em excesso para deslocar o equilíbrio para o lado dos produtos, podendo ser utilizado catalisador homogêneo ou heterogêneo. Os diferentes tipos de catálise têm suas vantagens e desvantagens e dependem também da qualidade

da matéria-prima utilizada (MA; HANNA, 1999; ZHANG et al., 2003; VICENTE; MARTÍNEZ; ARACIL, 2004).

1.2.1 Catálise alcalina

Catalisadores homogêneos alcalinos como metóxido de sódio, metóxido de potássio, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio são os mais utilizados. São mais eficientes, gerando alto rendimento durante a transesterificação, chegando a cerca de 98% de conversão. As mesmas procedem de forma mais rápida e são menos corrosivas do que os processos com catalisadores ácidos, apresentando ainda um menor custo, e, apesar de serem menos reativos, pode-se aumentar a quantidade de 1 a 2% mol para haver maior conversão (Figura 3) (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998; VICENTE; MARTÍNEZ; ARACIL, 2004).

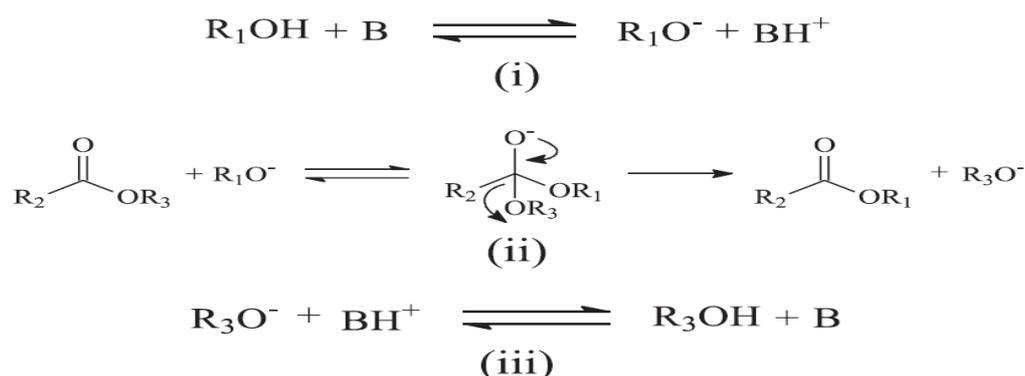


Figura 2. Mecanismo de transesterificação alcalina de triglicerídeos, em que B é uma base de Brønsted-Löwry.

As desvantagens do catalisador alcalino são devidas à interferência da água e à presença de ácidos graxos livres na reação em quantidades não adequadas, formando sabões e diminuindo o rendimento da transesterificação. Dependendo das condições da matéria-prima, são necessárias, antes da transesterificação, duas etapas de tratamento- a neutralização e a secagem - pois sem este tratamento pode haver perda de 30 a 40% do rendimento da transesterificação. Além desses fatores, há também o comprometimento do tempo de decantação devido à presença dos ácidos graxos livres e das impurezas contidas no óleo bruto durante a lavagem dos ésteres, formando sabões (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998; VICENTE; MARTÍNEZ; ARACIL, 2004).

1.2.2 Catálise ácida

A catálise ácida é uma boa alternativa a ser utilizada para matérias-primas de qualidade inferior, ou seja, com grande quantidade de água e de ácidos graxos livres. É uma estratégia de neutralização da matéria lipídica com alto índice de acidez. A transesterificação ácida tem uma cinética mais lenta em relação à catálise alcalina. Os ácidos que podem ser utilizados são o ácido sulfúrico, fosfórico, clorídrico ou sulfônico orgânico (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998; VICENTE; MARTÍNEZ; ARACIL, 2004; ZHANG; JIANG, 2008).

Na catálise ácida, ocorrem duas reações - a esterificação e a transesterificação (Figura 2). Depois da esterificação dos ácidos graxos livres presentes na matéria lipídica, os triacilgliceróis que restam podem ser transesterificados via catálise alcalina. O ataque do álcool é favorecido pela presença dos ácidos graxos livres. A reação de esterificação e transesterificação não sofre influência do alto teor de ácidos graxos livres. A catálise ácida favorece a conversão dos ácidos graxos livres do óleo vegetal em ésteres metílicos. Na catálise alcalina, é promovida a reação de saponificação dos ácidos graxos, resultando numa perda no rendimento do processo da catálise ácida (ZHANG; JIANG, 2008).

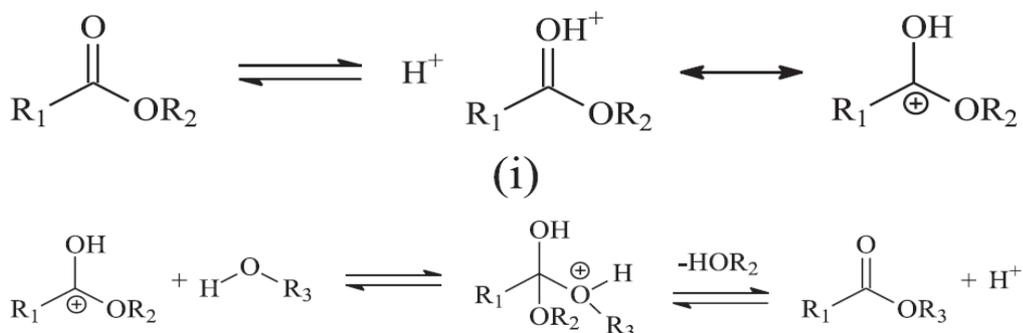


Figura 3. Mecanismo de transesterificação de triglicerídeos em meio ácido.

1.2.3 Catálise dupla

Catálise dupla é uma transesterificação em duas etapas: a primeira consiste de uma catálise ácida e, na sequência, ocorre uma catálise alcalina. Se o conteúdo de

ácidos graxos livres for superior a 1%, o processo de transesterificação por catálise dupla é uma boa escolha. No entanto, como uma etapa extra é exigida, isso faz com que haja maior custo de produção do biodiesel (DABDOUB et al., 2009; JUAN et al., 2011).

Transesterificação por catálise ácida é muitas vezes escolhida quando há uma grande quantidade de conteúdo de ácidos graxos livres no óleo. Um catalisador ácido é usado para reduzir a quantidade de ácido graxos para menos de 1%. Geralmente, a transesterificação catalisada por um ácido exige mais álcool na relação molar de óleo em comparação com a transesterificação por catálise alcalina (SUAREZ et al., 2009; JUAN et al., 2011).

De acordo com Portela (2011), a catálise ácida tem o objetivo de converter os ácidos graxos em ésteres metílicos, diminuindo a acidez do óleo vegetal. A catálise ácida funciona como um pré-tratamento do óleo, pois os ácidos graxos livres e o teor de água não prejudicam a reação. Na catálise dupla, este processo torna o óleo apto para a catálise alcalina, já que o óleo tem que ser livre de água. A catálise dupla torna o biodiesel um produto de qualidade, independentemente da matéria-prima e do teor de ácidos graxos livres (AGL), podendo ser utilizada matéria-prima mais barata, viabilizando assim a produção de biodiesel.

1.2.4 Catalisadores heterogêneos

Os catalisadores homogêneos formam uma única fase na mistura formada, e os catalisadores heterogêneos, em sua mistura, formam mais de uma fase, tanto é que podem ser reutilizados após sua purificação. Para a produção de biodiesel, podem ser utilizados catalisadores homogêneos e heterogêneos. Todo catalisador tem suas vantagens e desvantagens e depende de vários fatores para a escolha do tipo de catálise a utilizar. Os catalisadores homogêneos utilizados na transesterificação, apesar de serem eficientes, podem formar emulsões e sabões, dificultando o processo de separação e purificação dos produtos, havendo, assim, maior quantidade de rejeitos, sendo mais um agente de poluição para o meio ambiente, sendo impossível sua reutilização (VICENTE; MARTÍNEZ; ARACIL, 2004).

Os catalisadores heterogêneos são utilizados na produção de biodiesel e apresentam altas conversões e cinéticas semelhantes aos homogêneos. Seu uso, aliado ao processo de transesterificação *in situ*, é uma alternativa interessante, pois diminui as

etapas de obtenção do biodiesel e possibilita o aproveitamento do catalisador, podendo ser usado em mais de um processo, propiciando aumento considerável nas perspectivas de sustentabilidade socioambiental de todo o processo de produção (KIM et al., 2004).

Os catalisadores heterogêneos em geral podem ser classificados em três grandes grupos: catalisadores sólidos alcalinos, catalisadores sólidos ácidos e enzimas imobilizadas. Os catalisadores ácidos e básicos sólidos têm características de ação heterogênea. Apesar das grandes vantagens como alta eficiência e atividade na reação de transesterificação e também na esterificação de ácidos graxos livres, há limitações para utilização com fins industriais, pois são necessárias alta temperatura e pressão, além de longo tempo reacional. Somente há formação de sabão na catálise heterogênea com a utilização de hidróxido de cálcio (ZHANG et al., 2010; CORDEIRO et al., 2011).

De acordo com Cordeiro e colaboradores (2011), várias classes de compostos químicos têm potencial como catalisadores para produção do biodiesel em meio heterogêneo. A forma de atuação destes catalisadores depende da natureza dos sítios catalíticos de Lewis ou de Brønsted-Löwry, presentes nestes sólidos.

É necessário considerar os requisitos a que os sítios ácidos de Lewis ou de Brønsted-Lowry devem atender para o bom desempenho do catalisador no processo de produção de monoésteres graxos. Os requisitos para que materiais sólidos apresentem potencial para uso como catalisadores heterogêneos são: alta área superficial por unidade de volume; alta seletividade para síntese das moléculas de interesse; possibilidade de várias reutilizações antes da desativação; possibilidade de regeneração do catalisador após desativação; reprodutibilidade dos procedimentos de síntese do catalisador; alta estabilidade térmica; alta resistência mecânica; e alta resistência ao desgaste por fricção (CORDEIRO et al., 2011).

As enzimas são utilizadas também como catalisadores heterogêneos no processo de produção de biodiesel. Como todos os catalisadores, os catalisadores enzimáticos têm suas vantagens e desvantagens. Há vantagem de não haver formação de sabões, a purificação do biodiesel e da glicerina é facilitada, pois não há contaminação com produtos químicos ácidos ou alcalinos. As desvantagens são maior tempo de reação, com conversões parciais, além de cuidados com as enzimas, pois a alta temperatura faz com que elas se desnaturem, sendo seu custo elevado (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009).

1.3 Resíduos da Industrialização de Biodiesel

Com o aumento da porcentagem de biodiesel adicionado ao óleo diesel, cresce cada vez mais sua produção e com isso surgem problemas, que são os resíduos da produção do biodiesel (Figura 4). Várias pesquisas neste âmbito estão ocorrendo para criar soluções para estes rejeitos. A Tabela 1 descreve os resíduos e algumas das suas utilidades. A solução, de acordo com as pesquisas, é transformar os resíduos em produtos com valor agregado, trazendo lucros e incentivos para as indústrias que produzem biodiesel, evitando assim perdas econômicas e danos ambientais (MOTA; PESTANA, 2011; VASCONCELOS, 2012).

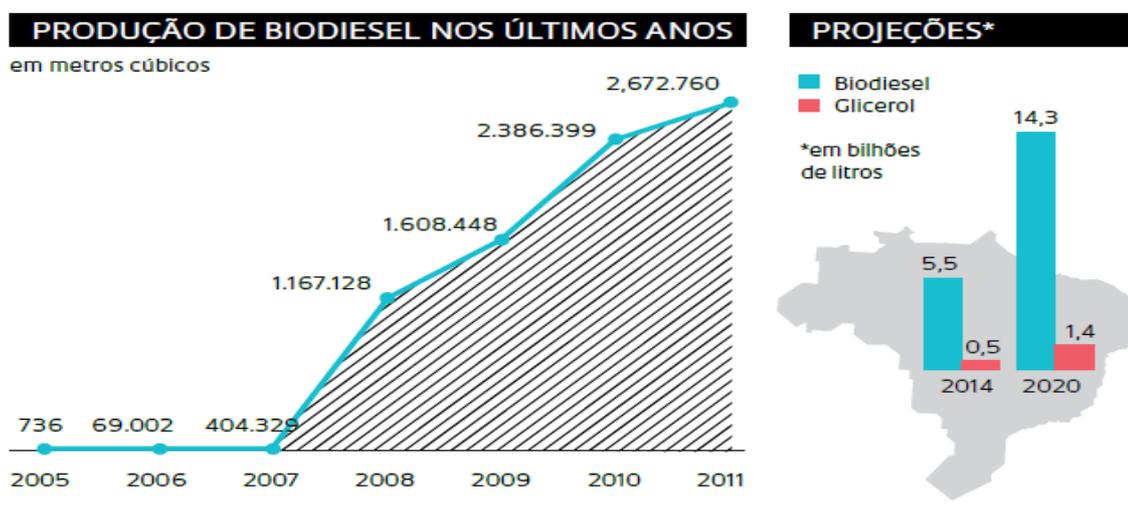


Figura 4. Produção de biodiesel e projeções futuras (VASCONCELOS, 2012).

Tabela 1- Resíduos da Industrialização de Biodiesel (STCP Engenharia de Projetos Ltda., 2006).

<i>Processo</i>	<i>Categoria do rejeito</i>	<i>Origem</i>	<i>Composição</i>	<i>Tratamento</i>	<i>Reuso/reciclo</i>
Extração do óleo vegetal.	Farinha desengordurada, cascas.	Limpeza, preparação e moagem de grãos, bagas e amêndoas.	Proteína, fibras e celulose, com teor de umidade de 40-60%.		Cogeração de energia elétrica, obtenção de composto (adubo orgânico), produção de ração animal, produção de aglomerados.
	Particulados	Limpeza e preparação dos grãos, bagas e amêndoas.	Farelo e outras partículas sólidas.	Uso de ciclones, filtros de mangas e lavadores úmidos.	
	Efluentes	Extração do óleo com solvente.	Baixa DBO, farelo dissolvido em suspensão e traços do solvente (normalmente n Hexano).	Tratamento por aeração forçada seguida do polimento em lagoas.	
Refino do óleo vegetal/ Preparo da matéria prima.	Efluentes, Gomas, Borras	Processos químicos: Branqueamento, Neutralização, Winterização, Degomagem. Processo físico, Desodorização.	Efluente rico em fosfatos, sabões, metais, lecitinas, ceras e substâncias coloidais. Características específicas do efluente: Alta DQO (faixa de 4.000 a 6.000 mg/l) e alto teor de óleos e graxas, sulfatos, sólidos em suspensão, nitrogênio, fosfatos, compostos fenólicos, metais pesados, catalisadores, substâncias oxidáveis.	Processos físico-químicos (flotação, floculação e coagulação) seguidos por tratamento biológico (lodos ativados, lagoas de polimento etc).	Obtenção de composto (adubo orgânico), utilização na indústria química.
Produção de biodiesel.	Ácido Graxo	Processo de refino físico/químico de óleo vegetal e/ou matéria graxa, processo de transesterificação e do tratamento da glicerina.	Líquido oleoso, de coloração levemente amarelada (propriedades químicas dependem do óleo utilizado).		Combustível para caldeiras; Esterificação para produção de B100.

Tabela 1 A. Continuação

<i>Processo</i>	<i>Categoria do rejeito</i>	<i>Origem</i>	<i>Composição</i>	<i>Tratamento</i>	<i>Reuso/reciclo</i>
	Glicerina	Processo de Transesterificação	Nome Químico: 1,2,3- Propanotriol Nome Comum: Glicerol		Utilização na indústria química; Combustível para caldeiras (queima controlada).
	Água dos condensadores e água condensadas nos evaporadores	Processo de secagem (óleo vegetal, glicerina e biodiesel) e da destilação da glicerina e do éster	Água de processo	Resfriamento, desaeração	Reciclagem no processo, mas em outra etapa, como geração, lavagem dos filtros, preparo de soluções.
	Efluente da lavagem do biodiesel	Lavagem do biodiesel	Sabão, resíduo de catalisadores e água acidificada. Características específicas do efluente: DBO na faixa de 3.000 a 4.000 mg/l, DQO entre 60.000 a 80.000 mg/l, presença de ácidos, bases e sais.	Processos físico-químicos (flotação, floculação e coagulação) seguidos por tratamento biológico (lodos ativados, lagoas de polimento, etc).	
	Sal	Filtragem	Resíduos do dessecante utilizado, NaOH ou KOH.		Obtenção de composto (adubo orgânico)
Tratamento da glicerina	Resíduo Glicérico	Destilação da Glicerina	Resíduos obtidos na destilação da glicerina: ácidos graxos livres e impurezas minerais inerentes à matéria-prima.		Energia, adubo orgânico, produção de álcool, catalisador.

Um dos subprodutos do biodiesel com grande aplicação atualmente é o glicerol, conhecido popularmente nas indústrias por glicerina. As Tabelas 2 e 3 mostram os usos tradicionais e as novas aplicações da glicerina, respectivamente (STCP Engenharia de Projetos Ltda., 2006; PELLEGRIN et al., 2012; VASCONCELOS, 2012).

Tabela 2. Usos tradicionais da glicerina.

<i>Usos tradicionais</i>	
<i>Medicamentos</i>	Composição de embalagens e de fármacos
<i>Alimentos</i>	Mantém a umidade de vários produtos
<i>Cosméticos</i>	Evita o ressecamento de cremes, loções e sabonetes
<i>Tecidos</i>	Amacia e flexibiliza as fibras
<i>Papel</i>	Usada como plastificante para elevar a resistência e a maleabilidade
<i>Explosivos</i>	Faz parte da nitroglicerina utilizada na fabricação de dinamite
<i>Tabaco</i>	Torna as fibras mais resistentes e evita o ressecamento das folhas
<i>Lubrificante</i>	Lubrificação de máquinas e equipamentos industriais
<i>Tintas</i>	Também presente na composição de vernizes e detergentes

Tabela 3. Novas aplicações da glicerina.

<i>Novas aplicações</i>	
<i>Alimentação animal</i>	Composição de rações para porcos, frangos e bovinos
<i>Supressor de poeira</i>	Convertida em pó, é pulverizada sobre vagões de minério de ferro
<i>Eletricidade</i>	Combustível em caldeiras para geração de energia elétrica
<i>Plástico</i>	Transformada em propeno para uso na fabricação de embalagens, fraldas e peças automotivas
<i>Bioaditivos</i>	Produção de aditivos anticongelantes e antioxidantes para gasolina e biodiesel
<i>Etilenoglicol</i>	Composição do etilenoglicol empregado como anticongelante nos radiadores automotivos
<i>Propanodiol</i>	Convertida em propanodiol na formulação de vários produtos industriais
<i>Etanol</i>	Por processos biotecnológicos, é transformada em combustível automotivo

2. Cultura de Crambe (*Crambe abyssinica* Hochst)

O crambe (*Crambe abyssinica* Hochst), Figura 5, tem sua origem no mediterrâneo, pertence à família Brassicaceae, cujas sementes apresentam elevado teor em óleo, sendo uma das suas utilizações no Brasil a produção de biodiesel. É uma cultura que apresenta baixo custo de produção, tem seu cultivo totalmente mecanizado,

com semeadura no inverno, apresenta ciclo perene de 90 dias, favorecendo a rotação com outras culturas no verão (SOUZA et al., 2009).

Sua morfologia vegetal é estabelecida de forma erétil, apresentando altura em torno de 70 a 90 cm, florescendo com 35 dias após seu plantio; simetria da semente redonda, revestida por um tegumento de coloração cinza. Esta planta foi introduzida no Brasil há pouco tempo para produção de sementes. O processo de secagem das sementes é um dos fatores que afetam sua qualidade. A diminuição do teor de água das sementes em níveis adequados permite preservá-las por um período prolongado, possibilitando menor perda de vigor e germinação ao longo do armazenamento. O crambe apresenta como vantagens precocidade, tolerância à seca, baixo custo de produção e maior produção de óleo em comparação com outras culturas. Devido a essas vantagens, é necessário melhorar sua produtividade para não ser um concorrente de outras culturas, pois é viável seu cultivo para produção de biocombustível (RURAL BIO ENERGIA, 2011).

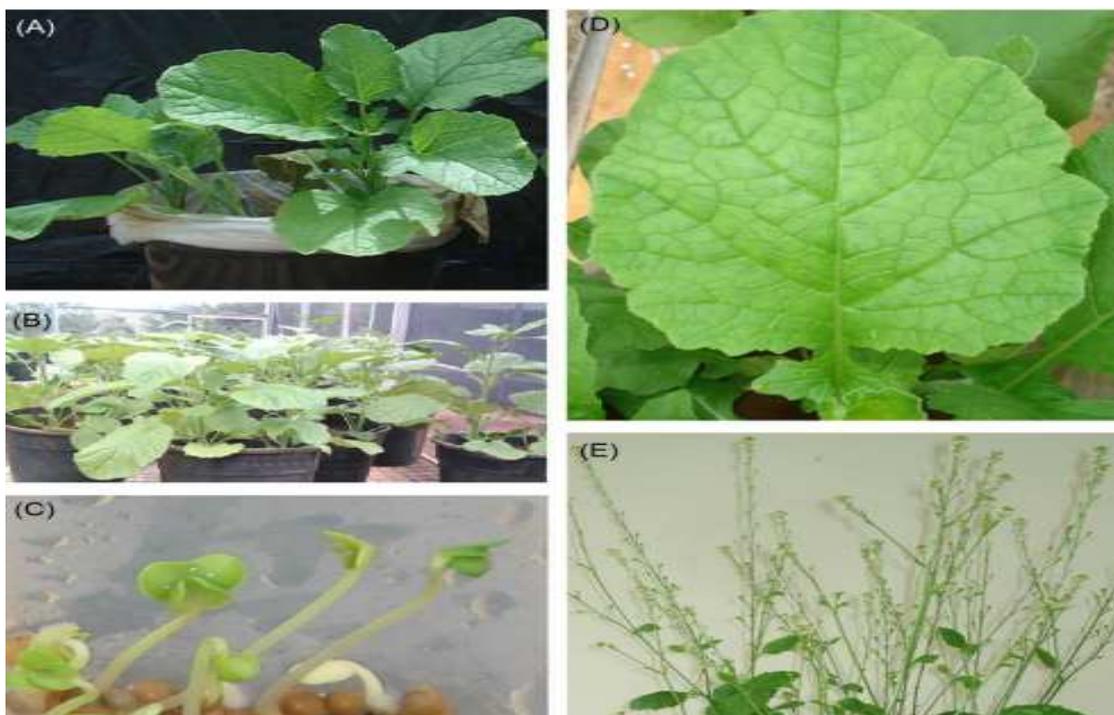


Figura 5. Plantas de crambe: plantas em desenvolvimento (A e B), sementes em germinação (C), detalhe das folhas (D) e florescimento (E) (COLODETTI et al., 2012).

De acordo com Jasper e colaboradores (2010), haverá uma alta produção de *Crambe abyssinica* Hochst, utilizando mecanização e insumos agrícolas, tais como adubos e defensivos químicos.

2.1 Óleo de crambe

Um dos produtos extraídos das plantas é o óleo, sendo cerca de dois terços dele usados na alimentação, fazendo parte da nossa dieta (Tabela 4). É uma fonte de energia que apresenta grande importância para a indústria na produção de ácidos graxos, glicerina, lubrificantes, carburantes, biodiesel, entre outros produtos (REDA; CARNEIRO, 2007; BORSATO et al., 2010).

Tabela 4. Composição lipídica de culturas oleaginosas brasileiras (NOGUEIRA et al., 2005, apud CHRISTOFF, 2006; SOUZA et al., 2009).

Espécie	Origem do óleo	Composição lipídica (%)
Crambe	Grãos	44,1
Pinhão manso	Grãos	40,3
Nabo-forrageiro	Grãos	36,8
Dendê/ Palma	Amêndoa	22,0
Coco	Fruto	55,0 - 60,0
Babaçu	Grãos	66,0
Girassol	Grãos	38,0 - 48,0
Colza/ Canola	Grãos	40,0 - 48,0
Mamona	Grãos	45,0 - 50,0
Amendoim	Grãos	40,0 - 43,0
Soja	Grãos	18,0
Algodão	Grãos	15,0

De acordo com Lehniger e colaboradores (2007), os óleos vegetais são compostos provenientes de triacilgliceróis, constituídos de ácidos graxos insaturados, líquidos em temperatura ambiente. As oleaginosas contêm uma grande variedade de ácidos graxos que as diferenciam uma das outras no comprimento da cadeia carbônica e em seu grau de saturação. Constituem um grupo de compostos que, apesar de quimicamente diferentes entre si, são insolúveis em água e têm características comuns. O óleo de crambe pode ser extraído por solventes orgânicos apolares.

Foram reunidos trabalhos, totalizando 75 amostras, em 17 regiões nos Estados Unidos, havendo uma média de 35,3% de óleo nas sementes com casca de crambe e 46,5% sem casca (CARLSON; TOOKEY, 1983 conforme SOUZA et al., 2009). Em

comparação com nabo forrageiro e pinhão manso, o crambe apresenta maior teor de lipídios nos grãos ($44,10\% \pm 1,46$), não tendo apresentado diferença estatística nos resultados de Souza e colaboradores (2009), sendo que o teor de óleo de crambe encontrado foi de ($78,95\% \pm 4,58$), estando acima das médias relatadas na literatura.

O óleo de crambe é utilizado para diversos fins industriais, entre os quais se destaca a produção de biodiesel. Tem em média de 50% a 60% de ácido erúico e as mesmas características de utilização de outros óleos minerais, com a vantagem de ser facilmente biodegradável. Sua tolerância à alta temperatura o faz utilizável como óleo de transmissão em maquinários agrícolas e veículos automotores (TÃO; HE, 2007). É também utilizado na inibição de corrosão, como ingrediente na manufatura de borracha sintética, isolamento elétrico, confecção de películas plásticas, surfactantes e agentes da flutuação (RURAL BIO ENERGIA, 2011).

3. Avaliação do rendimento da transesterificação, utilizando Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Ressonância magnética nuclear é a espectroscopia baseada no desdobramento dos níveis M_I dos núcleos por um campo magnético. Espectros de RMN de alta resolução fornecem informações sobre a estrutura de uma molécula, auxiliando na identificação do esqueleto carbono-hidrogênio de uma substância orgânica, porque os núcleos com momentos magnéticos não nulos podem interagir, ou se acoplar, uns com os outros. Espectrômetros de RMN modernos têm a capacidade de medir a ressonância de absorção de diversos núcleos, como de ^1H , ^{13}C , ^{31}P , entre outros. Em 1946, os trabalhos de Felix Bloch e Edward Purcell contribuíram em grande parte para o desenvolvimento da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), fazendo com que no ano de 1952 eles recebessem o prêmio Nobel (BALL, 2006).

A RMN é observada quando se incidem ondas de radiofrequência em uma amostra que tem isótopos com spin nuclear maior que zero, como, por exemplo, ^1H , na presença de um campo magnético. Na Figura 6, a amostra é colocada dentro da sonda de RMN que fica no centro de uma bobina supercondutora, resfriada por nitrogênio e hélio líquidos. Um computador central comanda o equipamento, enviando, captando e processando os sinais de RMN (COLNAGO; ALMEIDA; VALENTE, 2002).

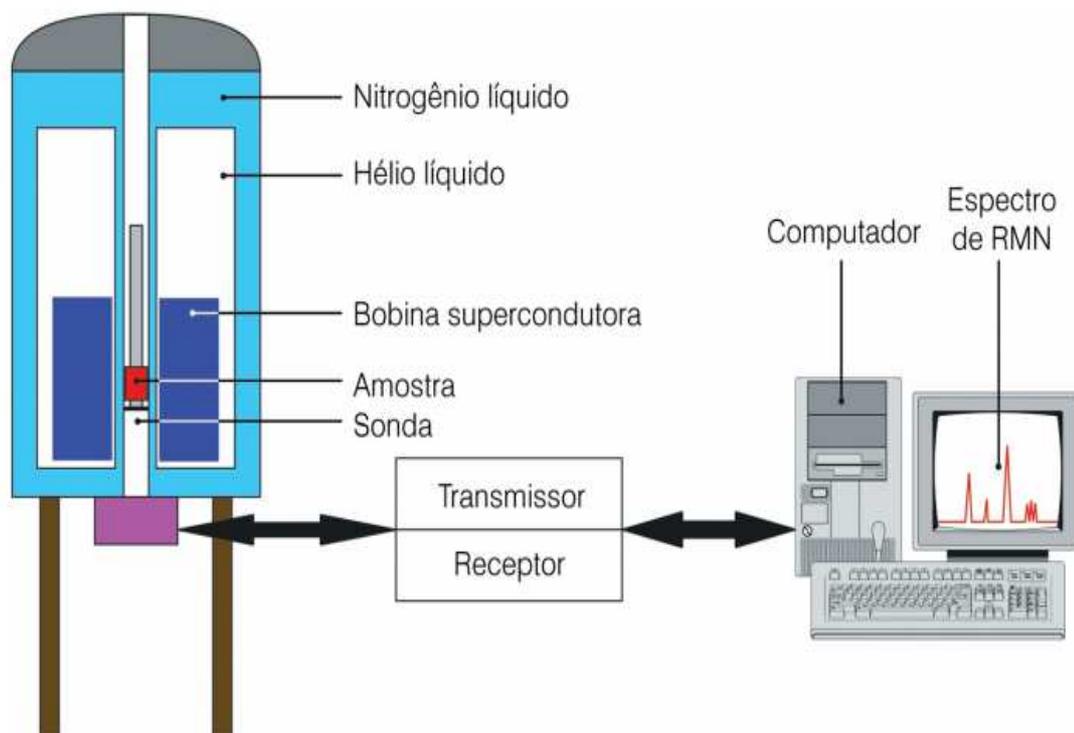


Figura 6. Diagrama de um espectrômetro de RMN (COLNAGO; ALMEIDA; VALENTE, 2002).

No final da década de 60, a RMN se restringia às análises baseadas no ^1H , devido à baixa sensibilidade da técnica e à baixa abundância isotópica de alguns núcleos magneticamente equivalentes. Os núcleos de hidrogênio foram os primeiros núcleos estudados pela RMN, por isso a designação de RMN de ^1H (ressonância magnética nuclear de hidrogênio). Com a introdução da técnica de pulsos e o uso da transformada de Fourier (TF), iniciado por Ernst e Andrew, em 1966, o problema foi superado e vários núcleos magnéticos foram incorporados, como, por exemplo, ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F e ^{31}P . O uso da técnica de pulso e da TF também permitiu o desenvolvimento das técnicas de RMN multidimensional. Na RMN multidimensional, além de se obter aumento da resolução espectral, foram automatizadas as medidas de vários parâmetros de RMN, como o efeito Overhauser nuclear (NOE), o acoplamento spin-spin, entre outros (COLNAGO; ALMEIDA; VALENTE, 2002; BALL, 2006).

A RMN de ^1H tem sido utilizada com sucesso em vários estudos, inclusive, nos combustíveis fósseis, sendo frequentemente utilizada em biocombustíveis para monitorar a síntese, o rendimento e a qualidade das reações de alcoólise e processos. As análises de RMN de ^1H determinam os rendimentos por meio de equações simples, pela

construção de uma curva de calibração ou pelo uso de um padrão interno. Podemos observar as designações correspondentes dos deslocamentos químicos dos espectros de RMN de ^1H de soja e óleo de colza e os respectivos ésteres metílicos de ácidos graxos obtidos produtos da reação com metanol na Figura 7. Os sinais obtidos em δ 3,70 ppm são os hidrogênios metoxílicos e em δ 4,10- 4,40 ppm são os hidrogênios do glicerol (ANDRADE et al., 2012).

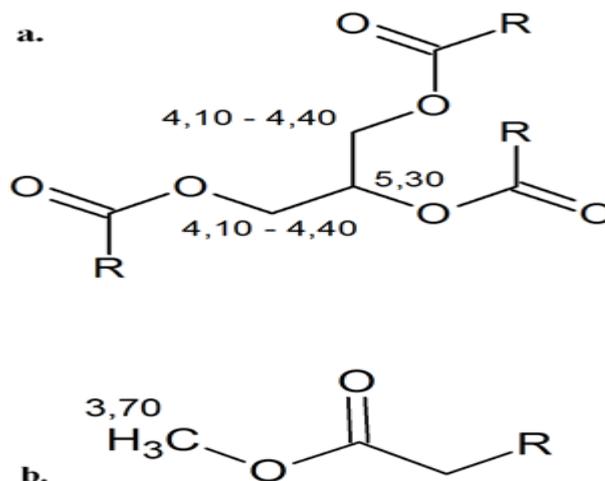


Figura 7. Representação genérica das estruturas: **a.** Triglicerídeos; **b.** Ésteres metílicos derivados (cadeia alifática R) contendo cadeia de ácidos graxos (oleico, linoleico e linolênico) encontrados em óleos vegetais e respectivas atribuições de RMN de ^1H .

O rendimento da transesterificação do óleo pode ser quantificado pela equação 1, através das intensidades dos sinais correspondentes por RMN de ^1H , segundo Andrade et al. (2012), apud Knothe (2000).

$$C_K = 100 \times \left(\frac{5 \times I_{ME}}{5 \times I_{ME} + 9 \times I_{AG}} \right)$$

(1)

Em que:

C_K : Rendimento da transesterificação

I_{ME} : Integração dos grupos metoxílicos

I_{AG} : Integração do metileno glicerol

4. Cromatografia

A cromatografia é um dos métodos de separação e identificação mais modernos e de grande utilização atualmente, pois pode ser utilizada para a identificação de compostos, por comparação com padrões previamente existentes, para a purificação de compostos, separando as substâncias indesejáveis, e para a separação dos componentes de uma mistura. É um método analítico físico-químico, que compreende a separação, identificação e quantificação das espécies químicas, por si mesmas ou em conjunto com outras técnicas instrumentais de análise, como a espectrofotometria ou a espectrometria de massas. A cromatografia está fundamentada na migração diferencial dos componentes de uma mistura, que ocorre, devido a diferentes interações, entre duas fases imiscíveis- a fase móvel e a fase estacionária. Tem aplicações qualitativas e quantitativas, obtidas por meio da análise do cromatograma, depois do seu desenvolvimento. Os métodos para a obtenção de informações quantitativas são específicos para cada tipo de cromatografia (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998; COLLINS, 2006).

O botânico Mikhael Semenovich Tswett em 1906 utilizou a técnica em seus dois trabalhos, que descreveram experiências na separação dos componentes de extratos de folhas, tendo usado colunas de vidro recheadas com vários sólidos, finamente divididos e eluído os diferentes componentes com éter de petróleo. O nome deriva de palavras gregas *chrom* (cor) e *graphe* (escrever). O processo de cromatografia não depende da cor, exceto para facilitar a identificação dos componentes separados (COLLINS, 2006).

No decorrer dos anos, diversas pesquisas resultaram em novas técnicas cromatográficas. Existem várias formas de fazer o processo cromatográfico e vários são os tipos de classificação das diferentes modalidades de cromatografia, sendo mais comuns aqueles relacionados à técnica empregada, ao mecanismo de separação envolvido e aos diferentes tipos de fases utilizadas. A Figura 8 ilustra as classificações da cromatografia, segundo as formas físicas mais encontradas.

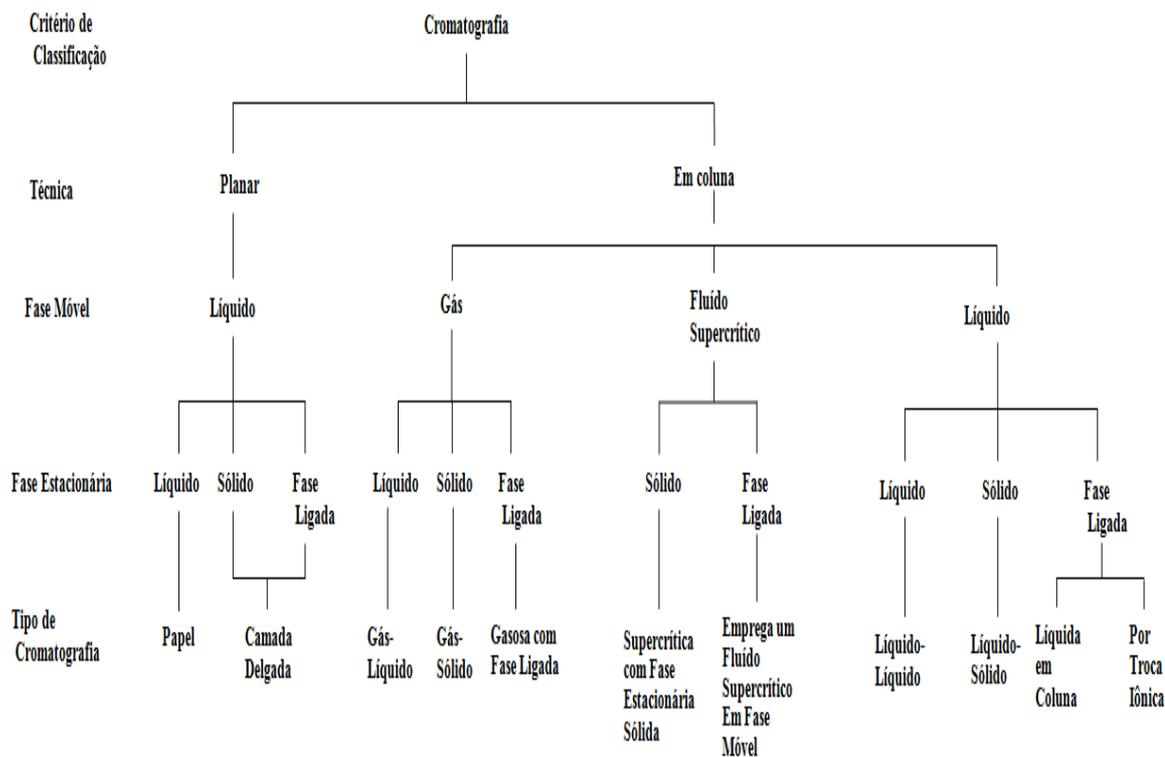


Figura 8. Classificação da cromatografia pelas formas físicas das fases móveis e estacionárias.

4.1 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

As técnicas cromatográficas mais comumente acopladas à espectrometria de massas são a cromatografia gasosa (CG) e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A combinação com outras técnicas de separação, como a eletroforese capilar, a cromatografia em camada delgada e a cromatografia de permeação em gel é possível, mas usada com menor frequência (CHIARADIA et al., 2008).

A cromatografia gasosa é uma das técnicas analíticas cromatográficas mais utilizadas. É a técnica que separa gases ou substâncias volatilizáveis. É baseada em diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa). Tem um alto poder de resolução, é muito atrativa, pois sendo uma técnica quantitativa obtém resultados em concentrações que variam de picogramas a miligramas, sendo necessárias pequenas quantidades das amostras (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998; BONATO, 2006).

A grande limitação deste método é a necessidade de que a amostra seja volátil ou estável termicamente, embora amostras não voláteis ou instáveis possam ser derivadas quimicamente. A cromatografia tem como aliada a rapidez das análises, permitindo que grande número de amostras sejam analisadas em um curto período de tempo. O grande empecilho é a etapa de preparação da amostra, que pode ser longa e complexa, aumentando o tempo e o custo das amostras (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998; BONATO, 2006).

A espectrometria de massas é uma técnica microanalítica utilizada para obter informação do peso molecular e de características estruturais da amostra. Fornece informação sobre a composição elementar de amostras, da estrutura molecular, da composição qualitativa e quantitativa de misturas complexas, da estrutura e da composição de superfícies sólidas e as proporções isotópicas de átomos em amostras (BALL, 2006).

Na espectrometria de massas, alguma forma de energia é transferida à amostra para causar sua ionização. O requisito básico para uma análise é a formação de íons livres em fase gasosa. O alcance e a utilidade do método de espectrometria de massa são ditados pelo processo de ionização. A aparência do espectro de massas de uma espécie molecular é altamente dependente do método de ionização usado. Os agentes ionizantes empregados podem ser distribuídos em duas categorias: as que requerem a amostra em fase gasosa e os agentes que provocam dessorção em amostras sólidas ou líquidas. A vantagem dos últimos é que são aplicáveis a amostras não voláteis e termicamente instáveis. Este é o caso da técnica de espectrometria de massa com dessorção de plasma (Plasma Desorption Mass Spectrometry - PDMS) (BALL, 2006).

A cromatografia pode ser combinada a diferentes sistemas de detecção, tratando-se de uma das técnicas analíticas mais utilizadas e de melhor desempenho. O acoplamento de um cromatógrafo com o espectrômetro de massas combina as vantagens da cromatografia (alta seletividade e eficiência de separação) com as vantagens da espectrometria de massas (obtenção de informação estrutural, massa molar e aumento adicional da seletividade). Para que o acoplamento seja possível, idealmente, é necessário que as características de cada instrumento não sejam afetadas pela sua conexão, assim como não devem ocorrer modificações químicas não controladas do analito e perda de amostra durante a sua passagem do cromatógrafo para o espectrômetro de massas (CHIARADIA et al., 2008).

5. Planejamento fatorial

Os planejamentos experimentais são de grande importância para o pesquisador, pois através deles, com base em princípios estatísticos, é que será extraído do sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo um número mínimo de experimentos possíveis. As técnicas estatísticas de planejamento e análise são capazes de auxiliar o pesquisador e encontrar respostas confiáveis para todas as questões (BARROS NETO, SCARMINIO, BRUNS, 1995).

O planejamento fatorial é uma estratégia analítica útil e sua principal aplicação reside na triagem das variáveis mais relevantes de um determinado sistema analítico. Após este processo de triagem das variáveis mais significativas, são executados experimentos que permitem refinamento e um melhor conhecimento do sistema em estudo. Determinam-se quais são os fatores e as respostas de interesse. Os fatores são as variáveis controladas pelo experimentador que tanto podem ser qualitativos como quantitativos. Pode haver mais de uma resposta de interesse, que pode ser qualitativa (BARROS NETO, SCARMINIO, BRUNS, 1995; VICENTINI et al., 2011).

Experimento fatorial é aquele em que se estudam simultaneamente dois ou mais fatores (tratamentos), cada um deles com dois ou mais níveis. Nos experimentos fatoriais, os tratamentos são obtidos pelas combinações dos níveis dos fatores, por isso dois termos devem ser definidos: fator e nível. Nível é qualquer uma das subdivisões dentro do fator. Um fator é qualquer grupo de tratamentos avaliado. A vantagem dos experimentos fatoriais é que permitem melhor utilização dos recursos, dando maior eficiência, permitem estudar os efeitos principais e os efeitos das interações entre os fatores, e o número de graus de liberdade associado ao resíduo é alto quando comparado com os experimentos simples. As desvantagens do experimento fatorial consistem na análise estatística mais trabalhosa, na análise da variância preliminar, no desdobramento dos graus de liberdade de tratamentos no esquema fatorial; e a interpretação dos resultados se torna mais difícil à medida que aumenta o número de fatores ou de níveis no experimento, o número de tratamentos ou combinações cresce rapidamente e requer maior número de unidades experimentais em relação aos experimentos simples (BARROS NETO, SCARMINIO, BRUNS, 1995; TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

A montagem dos cálculos em uma planilha eletrônica é uma tarefa bastante simples e está ao alcance do leitor interessado. A versatilidade das planilhas permite implementar cálculos tanto de planejamentos experimentais usuais como de

planejamentos que talvez nem estejam disponíveis em pacotes computacionais comerciais como mostra a Figura 9 (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
1	Planejamento Fatorial Completo 2⁴															
2	UNICAMP															
3	Exemplo 1 QN															
4	Data:															
5																
6	Ensaio	Nº Rep.	Respostas				Médias	Variâncias			Efeitos	Erros	t (5)	p		
7	1	1	0.06				0.06			SG	Média 0.0706 ± 0.0058	12.087117	7E-05			
8	2	1	0.01				0.01			SG	1 0.0388 ± 0.0117	3.3159348	0.0211			
9	3	1	0.00				0			SG	2 -0.0488 ± 0.0117	4.1716599	0.0087			
10	4	1	0.01				0.01			SG	3 0.0113 ± 0.0117	0.9626907	0.3799			
11	5	1	0.03				0.03			SG	4 0.1013 ± 0.0117	8.6642166	0.0003			
12	6	1	0.04				0.04			SG	12 0.0388 ± 0.0117	3.3159348	0.0211			
13	7	1	0.00				0			SG	13 0.0138 ± 0.0117	1.176622	0.2923			
14	8	1	0.01				0.01			SG	14 0.0438 ± 0.0117	3.7437973	0.0134			
15	9	1	0.14				0.14				23 0.0013 ± 0.0117	0.1069656	0.919			
16	10	1	0.15				0.15				24 -0.0188 ± 0.0117	1.6044846	0.1695			
17	11	1	0.01				0.01				34 0.0113 ± 0.0117	0.9626907	0.3799			
18	12	1	0.14				0.14				123 -0.0063 ±					
19	13	1	0.15				0.15				124 0.0238 ±					
20	14	1	0.18				0.18				134 -0.0013 ±					
21	15	1	0.02				0.02				234 0.0013 ±					
22	16	1	0.18				0.18				1234 0.0087 ±					
23	Variância das observações individuais →															
24	Variância dos efeitos →															
25	Erro dos efeitos →															
											Nível de significância α : 0.05					
																

Figura 9. Exemplo de planilha para cálculos do planejamento fatorial completo 2⁴, que apresenta a estimativa do erro dos efeitos sem a realização de replicatas (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, D. F.; MAZZEI, J. L.; KAISER, C. R.; D'AVILA, L. A. Assessment of different measurement methods using $^1\text{H-NMR}$ data for the analysis of the transesterification of vegetable oils. **J Am Oil Chem Soc.**, v. 89, p. 619- 630, 2012.

BALL, D. W. **Físico-Química**, v. 2. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006. 875 p.

BARROS NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.; **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: Editora da UNICAMP, 1995. 299 p.

BONATO, P. S. Cromatografia gasosa. In: COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. (Org.) **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2006. Cap. 08, p.203- 272.

BORSATO, D.; DALL'ANTONIA, L. H; GUEDES, C. L. B.; MAIA, E. C. R.; FREITAS, H. R.; MOREIRA, I.; SPACINO, K. R. Aplicação do delineamento simplex-centroide no estudo da cinética da oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos. **Química Nova**, v. 33, n. 8, p. 1726-1731, 2010.

CARTILHA BIODIESEL. Disponível em: http://www.biodiesel.gov.br/docs/Cartilha_Sebrae.pdf. Acesso em: 15/09/2011.

CHIARADIA, M. C.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 623-636, 2008.

CHRISTOFF, P. Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense. 2006. 82 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC, Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia, Curitiba, 2006.

COLLINS, C. H. Princípios básicos de cromatografia. In: COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. (Org.) **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2006. Cap. 01, p.17- 42.

COLODETTI, V. T.; MARTINS, L. D.; RODRIGUES, W. N.; BRINATE, S. V. B.; TOMAZ, M. A. Crambe: aspectos gerais da produção agrícola. **Enciclopédia biosfera, Centro Científico Conhecer**, v. 8, n. 4, p. 258- 269, 2012.

COLNAGO, L. A.; ALMEIDA, F. C. L.; VALENTE, A. P. Espectrometria de massa e RMN no estudo de macromoléculas biológicas. **Química nova na escola**, n. 16, 2002.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477- 486, 2011.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. I.; RAMPIN, M. R. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.

DEGANI, A. L. G.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C. Cromatografia. **Química Nova na Escola**, n. 7, 1998.

GUARIEIRO, L. L. N.; PINTO, A. C.; AGUIAR, P. F.; RIBEIRO, N. M. Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel: diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 421-426, 2008.

INPI. Disponível em: <http://www.inpi.gov.br/noticias/brasil-corre-atras-do-prejuizo-para-produzir-tecnologia-do-biodiesel-1>. Acesso em: 15/09/2011.

JASPER, S. P.; BIAGGIONI, M. A. M.; SILVA, P. R. A.; SEKI, A. S.; BUENO, O. C.; Análise energética da cultura do crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) produzida em plantio direto. **Engenharia Agrícola**, v. 30, n. 3, p. 395-403, 2010.

JUAN, J. C.; KARTIKA, D. A.; WU, T. Y.; HIN, T. Y. Y. Biodiesel production from Jatropha oil by catalytic and non-catalytic approaches an overview. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 452-460, 2011.

KIM, H. J.; KANGA, B. S.; KIM, M. J.; PARK, M. Y.; KIM, D. K. ; LEE, J. S.; LEE, K. Y. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. **Catalysis Today**, v. 93, n. 1, p.315-320, 2004.

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

LEE I.; JOHNSON, L. A.; HAMMOND, E. G. Use of branched-chain esters to reduce the crystallization temperature of biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, n. 10, p. 1155-1160, 1995.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger: princípios de Bioquímica**. 4. ed. São Paulo: Sarvier, 2007,1232 p.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p.1596-1608, 2009.

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

MARCHETTI, J. M. A summary of the available technologies for biodiesel production based on a comparison of different feedstock's properties. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 90, p. 157-163, 2012.

MASIERO, G.; LOPES, H. Etanol e biodiesel como recursos energéticos alternativos: perspectivas da América Latina e da Ásia. **Revista Brasileira Política Internacional**, v. 51, n. 2, p. 60-79, 2008.

MOTA, C. J. A.; PESTANA, C. F. M. Co-produtos da Produção de Biodiesel. **Rev. Virtual Quim.**, v. 3, n. 5, p. 416-425, 2011.

PELLEGRIN, A. C. R. S.; PIRES, C. C.; CARVALHO, S.; PACHECO, P. S.; PELEGRINI, L. F. V.; GRIEBLER, L.; VENTURINI, R. S. Glicerina bruta no suplemento para cordeiros lactentes em pastejo de azevém. **Ciência Rural**, v. 42, n. 8, p. 1477- 1482, 2012.

PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera. **Química Nova**, v. 21, n. 6, p. 744-754, 1998.

PETROBRAS- Biocombustíveis. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia/biocombustiveis/>. Acesso em: 24/08/2011.

PORTELA, F. M. Efeito da catálise ácida e alcalina na produção e propriedades físico-químicas do biodiesel metílico de pinhão manso. 2011. 61 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia- Instituto de Química, Uberlândia, 2011.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B.; Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Revista Analytica**, n. 7, p. 60-67, 2007.

RURAL BIO ENERGIA. Disponível em: <http://ruralbioenergia.com.br/crambe.asp>. Acesso em: 18/09/2011.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: Status and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, v. 4, n. 4, p. 227-242, 1993.

SOUZA, A. D. V.; FÁVARO, S. P.; ÍTAVO, L. C. V.; ROSCOE, R. Caracterização química de sementes e tortas de pinhão-manso, nabo-forrageiro e crambe. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v. 44, n. 10, p. 1328-1335, 2009.

STAMENKOVIC, O. S.; VELICKOVIC, A. V.; VELJKOVIC, V. B. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives. **Fuel**, v. 90, p. 3141–3155, 2011.

STCP Engenharia de Projetos Ltda., 2006. Disponível em: http://www.mma.gov.br/estruturas/sqa_pnla/_arquivos/item_8.pdf. Acesso em 22/11/2012.

SOUZA, A. D. V.; FÁVARO, S. P.; ÍTAVO, L. C. V.; ROSCOE, R. Caracterização química de sementes e tortas. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v.44, n.10, p.1328-1335, 2009.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos

químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.

TÃO, C.; HE, B. Process Study on Enzymatic Hydrolysis of Crambe Oil for Erucic Acid Isolation. **Transactions of the ASABE**, v. 50, n. 1 p. 167-174, 2007.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.

VASCONCELOS, Y. Glicerina, resíduo bem-vindo do biodiesel e as pesquisas em destaque. **Pesquisa FAPESP**, n. 196, p. 58- 63, 2012.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v. 92, n. 3, p. 297-305, 2004.

VICENTINI, F. C.; FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S.; JANEGITZ; B. C.; SANTIAGO, A.; PEREIRA-FILHO, E. R.; FATIBELLO-FILHO, O. Planejamento fatorial e superfície de resposta: otimização de um método voltamétrico para a determinação de Ag (I) empregando um eletrodo de pasta de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 825-830, 2011.

ZHANG, J.; CHEN, S.; YANG, R.; YAN, Y. Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. **Fuel**, v. 89, p. 2939- 2944, 2010.

ZHANG, J.; JIANG, L. Acid-catalyzed esterification of *Zanthoxylum bungeanum* seed oil with high free fatty acids for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 18, p. 8995- 8998, 2008.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, n. 1, p. 1-16, 2003.

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL:

Determinar as condições ótimas da catálise homogênea para a produção de biodiesel metílico a partir de óleo de *Crambe abyssinica* Hochst.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

Para o óleo obtido das sementes de *Crambe abyssinica* Hochst:

- Extrair e caracterizar a qualidade do óleo;
- Verificar o efeito da razão óleo/metanol na produção do biodiesel metílico;
- Verificar o efeito do tempo reacional na produção do biodiesel metílico;
- Verificar o efeito da temperatura reacional na produção do biodiesel metílico;
- Estudar a concentração do catalisador na produção do biodiesel metílico; e
- Identificar a composição do biodiesel metílico.

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL METÍLICO DE *Crambe abyssinica* Hochst VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA

Resumo:

O biodiesel contém em sua composição alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa. As sementes de crambe apresentam elevado teor de óleo, tendo em sua composição o ácido erúico, que tem várias aplicações. Este trabalho teve como objetivo determinar as condições ótimas da catálise homogênea para a produção de biodiesel metílico a partir de óleo de *Crambe abyssinica* Hochst. Foi utilizado RMN de ^1H para analisar a conversão do biodiesel, podendo este método ser utilizado para monitorar a síntese, o rendimento e a qualidade das reações de alcoólise e processos por meio de equações simples, por uma curva de calibração ou pelo uso de um padrão interno. Através dos espectros obtidos, foi possível confirmar reação de transesterificação em quase todos os experimentos, principalmente na catálise alcalina, que apresentou rendimento superior em comparação à catálise ácida, que é uma alternativa a ser utilizada, dependendo das condições experimentais de produção. Tanto na catálise ácida quanto na catálise alcalina, a maior conversão foi observada nas condições razão óleo/álcool 1:10, porcentagem de catalisador 3%, tempo 120 h na catálise ácida e 5 h na alcalina e temperatura de 60 °C.

Palavras chaves: álcool, catalisador, temperatura, economia

Abstract:

Biodiesel contains in its composition alkyl esters of long chain fatty acids. The seeds have a high content of crambe oil, in erucic acid composition that has many applications. This study aimed to determine the optimal conditions of homogeneous catalysis for the production of methyl biodiesel from oil *Crambe abyssinica* Hochst. ^1H NMR was used to analyze the conversion of biodiesel and this method can be used to monitor the synthesis the yield and quality of alcoholysis reactions and processes by means of simple equations, a calibration curve or by use of an internal standard. Through the obtained spectra it was confirmed that there was a transesterification reaction in almost all experiments, especially in alkaline catalysis had a good

performance as compared with acid catalysis, which is an alternative to be used depending on the experimental conditions of production. Both in acid catalysis and in alkaline catalysis was the largest conversion in these conditions: ratio oil / alcohol 1:10 percentage of catalyst 3%, while 120 h in acid catalysis and 5 h in alkaline and temperature 60 °C.

Keywords: alcohol, catalyst, temperature, economy

INTRODUÇÃO

O biodiesel é produzido de fontes renováveis e biodegradáveis de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal. Contém em sua composição alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, substituindo parcial ou totalmente os combustíveis fósseis usados em motores a combustão ou em outro tipo de geração energética (KNOTHE et al., 2006; PETROBRAS, 2011).

Os biocombustíveis poluem menos, pois emitem compostos poluentes em menor quantidade do que os combustíveis fósseis no processo de combustão dos motores e também porque o seu processo de produção tende a ser mais limpo. Podem ser obtidos por diferentes processos, tais como catálise homogênea e heterogênea. Cada processo utilizado tem suas vantagens e desvantagens e os resultados também sofrem variação dependendo da qualidade da matéria-prima utilizada (PETROBRAS, 2011).

Há muitas vantagens na produção e no uso do biodiesel no país por proporcionar o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambientais, econômicos e sociais. Sua produção torna o país menos dependente do petróleo importado, aumentando assim o emprego e diminuindo o êxodo rural, valorizando as regiões do país pela produção de oleaginosas. Desta forma, a produção e o uso do biodiesel aumentam e valorizam as pesquisas em novas tecnologias em torno deste combustível sustentável (BORSATO et al., 2010).

Um dos produtos extraídos das plantas atualmente é o óleo e cerca de dois terços dele são usados na alimentação, fazendo parte da nossa dieta. São fontes de energia que representam grande importância para a indústria na produção de ácidos graxos, glicerina, lubrificantes, carburantes, biodiesel entre outras aplicações (REDA; CARNEIRO, 2007; BORSATO et al., 2010). Uma das culturas utilizadas atualmente para a extração de óleo é o crambe (*Crambe abyssinica* Hochst), que tem origem no

mediterrâneo, pertence à família Brassicaceae, cujas sementes apresentam elevado teor de óleo, sendo que uma das suas aplicações no Brasil é para a produção de biodiesel e também para a produção de forragens. É uma cultura que apresenta baixo custo de produção, seu cultivo é totalmente mecanizado com semeadura no inverno, apresenta ciclo de 90 dias, favorecendo a rotação com outras culturas no verão (SOUZA et al., 2009; COLODETTI et al., 2012).

O Brasil é um dos países com maior potencial para a produção de espécies com fins de geração de biodiesel, devido a fatores como diversidade de espécies potencialmente produtoras de óleo, diversificação das condições edafoclimáticas e da disponibilidade de áreas de cultivo (TRZECIAK et al., 2008). A cultura de crambe em relação a outras culturas oleaginosas como canola, girassol e soja apresenta menor custo de produção e, com novos estudos, a cadeia produtiva pode aumentar ainda mais a rentabilidade para os produtores desta cultura (JASPER; BIAGGIONI; ARBEX SILVA, 2010).

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN de ^1H) tem sido utilizada com sucesso em vários estudos de combustíveis fósseis, sendo frequentemente utilizada em biocombustíveis para monitorar a síntese, o rendimento e a qualidade das reações de alcoólise e processos. As análises de RMN de ^1H permitem determinar o rendimento da transesterificação por meio de equações simples, de construção de curvas de calibração ou pelo uso de um padrão interno. Podemos observar as designações correspondentes dos deslocamentos químicos dos espectros de RMN de ^1H de soja e óleo de colza e os respectivos ésteres metílicos de ácidos graxos obtidos de produtos da reação com metanol na Figura 1. Os sinais obtidos em 3,70 ppm são os hidrogênios metoxílicos e em 4,10- 4,40 ppm são os hidrogênios do glicerol (ANDRADE et al., 2012).

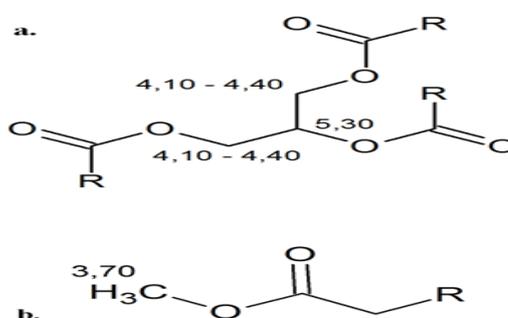


Figura 1. Representação genérica das estruturas: **a.** Triglicerídeos; **b.** Ésteres metílicos derivados (cadeia alifática R) contendo cadeia de ácidos graxos (oleico, linoleico e linolênico) encontrados em óleos vegetais e respectivas atribuições de RMN de ^1H .

O rendimento da transesterificação do óleo pode ser quantificado pela equação 1, através das intensidades dos sinais correspondentes por $^1\text{H-RMN}$, segundo Andrade et al. (2012), apud Knothe (2000).

$$C_K = 100 \times \left(\frac{5 \times I_{ME}}{5 \times I_{ME} + 9 \times I_{AG}} \right) \quad (1)$$

Em que:

C_K : Rendimento da transesterificação

I_{ME} : Integração dos grupos metoxílicos

I_{AG} : Integração do metileno glicerol

Os fatores como tipo de álcool e catalisador, as condições da reação e a concentração de impurezas numa reação de transesterificação determinam o rendimento da reação, bem como os teores de biodiesel obtidos. Assim, este trabalho teve como objetivo determinar as condições ótimas da catálise homogênea para a produção de biodiesel metílico a partir de óleo de *Crambe abyssinica* Hochst, na busca por melhores rendimentos, utilizando RMN de ^1H para determinar os teores de biodiesel obtidos.

MATERIAL E MÉTODOS

Obtenção das sementes

Foram utilizadas sementes de crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) com cascas da variedade BRS Brilhante, cultivadas no período de abril a junho do ano de 2011, na área experimental do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde, município de Rio Verde, GO. A colheita foi realizada manualmente e as sementes foram fornecidas pelo Laboratório de Pós Colheita de Produtos Vegetais.

Extração, análises químicas e degomagem do óleo de crambe

A extração do óleo foi feita com o solvente hexano (P. A). O rendimento para o teor de óleo obtido foi expresso pela média de todas as extrações. A extração do óleo, o índice de acidez, índice de peróxido, índice de iodo foram determinados de acordo com a metodologia oficial descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). O óleo bruto obtido foi

degomado por hidrólise dos fosfatídeos em banho maria por 20 minutos, a 60 °C e agitação magnética. Posteriormente, foi transferido para um funil de separação e deixado em repouso por 48 h, com a obtenção da fase oleosa degomada (OETTERER; REGITANO-D'ARCE; SPOTO, 2006).

Etapa da transesterificação (Catálise ácida e alcalina)

A reação de transesterificação de cada etapa foi feita em duplicata em dois limites- um superior e outro inferior.

Na etapa da catálise ácida, foi utilizado como catalisador o ácido sulfúrico (H_2SO_4), e na catálise alcalina, o hidróxido de potássio (KOH).

Os limites superiores foram: razão de óleo e álcool 1:10 (m/m), com 3% (m/m) de catalisador, tempo de reação de 5 h na catálise alcalina e de 120 h na catálise ácida e temperatura de 60 °C. Os limites inferiores foram: razão de óleo e álcool 1:5 (m/m), com 1% (m/m) de catalisador, tempo de reação 1 h e temperatura ambiente.

As misturas foram colocadas em balões de vidro de 250 mL, que permaneceram sob agitação e controle de temperatura. Após o tempo reacional, a mistura permaneceu em repouso até a separação das fases, sendo feitas a coleta e a lavagem com água quente da transesterificação obtida. A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 anidro, e os solventes, removidos por destilação sob pressão reduzida em um evaporador rotativo, obtendo-se os ésteres metílicos.

Análise cromatográfica

A composição da mistura de ésteres metílicos foi determinada por cromatografia gasosa de alta resolução nas seguintes condições: cromatógrafo gasoso com acoplamento à espectrometria de massas, da marca SHIMADZU, modelo GCMS-QP5050A, dotado de coluna capilar RTX-5 Restek (5% diphenyl/ 95% dimethyl polysiloxane), com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e espessura do filme de 0,25 μm .

As condições de operação do cromatógrafo foram: fluxo na coluna de 1,8 mL min^{-1} ; velocidade linear de 46,6 cm s^{-1} ; temperatura do detector de 240 °C; temperatura do injetor de 220 °C; e gás de arraste hélio. A temperatura inicial do forno foi de 40 °C, por 2 minutos, com uma rampa de 3 °C min^{-1} , até a temperatura de 240 °C, permanecendo por 37 minutos. O volume injetado foi igual a 1,0 μL . O Detector de

massas operou em módulo SCAN, com corte de solvente a 4 minutos e m/z 30 a 700 Dalton.

RMN de ^1H das amostras

Os espectros de RMN de ^1H foram adquiridos em CDCl_3 , a 298 K, em um equipamento Bruker Avance III 500, operando a 11,75 T, observando o núcleo de hidrogênio a 500,13 MHz. O espectrômetro foi equipado com uma sonda multinuclear de detecção inversa para tubo de 5 mm de diâmetro – TBI. O tempo de aquisição foi de 4 s e o de espera, igual a 2 s, usando uma sequência de pulsos padrão.

Cálculo das integrações dos deslocamentos químicos e análise do rendimento da transesterificação por RMN de ^1H

Para determinar as intensidades dos sinais obtidos em 3,70 ppm, que são os hidrogênios metoxílicos, e em 4,10- 4,40 ppm, correspondentes aos hidrogênios do glicerol (ANDRADE et al., 2012), foi utilizado o Programa ACD/ NMR Processor Academic Edition. ACD/ Labs Release: 12.00 Product Version: 12.01 (Build 39104, 18 mar. 2010). As correções de linha de base foram feitas sobre o espectro completo, com cubic spline e média considerando Box Half Width de 5 pts e Noise Factor de 5.

Foi utilizada a equação 1 para monitoramento do progresso da reação de transesterificação do óleo por RMN de ^1H , segundo Andrade et al. (2012), apud Knothe (2000).

$$C_K = 100 \times \left(\frac{5 \times I_{ME}}{5 \times I_{ME} + 9 \times I_{AG}} \right) \quad (1)$$

Em que:

C_K : Rendimento da transesterificação

I_{ME} : Integração dos grupos metoxílicos

I_{AG} : Integração do metileno glicerol

Análises estatísticas

A reação de transesterificação de cada etapa deve ser feita, em duplicata, em dois limites- um superior e outro inferior. A influência de cada variável foi analisada por um experimento em planejamento fatorial (2^4) (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1995).

As condições do experimento foram montadas de acordo com a matriz do planejamento fatorial (Tabela 1). Para as análises estatísticas, foram utilizadas planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais (TEOFILO; FERREIRA, 2005). A comparação das médias foi feita pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Tabela 1. Matriz do planejamento fatorial 2^4 da catálise ácida e alcalina e as condições das variáveis experimentais.

Ensaio	Razão Óleo/Álcool	Catalisador	Tempo	Temperatura
01	-1 (1:5)	-1 (1 %)	-1 (1 h)	-1 (Ambiente)
02	+1 (1:10)	-1 (1 %)	-1 (1 h)	-1 (Ambiente)
03	-1 (1:5)	+1 (3 %)	-1 (1 h)	-1 (Ambiente)
04	+1 (1:10)	+1 (3 %)	-1 (1 h)	-1 (Ambiente)
05	-1 (1:5)	-1 (1 %)	+1 (120 h ácida)/ (5 h alcalina)	-1 (Ambiente)
06	+1 (1:10)	-1 (1 %)	+1 (120 h ácida)/ (5 h alcalina)	-1 (Ambiente)
07	-1 (1:5)	+1 (3 %)	+1 (120 h ácida)/ (5 h alcalina)	-1 (Ambiente)
08	+1 (1:10)	+1 (3 %)	+1 (120 h ácida)/ (5 h alcalina)	-1 (Ambiente)
09	-1 (1:5)	-1 (1 %)	-1 (1 h)	+1 (60 °C)
10	+1 (1:10)	-1 (1 %)	-1 (1 h)	+1 (60 °C)
11	-1 (1:5)	+1 (3 %)	-1 (1 h)	+1 (60 °C)
12	+1 (1:10)	+1 (3 %)	-1 (1 h)	+1 (60 °C)
13	-1 (1:5)	-1 (1 %)	+1 (120 h ácida)/ (5 h alcalina)	+1 (60 °C)
14	+1 (1:10)	-1 (1 %)	+1 (120 h ácida)/ (5 h alcalina)	+1 (60 °C)
15	-1 (1:5)c	+1 (3 %)	+1 (120 h ácida)/ (5 h alcalina)	+1 (60 °C)
16	+1 (1:10)	+1 (3 %)	+1 (120 h ácida)/ (5 h alcalina)	+1 (60 °C)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os testes de índice de acidez, índice de peróxido e iodo são de grande importância, pois indicam o nível de oxidação do óleo, e estes resultados, dependendo do valor, podem comprometer a produção e a qualidade do biodiesel. O aquecimento intermitente, sob a ação do oxigênio atmosférico, acelera o mecanismo de deterioração dos óleos e gorduras, pela ação da hidrólise, oxidação e termo-oxidação (REDA; CARNEIRO, 2007; BORSATO et al., 2010).

Um elevado índice de acidez indica, portanto, que o óleo ou gordura sofreu quebras em sua cadeia, produzindo ácidos graxos livres (SOUZA; NEVES, 2012). O índice de acidez obteve bons resultados de acordo com a literatura, tanto para o óleo de crambe bruto $0,52 \pm 0,06$ mg de KOH kg^{-1} , quanto para o óleo degomado $0,42 \pm 0,06$ (mg de KOH kg^{-1}). Há trabalhos em que os resultados são superiores aos limites

máximos descritos pelas normas EN 14214, ASTM D6751, RANP 07/2008, que é de 0,50 mg de KOH kg⁻¹ (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). Lazzeri e colaboradores (1994) encontraram valores de 0,805 mg de KOH kg⁻¹ e Wazilewski (2012) encontrou 0,68 mg de KOH kg⁻¹. O índice de acidez também é utilizado para o monitoramento da acidez no biodiesel e é um método de grande importância durante a estocagem, sendo que alterações nos valores podem significar presença de água no biodiesel (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

O tipo de catálise a ser utilizado irá depender das condições da matéria-prima. Um alto índice de acidez do óleo irá favorecer a catálise ácida. A catálise ácida não sofre interferência de água ou impurezas, e os ácidos graxos livres do óleo vegetal são convertidos em ésteres metílicos, ao contrário da catálise alcalina, que promove reação de saponificação. Contudo, a reação de transesterificação da catálise ácida ocorre lentamente, o que pode ocasionar problemas na produção do biodiesel (PORTELA, 2011).

O índice de peróxido indica a formação de produtos derivados de processos de oxidação do óleo. Conforme os dados da Tabela 2, observou-se que o óleo bruto apresentou uma menor quantidade de peróxidos, $10,65 \pm 0,07$ meq O₂ kg⁻¹ óleo em relação ao óleo degomado, que foi de $37,16 \pm 0,28$ meq O₂ kg⁻¹ óleo. Tal resultado pode ser explicado pela necessidade de aquecimento do óleo para sua degomagem, o que pode contribuir para a formação de produtos de oxidação. O resultado da análise do óleo bruto de Melo (2010) foi de 2,13 meq O₂ kg⁻¹ óleo. A instabilidade da forma oxidada é muito grande e pode variar segundo a temperatura e a luz. A importância desse índice compreende o estado dos óleos, sua qualidade e origem, além de poder acompanhar a evolução de seu processo oxidativo por meio de análises periódicas (OETTERER; REGITANO-D'ARCE; SPOTO, 2006). O índice de peróxido é um dos parâmetros que pode ser utilizado para monitoramento da degradação oxidativa do biodiesel durante a estocagem (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). Observa-se que os resultados obtidos foram maiores que os da literatura, porém não são significantes para a produção de biodiesel, visto não ser um método que faz parte dos parâmetros do controle de sua qualidade.

O índice de iodo mede a insaturação de óleos e gorduras. O número de insaturações tem efeito nos valores de densidade, viscosidade dos biodieseis e também na estabilidade oxidativa. Quanto maior o número de insaturação, mais susceptível está a molécula à degradação tanto térmica quanto oxidativa, formando produtos insolúveis

que ocasionam problemas de formação de depósitos e entupimento dos sistema de injeção de combustível do motor (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). O óleo de crambe tem menor estabilidade quanto à deterioração por apresentar altos teores de ácidos graxos monoinsaturados, Tabela 3, o que lhe confere baixa estabilidade oxidativa-um ponto a ser considerado para o armazenamento e a produção de biocombustíveis. A Tabela 2 mostra que o índice de iodo para o óleo bruto resultou em $71,80 \pm 4,40$ g I₂/100 g óleo, e para o óleo degomado, em $72,80 \pm 2,78$ g I₂/100 g óleo, não existindo diferença entre os dois tipos de óleo. O resultado relatado por Melo (2010) foi de 82 g I₂/100 g óleo, apresentando pouca diferença em relação aos resultados obtidos no presente trabalho. Os padrões de controle de qualidade do biodiesel para o método índice de iodo descritos pelas normas são: para EN 14214, o máximo é de 120 g I₂/100 g; para ASTM D6751, não há descrição; e a norma ANP 07/2008 solicita somente o registro do resultado da análise (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

O rendimento do óleo de crambe, Tabela 2, foi de $24,89\% \pm 1,82$, corroborando os resultados de Onorevoli (2012), que foram iguais a $26,79\% \pm 0,014$.

Tabela 2. Características químicas do óleo bruto e degomado e o rendimento da extração óleo de crambe.

Parâmetros	Óleo bruto	Óleo degomado
Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)	$0,52 \pm 0,06$	$0,42 \pm 0,06$
Índice de peróxido (meq O ₂ / kg óleo)	$10,65 \pm 0,07$	$37,16 \pm 0,28$
Índice de iodo (g I ₂ /100 g óleo)	$71,80 \pm 4,40$	$72,80 \pm 2,78$
Rendimento do óleo (g/100 de g sementes)	$24,89 \pm 1,82$	

De acordo com a Tabela 3, foi observado na composição dos ácidos graxos dos óleos obtidos por cromatografia gasosa, Figura 2, que o óleo das sementes de crambe da variedade BRS Brilhante apresenta maior quantidade de ácidos graxos insaturados, sendo o componente majoritário o ácido erúico. O ácido erúico correspondeu a $66,70\% \pm 2,03$, que, comparado com o valor de 59,8% de NO e colaboradores (2013), e de 56% de Machado e colaboradores (2008), permite inferir que a variedade usada no presente trabalho apresentou teores mais elevados de ácido erúico. O ácido erúico é um ácido de cadeia longa, também conhecido como ácido cis-13-docosenoico. Este ácido é tóxico para consumo humano, podendo causar lesões cardíacas e outros distúrbios no metabolismo. O ácido erúico e seus derivados são utilizados como aditivos em plásticos e como componente em óleos lubrificantes biodegradáveis. O óleo de crambe também pode ser utilizado na indústria farmacêutica, na produção de

cosméticos e ceras (COLODETTI et al., 2012; NO et al., 2013). Em segundo lugar, está o ácido oleico, correspondendo a $24,13\% \pm 1,79$. Tais resultados estão de acordo com outros estudos relatados por Falasca et al. (2010), Colodetti et al. (2012) e por No et al. (2013).

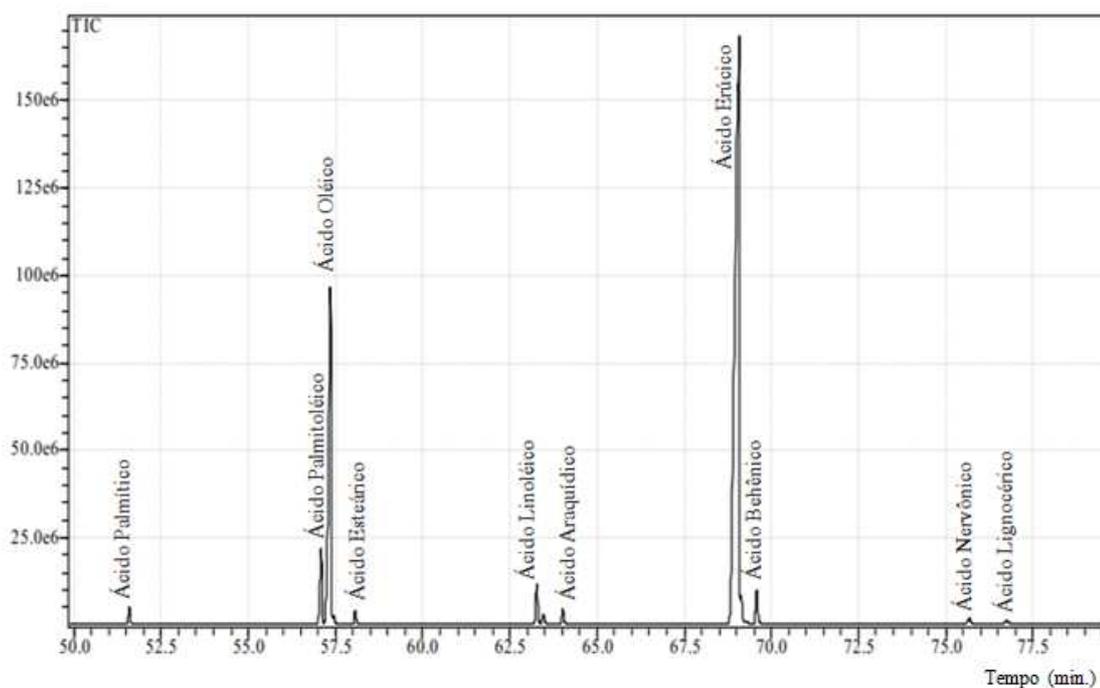


Figura 2. Cromatograma do ensaio 10 da transesterificação alcalina do óleo de crambe.

Tabela 3. Composição dos ácidos graxos da transesterificação alcalina do óleo de crambe.

Ácido graxo	% *	% No et al., 2013
Palmítico (C16:0)	$0,81 \pm 0,11$	2,2
Palmitoleico (C16:1n-7)	-	0,2
Estearíco (C18:0)	$0,61 \pm 0,09$	0,8
Oleico (C18:1n-9)	$24,13 \pm 1,79$	17,5
Linoleico (C18:2n-6)	$3,94 \pm 0,37$	9,3
Linolênico (C18:3n-3)	-	2,5
Araquídico (C20:0)	$0,79 \pm 0,04$	0,9
Gadoleico (C20:1n-9)	-	2
Behênico (C22:0)	$1,91 \pm 0,00$	2,3
Erúctico (C22:1n-9)	$66,70 \pm 2,03$	59,8
Lignocérico (C24:0)	$0,35 \pm 0,02$	0,9
Nervônico (C24:1n-9)	$0,55 \pm 0,02$	1,5

* Média da Transesterificação alcalina dos experimentos 7a e 7b.

A Figura 3 é um exemplo dos espectros de RMN de ^1H , em que se compara o óleo de crambe bruto com a transesterificação obtida, mostrando claramente a produção de biodiesel. Observando a parte superior da Figura 3, no óleo de crambe bruto existem os deslocamentos dos hidrogênios do glicerol em δ 4,2 - 4,4 ppm, ocorrendo, na parte inferior, o aparecimento dos deslocamentos dos hidrogênios metoxílicos em δ 3,7 ppm para o biodiesel metílico. O desaparecimento dos hidrogênios do glicerol na parte inferior da Figura 3 mostra a transesterificação completa do óleo, não tendo restado nenhum sinal destes deslocamentos correspondentes aos triacilgliceróis. Foram obtidas, através dos espectros de RMN de ^1H , Figura 3, as intensidades relativas aos deslocamentos para os hidrogênios do glicerol e metoxílicos, os quais foram utilizados para o cálculo do rendimento da transesterificação (Tabela 4). Este método pode ser utilizado para determinar a composição de cada um deles na amostra, sendo uma metodologia eficiente e rápida para determinar com precisão e qualidade a conversão.

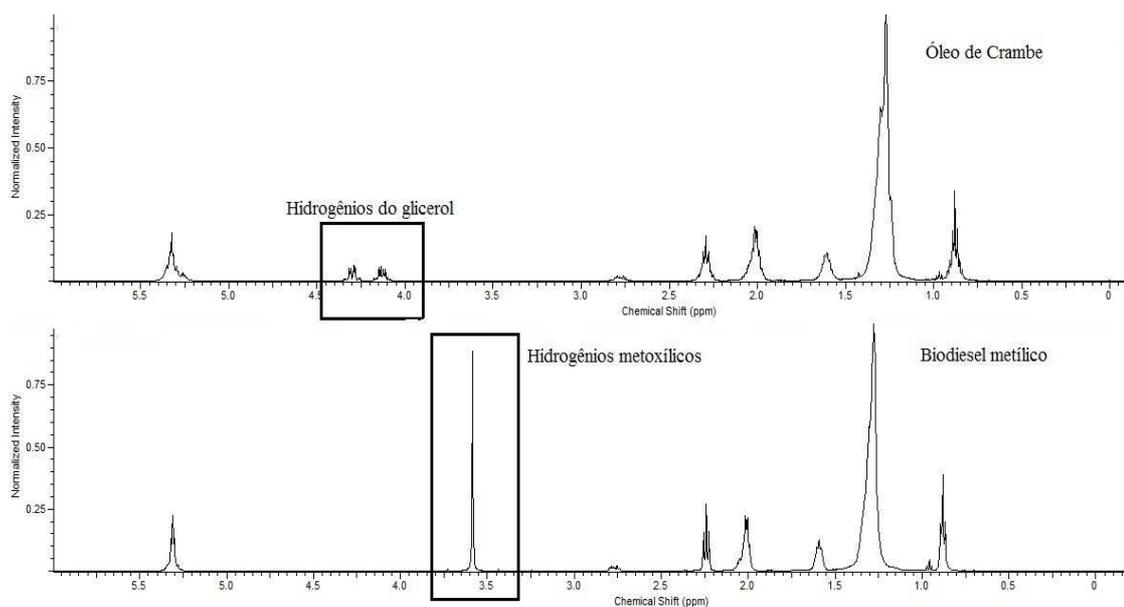


Figura 3. Exemplo de resultados experimentais dos espectros de RMN de ^1H do óleo bruto de crambe (superior) e do biodiesel metílico (inferior).

Através da técnica RMN de ^1H , que foi utilizada para analisar a conversão da transesterificação, os espectros de ressonância obtidos indicam rendimentos para a transesterificação ácida entre 0,37 e 96,55% e para a transesterificação alcalina entre 4,9 e 100%. Comparando os resultados da Tabela 4, pode-se observar que os maiores rendimentos foram obtidos na transesterificação via catálise alcalina. Isto indica que a

catálise alcalina é um método muito mais eficiente para a transesterificação do óleo de crambe. No entanto, a depender das condições de produção, a catálise ácida pode ser uma boa alternativa a ser utilizada, podendo ser obtida uma alta conversão por meio dela. De acordo com Portela (2011), a catálise ácida pode ser empregada como um pré-tratamento do óleo quando for utilizada matéria-prima de qualidade inferior, visto poder conter alto índice de acidez e apresentar teores consideráveis de água (Tabela 4).

Como observado, na catálise alcalina, várias condições experimentais chegaram a conversões acima de 96,5%, sendo que o biodiesel com este valor de conversão pode ser comercializado de acordo com as normas da ANP (Tabela 4).

Nas dezesseis condições experimentais da catálise ácida, somente no ensaio 16 foi obtida uma conversão de 96,5%, cujas condições foram Razão óleo/Álcool 1:10, Catalisador 3%, tempo 120 h e Temperatura de 60 °C, sendo que com este resultado de conversão o biodiesel pode ser comercializado. É viável a produção de biodiesel de óleo de crambe por catálise ácida nestas condições experimentais citadas acima, pois a indústria produtora de biocombustível gera grande quantidade de resíduos que podem ser utilizados para a geração de energia (Tabela 4).

De acordo com a Tabela 4, nas condições experimentais razão óleo/álcool 1:10, porcentagem de catalisador 3%, tempo 5 h (alcalina) e 120 h (ácida) e temperatura de 60 °C, foram obtidas as maiores conversões, tanto para a catálise ácida quanto alcalina.

Tabela 4. Rendimento da conversão da transesterificação metílica do óleo de crambe via catálise ácida e alcalina.

Ensaio	RO/A	Cat.	Tempo	T	Catálise ácida (%)	Catálise alcalina (%)
01	-1	-1	-1	-1	1,82 ± 0,00	10,16 ± 0,44
02	+1	-1	-1	-1	0,74 ± 0,52	4,90 ± 1,05
03	-1	+1	-1	-1	1,66 ± 0,02	29,03 ± 4,86
04	+1	+1	-1	-1	0,37 ± 0,00	27,68 ± 2,31
05	-1	-1	+1	-1	1,79 ± 2,52	52,99 ± 7,83
06	+1	-1	+1	-1	2,53 ± 0,25	26,52 ± 2,35
07	-1	+1	+1	-1	4,08 ± 0,72	99,88 ± 0,17
08	+1	+1	+1	-1	6,33 ± 0,34	76,92 ± 2,76
09	-1	-1	-1	+1	1,60 ± 0,13	99,88 ± 0,17
10	+1	-1	-1	+1	0,55 ± 0,00	99,88 ± 0,17
11	-1	+1	-1	+1	2,26 ± 0,13	99,88 ± 0,17
12	+1	+1	-1	+1	0,83 ± 0,13	99,85 ± 0,21
13	-1	-1	+1	+1	22,40 ± 1,27	99,85 ± 0,21
14	+1	-1	+1	+1	73,00 ± 8,06	100,00 ± 0,00
15	-1	+1	+1	+1	63,58 ± 1,41	100,00 ± 0,00
16	+1	+1	+1	+1	96,55 ± 1,77	99,76 ± 0,00

A Tabela 5 mostra que o efeito da Razão Óleo/Álcool da catálise ácida aumenta o rendimento da conversão em $10,214 \pm 0,7861$ pontos percentuais, sendo o excesso de álcool um fator essencial no aumento da transesterificação. Foi utilizada, nos ensaios experimentais, Tabela 1, a razão mássica óleo/álcool de 1:5 e 1:10. De acordo com a literatura para a obtenção de maiores rendimentos na reação de transesterificação, a razão molar comumente empregada, utilizando o metanol, é de 1:6 (PEREIRA; ANDRADE, 1998; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009), que corresponde a um grande excesso de álcool.

Analisando o efeito da concentração do catalisador ácido (H_2SO_4), nota-se aumento de $8,9044 \pm 0,7861$ pontos percentuais no rendimento da transesterificação ao alterar a concentração do catalisador de 1% para 3% (Tabela 5).

Para o efeito do tempo sobre o rendimento da transesterificação, houve aumento médio de $32,553 \pm 0,7861$ pontos percentuais na catálise ácida, ao passar de 1 h para 120 h (Tabela 5). Nas condições experimentais usadas no presente trabalho, Tabela 1, foi observada conversão máxima de 96,5%, Tabela 4, sendo que quanto mais tempo de reação maior a transesterificação. Estudos de Knothe e colaboradores (2006) comprovaram que na catálise ácida o rendimento obtido é elevado (99%), mas a reação é lenta, sendo necessárias temperaturas acima de 100 °C e mais de 3 h para alcançar o rendimento citado. Entretanto, de acordo com Pereira; Andrade (1998), Lôbo; Ferreira; Cruz (2009), Stammenkovic e colaboradores, (2011), o metanol é mais reativo e por isso implica menor temperatura e tempo de reação.

O efeito da temperatura sobre o rendimento da conversão aumentou $30,183 \pm 0,7861$ pontos percentuais na catálise ácida, Tabela 5, ao passar da temperatura ambiente para 60 °C. Isto demonstra que o aquecimento é um fator essencial para o aumento do rendimento da transesterificação. As variáveis tempo e temperatura foram as mais significativas, causando um aumento médio no rendimento da transesterificação de 32 e 30 pontos percentuais, respectivamente (Tabela 5). A Tabela 5 mostra que todos os efeitos foram positivos, exceto o efeito da interação de segunda ordem Razão óleo/Álcool x Catalisador. Isto significa que aumentando os valores das variáveis, ou seja, partindo do nível inferior para o superior, haverá aumento no rendimento da transesterificação. Todos os efeitos observados foram estatisticamente significativos a 5%.

O efeito da interação de segunda ordem Razão óleo/Álcool x Catalisador significa que à medida que aumenta a Razão óleo/Álcool de 1:5 para 1:10 e o

catalisador de 1% para 3%, há uma diminuição em $2,0869 \pm 0,7861$ pontos percentuais na transesterificação. Esta diminuição significa economia, pois não é necessário aumentar a quantidade destas matérias-primas, gerando resultados positivos para o produtor de biodiesel, sendo os gastos menores. De acordo com a literatura para a obtenção de maiores rendimentos na reação de transesterificação, a razão molar comumente empregada utilizando o metanol é de 6:1, enquanto para o etanol é de 9:1 a 12:1 (PEREIRA; ANDRADE, 1998; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009), que corresponde a um grande excesso de álcool.

Pode-se observar que os efeitos de segunda ordem Razão óleo/Álcool x Temperatura, Catalisador x tempo, Catalisador x Temperatura obtiveram resultados em média de 10 pontos percentuais. E que a interação do Tempo x Temperatura obteve melhor resultado, $30,018 \pm 0,7861$ (Tabela 5).

A média de transesterificação dos dezesseis experimentos da catálise ácida foi de 17% (Tabela 5). A catálise ácida é uma opção a ser utilizada dependendo das condições em que for produzido o biodiesel, pois um dos ensaios apresentou resultado superior a 96%, podendo o biodiesel ser comercializado de acordo com as normas (Tabela 4).

Tabela 5. Efeito das variáveis da transesterificação metílica via catálise ácida.

Efeitos	Condições	Média ± Erro	P
Razão óleo/Álcool	1:5 → 1:10	$0,214 \pm 0,7861$	6.10^{-10}
Catalisador	1% → 3%	$8,9044 \pm 0,7861$	5.10^{-09}
Tempo	1 h → 120 h	$32,553 \pm 0,7861$	1.10^{-17}
Temperatura	Amb. → 60 °C	$30,183 \pm 0,7861$	3.10^{-17}
Razão óleo/Álcool x Catalisador	1:5 → 1:10 X 1% → 3%	$-2,0869 \pm 0,7861$	0,0173
Razão óleo/Álcool x tempo	1:5 → 1:10 X 1 h → 120 h	$11,427 \pm 0,7861$	1.10^{-10}
Razão óleo/Álcool x Temperatura	1:5 → 1:10 X Amb. → 60 °C	$10,059 \pm 0,7861$	8.10^{-10}
Catalisador x tempo	1% → 3% X 1 h → 120 h	$8,8019 \pm 0,7861$	6.10^{-9}
Catalisador x Temperatura	1% → 3% X Amb. → 60 °C	$7,5119 \pm 0,7861$	5.10^{-8}
Tempo x Temperatura	1h → 120 h X Amb. → 60 °C	$30,018 \pm 0,7861$	4.10^{-17}
Média geral de transesterificação	17,504 ± 0,393		3.10^{-8}

* Amb.= Ambiente

O efeito da razão Óleo-Álcool foi significativo para o rendimento da conversão e diminuiu $7,5906 \pm 0,9189$ pontos percentuais, em média, na catálise alcalina, Tabela 6, ao passar da razão molar de 1:5 para 1:10. O excesso de álcool não é o fator essencial para o aumento da conversão da transesterificação, e sim um fator negativo na catálise alcalina quando se aumenta esta variável. Isto indica que não é preciso aumentar a quantidade de álcool para ter um bom rendimento, representando um ganho, pois

diminuirá os custos da cadeia produtiva de biodiesel por óleo de crambe. De acordo com Machado colaboradores (2008), quando se utiliza grande quantidade de etanol em relação ao óleo, o rendimento da conversão é comprometido, confirmando os resultados obtidos da catálise alcalina (MACHADO et al., 2008).

O efeito da concentração do catalisador alcalino aumentou o rendimento em $16,782 \pm 0,9189$ pontos percentuais ao passar de 1% para 3% (Tabela 6). Na catálise alcalina, a elevação da quantidade de catalisador aumenta o rendimento da transesterificação de maneira expressiva. Como se pode observar pelos resultados, a catálise alcalina é a melhor alternativa a ser empregada, respeitando suas limitações quanto a ácidos graxos livres, água e impurezas no óleo. Os catalisadores homogêneos alcalinos metóxido de sódio, metóxido de potássio, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio são os mais utilizados por serem mais eficientes, gerando alto rendimento durante a transesterificação, chegando a ser em torno de 98% a conversão, agem de forma mais rápida e são menos corrosivos do que o processo utilizando catalisador ácido. Eles apresentam menor custo, apesar de menos reativos, podendo ser aumentada a quantidade de 1 a 2% mol para haver maior conversão (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998; VICENTE; MARTÍNEZ; ARACIL, 2004).

Para o efeito do tempo sobre o rendimento da transesterificação, houve um aumento de $22,513 \pm 0,9189$ pontos percentuais na catálise alcalina ao passar de 1 h para 5 h (Tabela 6). Com estes dados, pode-se inferir que quanto maior o tempo reacional, maior o rendimento da transesterificação, obtendo-se uma conversão do óleo de crambe em seus respectivos ésteres alquílicos.

O efeito da temperatura sobre o rendimento da conversão aumentou $59,448 \pm 0,9189$ pontos percentuais na catálise alcalina (Tabela 6), ao passar da temperatura ambiente para 60 °C. Entre todas as variáveis analisadas a temperatura foi a mais significativa. O aquecimento é um fator essencial no aumento da conversão da transesterificação com maior impacto principalmente na catálise alcalina. Haverá aumento no custo de produção do biodiesel de óleo de crambe devido ao uso de aquecedores nas caldeiras. Entretanto, mesmo com o custo energético para o aquecimento, o processo é viável para o produtor, pois ocorrerá maior transesterificação. Utilizando os resíduos gerados pela produção de biodiesel, não existirão estes custos, visto estes resíduos também poderem ser comercializados como forma de energia, entre outros fins. A matéria-prima e os custos de produção do biodiesel influenciam decisivamente na escolha de qual processo utilizar.

A Tabela 6 mostra que todas as interações são significativas a 5%, exceto a interação Razão óleo/Álcool x Catalisador.

Segundo a Tabela 6, a interação Razão óleo/Álcool x tempo tem média de -5,3594 pontos percentuais. Este valor negativo significa que se os valores do nível inferior forem alterados para o superior, a conversão será menor, o que não é bom para o produtor. O mesmo efeito aconteceu com as interações Catalisador x Temperatura, cujo rendimento foi comprometido em $-16,812 \pm 0,9189$ pontos percentuais, e o Tempo x Temperatura, em $-22,483 \pm 0,9189$. Estes dados demonstram que é de extrema importância avaliar com precisão as condições de produção de biodiesel, visto que, dependendo das condições em que for produzido o biocombustível, seu rendimento será comprometido, o que significa grandes perdas para o produtor.

Os efeitos das interações Razão óleo/Álcool x Temperatura e Catalisador x tempo são positivos e mostram que ocorreu efeito de sinergia, pois se alterarmos os valores dos efeitos, passando-os do nível inferior para o superior, a conversão será aumentada mais do que com os efeitos separados (Tabela 6).

De acordo com a Tabela 6, a catálise alcalina resultou em uma conversão média de $70,163\% \pm 0,4594$ nas dezesseis condições experimentais, tendo sido obtida, em alguns ensaios, a máxima conversão possível, comprovando que a catálise alcalina é a melhor a ser utilizada.

Comparando os efeitos das interações da catálise ácida, Tabela 5, com a alcalina, Tabela 6, pode ser observado que somente na catálise alcalina ocorreu efeito de sinergia.

Segundo Machado e colaboradores (2008), as maiores taxas de transesterificação foram obtidas com temperatura de 60 °C, maior porcentagem de catalisador e razão molar álcool etílico/óleo moderada. Os resultados das Tabelas 5 e 6 confirmam os dados da literatura, pois para uma maior transesterificação, a razão molar óleo/álcool, concentração de catalisador, tempo e o controle da temperatura são primordiais para uma boa conversão, sendo que estas variáveis influenciam diretamente na transesterificação.

Tabela 6. Efeito das variáveis da transesterificação metílica via catálise alcalina

Efeitos	Condições	Média ± Erro	P
Razão óleo/Álcool	1:5 → 1:10	-7,5906 ± 0,9189	4.10 ⁻⁰⁷
Catalisador	1% → 3%	16,782 ± 0,9189	4.10 ⁻¹²
Tempo	1 h → 5 h	22,513 ± 0,9189	4.10 ⁻¹⁴
Temperatura	Amb. → 60 °C	59,448 ± 0,9189	9.10 ⁻²¹
Razão óleo/Álcool x Catalisador	1:5 → 1:10 X 1% → 3%	0,3044 ± 0,9189	0,7448
Razão óleo/Álcool x tempo	1:5 → 1:10 X 1 h → 5 h	-5,9294 ± 0,9189	8.10 ⁻⁶
Razão óleo/Álcool x Temperatura	1:5 → 1:10 X Amb. → 60 °C	7,5606 ± 0,9189	4.10 ⁻⁰⁷
Catalisador x tempo	1% → 3% X 1 h → 5 h	6,3781 ± 0,9189	3.10 ⁻⁰⁶
Catalisador x Temperatura	1% → 3% X Amb. → 60 °C	-16,812 ± 0,9189	4.10 ⁻¹²
Tempo x Temperatura	1 h → 5 h X Amb. → 60 °C	-22,483 ± 0,9189	4.10 ⁻¹⁴
Média geral de transesterificação	70,163 ± 0,4594		1.10⁻²⁶

* Amb.= Ambiente

CONCLUSÃO

Foi confirmada pela técnica de RMN de ¹H a transesterificação do óleo de crambe em uma das condições experimentais na catálise ácida e em várias condições experimentais na alcalina. A busca por melhores condições foi atingida, sendo que a catálise alcalina é melhor para produção de biodiesel que a catálise ácida. O melhor rendimento da conversão pode ser obtido em diversas condições, sendo de grande importância fatores como razão óleo/álcool 1:10, catalisador 3%, tempo 120 h na catálise ácida e de 5 h na catálise alcalina e temperatura de 60 °C, sendo a temperatura fator essencial para o aumento da conversão. A escolha do método irá depender dos objetivos do produtor de biodiesel, pois os custos destes fatores interferem na escolha.

A catálise ácida é uma alternativa de transesterificação a ser utilizada, porém vários fatores interferem no resultado da transesterificação. A catálise alcalina, em várias condições experimentais, resultou em uma alta conversão, confirmando que a catálise alcalina homogênea é a melhor a ser utilizada. Na catálise alcalina, todas as variáveis analisadas comparadas com a catálise ácida obtiveram melhores resultados na razão óleo/álcool 1:5, temperatura de 60 °C, catalisador alcalino a 3% (m/m) e o tempo reacional de 5 h.

A cultura de crambe apresenta baixo custo de produção, ciclo perene de 90 dias, o que favorece a rotação com outras culturas. Suas sementes contêm bom teor de óleo quando comparadas com sementes de outras oleaginosas, tendo em sua composição o ácido graxo erúico. A produção de biodiesel de óleo de crambe é uma forma de agregar

valor, visto que, juntamente com o biodiesel, são gerados resíduos da cadeia produtiva, que trazem lucros e incentivos para o produtor. Devido a todas essas vantagens, a cultura de crambe apresenta um grande potencial a ser explorado pelo setor agrícola.

AGRADECIMENTOS

À Capes e CNPq, pelo apoio financeiro, e ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano - Campus Rio Verde.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

ANDRADE, D. F.; MAZZEI, J. L.; KAISER, C. R.; D'AVILA, L. A. Assessment of different measurement methods using $^1\text{H-NMR}$ data for the analysis of the transesterification of vegetable oils. **J Am Oil Chem Soc.**, v. 89, p. 619- 630, 2012.

BARROS NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.; **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: Editora da UNICAMP, 1995. 299 p.

BORSATO, D.; DALL'ANTONIA, L. H; GUEDES, C. L. B.; MAIA, E. C. R.; FREITAS, H. R.; MOREIRA, I.; SPACINO, K. R. Aplicação do delineamento simplex-centroide no estudo da cinética da oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos. **Química Nova**, v. 33, n. 8, p. 1726-1731, 2010.

COLODETTI, T. V.; MARTINS, L. D.; RODRIGUES, W. N.; BRINATE, S. V. B.; TOMAZ, M. A. **Enciclopédia biosfera, Centro Científico Conhecer**, v.8, n.14, p. 258- 269, 2012.

FALASCA, S.L.; FLORES, N.; LAMAS, M.C.; CARBALLO, S.M.; ANSCHAU, A. *Crambe abyssinica*: An almost unknown crop with a promissory future to produce biodiesel in Argentina. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 3, p. 5808-5812, 2010.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos Físico-Químicos para análises de alimentos**. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

JASPER, S. P.; BIAGGIONI, M. A. M.; ALBEX SILVA, P. R. Comparação do custo de produção do crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) com outras culturas oleaginosas em sistema de plantio direto. **Revista energia na agricultura**, v. 25, n. 4, p.141-153, 2010.

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

LAZZERI, L.; LEONI, O.; CONTE, L. S.; PALMIERI, S. Some technological characteristics and potential uses of *Crambe abyssinica* products. **Industrial Crops and Products**, v. 3, p. 103-112, 1994.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p.1596-1608, 2009.

MACHADO, M. F.; BARROS, A. P. B.; Brasil, A. N.; Soares, L. O.; Nunes, D. L. Produção de biodiesel a partir de óleo de crambe (*Crambe abyssinica*) utilizando álcool etílico. In: 5º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Anais, UFLA, Lavras, 2008.

MELO, M. A. M. F. Avaliação das propriedades de óleos vegetais visando a produção de biodiesel. 2010. 118 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba. Programa de Pós Graduação em Química, João Pessoa, 2010.

NO, D. S.; ZHAO, T. T.; KIM, B. H.; CHOI, H. -D.; KIM, I-H. Enrichment of erucic acid from crambe oil in a recirculated packed bed reactor via lipase-catalyzed ethanolysis. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 87, p. 6-10, 2013.

OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. Barueri: Manole, 2006. p. 612.

ONOREVOLI, B. Estudo de *Crambe abyssinica* como fonte de matérias primas oleaginosas: óleo vegetal, ésteres metílicos e bio-óleo. 2012. 132 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul- Programa de Pós Graduação em Ciências dos Materiais, Porto Alegre, 2012.

PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera. **Química Nova**, v. 21, n. 6, p. 744-754, 1998.

PETROBRAS – Biocombustíveis. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia/biocombustiveis/>. Acesso em: 24/08/2011.

PORTELA, F. M. Efeito da catálise ácida e alcalina na produção e propriedades físico-químicas do biodiesel metílico de pinhão manso. 2011. 61 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia- Instituto de Química, Uberlândia, 2011.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B.; Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Revista Analytica**, n. 7, p. 60-67, 2007.

STAMENKOVIC, O. S.; VELICKOVIC, A. V.; VELJKOVIC, V. B. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives. **Fuel**, v. 90, p. 3141–3155, 2011.

SOUZA, A. D. V.; FÁVARO, S. P.; ÍTAVO, L. C. V.; ROSCOE, R. Caracterização química de sementes e tortas de pinhão-manso, nabo-forrageiro e crambe. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v. 44, n. 10, p. 1328-1335, 2009.

SOUZA, K. A. F. D.; NEVES, V. A. **Determinação de ácidos graxos (AG) livres e Índice de acidez (IA)**. Disponível em:

[Http://www.fcfar.unesp.br/alimentos/bioquimica/praticas_lipidios/indice_acidez.htm](http://www.fcfar.unesp.br/alimentos/bioquimica/praticas_lipidios/indice_acidez.htm).
Acesso em: 25/04/12.

TEOFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, 2005.

TRZECIAK, M. B.; NEVES, M. B.; VINHOLES, P. S.; VILLELA, F. A. Utilização de sementes de espécies oleaginosas para produção de biodiesel. **ABRATES**, v. 18, n. 1, 2, 3, p.30- 38, 2008.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v. 92, n. 3, p. 297-305, 2004.

WAZILEWSKI, W. T. Estudo da estabilidade do biodiesel de crambe e soja. 2012. 50 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná- Programa de Pós Graduação em Energia na Agricultura, Cascavel, 2012.

CONCLUSÃO GERAL

A técnica RMN de ^1H mostrou-se eficiente para analisar a conversão da transesterificação, sendo um método confiável e rápido. Através dos espectros obtidos, foi possível confirmar a reação de transesterificação em quase todos os experimentos, principalmente na catálise alcalina, que teve um ótimo rendimento, quando comparada com a catálise ácida, que é uma alternativa de produção dependendo das condições experimentais.

Foi observado na catálise alcalina que em vários experimentos houve condições de produção viável de biodiesel e que vários fatores como razão óleo/álcool, catalisador, tempo e temperatura são essenciais para um melhor rendimento, com economia de tempo e custo. O custo da produção é um fator essencial que irá interferir na escolha do produtor de qual processo utilizar.

Conclui-se que para maior transesterificação do óleo de crambe, tanto na catálise ácida quanto na alcalina, foram decisivos os fatores razão óleo/álcool 1:10, porcentagem de catalisador 3%, tempo 120 h catálise ácida e 5 h catálise alcalina e temperatura 60 °C. Já na catálise alcalina, várias condições experimentais mostraram conversão acima de 96,5%, e com esta porcentagem de conversão, ele pode ser comercializado. Nas condições razão óleo/álcool 1:5, porcentagem de catalisador 3%, tempo 5 h e temperatura 60 °C, foi obtida 100% de conversão. E a vantagem desta condição experimental é que se utilizou menor quantidade de metanol, o que significa economia para o produtor de biodiesel. Para a escolha de qual variável alterar, é preciso saber o objetivo, porque aumentando a temperatura para 60 °C, há maior conversão da transesterificação, principalmente na catálise alcalina, mas também há aumento com o

custo dos aquecedores, porém podem ser utilizados os resíduos gerados durante o processo de produção do biodiesel para a geração de energia.

O estudo de melhores condições para a produção de biodiesel é importante, pois favorece o conhecimento de quais variáveis podem ser alteradas para economizar com as matérias-primas sem comprometer a maior transesterificação, incentivando a produção de biodiesel com menor custo.

O crambe é uma cultura promissora para a atividade agrícola, devido a suas vantagens, como, por exemplo, baixo custo de produção, ciclo perene, o que favorece a rotação de culturas, grande quantidade de óleo em suas sementes e maior quantidade na sua composição do ácido graxo erúico, que tem várias aplicações. Esta cultura pode ser utilizada para produção de biodiesel e de forragens.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Substituir o metanol pelo etanol, que é menos tóxico, e o Brasil produz em larga escala.

Desenvolver pesquisas acompanhando a cinética da conversão, utilizando menores intervalos de tempo, analisando diversas condições experimentais como razão óleo/álcool, catalisador, temperatura e definição dos tempos reacionais ótimos.

Desenvolver pesquisas de custos da produção de biodiesel de crambe por vários processos. O preço das matérias-primas está em constante oscilação, sendo este fator essencial para a escolha de qual processo utilizar. O crambe é uma cultura promissora para a agricultura e deve ser cada vez mais inserida em nosso agronegócio.