

Fabrcia Gasparini

**Avaliao e Adaptao das Condiões da EN 14103 para
Quantificao de Esteres em Biodieseis Etlicos puros de
Soja, Babaçu, Palma e Sebo Bovino e em suas Misturas**

Dissertao apresentada ao Instituto de
Quimica, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos para
a obtenao do titulo de Mestre em
Quimica

Orientador: Prof. Dr. Jos Eduardo de Oliveira

Araraquara

2010

Curriculum Vitae

1. IDENTIFICAÇÃO

Nome: Fabrícia Gasparini

Endereço: Rua Travessa "A" 138, Usina de Estreito, Pedregulho, SP

Telefone: (16) 3171-6233

Identidade: 33.637.319-3 SSP

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

Licenciatura em Química, 2003 – 2007. Instituto de Química - UNESP. Araraquara, SP

3. PREMIAÇÃO

Prêmio CRq 4ª. Região. Categoria Química de Nível Superior, 2006.

4. PUBLICAÇÕES

GASPARINI, F.; WEINERT, P. L.; LEMOS, S.; LIMA, L. S.; PEZZA, L.; PEZZA, H. R. A simple and green analytical method for formaldehyde determination. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, p. 1531-1537, 2008.

RAINONE, R.; OLIVEIRA, P. V. de.; GASPARINI, F.; FLUMIGNAN, D. L.; OLIVEIRA, J. E. de. Direct Determination of Sulphur in Biodiesel by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy. *Spectrochimica Acta. Part B, Atomic Spectroscopy*, 2010. (SUBMETIDO).

5. ÁREAS DE ATUAÇÃO

Química Orgânica

Química Orgânica. Básica, Laboratório de Pesquisa

Química Orgânica. Cromatografia

Química Analítica

6. IDIOMAS

Inglês. Leitura e compreensão de textos

Atividades Realizadas

DISCIPLINAS

Cursou as seguintes disciplinas e realizou estágio docência.

Disciplina	Créditos	Conceito
Metrologia em Química e Qualidade (2008)	12	A
Métodos Espectrométricos I (2008)	12	B
Quimiometria (2008)	10	B
Tópicos Especiais: Microscopia de Força Atômica (2009)	3	A
Tópicos Especiais: Monitoração de processos e controle de qualidade de produtos por espectroscopia NIR (2010)	4	A
Estágio Docência: Química Orgânica Experimental (2008)	4	A

Além disso, participou dos Seminários Gerais da Pós-Graduação, assistindo dezesseis seminários, Realizou a prova de proficiência em língua estrangeira (30 de julho 2008).

ATIVIDADES EXTRACURRICULARES

CURSOS

- Espectroscopia na região do Infravermelho médio (FTIR) e NIR. Ministrado por Mery dos Santos Filho. Realizado nas instalações da: *Isolab Treinamentos Ltda*, São Paulo, SP, carga horária: 15h, 2008.

- Proteção Radiológica. Ministrado por Walter de Siqueira Paes. Realizado no Instituto de Química – UNESP, Araraquara, SP, carga horária: 50h, 2008.

- Implantação da ABNT NBR ISO/IEC 17025: 2005. Ministrado por Cristiano Vicente. Realizado no Instituto de Química – UNESP, Araraquara, SP, carga horária: 20h, 2008.

- Incerteza de Medição. Ministrado por Gilmar Gualberto Soares. Realizado no Instituto de Química – UNESP, Araraquara, SP, carga horária: 20h, 2009.

- Formação de Auditores Internos NBR ISO 14001:2004. Ministrado por Eneida Miranda de Toledo. Realizado no CIESP, Araraquara, SP carga horária: 16h, 2009.

- Introdução a ABNT ISO/IEC 17025. Ministrado por Kelly Roberta Pacheco Martins. Realizado no Instituto de Química – UNESP, Araraquara, SP, carga horária: 24h, 2010.

TRABALHOS TÉCNICOS

- GASPARINI, F. BARRETOS, D. A.; HATANAKA, R. R.; FLUMIGNAN, D. L.; OLIVEIRA, J. E. de. 4ª. Reunião do Programa de Comparação Interlaboratorial em Biodiesel - 4º PIB/ANP. 2009.

- GASPARINI, F. BARRETOS, D. A.; HATANAKA, R. R.; FLUMIGNAN, D. L.; OLIVEIRA, J. E. de. 5ª. Reunião do Programa de Comparação Interlaboratorial em Biodiesel - 5º PIB/ANP. 2009.

- BARRETOS, D. A.; HATANAKA, R. R.; GASPARINI, F.; FLUMIGNAN, D. L.; OLIVEIRA, J. E. de. 1ª. Programa de Comparação Interlaboratorial do Projeto Celab – Confiabilidade em Ensaios Laboratoriais de Biocombustíveis. 2009.

- GASPARINI, F.; FLUMIGNAN, D. L.; OLIVEIRA, J. E. de. Avaliações dos Desempenhos dos infravermelhos Médios existentes no Mercado, para atender os ensaios EN 14078, ASTM D7371 e NBR 15568 estabelecido na Resolução ANP nº 15/08. 2008.

- GASPARINI, F.; FLUMIGNAN, D. L.; OLIVEIRA, J. E. de. Avaliações dos desempenhos dos Tituladores Coulométricos Karl-Fischer existentes no Mercado, para atender o ensaio ASTM D6304 estabelecido na Resolução ANP nº 07/08. 2008.

- FLUMIGNAN, D. L.; GASPARINI, F.; OLIVEIRA, J. E. de . Avaliações dos Desempenhos dos ICP-OES existentes no Mercado, para atender os ensaios ASTM D5453 e ENs 14107 e 14538 estabelecidos na Resolução nº 07/08 - ANP. 2008.

- GASPARINI, F.; FLUMIGNAN, D. L.; OLIVEIRA, J. E. de.; SKROBOT, V. L. ; COSTA, C. B. ; ALBUQUERQUE, J. ; DE OLIVEIRA FILHO, W. P.; RALDENES, E. .
Implementação de Metodologia de Quantificação de Biodiesel em Óleo Diesel de acordo com a EN14078. 2008.

TREINAMENTO OPERACIONAL

- Rancimat (Carga horária: 8h), para atender o ensaio EN 14112 estabelecido na Resolução ANP nº 07/08.

- Analisador de Micro Resíduo de Carbono Tanaka ACR-M3 (Carga horária: 8h), para atender o ensaio ASTM D4530 estabelecido na Resolução ANP nº 07/08.

- Viscosímetro Tanaka AKV-202 (Carga horária: 8h), para atender o ensaio ASTM D445 estabelecido na Resolução ANP nº 07/08.

- Analisador de Ponto de Fulgor Petrotest PMA-4 (Carga horária: 8h), para atender o ensaio ASTM D93 estabelecido na Resolução ANP nº 07/08.

- Analisador de Ponto de Entupimento Tanaka AFP-102 (Carga horária: 8h), para atender o ensaio ASTM D6371 estabelecido na Resolução ANP nº 07/08.

- Analisador de corrosividade ao Cobre Petrotest (Carga horária: 8h), para atender o ensaio ASTM D130 estabelecido na Resolução ANP nº 07/08.

- Titulador Automático KEM Kyoto AT-500 N2 (Carga horária: 8h), para atender os ensaios ASTM D664 e EN 14111 estabelecidos pela Resolução ANP nº 07/08.

- Cromatógrafo Gasoso Shimadzu GC-2010AF; injetor OCI/PTV-2010, Detetor FID-2010; Auto amostrador AOC-5000; Auto amostrador AOC-20s, Auto injetor AOC-20i e Software GC-Solution (Carga horária: 47h), treinamento em operação do sistema e implementação de metodologias para análises de biodiesel, para atender os ensaios EN 14103, EN 14105 e EN 14110 estabelecidos na resolução ANP nº 07/08.

- Espectrômetro de Infravermelho médio e próximo com transformada de Fourier modelo Nicolet 6700 MID/NIR e espectrômetro de Infravermelho médio com transformada de Fourier modelo Nicolet IR - 200 FT-IR (Carga horária: 26h)

TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS CIENTÍFICOS

- GASPARINI, F.; LIMA, J. R. O.; GHANI, Y. A.; SEQUINEL, R.; FLUMIGNAN, D. L.; OLIVEIRA, J. E.; Otimização das condições de produção de biodiesel etílico a partir do óleo de noz da Índia. 2009. 6º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos Gorduras e Biodiesel. 2009.

- HATANAKA, R. R.; GASPARINI, F.; SEQUINEL, R.; GHANI, Y. A.; LIMA, J. R. O.; FLUMIGNAN, D. L.; OLIVEIRA, J. E.; Avaliação e adaptação das condições da EN 14103 para quantificação de ésteres em misturas de biodieseis etílicos de soja, babaçu e palma. 2009. 2º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia em Biodiesel. 2009.

- GHANI, Y. A.; GASPARINI, F.; LIMA, J. R. O.; OLIVEIRA, J. E.; Aleurites mollucana – Potencial oleaginosa para emprego em fins energéticos. 2009. 17º Encontro da SBQ Regional Franca, Ribeirão Preto, São Carlos, Araraquara. 2009.

- MORGENTAL, R.D.; GASPARINI, F.; FLUMIGNAN, D. L.; OLIVEIRA, J. E. de; TANOMARU FILHO, M.; TANOMARU, J. M. G. Avaliação do pH e do teor de cloro em soluções irrigadoras e associações para utilização em Endodontia. 26º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa Odontológica - 26ª SBPqO, 2009. 26ª SBPqO - PNC 041, 2009.

- RAINONE, R. ; OLIVEIRA, P. V. de; GASPARINI, F. ; FLUMIGNAN, D. L. ; OLIVEIRA, J. E. de. Análise de Enxofre em Biodiesel por ICP-OES. 15º Encontro Nacional de Química Analítica, 2009. (15º ENQA - TR 052), 2009.

OUTROS

- 17º Reunião do Programa Interlaboratorial de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis - 17º PIC/ANP. 2009.

- 17º Reunião do Programa Interlaboratorial de Marcadores de Combustíveis - 17º PIM/ANP. 2009.

Dedico aos meus pais, Antonio Carlos e Vilma, e minha irmã, Flávia, pelo apoio incondicional, carinho e amor. A vocês, o meu amor e minha eterna gratidão.

Agradecimentos

Deus, por ter iluminado meus passos e permitido que eu cumprisse mais uma etapa em minha vida;

Aos meus pais, que amo muito, pela confiança depositada em mim, por todos os valores que hoje comigo carrego e pelo amor incondicional;

A minha querida irmã Flávia e meu cunhado Almir, que mesmo de longe, sempre torceram por mim e ao meu sobrinho (Lucas), que me alegra só por existir.

Ao Prof. Dr. José Eduardo de Oliveira pela orientação, pelas conversas e pela contribuição para o meu amadurecimento pessoal e profissional;

Aos docentes do Instituto de Química, pelos ensinamentos repassados;

Aos servidores técnico-administrativos, pela colaboração no desenvolvimento do projeto;

Aos pós-graduandos e pesquisadores do CEMPEQC: Rafael, Rodrigo, Curumim, Carlos Eduardo (Catarina), pelas orientações e colaborações no trabalho desenvolvido, e, em especial ao doutorando José Renato de Oliveira Lima e Dr. Danilo Luiz Flumignan, cujas colaborações foram de grande importância para a execução desta dissertação

Aos funcionários (Maria Luiza, Kelly, Maurício, Glaucia, Karen, José Ricardo, Deividy, Anderson, Tuane e Denise) estagiários (Aline, Maísa, Jéssica, Marcela e Adrielle) e alunos de iniciação científica (Nádia e Yussra) do CEMPEQC, pela amizade, informações fornecidas e serviços prestados no decorrer do trabalho;

A meus queridos amigos sempre dispostos a ajudar nas horas difíceis e que acabaram sendo o apoio longe de casa (Denise, Fer, Moc, Saha, Lílian, Zé Renato e Curumim). E aos demais amigos da pós-graduação (Lili, Rodrigo, Letícia, Murilo, Gabriel, Thiago Sequinel, Tanabi, Paraíba, Mi, João, Jardes, Mobrau, Piá, Freira, Fabrício e Maicon) que de certa forma fizeram parte da minha vida e que tornaram essa jornada agradável e divertida;

A meus queridos amigos de Franca que fazem parte da minha história (Jeane, Marusa, Isaías, Maria Laura, Priscila, Elisa, Júlia, José Flávio, Débora, Sérgio, Ingrid, Rose, Aline e Renata);

A FUNDUNESP pela bolsa concedida e ao CEMPEQC pelo financiamento deste projeto e por toda infra-estrutura oferecida.

RESUMO

Nos últimos anos o biodiesel foi agregado à matriz energética brasileira como um componente de grande importância, sobretudo do ponto de vista estratégico e ambiental. O biodiesel, obtido a partir de óleos/gorduras, apresenta várias vantagens enquanto pretendo substituto do diesel. A grande diversidade de óleos e gorduras possibilita encontrar uma gama de matérias primas dispersas em todo o território brasileiro com grande potencial para produção de biodiesel. Porém, biodieseis produzidos a partir de diferentes matérias primas podem apresentar restrições relacionadas às metodologias utilizadas no controle de sua qualidade. Os métodos normalizados estabelecidos pela ANP às vezes não se aplicam a biodieseis obtidos a partir de certas fontes de triacilglicerídeos. A EN 14103, norma que estabelece o método para determinação do teor de éster em biodieseis, foi elaborada para a análise de biodieseis exclusivamente metílicos obtidos de óleos/gorduras que possuem ésteres de cadeias carbônicas predominantes na faixa de C14:0 a C24:1. A norma estabelece o C17:0 (heptadecanoato de metila) como padrão interno. Considerando o cenário nacional, a EN 14103 torna-se inadequada para a quantificação de biodieseis etílicos e metílicos que apresentam quantidades relevantes de ésteres de cadeias carbônicas curtas (C8:0 a C12:0), além disso, a utilização do C17:0 como padrão interno inviabiliza também a quantificação de biodieseis que o contém em sua composição. Através de uma avaliação e adaptação das condições da EN 14103, foi possível quantificar biodieseis etílicos provenientes de matérias primas e/ou “*blends*” que possuem cadeias carbônicas na faixa C8:0 a C24:1, utilizando padrões tanto metílicos quanto etílicos. O estudo viabilizou ainda a quantificação de biodieseis etílicos que possuem o C17:0 em sua composição, utilizando como padrão interno o C17:0 metílico (heptadecanoato de metila).

Palavras-Chave: Biodiesel. EN 14103. Cromatografia gasosa. Soja. Babaçu. Palma. Sebo bovino. Éster.

ABSTRACT

In the last years the biodiesel was added to the Brazilian energetic matrix as a great important component, mainly under the strategic and environmental aspects. The biodiesel, obtained from oil/fat, presents several advantages as substitute of the diesel. The great variety of oils and fats allow finding a range of raw materials dispersed throughout the Brazilian territory with huge potential for producing biodiesel. However, restriction related to the methodology employed in the biodiesel quality control can be related by the variety of raw materials. Nor all the standardized methods established by the ANP are applied to the biodiesel obtained from any oleaginous. EN 14103, method applied to quantify the biodiesel ester content, was elaborated to analysis exclusively methylic biodiesel produced from oil/fat, which contains carbonic chain esters between C14:0 and C24:1. This method employs C17:0 (methyl heptadecanoate) like internal standard. Considering the national scene, this method becomes inadequate for the ethylic biodiesel quantification that presents relevant quantities of short carbon chains esters (C8:0 and C12:0). Furthermore, the use of C17:0 as internal standard also affect the biodiesel quantification containing this ester in his composition. Through an evaluation and adaptation of the EN 14103 conditions, was possible to quantify ethylic biodiesel obtained from raw materials and/or "blends" that have carbon chains between C8:0 and C24:1, using both methylic and ethylic standards. This study also enabled the quantification of ethyl biodiesel having the C17:0 in his composition, using the methylic C17:0 (methyl heptadecanoate) as internal standard.

Key words: Biodiesel. EN 14103. Gas chromatography. Soybean. Babassu. Palm. Tallow. Ester.

Lista de Figuras

Figura 1 -	Histórico da produção e utilização dos combustíveis desde o 1º choque do petróleo até a vigência do B5	22
Figura 2 -	Reação geral de transesterificação	26
Figura 3 -	Mecanismo da transesterificação utilizando catalisador básico	26
Figura 4 -	Matérias primas para produção de Biodiesel no Brasil - Julho/09	46
Figura 5 -	Separação de pigmentos de plantas realizada por M. Tswett	49
Figura 6 -	Componentes básicos de um cromatógrafo a gás	50
Figura 7 -	Tipos de coluna para Cromatografia Gasosa: (a) coluna empacotada; (b) WCOT; (c) SCOT; (d) PLOT	53
Figura 8 -	Esquema do Detector de Ionização de Chama	55
Figura 9 -	Fluxograma geral de desenvolvimento do trabalho	59
Figura 10 -	Sistema montado para preparação do biodiesel e introdução do catalisador	62
Figura 11 -	Cromatograma do biodiesel etílico de sebo com alta conversão em éster	66
Figura 12 -	Cromatograma do biodiesel etílico de sebo com baixa conversão em éster	67
Figura 13 -	Cromatograma do biodiesel etílico de babaçu com alta conversão em éster	67
Figura 14 -	Cromatograma do biodiesel etílico de babaçu com baixa conversão em éster	67
Figura 15 -	Cromatograma do biodiesel etílico de palma com alta conversão em éster	67
Figura 16 -	Cromatograma do biodiesel etílico de palma com baixa conversão em éster	68
Figura 17 -	Cromatograma do biodiesel etílico de soja com alta conversão em éster	68
Figura 18 -	Cromatograma do biodiesel etílico de soja com baixa conversão em éster	68

Figura 19 -	Representação dos resultados das quantificações para amostras que contém babaçu utilizando os métodos 1 oficial (ENPMet C14C24) e 3 (PMet C8C24)	75
Figura 20 -	Cromatograma do biodiesel etílico de sebo bovino com altas taxas de conversão em ésteres comparado com o cromatograma do padrão C17:0 metílico	77
Figura 21 -	Cromatograma do biodiesel etílico de sebo bovino com altas taxas de conversão em ésteres comparado com o cromatograma do padrão C17:0 etílico	77
Figura 22 -	Cromatograma do biodiesel etílico de sebo bovino com baixas taxas de conversão em ésteres comparado com o cromatograma do padrão C17:0 metílico	77
Figura 23 -	Cromatograma do biodiesel etílico de sebo bovino com baixas taxas de conversão em ésteres comparado com o cromatograma do padrão C17:0 etílico	78
Figura 24 -	Cromatograma do padrão C17:0 metílico puro	78
Figura 25 -	Área do pico do padrão C17:0 metílico que co-elui com o pico do biodiesel de sebo bovino que elui no mesmo tempo de retenção e área do pico C17:0 do biodiesel etílico de sebo bovino	81
Figura 26 -	Comparação entre as quantificações utilizando a Equação 1 e 2	86

Lista de Tabelas

Tabela 1 -	Parâmetros de qualidade do biodiesel: Resolução ANP nº 07/08	29
Tabela 2 -	Especificações para a internacionalização do biodiesel	38
Tabela 3 -	Características de culturas de oleaginosas com potencial para uso energético	40
Tabela 4 -	Composição química do óleo de babaçu em ácidos graxos	41
Tabela 5 -	Composição química do óleo de palma em ácidos graxos	42
Tabela 6 -	Composição química do óleo de soja em ácidos graxos	43
Tabela 7 -	Composição química do sebo bovino em ácidos graxos	44
Tabela 8 -	Principais ácidos graxos/% m/m dos óleos e gordura utilizados	60
Tabela 9 -	Condições utilizadas na preparação dos biodieseis	61
Tabela 10 -	Condutividades da primeira e última água de lavagem para os biodieseis que apresentam altas conversões em ésteres	63
Tabela 11 -	Condutividades da primeira e última água de lavagem para os biodieseis que apresentam baixas conversões em ésteres	63
Tabela 12 -	Teor de água residual nos biodieseis	63
Tabela 13 -	Programação de temperatura utilizada para a obtenção dos cromatogramas	65
Tabela 14 -	Descrição das condições cromatográficas utilizadas nesta dissertação	70
Tabela 15 -	Tempos de retenção para o C14:0 e C24:1	70
Tabela 16 -	Teores de ésteres obtidos utilizando os métodos 1 e 2	71
Tabela 17 -	Tempos de retenção para o C8:0	72
Tabela 18 -	Teor de éster para as amostras que contém cadeias carbônicas predominantes entre C14:0 e C24:1 utilizando os métodos 3 e 4 e comparando com os métodos 1 e 2	72
Tabela 19 -	Valores de t-calculado	73

Tabela 20 -	Teor de éster para as amostras que contém cadeias carbônicas a partir de C:8 utilizando os métodos 3 e 4 e comparando com o método 1oficial (EN 14103)	74
Tabela 21 -	Tempos de retenção para o C17:0	76
Tabela 22 -	Relação entre as áreas dos picos para as amostras de biodiesel de sebo puro e misturas 1, 2, 4, 9, 10 e 12	79
Tabela 23 -	Resultados para o calculo da porcentagem de ésteres com e sem a utilização dos fatores de correção calculados	82
Tabela 24 -	Relação entre as áreas dos picos dos biodieseis de sebo bovino mostradas na Tabela 22 e misturas 1, 2, 4, 9, 10 e 12	84
Tabela 25 -	Teores finais de ésteres para os biodieseis de sebo bovino calculados de acordo com a equação 1 e 2	85

Apêndices

Apêndice A -	Tabela com os tipos de biodieseis em cada amostra	96
Apêndice B -	Teores de éster utilizando os métodos 1 e 2	99
Apêndice C -	Teor de éster para as amostras que contém cadeias carbônicas predominantes entre C14:0 e C24:1 utilizando os métodos 3 e 4 e comparando com os métodos 1 e 2	100
Apêndice D -	Teor de éster para as amostras que contém cadeias carbônicas a partir de C:8 utilizando os métodos 3 e 4 e comparando com o método 1 (EN 14103)	101
Apêndice E -	Teores finais de éster para os biodieseis de sebo bovino	102

Abreviaturas

ABNT -	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP -	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM -	American Society for Testing and Materials
BX -	mistura diesel-biodiesel
CEN -	Comité Européen de Normalisation
CEMPEQC -	Centro de Monitoramento e Pesquisa na Qualidade de Combustíveis, Biocombustíveis, Petróleo e Derivados
CG -	Cromatografia Gasosa
CG-DIC -	Cromatografia Gasosa acoplada a Detector de Ionização de Chama
CNPE -	Conselho Nacional de Política Energética
CNNPA -	Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos
C8:0 -	Octanoato
C14:0 -	Tetradecanoato
C17:0 -	Heptadecanoato
C24:1 -	Nervonato
DIC -	Detector de Ionização de Chama
DOU -	Diário Oficial da União
INMETRO -	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
ISO -	International Organization for Standardization
NBR -	Norma Brasileira
OGR -	óleos e gorduras residuais
PCA -	Principal Component Analysis
PCR -	Principal Component Regression
PLS -	Partial Least Squares

Sumário

1. Introdução	20
2. Objetivos	24
2.1. <i>Objetivo geral</i>	24
2.2. <i>Objetivos específicos</i>	24
3. Revisão bibliográfica	25
3.1. <i>O biodiesel</i>	25
3.2. <i>Parâmetros de qualidade do biodiesel</i>	28
3.2.1. Massa específica	30
3.2.2. Viscosidade cinemática	30
3.2.3. Teor de água	30
3.2.4. Teor de éster	31
3.2.5. Sódio + potássio, cálcio + magnésio e fósforo	31
3.2.6. Número de cetano	31
3.2.7. Ponto de entupimento de filtro a frio	32
3.2.8. Índice de acidez	32
3.2.9. Glicerol livre, total, mono-, di- e triacilglicerol	32
3.2.10. Metanol ou etanol	33
3.2.11. Índice de iodo	33
3.2.12. Estabilidade a oxidação	33
3.3. <i>Normas técnicas</i>	34
3.3.1. Regulamentos técnicos	36
3.4. <i>Internacionalização do biodiesel</i>	37
3.5. <i>Óleos e gorduras estudados</i>	40
3.5.1. Óleo de babaçu	41
3.5.2. Óleo de palma	42
3.5.3. Óleo de soja	43
3.5.4. Sebo bovino	44
3.6. <i>Teor de éster no biodiesel</i>	45
3.7. <i>Cromatografia gasosa</i>	49
3.7.1. Gás de arraste	51
3.7.2. Introdução da amostra	51
3.7.3. Coluna	52
3.7.4. Detecção por ionização de chama (DIC)	54
3.7.5. Análise quantitativa: padrão externo e padrão interno	56

4. Materiais e métodos	57
4.1. <i>Materiais</i>	57
4.1.1. Padrões, reagentes e solventes	57
4.1.2. Amostras	57
4.1.3. Equipamentos utilizados	58
4.2. <i>Métodos</i>	59
4.2.1. Preparação do biodiesel	60
4.2.2. Preparação das misturas	64
4.2.3. Análises das amostras	64
5. Resultados e Discussão	65
5.1. <i>Quantificação dos teores de ésteres</i>	65
5.2. <i>Teores de conversão em ésteres</i>	69
5.3. <i>Emprego da EN 14103 para biodieseis etílicos</i>	70
5.4. <i>Emprego da EN 14103 para biodieseis que apresentam cadeias carbônicas de C8:0 a C14:0</i>	72
5.5. <i>Emprego da EN 14103 para biodieseis que contêm ésteres com cadeia C17:0</i>	76
5.6. <i>Discussão do perfil cromatográfico do biodiesel de sebo bovino</i>	87
6. Conclusão	88
Referências	89
Apêndices	96

1. Introdução

A idéia do uso de biodiesel no Brasil não é recente. Já em 1982 foram realizados diversos testes em colaboração com a indústria automobilística. Dentre os vários combustíveis testados vale ressaltar o biodiesel etílico de soja puro e a mistura de 30% de biodiesel etílico de soja e 70% de óleo diesel¹. Apesar dos resultados se apresentarem promissores, o alto custo do produto, à época, inibiu seu uso comercial. Posteriormente, com a elevação dos preços dos derivados de petróleo e com a crescente preocupação ambiental, o biodiesel passou a ser visto como uma alternativa economicamente viável, tecnicamente plausível, aceitável do ponto de vista ambiental e prontamente disponível, uma vez que, pode ser obtido a partir de uma grande variedade de fontes vegetais, gordura animal e OGR (óleos e gorduras residuais)².

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2009, de 1,6 bilhões de litros e uma capacidade instalada, em janeiro de 2010, para a produção de 4,7 bilhões de litros³. Vários fatores são altamente favoráveis ao cultivo de diferentes fontes vegetais para produção de biodiesel, tais como clima, vocação agrícola e a disponibilidade de cerca de 100 milhões de hectares de terras virgens adequadas à agricultura. O avanço na produção de biodiesel torna o Brasil um país estrategicamente importante para o mundo inteiro, devido ao esgotamento das reservas energéticas fósseis, já conhecidas⁴. No Brasil, cerca de 45 % da energia e 18% dos combustíveis consumidos são renováveis, ao passo que no resto do mundo, a média de energia proveniente de fontes não renováveis chega a 86%. Pioneiro mundial no uso de biocombustíveis, o Brasil alcançou uma posição almejada por muitos países que buscam fontes renováveis de energia, como alternativas estratégicas ao petróleo³.

Outro fator importante da produção e uso do biodiesel é a diminuição da dependência do diesel importado. Em 2008, seu uso evitou a importação de 1,1 bilhões de litros de diesel de petróleo resultando numa economia de cerca de US\$ 1 bilhão e sua produção já gerou cerca de 600 mil postos de trabalho no campo³. Além da diminuição da dependência do diesel importado, o biodiesel traz outro benefício para a sociedade resultante da ampliação de seu uso; o efeito positivo sobre o meio ambiente, acarretando a diminuição das principais emissões veiculares, como a

liberação de menos compostos contendo enxofre e a não emissão de fumaça preta nem odores desagradáveis pela exaustão dos motores⁴⁻⁶. Possibilita, também, a utilização dos créditos de carbono vinculados ao mecanismo limpo de produção, decorrente do protocolo de Kioto (ratificado em 1997 e, válido até dezembro de 2012). Portanto, a produção e o uso do biodiesel no Brasil propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social.

Em 13 de janeiro de 2005 através da Lei nº 11.097⁷ o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira e a partir desta data a Agência Nacional de Petróleo (ANP) passou a denominar-se Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. A ANP assumiu a atribuição de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel (B100) e da mistura óleo diesel-biodiesel (BX). Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil deve conter 5% de biodiesel (denominado B5). Esta regra foi estabelecida pela Resolução ANP nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel³.

A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis. A Figura 1 mostra o histórico da produção e utilização dos combustíveis desde o primeiro choque do petróleo até a vigência do B5.

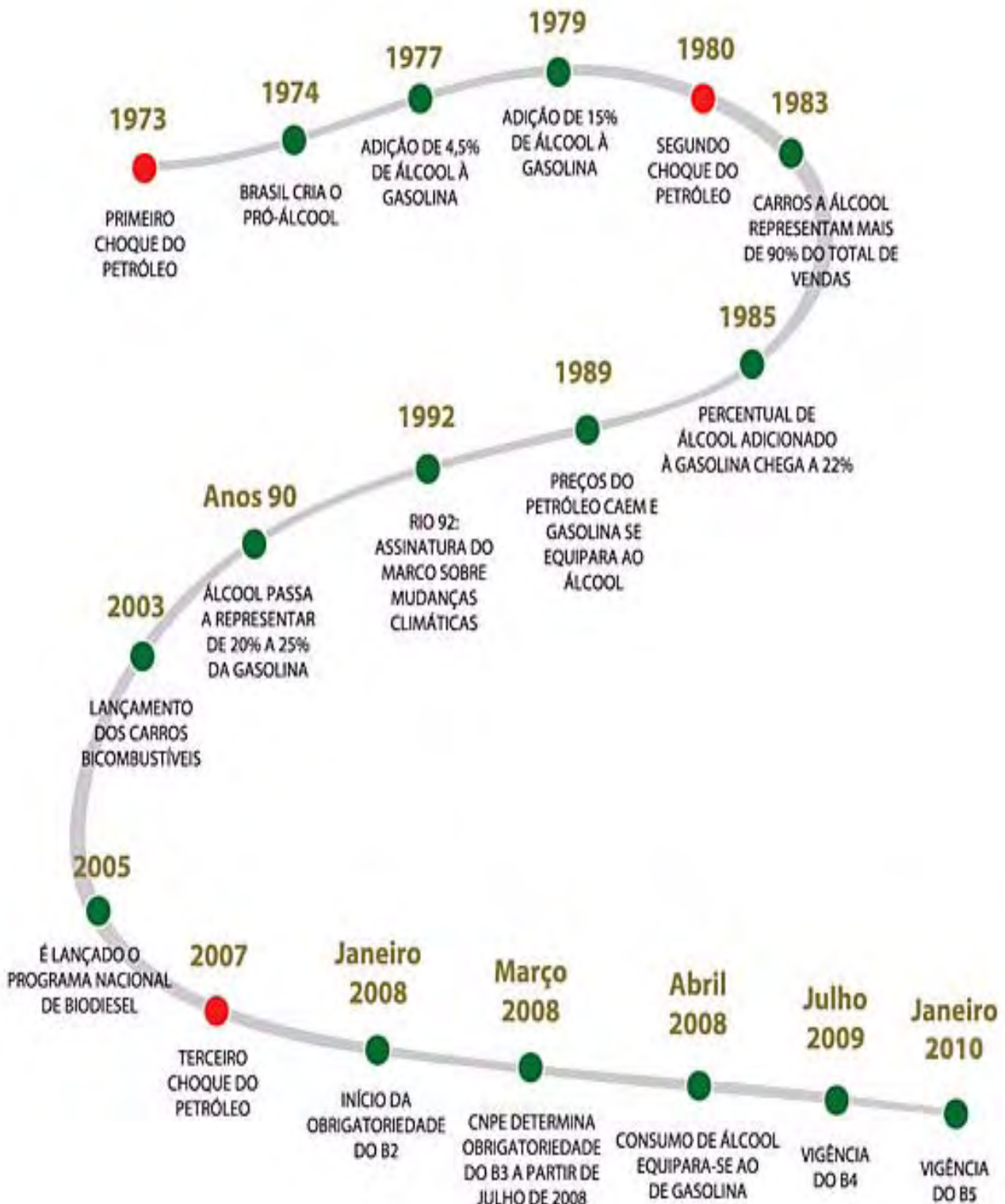


Figura 1: Histórico da produção e utilização dos combustíveis desde o 1º. Choque do petróleo até a vigência do B5³.

No desempenho dessa nova função, a ANP editou normas de especificação do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel, promoveu a adaptação das normas regulatórias e realizou leilões para estimular a oferta do biocombustível para a mistura BX.

Vários parâmetros devem atestar a qualidade do biodiesel comercializado no país, sendo que o principal deles é a determinação do teor de ésteres. Segundo a Resolução ANP nº 07/08 o ensaio para este parâmetro deve ser de acordo com a EN 14103⁸.

A EN 14103 foi desenvolvida para análise de biodieseis metílicos na faixa C14:0 a C24:1 obtidos de óleos predominantemente encontrados na Europa (como canola e girassol) e utiliza C17:0 como padrão interno. No Brasil a utilização da EN 14103 apresenta três grandes limitações: a primeira relacionada à grande diversidade de matérias primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil, por exemplo babaçu; a segunda refere-se ao fato de que a norma europeia não contempla a análise de biodieseis obtidos utilizando etanol como matéria prima e biodieseis obtidos a partir de sebo bovino, que possui C17:0 em sua composição.

Diante destas considerações, é importante que exista uma metodologia cromatográfica alternativa à EN 14103 que esteja em sintonia, tanto com a ampla variedade de matérias primas utilizadas na produção de biodiesel, quanto com os diferentes tipos de alcoóis que podem ser utilizados na sua produção. Como no Brasil há um grande número de fontes de triacilglicerídeos adequadas à produção de biodiesel, este produto quando comercializado no território nacional tende a ser uma mistura de diferentes matrizes. Neste trabalho foram utilizadas quatro diferentes fontes de triacilglicerídeos (soja, palma, babaçu e sebo bovino) para produção de biodieseis etílicos. A escolha destas matrizes foi baseada na diversidade das cadeias dos ácidos graxos nelas presentes⁵, inclusive C8:0 e C12:0 no babaçu.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

O objetivo do trabalho é, partindo das condições da EN 14103, desenvolver método para a análise quantitativa dos teores de ésteres etílicos que apresentem cadeias carbônicas de C8:0 a C24:1 e que também quantifique os teores de ésteres em biodieseis que apresentam o C17:0 em sua composição.

2.2. Objetivos específicos

Detalhadamente este objetivo contempla as seguintes etapas:

- Estudar a aplicabilidade da EN 14103 para quantificar ésteres etílicos;
- Estudar a aplicabilidade da EN 14103 para quantificar biodieseis que apresentam ésteres de cadeias carbônicas de C8:0 a C14:0 em sua composição;
- Estudar a viabilidade de quantificar os teores de ésteres biodieseis que apresentam ésteres com cadeia carbônica C17:0 em sua composição.

3. Revisão bibliográfica

3.1. O biodiesel

O biodiesel é definido como uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos resultante da transformação química de triacilglicerídeos (óleos e gorduras). Pode ser obtido através de diferentes processos, como craqueamento, esterificação ou transesterificação. O craqueamento térmico ou pirólise é um processo que provoca a quebra de moléculas por aquecimento a altas temperaturas na presença ou não de catalisador, este processo transforma os glicerídeos em hidrocarbonetos, semelhantes ao diesel de petróleo. O aquecimento ocorre na ausência de ar ou oxigênio com temperaturas superiores a 450°C. A alta temperatura requerida pela reação é uma grande desvantagem ⁹. Em 18 de janeiro de 2006, foi inaugurada na Universidade de Brasília (UnB) a primeira usina piloto que utiliza o processo de craqueamento térmico ⁴.

A obtenção de biodiesel através da esterificação é catalisada por ácido. Neste processo é necessário hidrolisar os triacilglicerídeos e então esterificar os ácidos graxos obtidos, ou então utilizar diretamente os ácidos graxos. Na indústria este processo é denominado hidroesterificação. A vantagem de se utilizar a reação de esterificação é que a eventual alta acidez ou umidade do óleo não são limitações para a reação. Todavia a reação torna-se complexa uma vez que é necessária mais uma etapa no processo industrial em relação à transesterificação ^{10, 11}.

A tecnologia para produção de biodiesel predominante no mundo é o processo de transesterificação, Figura 2. Na transesterificação os triacilglicerídeos (óleos e gorduras) reagem com um álcool, na presença de um catalisador ácido forte ou base forte, produzindo, majoritariamente, uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol (co-produto) ^{12, 13}.

A reação de transesterificação consiste na substituição no grupo acila, na presença de etanol ou metanol, dando origem a ésteres metílicos ou etílicos e glicerol. A molécula de óleo vegetal é formada por três grupos acila ligados ao íon gliceróxido (triacilglicerídeo). A Figura 3 mostra o mecanismo para a reação de transesterificação.

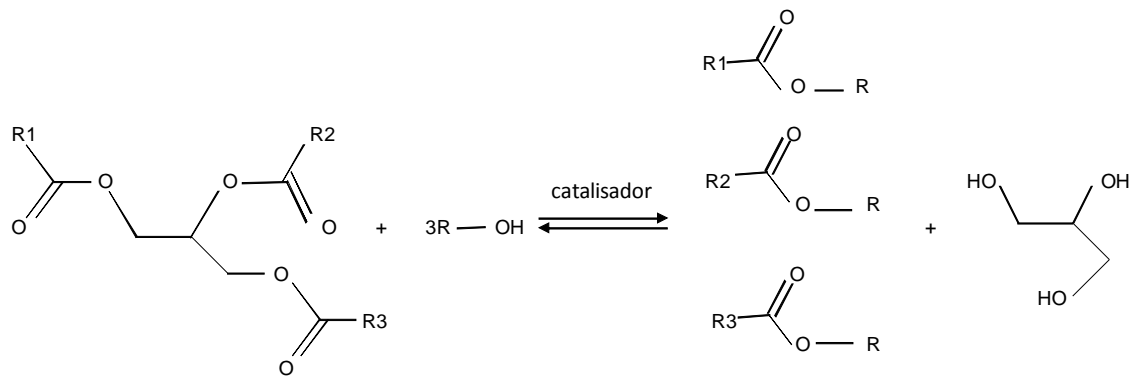


Figura 2: Reação geral de transesterificação.

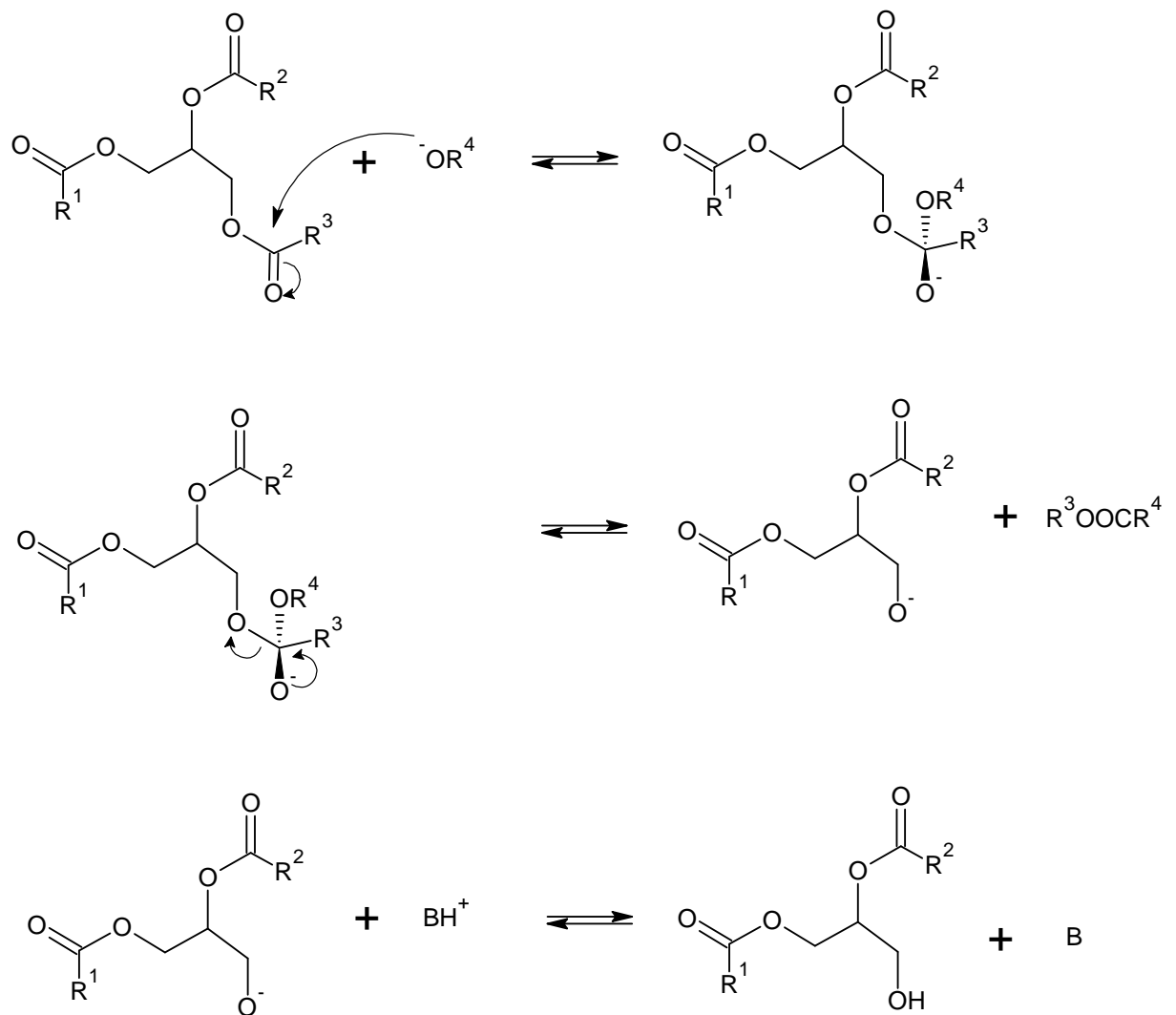


Figura 3: Mecanismo da transesterificação utilizando catalisador básico¹⁰.

Dentre os catalisadores mais utilizados na reação de transesterificação estão o ácido sulfúrico, ácido clorídrico, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e seus alcóxidos correspondentes. Catalisadores alcalinos propiciam processos mais rápidos que os catalisadores ácidos, portanto os catalisadores alcalinos são os mais empregados nas reações de transesterificação ^{14, 15}.

O álcool mais utilizado na transesterificação é o metanol devido à simplicidade do processo, ou seja, tempo de reação reduzido, boa separação entre a fase glicerol e a fase dos ésteres metílicos e alta conversão dos triacilglicerídeos em ésteres metílicos, além do menor preço em relação ao etanol⁵. Entretanto, o metanol apresenta grande desvantagem devido a sua alta toxicidade. No contexto nacional, o uso de etanol é altamente vantajoso sob o ponto de vista estratégico e ambiental. O Brasil é um grande produtor mundial de etanol, cuja produção é feita a partir de fonte renovável e possui baixa toxicidade. Porém, estudos mais elaborados utilizando etanol na produção de biodiesel ainda são poucos, se levarmos em conta a grande potencialidade deste álcool e a diversidade de fontes de triacilglicerídeos disponíveis no Brasil. Na literatura são encontrados alguns estudos sobre otimização de produção de biodiesel etílico a partir do óleo de mamona ¹⁶, girassol, amendoim, algodão ¹⁴, soja ¹⁷ e alcachofra ¹⁸.

Como apresentado anteriormente, o biodiesel é o resultado da transformação química de óleos e gorduras através da reação de transesterificação. Após a reação de transesterificação o produto final, além dos ésteres metílicos ou etílicos, pode conter teores variados de mono-, di- e triacilglicerídeos (glicerídeos que não reagiram completamente), ácidos graxos livres, glicerol, álcool e catalisadores. O glicerol é obtido como co-produto da reação e é separado da fase proveniente dos ésteres pela diferença de polaridade, assim como grande parte do álcool. Uma das maneiras de retirar o glicerol, o álcool e o catalisador remanescentes no biodiesel, é através de sucessivas lavagens com água. O teor de água residual por sua vez é eliminado no processo de secagem do biodiesel. Mesmo após os processos de lavagem e secagem pequenas quantidades de todas as substâncias acima citadas podem permanecer em pequenas quantidades no produto final ⁵ e por esse motivo, seus limites máximos devem ser controlados, sendo monitorados de acordo com os ensaios estabelecidos na Resolução ANP nº 07/08 ¹⁹.

3.2. Parâmetros de qualidade do biodiesel

Além dos parâmetros acima mencionados, a Resolução ANP nº 07/08 contempla uma série de outros parâmetros (Tabela 1) que devem ser monitorados para garantir a qualidade do biodiesel.

Os objetivos de realizar o controle da qualidade do biodiesel incluem: evitar fraudes, como adição ilegal de solventes de baixo custo ao combustível; assegurar direitos dos consumidores e; manter a garantia dos fabricantes de automóveis, visto que combustíveis fora das especificações e/ou adulterados causam danos em partes importantes do motor. Além da adulteração, a qualidade do biodiesel pode sofrer variações devido à presença de contaminantes oriundos da matéria prima, do processo de produção ou formados durante a estocagem do biodiesel ³.

Tabela 1: Parâmetros de qualidade do biodiesel: Resolução ANP nº 07/08.

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Massa específica a 20°C	Kg/m ³	850-900	7148	1298	3675
			14065	4052	12185
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	3104
Teor de água, máx.	mg/Kg	500	-	6304	12937
Contaminação total, máx.	mg/Kg	24	-	-	12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15342	-	14103
Resíduo de carbono	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	3987
Enxofre total, máx.	mg/Kg	50	-	5453	20846
					20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/Kg	5	15553	-	14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/Kg	5	15553	-	14538
Fósforo, máx.	mg/Kg	10	15553	4951	14107
Corrosividade ao Cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	14359	130	2160
Número de cetano	-	anotar	-	613	5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19	14747	6371	116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341	6584	14105
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344	6584	14105
			15342		
Mono, di, triacilglicerol	% massa	anotar	15344	6584	14105
Metanol ou etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	14110
Índice de iodo	g/100g	anotar	-	-	14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6	-	-	14112

Encontram-se listados abaixo os principais parâmetros de qualidade do biodiesel, suas respectivas características e os eventuais problemas técnicos ocasionados aos motores quando do uso de biodiesel fora dos limites estabelecidos na Resolução ANP nº 07/08.

3.2.1. Massa específica – A massa específica no biodiesel está diretamente ligada com a estrutura de suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do éster alquílico, maior será a massa específica. No entanto, este valor decresce com o aumento do número de insaturações presentes na molécula. Combustíveis que apresentam massa específica elevada oferecem maior energia ao motor. Todavia, combustíveis fora das especificações, provocam problemas de entupimento do sistema de injeção dos veículos e formação de depósitos na câmara de combustão.

3.2.2. Viscosidade cinemática a 40°C – A viscosidade cinemática é a medida da resistência ao escoamento dos combustíveis²⁰⁻²³. O aumento no tamanho da cadeia e/ou no grau de saturação aumenta proporcionalmente a viscosidade²⁴⁻²⁶. A viscosidade está diretamente ligada à lubricidade, ou seja, quanto maior seu valor, melhor a lubricidade dos combustíveis. Entretanto, a alta viscosidade (acima do limite estabelecido pela ANP) ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, perda no rendimento e potência do motor; e deposição de carbono na parte interna da câmara de combustão (cilindros, pistão e anéis). Outro fator importante para que este parâmetro seja avaliado é durante a armazenagem, uma vez que a viscosidade aumenta com o decréscimo da qualidade do biodiesel (presença de produtos da degradação oxidativa)^{27,28}.

3.2.3. Teor de água – A presença de água no biodiesel promove a hidrólise resultando em ácidos graxos livres, à proliferação de microorganismos e a corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos. O biodiesel possui muita afinidade pela água o que torna o produto tão higroscópico que o simples contato com a umidade do ar pode elevar consideravelmente o seu teor. Assim a higroscopicidade do biodiesel torna imprescindível o monitoramento do teor de água durante o armazenamento²⁹.

3.2.4. Teor de éster – O teor de éster é um dos principais parâmetros de qualidade do biodiesel. Os ésteres são o biodiesel propriamente dito, ou seja, enquanto uma gasolina perfeita seria composta apenas por octano um biodiesel perfeito seria exclusivamente uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos. Portanto, quanto maior o teor de éster melhor é o biodiesel. A alta pureza do biodiesel promove uma combustão mais limpa e eficiente; melhor rendimento do motor; gases de exaustão mais limpos e maior tempo de vida útil do motor. Um cuidado que deve ser tomado com o uso do biodiesel, em virtude das características solventes dos ésteres, é em relação á mangueiras, borrachas, elastômeros, pinturas e demais polímeros, pois o biodiesel pode dissolve-los ³⁰. Esse problema é proporcionalmente reduzido quando se utiliza misturas de biodiesel com diesel. A indústria automobilística já dispõe de materiais e tecnologia adequados para substituir as peças que podem ser atacadas pelo biodiesel. O teor de éster no biodiesel é o foco do presente trabalho, portanto é pertinente que seja mais bem discutido em um item exclusivo (*item 3.5.*).

3.2.5. Sódio + potássio, cálcio + magnésio e fósforo – A presença de sódio e potássio no biodiesel é oriunda do processo de produção utilizando catálise básica homogênea. A presença de cálcio, magnésio e fósforo no biodiesel é oriunda da matéria-prima, todavia seus teores podem ser aumentados durante o processo de purificação. A água de lavagem deve ser tratada antes de ser usada no processo de purificação. A presença de água no biodiesel hidrolisa os ésteres produzindo ácidos graxos e álcool. Os ácidos graxos, na presença dos íons sódio, potássio, cálcio e/ou magnésio, irão reagir de modo a formar sal de ácido graxo (sabão) e água. Os sabões formados implicam em formação de depósitos, entupimento em filtros e sistema de injeção prejudicando o desempenho do motor ^{21, 31-33}. A presença de fósforo no biodiesel pode danificar os conversores catalíticos empregados em sistemas de escapamento e de controle de emissão veicular.

3.2.6. Número de cetano – O número de cetano é indicativo do tempo de atraso na ignição de combustíveis para motores do ciclo diesel. Um combustível que apresenta alto número de cetano inflama com mais facilidade quando é injetado dentro do motor produzindo uma combustão mais eficiente ^{20, 25}. Em comparação com o diesel, o biodiesel geralmente apresenta um numero de cetano mais alto. Isto se deve ao

fato do biodiesel apresentar uma porcentagem maior de oxigênio na sua composição²¹. Quanto mais saturada e longa a cadeia carbônica do éster, maior é o número de cetano³⁴⁻³⁶.

3.2.7. Ponto de entupimento de filtro a frio – O ponto de entupimento é a temperatura na qual ocorre a formação de cristais suficientes para comprometer drasticamente a fluidez do biodiesel através de um filtro. O valor do ponto de entupimento indica o limite operacional de temperatura. Em regiões com baixas temperaturas o biodiesel pode cristalizar e comprometer desde operação de carga e descarga, em distribuidoras, até o próprio bombeamento do tanque de combustível para os bicos injetores, ocasionando problemas na partida do motor²⁵.

3.2.8. Índice de acidez – A alta acidez do biodiesel pode acelerar a corrosão do motor, e os sistemas de injeção. Pode também, levar a degradação mais rápida do biodiesel, aumentando este nível de acidez. O monitoramento do índice de acidez no biodiesel é de grande importância também durante a estocagem, na qual a alteração nos valores de acidez pode significar a presença de água e/ou degradação oxidativa.

3.2.9. Glicerol livre, glicerol total, mono-, di-, triacilglicerol – O glicerol é um co-produto da reação de transesterificação, enquanto que os mono- e diacilglicerídeos são substâncias intermediárias no processo de produção do biodiesel, e o triacilglicerol é o produto de partida. Altas concentrações de glicerol e acilglicerídeos no biodiesel podem aumentar a viscosidade do combustível e diminuir a eficiência de combustão, provocando entupimento do filtro de combustível e formação de depósitos em partes do motor como pistões, válvulas e bicos injetores³⁷. A queima do glicerol total (glicerol e acilglicerídeos) no motor leva à formação da acroleína, que é uma substância tóxica e poluente. Altos níveis destas substâncias no biodiesel podem torná-lo muito mais poluente e danoso à saúde humana que o diesel de petróleo, por este motivo o controle deve ser rigoroso²⁵.

3.2.10. Metanol ou etanol – O álcool presente no biodiesel é proveniente do processo de produção. Altos teores de álcool reduzem drasticamente o ponto de fulgor (aumenta a periculosidade durante o armazenamento), reduz o número de cetano, a lubrificidade e pode levar a corrosão em peças de alumínio e zinco ^{5, 25}.

3.2.11. Índice de iodo – O índice de iodo indica o grau quantitativo de insaturação no biodiesel e é dependente do tipo de matriz utilizada. O índice de iodo está relacionado com a densidade, viscosidade, ponto de entupimento de filtro a frio e estabilidade oxidativa ²⁵.

3.2.12. Estabilidade a oxidação – Estabilidade a oxidação se refere ao tempo que o biodiesel leva para se degradar. A estabilidade a oxidação está diretamente relacionada com o número de insaturações nas cadeias carbônicas ³⁸. Quanto maior o número de insaturações (índice de iodo), mais suscetível está à molécula a degradação. A alta temperatura, exposição ao ar e presença de água são fatores que afetam a estabilidade do biodiesel. A degradação do biodiesel promove a formação de produtos insolúveis que ocasionam problemas de formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível do motor.

3.3. Normas técnicas

Uma norma técnica é um documento estabelecido por consenso e aprovado por um organismo reconhecido. Para a criação e desenvolvimento de uma norma, primeiro é criada uma comissão de estudos formada por especialistas de diversas áreas pertinentes a norma. Assim que esta comissão entra em consenso a respeito da norma, esta é então submetida à aprovação dos chamados atores que são as indústrias produtoras, organismos regulamentadores e fiscalizadores como é a ANP. A norma aprovada pelos atores é submetida à consulta pública no site da ABNT. Toda a população pode fazer comentários e/ou sugestões relativas à norma. Depois de todo esse processo e aprovação de todas as partes a ABNT também aprova essa norma e só a partir de então, esta recebe valor normativo ³⁹.

As normas ditam regras e diretrizes com o objetivo de desenvolver um grau de ordenação em um dado contexto, são aplicáveis a produtos, serviços, processos, sistemas de gestão pessoal, enfim, nos mais diversos campos.

Usualmente é o cliente que estabelece a norma técnica que será seguida no fornecimento do bem ou serviço que pretende adquirir. Ou seja, uma norma tem caráter voluntário. Acrescenta-se ainda que são desenvolvidas para o benefício e com a cooperação de todos os interessados, e, em particular, para a promoção da economia global ³⁹.

Podem ser desenvolvidas em quatro níveis:

- Internacional: são elaboradas com a participação de vários países com interesses comuns. Por exemplo, as normas ISO (*International Organization for Standardization*). As normas internacionais são reconhecidas pela Organização Mundial do Comércio (OMC) como base para o comércio internacional, e o seu atendimento significa contar com as melhores condições para ultrapassar eventuais barreiras técnicas. Existe um Acordo de Barreiras Técnicas ao Comércio da OMC que estabelece uma série de entraves desnecessários ao comércio, em particular as barreiras técnicas que são aquelas relacionadas principalmente a normas técnicas, regulamentos técnicos e procedimentos de avaliação da conformidade. Estes fatores podem dificultar o acesso de produtos aos mercados. Um dos pontos essenciais do acordo é o entendimento de que as normas internacionais constituem referência para o comércio internacional. Atualmente nos países europeus, menos de 5 % das

normas utilizadas são normas nacionais. Os outros 95 % ou são normas CEN (*Comitê Europeu de Normalização*) ou normas internacionais ISO ^{39, 40}.

- Regional: as normas regionais são elaboradas por um grupo limitado de países, por exemplo, as normas do CEN e AMN (*Associação Mercosul de Normalização*). As normas regionais são adotadas como normas nacionais pelos seus países membros, e reconhecidas por estes como referência para o mercado ^{39, 40}.

- Nacional: são normas desenvolvidas para uso nacional e estabelecidas por um organismo nacional de normalização para aplicação num dado país. No Brasil, as normas brasileiras (NBR) são elaboradas pela ABNT, e em cada país, existe um organismo nacional de normalização ^{39, 40}.

- Empresarial: são as normas criadas para uso interno em empresas ou organizações, com finalidade de reduzir custos, evitar acidentes, entre outros.

Quanto maior a abrangência e aplicabilidade de uma norma técnica, maior a necessidade de consenso e generalidade. Por isso podemos ter normas técnicas bastante detalhadas e específicas que são aplicáveis a apenas uma ou algumas organizações, e normas técnicas mais genéricas que se aplicam a um grupo de países ou mesmo internacionalmente ^{39, 40}.

3.3.1. Regulamentos técnicos

Um regulamento técnico é um documento, adotado por uma autoridade com poder legal para tanto, que contém regras de caráter obrigatório o qual estabelece requisitos técnicos, baseado em normas técnicas, e em geral visam assegurar os aspectos relativos à proteção do consumidor

O caráter obrigatório do regulamento técnico constitui em ilegalidade e correspondente punição no não cumprimento. Uma norma técnica possui caráter voluntário, porém quando esta está inserida em um regulamento técnico, passa a ter caráter obrigatório. O regulamento técnico pode ser desenvolvido a nível federal, estadual e municipal ³⁹.

O regulamento técnico para a avaliação da qualidade do biodiesel se dispõe de normas técnicas nacionais (ABNT NBR), e internacionais (EN/ISO) e está inserido na Resolução ANP nº 07/08.

Estes regulamentos possuem grande potencial em se constituírem em barreiras técnicas ao comércio, uma vez que, quando um país tem a intenção de exportar um produto este produto deve atender principalmente ao regulamento técnico do país de destino. Neste contexto a OMC (*Organização Mundial do Comércio*) sugere que sempre que possível, os governos devem adotar regulamentos técnicos baseados em normas técnicas ³⁹. A norma técnica utilizada para avaliação do teor de éster no biodiesel, segundo o regulamento técnico da ANP, é realizado de acordo com a norma técnica internacional EN/ISO 14103.

3.4. Internacionalização do biodiesel

Atualmente a ANP tem se preocupado não só com a qualidade do biodiesel a ser comercializado no território nacional, mas também em estimular o comércio internacional de biocombustíveis. Para isso a ANP têm participado de reuniões periódicas nos últimos meses com especialistas das organizações de normalização do Brasil, dos Estados Unidos e da União Européia, com o objetivo de avaliar as normas existentes para o biodiesel e o etanol, os dois combustíveis renováveis que podem representar alternativa aos combustíveis fósseis. O trabalho incluiu a revisão de documentos técnicos produzidos pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), pela ASTM Internacional e pelo Comitê Europeu de Normalização (CEN). O relatório identifica 24 especificações para o biodiesel, as quais se enquadram em três categorias: especificações que são similares entre as regiões e podem ser consideradas compatíveis; especificações com diferenças que podem ser compatibilizadas em curto prazo (em até doze meses); e especificações que apresentam diferenças fundamentais e são consideradas incompatíveis. Seis das 24 especificações de biodiesel foram consideradas "alinhadas". O relatório sugere que muitas diferenças podem ser superadas por meio da mistura de vários tipos de biodiesel, criando-se um produto final que atenda a especificações regionais relativas à qualidade do combustível e a emissões. A Tabela 2 mostra as três categorias em que foram agrupadas as especificações para a internacionalização do biodiesel ³.

Este trabalho foi apoiado pelos respectivos agentes governamentais e teve como resultado o documento "White Paper on Internationally Compatible Biofuel Standards" ⁴¹. As regiões envolvidas ainda buscarão a adesão de países como África do Sul, China e Índia, para que estes também participem da busca pela harmonização nas normas para a comercialização internacional dos biocombustíveis.

Tabela 2: Especificações para a internacionalização do biodiesel.

Categoria A Similares (Compatíveis)	Categoria B Diferenças Significativas (Compatibilizáveis a curto prazo)	Categoria C Diferenças Fundamentais (Incompatíveis)
Cinzas Sulfatadas	Teor de Glicerol Total	Teor de Enxofre
Teor de metais alcalinos e alcalinos terrosos	Teor de Fósforo	Ponto de entupimento de filtro a frio
Teor de Glicerol Livre	Resíduo de Carbono	Número de Cetano
Corrosividade ao cobre	Teor de Éster	Estabilidade a oxidação
Teor de metanol e etanol	Temperatura de destilação	Mono-, di-, triacilglicerídeos
Índice de Acidez	Ponto de Fulgor	Massa específica
	Contaminação Total	Viscosidade Cinemática
	Teor de água e Sedimentos	Índice de lodo
		Teor de ácido linolênico
		Ésteres Metílicos Poliinsaturados

O teor de éster, parâmetro estudado no presente trabalho, está inserido na categoria B, diferenças significativas, que podem ser compatibilizáveis em curto prazo de tempo. Tal teor está inserido nesta categoria, uma vez que, os regulamentos técnicos de cada país estabelecem limites diferentes para a quantidade mínima de éster no Biodiesel. Os especialistas brasileiros requerem ainda que, para a análise da qualidade de tal parâmetro seja adaptado o método de modo a abranger também os óleos láuricos, como é o caso de biodieseis produzidos utilizando o óleo de babaçu. Outro ponto levantado no documento (White Paper) foi em relação aos biodieseis etílicos, a EN 14103, norma utilizada para a análise do teor de éster, não faz referência a estes biodieseis que já são produzidos nos EUA e no Brasil, enquanto que na Europa a produção só é realizada utilizando o metanol. O presente trabalho vem contribuir com a necessidade do Brasil em quantificar biodieseis etílicos e que possuem cadeias carbônicas entre C14:0 e C24:1 e, principalmente adequando uma norma técnica internacional.

As atuais normas estabelecidas para regular a qualidade do biodiesel no mercado, são baseadas em uma variedade de fatores que variam de região para região, incluindo as características dos atuais padrões do combustível diesel, a

predominância dos tipos de motores a diesel mais comum nas regiões, e os regulamentos que regem as emissões desses motores. A Europa, por exemplo, tem grande frota de veículos diesel de passageiros, enquanto nos Estados Unidos e nos mercados brasileiros são, principalmente composta de motores pesados movidos à diesel. Portanto, não é surpreendente que existam algumas diferenças (categorias B e C) entre os conjuntos de normas dos EUA, Europa e Brasil. Portanto as principais diferenças expostas nas categorias B e C estão principalmente relacionadas a questões ambientais como o controle de emissões; questões climáticas, como o uso limitado de alguns tipos de biodiesel em relação à utilização em regiões frias; tipos de motores (passeio ou carga); tipos de matéria prima disponível em cada região (nível global); processo de produção, utilizando metanol ou etanol e; as normas técnicas e regulamentos técnicos. Vale ressaltar também que nem todas estas 24 especificações estão inseridas no regulamento técnico da ANP para a comercialização do biodiesel dentro do território nacional. Essas 24 especificações foram reunidas de acordo com todas as necessidades de todos os países participantes (USA, Brasil e União Européia) ⁴¹.

As conclusões contidas no White Paper estão principalmente relacionadas ao fato do biodiesel ser um combustível que pode ser obtido a partir de uma grande variedade de matérias primas, o que dificulta a harmonização. Biodieseis obtidos de matérias primas diferentes irão apresentar características diferentes, como o teor de éster, tempo de estabilidade a oxidação, entre outros. Outro problema destacado na dificuldade de harmonização está relacionado com o fato de biodieseis metílicos e etílicos serem quimicamente diferentes tornando-se um desafio desenvolver normas que atendam os requisitos de qualidade e de uso deste combustível ⁴¹. O presente trabalho vem a contribuir com a avaliação da qualidade de uma das especificações mais importantes no biodiesel (teor de éster), no que se refere à quantificação de ésteres de ácidos graxos com cadeias predominantes entre C8:0 e C24:1, e biodieseis etílicos.

A internacionalização das normas para comercialização do biodiesel mostra o crescente interesse mundial na substituição dos combustíveis fósseis por combustíveis renováveis e a importância da avaliação correta da qualidade deste combustível não só no contexto nacional, uma vez que, o Brasil pode se tornar um grande exportador mundial de biodiesel oriundo de diferentes matrizes.

3.5. Óleos e gordura estudados

Os óleos e as gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, formados predominantemente de produtos de condensação entre ácidos graxos e glicerol denominados mono-, di- ou triacilglicerídeos de acordo com o número de ácidos graxos ⁴². As matérias-primas derivadas de oleiculturas oferecem grande versatilidade na sua transformação industrial e vantagens ambientais devido à ausência de enxofre e de metais pesados na sua composição, os quais estão presentes nos óleos de origem mineral.

Em algumas regiões existem plantações com um alto potencial produtivo (por exemplo a soja no cerrado), em outras, as condições climáticas propiciam cultivos específicos e quase exclusivos (mamona no sertão e palma no sudeste da Bahia). Há ainda regiões em que apenas o extrativismo já seria suficiente para alavancar uma produção em escala industrial (babaçu no Maranhão e Piauí). As plantas nativas são, portanto, muito importantes para o desenvolvimento regional. A Tabela 3 apresenta algumas características como produtividade, ciclo econômico e rendimento de óleo para a soja, babaçu e palma ^{43, 44}.

Tabela 3: Características de culturas de oleaginosas com potencial para uso energético⁴⁴.

Espécie	Origem do óleo	Conteúdo de óleo/%	Ciclo de máxima eficiência/anos	Meses de colheita	Rendimento/tonelada óleo/ha
Dendê Palma	Amêndoa	20,0	8	12	3,0 a 6,0
Babaçu	Amêndoa	66,0	7	12	0,1 a 0,3
Soja	Grão	17,0	1	3	0,2 a 0,4

Os óleos e gorduras selecionados para o desenvolvimento desta dissertação foram escolhidos considerando não só o potencial energético, mas, principalmente, a diversidade de ácidos graxos que todas essas matrizes juntas proporcionavam para os estudos, como mostrado nas Tabelas 4, 5, 6 e 7.

3.5.1. Óleo de babaçu

O babaçu é uma espécie de palmeira que atinge cerca de 20 m de comprimento e que começa a frutificar com 8 a 10 anos de vida, alcançando plena produção aos 15 anos. Possui uma vida média de 35 anos produzindo de 3 a 6 cachos de frutos por ano, cada cacho com cerca de 150 a 300 cocos e cada coco contendo 3 a 6 amêndoas no seu interior ⁴⁵.

Atualmente, a extração das amêndoas do coco babaçu ainda é feita de forma artesanal. O processo de extração do óleo de babaçu gera como subproduto uma torta que sobra da prensagem e é utilizada como ração animal e isca na pesca do camarão de água doce. Este é um aspecto que contribui em muito com a economia de produção do óleo e, conseqüentemente do biodiesel de babaçu. Do babaçu tudo se aproveita: as folhas servem de matéria-prima para fabricação de cestos, peneiras, janelas, portas, cobertura de casas; a casca do coco serve como combustível (carvão - sua fumaça é repelente de insetos); e a madeira pode ser empregada para a fabricação de móveis rústicos ^{44, 45}.

A composição do óleo de babaçu é predominantemente láurica ⁴⁶ (Tabela 4), o que, facilita a cinética da reação de transesterificação, pois os ésteres láuricos são compostos de cadeias pequenas que interagem mais eficaz e efetivamente com o agente transesterificante e com o catalisador, obtendo-se um biodiesel com excelentes características físico-químicas ⁴⁴.

Tabela 4: Composição química do óleo de babaçu em ácidos graxos ⁵.

Ácido graxo	Número de carbonos	Contribuição percentual/%
Ácido caprílico	(C8:0)	3-7
Ácido cáprico	(C10:0)	1-8
Ácido láurico	(C12:0)	40-45
Ácido mirístico	(C14:0)	11-27
Ácido palmítico	(C16:0)	5-11
Ácido esteárico	(C18:0)	2-7
Ácido oléico	(C18:1)	9-20
Ácido linoléico	(C18:2)	1-7

3.5.2. Óleo de palma

O dendezeiro, nome científico *Elaeis guineensis*, é uma palmeira cujo fruto é conhecido como dendê, e seu óleo como azeite de dendê ou óleo de palma. A palmeira atinge cerca de 15 m de comprimento e seus frutos são de cor alaranjada, com a semente ocupando totalmente o fruto. Seu rendimento é alto, produzindo cerca de 10 vezes mais óleo que a soja, por exemplo. A palmeira começa a frutificar ao final do terceiro ano, com uma produção entre 6 e 8 toneladas de cachos/ha, atinge o pico máximo de produção no oitavo ano e possui uma vida média de 25 anos ⁴⁷.

Dos frutos do dendezeiro, podem ser extraídos dois tipos de óleo, o óleo da polpa e o óleo de palmiste. O rendimento em óleo representa 22 % do peso dos cachos para o óleo da polpa e 3 % para o óleo de palmiste. Atualmente o processo para extração do óleo pode ser realizado por método físico de prensagem mecânica (sem o uso de solventes) ⁴⁸.

Devido a presença de antioxidantes naturais (tocotrienóis) e seu baixo teor de ácido linolênico (C18:3) este óleo é altamente estável a oxidação. Seu estado semi-sólido a temperatura ambiente se deve a sua composição de cerca de 50 % de ácidos graxos saturados, 40 % de mono-insaturados e 10% de poliinsaturados (Tabela 5).

Tabela 5: Composição química do óleo de palma em ácidos graxos ⁵.

Ácido graxo	Número de carbonos	Contribuição percentual/%
Ácido láurico	(C12:0)	0-0,5
Ácido mirístico	(C14:0)	0,5-2,5
Ácido palmítico	(C16:0)	32-47,5
Ácido esteárico	(C18:0)	3,5-6
Ácido oléico	(C18:1)	36-53
Ácido linoléico	(C18:2)	6-12

3.5.3. Óleo de soja

A soja, nome científico *Glycine Max*, chegou ao Brasil em 1882, no Estado da Bahia. Entretanto, a notável expansão do cultivo de soja no Brasil ocorreu somente a partir de 1970, passando então a figurar entre os principais produtos rentáveis ao país ^{49, 50}. Atualmente, a soja domina o mercado mundial tanto de proteína vegetal como de óleo comestível.

No Brasil, a soja é cultivada em grandes extensões do território nacional e sua aplicação mais recente é a utilização como matéria-prima para a produção de biodiesel. Ao mesmo tempo em que a soja é uma boa opção para produção de biodiesel, pois já se detém o conhecimento do seu cultivo, manejo e industrialização ela é comestível abastecendo a maioria das cozinhas brasileiras. Entretanto, além do Brasil ser um grande exportador do óleo de soja, existe um excedente que pode ser destinado para a produção de biodiesel.

Algumas características químicas do óleo de soja lhe conferem propriedades que podem ser inadequadas quando manifestadas no biodiesel. Seu alto grau de insaturação é um desses aspectos, uma vez que pode comprometer a estocagem do biodiesel em longos períodos de tempo ²⁸. Este aspecto se deve a presença de aproximadamente 60% de cadeias de ácidos graxos insaturados incluindo, majoritariamente, cadeias alquílicas com 18 carbonos. A Tabela 6 mostra a composição do óleo de soja em ácidos graxos, onde se pode verificar a grande contribuição dos ácidos graxos insaturados.

Tabela 6: Composição química do óleo de soja em ácidos graxos ⁵.

Ácido graxo	Número de carbonos	Contribuição percentual/%
Ácido palmítico	(C16:0)	2-3
Ácido esteárico	(C18:0)	2-6
Ácido oléico	(C18:1)	18-31
Ácido linoléico	(C18:2)	49-57
Ácido linolênico	(C18:3)	2-10,5
Ácido erúcico	(C22:1)	0-0,5

3.5.4. Sebo bovino

A diferença fundamental entre óleos (líquidos) e gorduras (sólidas), à temperatura ambiente, reside na proporção de grupos acila saturados e insaturados presentes nos glicerídeos. A Resolução nº 20/77 do CNNPA (Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos) define a temperatura de 20 °C como limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, classificando-as como óleo quando os pontos de fusão situam-se abaixo de tal temperatura ^{20, 51, 52}.

A produção de biodiesel a partir de gordura animal proporciona uma grande vantagem ambiental evitando a disposição inadequada de resíduos animais ⁵³⁻⁵⁵. Os sebos comestíveis e não comestíveis são excelentes matérias primas para a obtenção de ésteres alquílicos e sua utilização para a produção de biocombustíveis proporciona vantagens energéticas, econômicas e ambientais ⁵⁶.

A maior parte do sebo não comestível é usada em suplemento para ração animal, seguido pela fabricação de sabões e lubrificantes entre outros usos. Existe também o sebo obtido de animais infectados. O gado contaminado é excluído do consumo alimentar, porém seu uso na indústria de biocombustíveis não causaria grandes problemas ⁵⁶.

A Tabela 7 mostra a composição em ácidos graxos para o sebo bovino. A presença de grande concentração de compostos saturados aumenta o tempo de estabilidade à oxidação do combustível, porém aumenta também o ponto de entupimento de filtro a frio.

Tabela 7: Composição química do sebo bovino em ácidos graxos ⁵.

Ácido graxo	Número de carbonos	Contribuição percentual/%
Ácido mirístico	(C14:0)	2-7
Ácido palmítico	(C16:0)	25-37
Ácido esteárico	(C18:0)	10-34
Ácido oléico	(C18:1)	14-50
Ácido linoléico	(C18:2)	26-50

3.6. Teor de éster no biodiesel

Como visto, o biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, obtidos a partir da reação de transesterificação de glicerídeos (óleos e gorduras) com alcoóis de cadeia curta na presença de um catalisador. Desta maneira, a determinação do teor de ésteres é o fator mais importante na avaliação da qualidade deste combustível.

A EN 14103 utilizada para a quantificação do teor de éster é uma norma europeia. Esta foi desenvolvida para análise de biodieseis oriundos de oleaginosas encontradas na Europa, as quais apresentam em sua composição ácidos graxos com cadeias carbônicas predominantemente entre C14:0 e C24:1. Além disso, em seu escopo a norma contempla apenas a quantificação de biodieseis metílicos, largamente produzidos em todo o mundo nos processos de transesterificação para a obtenção de biodiesel.

Em trabalho publicado em 2006, Schober, Seidl e Mittelbach⁵⁷ questionaram a aplicabilidade da EN 14103 para biodieseis metílicos com cadeias carbônicas entre C8:0 e C24:1. Eles constataram que ao utilizar na análise cromatográfica (GC) uma programação de temperatura diferente do que é sugerido pela EN 14103, foi possível visualizar o pico do padrão octanoato de metila (C8:0), e a partir disto quantificar biodieseis metílicos que apresentam cadeias carbônicas a partir de C8:0 em sua composição. Deve-se ressaltar que tais estudos foram realizados utilizando apenas biodieseis metílicos.

A limitação mais crítica para a utilização da EN 14103 na análise de biodiesel produzido no Brasil é o uso do C17:0 metílico como padrão interno, biodieseis contendo tal éster em sua composição, já são produzidos em larga escala industrial e estão inseridos no mercado nacional. É o caso do sebo bovino que representava, em julho de 2009, 14,6 % da matéria prima para produção de biodiesel no Brasil (Figura 4), enquanto que a quantificação de ésteres nessa matriz é questionável, pois ela contém ésteres com cadeias carbônicas C17:0 em quantidades significativas na sua composição.

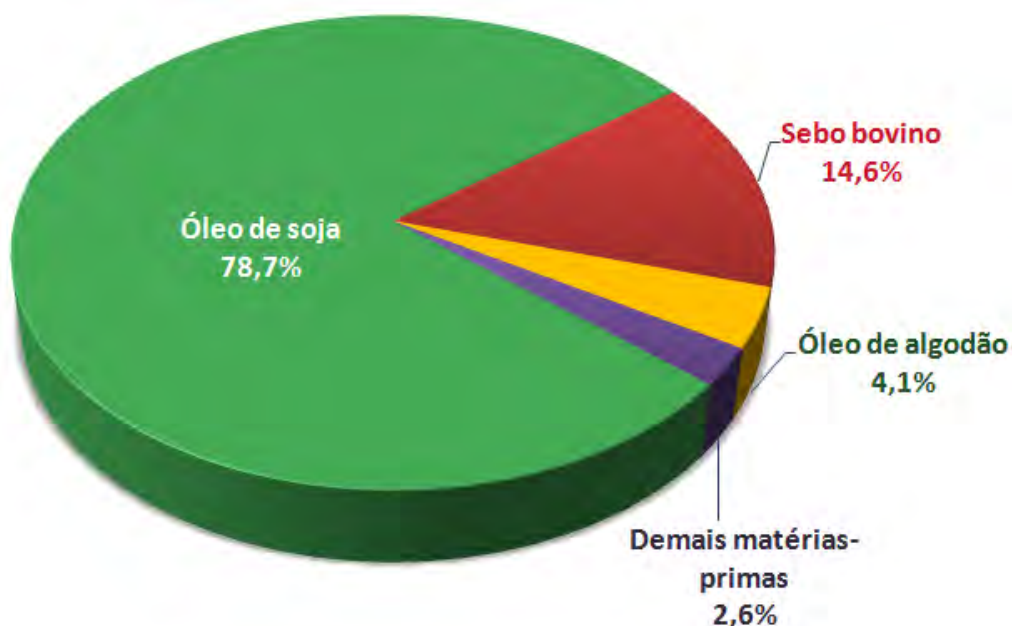


Figura 4: Matérias primas para produção de Biodiesel no Brasil - Julho/09
(fonte: Casa Civil da Presidência da República)

A variabilidade de matérias primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil, incluindo desde diversos tipos de óleos vegetais, gorduras animais e OGR, gera questionamentos quanto a aplicabilidade da EN 14103 para realizar a avaliação dos biodieseis produzidos e comercializados no território nacional.

De modo geral, a escolha da matéria-prima para a produção de biodiesel no Brasil, varia com a região geográfica, com sua disponibilidade e viabilidade econômica; o biodiesel de babaçu, devido à grande disponibilidade no mercado é um desses casos ⁵⁸. O óleo de babaçu é caracterizado pela predominância de ésteres de cadeias curtas a partir de C8:0 até C24:1.

O álcool predominantemente utilizado em todo o mundo é o metanol, motivo pelo qual a EN 14103 prevê apenas a quantificação de ésteres metílicos, enquanto que o Brasil é grande produtor de etanol no mundo. Diante destas considerações, é importante que exista uma metodologia cromatográfica alternativa à EN 14103 que atenda as necessidades imediatas do mercado nacional.

Numa tentativa de contornar as limitações da EN 14103 em 23/10/2009 foi publicada a NBR 15764 (Biodiesel – Determinação do teor total de ésteres por cromatografia gasosa) ⁵⁹. Num primeiro momento, tal norma se apresentou como a solução para os problemas quanto à quantificação de ésteres de biodieseis produzidos a partir de diferentes tipos de matrizes e alcoóis. Apesar da NBR 15764 permitir a determinação do teor de ésteres com cadeia carbônica a partir C8:0 até C24:0, inclusive C17:0, utilizando padronização externa, esta norma apresenta uma limitação ainda mais crítica quando comparada com todas as limitações da EN 14103. A NBR 15764 determina o clorofórmio como solvente das amostras, tal solvente é incompatível com o detector (CG-DIC) utilizado nas análises. Substâncias que possuem átomos de cloro em sua estrutura, quando queimados na chama do detector, produzem o ácido clorídrico, que pode promover a corrosão no detector. Esta corrosão pode provocar uma diminuição do desempenho do detector, ou até provocar a necessidade de substituição do mesmo. Isto dependerá obviamente do número de análises e da quantidade de cloro introduzido; em análises de rotina de grande quantidade de amostras, a NBR 15764 pode se tornar inviável ⁶⁰.

Na literatura, alguns trabalhos reportam o uso da cromatografia para análise da qualidade do biodiesel. Na análise de glicerol e ésteres metílicos são encontrados trabalhos que utilizam cromatografia em camada fina ¹³, cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), que é inclusive empregada no monitoramento de processos produtivos ^{14, 61, 62} e cromatografia gasosa (CG) ¹⁵. No entanto, trabalhos que envolvem a avaliação de normas ainda são escassos ⁵⁷.

Artigos recentes descrevem também o uso do Near-IR e/ou MID-IR para a quantificação de ésteres metílicos em misturas com óleo diesel (BX), combinados com regressões por PLS ⁶³⁻⁶⁷. Outros artigos descrevem o uso do NIR combinado com PCA, PCR e PLS, para determinação de teores de ésteres, índices de iodo, pontos de entupimento de filtro a frio, viscosidades cinemáticas, massa específica, metanol e água em biodieseis metílicos ^{2, 68, 69}. Outras técnicas como espectroscopia de RMN ⁷⁰⁻⁷², RMN combinada com PCA ⁷³, análise termogravimétrica e análise termogravimétrica acoplada à espectroscopia de massas ⁷⁴ também são utilizadas na avaliação da qualidade de biodiesel. Vale ressaltar que os estudos relacionados com caracterização do biodiesel se restringem quase que exclusivamente a biodieseis metílicos, o que nos encorajou a desenvolver o presente trabalho envolvendo biodieseis etílicos. Por outro lado, até o alcance de

nossos conhecimentos, não existem estudos sobre quantificação, com base na EN 14103, de ésteres etílicos com cadeias carbônicas a partir de C8:0 e que apresentem cadeias carbônicas C17:0 em sua composição.

Como no Brasil há um grande número de fontes de óleos adequadas a sua produção, o biodiesel a ser comercializado no território nacional será, certamente, uma mistura de diferentes matrizes. Assim, podemos observar a importância de realizar avaliações e adaptações das condições da EN 14103, que permitam quantificar de maneira adequada, não somente ésteres metílicos, como também etílicos, com cadeias carbônicas a partir de C8:0 até C24:1 e que contenham o C17:0 em sua composição, como é o caso de “*blends*” de biodieseis produzidos no Brasil. O presente estudo foi desenvolvido em um laboratório cujas atividades são desenvolvidas de acordo com os requisitos da NBR ISO/IEC 17025:2005, tendo inclusive alguns ensaios acreditados pelo INMETRO.

3.7. Cromatografia gasosa

Dentre os métodos modernos de análise química, a cromatografia ocupa sem dúvida, um lugar de merecido destaque no que concerne à separação, identificação e quantificação de espécies químicas ⁶⁰.

Cromatografia é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: uma fase fixa de grande área superficial denominada fase estacionária, e a outra um fluido que percorre a fase estacionária, chamada fase móvel.

A técnica foi originalmente descrita pelo botânico M. Tswett que, em 1906, utilizou um tubo preenchido com CaCO_3 para separar pigmentos de plantas em diversas faixas coloridas, utilizando éter de petróleo como fase móvel (Figura 5). Por isso nomeou o método de cromatografia, do grego “*chroma* + *graphein*”, ou escrita em cor ^{60, 75, 76}.

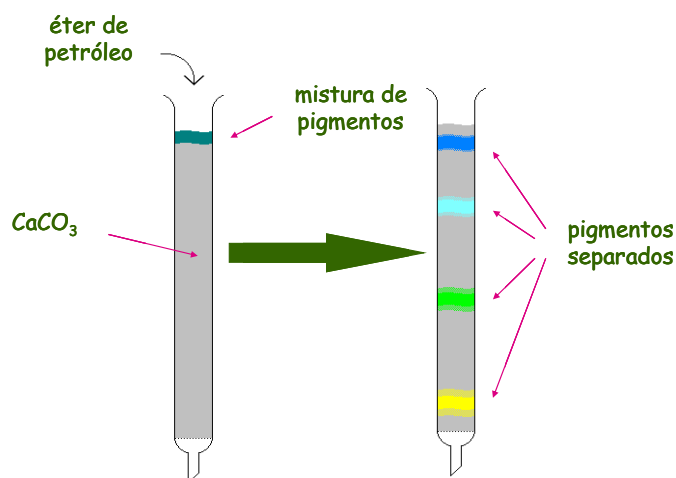


Figura 5: Separação de pigmentos de plantas realizada por M. Tswett ⁷⁷.

As idéias fundamentais que formariam a base da teoria da cromatografia em fase gasosa foram estabelecidas por Martin e Synge em 1941 e em 1952, Martin e James publicaram o primeiro trabalho a respeito da técnica ⁷⁸. A técnica recebe este nome porque a fase móvel utilizada para fazer o analito percorrer através da coluna consiste de um gás (gás de arraste) ^{60, 75, 79, 80}.

A separação cromatográfica ocorre devido a uma seqüência de estágios de partição ou adsorção dos constituintes da amostra entre as duas fases. A fase

estacionária encontra-se acondicionada dentro da coluna, através da qual o gás de arraste flui continuamente. As moléculas da amostra irão distribuir-se ao sofrerem partição entre o gás de arraste e a fase estacionária. As espécies com mais afinidade pela fase estacionária permanecerão menos tempo no gás de arraste, deslocando-se em menor velocidade pela coluna ^{60, 75, 79, 80}.

A amostra é introduzida na coluna através de um injetor, e o gás de arraste irá conduzir a amostra. O componente da amostra cuja afinidade pela fase estacionária for maior, demorará mais tempo para ser eluído que aquele cuja interação com a fase estacionária é menor. A Figura 6 mostra as unidades fundamentais de cromatógrafo a gás.

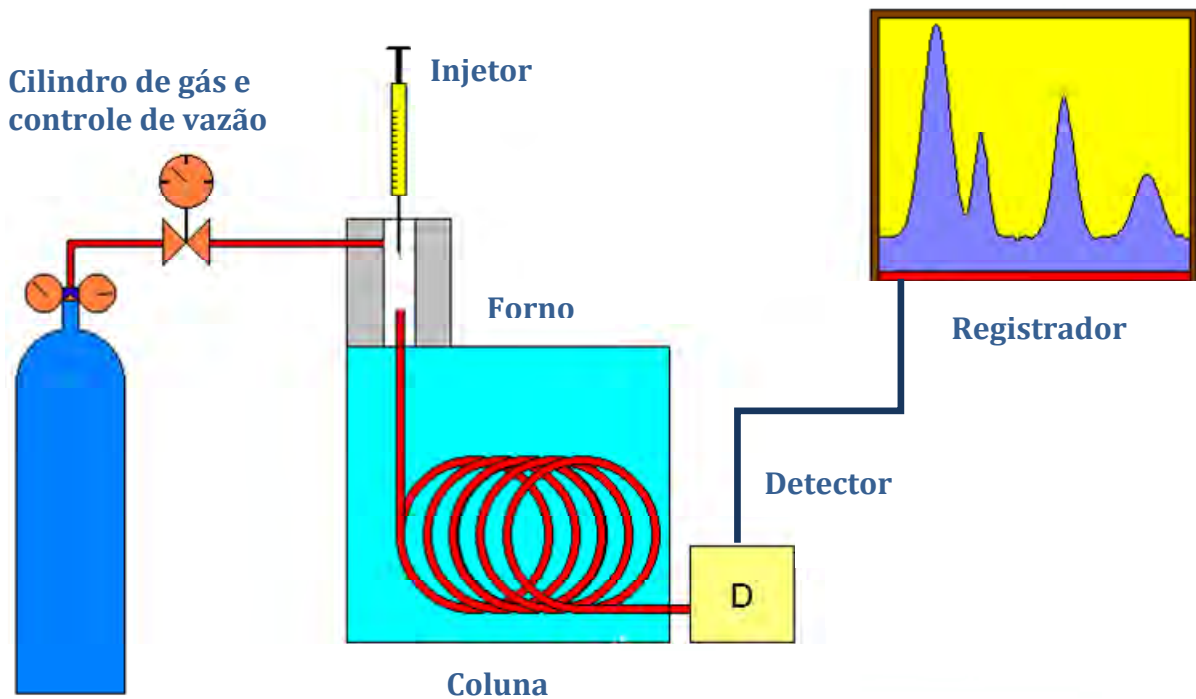


Figura 6: Componentes básicos de um cromatógrafo a gás ⁷⁷.

3.7.1. Gás de arraste

O gás de arraste conduz as moléculas da amostra a ser separada desde o ponto de injeção até o detector, passando através da coluna onde a separação irá ocorrer. Este deve apresentar algumas características fundamentais, não deve interagir com a fase estacionária nem com a amostra, deve ser adequado ao detector em uso e possuir alto grau de pureza.

3.7.2. Introdução da amostra

A forma de introdução da amostra na coluna (injeção) está diretamente ligada à obtenção de picos ideais (simétricos e bem resolvidos) em cromatografia gasosa. A escolha apropriada das condições de injeção, tais como volume da amostra, temperatura do injetor e tipo de injeção, dependem principalmente, do estado físico da amostra.

A grande maioria das amostras líquidas requer para sua rápida volatilização, que a temperatura do injetor esteja de 20 a 30°C acima da temperatura de ebulição do componente mais volátil. O elevado coeficiente de expansão dos líquidos, quando vaporizados, permite que sejam injetados pequenos volumes, o que maximiza a resolução do sistema e confere picos eluídos simétricos e bem resolvidos dos outros picos ⁷⁵.

A injeção da amostra, quando se está utilizando uma coluna de alta resolução (capilar), deve ser feita de maneira indireta, uma vez que, a quantidade de fase estacionária em colunas capilares é muito menor que nas colunas empacotadas e, dessa forma cuidados especiais devem ser tomados para que a quantidade injetada não ultrapasse o limite da capacidade da coluna ⁸¹. Um volume grande de amostra é introduzido em um fluxo elevado de gás de arraste e, após evaporação, a mistura é dividida em duas porções das quais a menor é injetada na coluna. Este tipo de injeção com divisão é chamado de "split". Quando a amostra é uma solução diluída e não há interesse no solvente, geralmente a amostra é introduzida sem divisão, "splitless". Porém sempre deve se tomar cuidado com a quantidade de volume injetada, um grande volume pode provocar um distúrbio no equilíbrio estabelecido no injetor durante a evaporação, causando um alongamento da cauda do solvente, o qual irá eclipsar aos picos próximos ao pico do solvente. Nestes dois métodos de

injeção apresentados (“split” e “splitless”) a amostra é vaporizada em uma superfície quente e então transferida para a coluna pelo gás de arraste. Alguns componentes da amostra poderão sofrer degradação durante este processo ⁷⁵.

3.7.3. Coluna

A coluna é considerada o “coração do sistema cromatográfico”, uma vez que é nela que a separação dos componentes irá ocorrer. A escolha da coluna apropriada é de suma importância e muitas vezes difícil. Dentre vários fatores que devem ser considerados, a escolha da fase estacionária ganha destaque, uma vez que, é esta que interage seletivamente com os componentes da amostra realizando a separação.

Geralmente as colunas têm formato espiral, para ocuparem menor espaço e seu diâmetro interno e comprimento dependem do propósito da análise. Existem dois tipos principais de colunas, as empacotadas e as capilares. As colunas empacotadas são constituídas preferencialmente com aço inoxidável ou vidro. Estas colunas possuem um diâmetro interno de 1 a 100 mm e comprimento de 1 a 3 m. A fase estacionária é um sólido ou líquido pouco volátil aderido a um suporte inerte. Porém quando se utiliza esse tipo de coluna podem ocorrer interações do soluto com a fase estacionária e o alargamento das bandas (sobreposição de picos), isto é resultante da difusão nas fases móveis e estacionárias, do não equilíbrio nas distribuições e do acondicionamento não uniforme da coluna. Para reduzir ou até eliminar as causas desses problemas surgiu a cromatografia gasosa de alta resolução, onde a diferença principal com a cromatografia convencional é a substituição da coluna empacotada pela coluna capilar.

As colunas capilares foram introduzidas por Golay em 1958 e, hoje são empregadas na grande maioria das aplicações ⁸¹, podem ser constituídas de aço inoxidável, vidro, níquel e, de preferência, sílica fundida que permite produzir colunas flexíveis, é altamente inerte e pura ⁸¹. O diâmetro interno varia entre 0,1 e 0,5 mm e o comprimento varia entre 5 e 50 m ⁷⁵. A fase estacionária nas colunas capilares é depositada na forma de um filme fino e uniforme na parede interna do tubo, deixando a parte central oca. Desta maneira a difusão das moléculas dentro e fora da fase será muito maior do que na coluna empacotada, onde o suporte sólido funciona como um “obstáculo” a difusão da amostra e do gás de arraste.

São disponíveis vários tipos de colunas capilares (Figura 7). As colunas capilares com parede recoberta (WCOT – wall-coated open tubular) possuem parede interna do capilar recoberta com um filme da fase estacionária. Nas colunas capilares com suporte recoberto (SCOT – support-coated open tubular), a parede interna do capilar é recoberta com uma camada de um adsorvente (suporte) recoberto com a fase estacionária líquida. Se a parede do capilar for recoberta apenas com uma camada do adsorvente que, neste caso, é a própria fase estacionária, têm-se as colunas capilares com camada porosa (PLOT – porous-layer open tubular). Atualmente, têm-se usado fases estacionárias imobilizadas as paredes do tubo (WBOT – wall bonded open tube), resultando, em menor volatilização da fase estacionária (“sangramento”) com o aumento da temperatura⁸⁰.

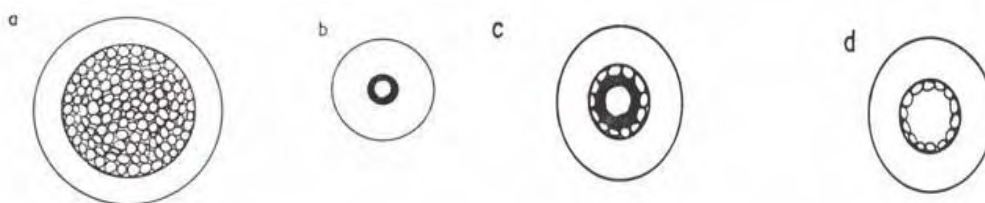


Figura 7: Tipos de coluna para Cromatografia Gasosa: (a) coluna empacotada; (b) WCOT; (c) SCOT; (d) PLOT⁸⁰.

Nas colunas capilares há um aumento significativo no número de pratos teóricos, ou seja, na capacidade de separação, pois a pressão é muito menor que em colunas empacotadas e, conseqüentemente, o comprimento da coluna pode ser muito maior. Outras vantagens no uso de colunas capilares é a eliminação do alargamento de bandas devido a irregularidades no preenchimento da fase estacionária, bem como permitirem análises mais rápidas, mesmo em temperaturas baixas.

As colunas capilares devem apresentar estabilidade física e química. A primeira refere-se à estabilidade do filme depositado sobre as paredes do capilar, pois altas velocidades do gás de arraste tendem a deslocar o filme tornando-o não-homogêneo e possibilitando a formação de bolhas. A instabilidade química ocorre quando as fases, em altas temperaturas ou em contato com a superfície ativa dos capilares, sofrem decomposição, formando produtos que são arrastados para fora da coluna, causando uma instabilidade da linha base⁸².

À medida que a amostra é injetada na coluna, ela se distribui entre as duas fases, os picos que demoram a eluir, se tornam mais largos, enquanto que, quanto mais estreito o pico, mais eficiente será a separação e mais fácil a quantificação das espécies eluídas ⁷⁵. A eficiência de uma coluna é medida em termos de pratos teóricos, quanto maior o número de pratos maior sua eficiência. Um prato teórico corresponde a uma etapa de equilíbrio da substância entre a fase estacionária e a fase móvel. Diversos fatores afetam a eficiência de uma coluna, tais como o comprimento, diâmetro interno, temperatura, vazão da fase móvel, volume da amostra, técnica de injeção e característica da amostra ⁸⁰. A eficiência da coluna também se reflete na resolução dos picos. A resolução é a medida da separação de dois picos consecutivos, e esta pode ser aumentada alterando a programação de temperatura do forno ou escolhendo uma fase mais seletiva.

Outro fator importante na separação dos componentes na coluna é a polaridade da coluna. A escolha de uma fase estacionária pode ser feita comumente com base na polaridade dos componentes que vão ser separados. A polaridade da fase estacionária pode ser explicada em termos de forças de interação. Por exemplo, solutos não-polares geralmente tendem a ser separados na ordem de seus pontos de ebulição em solventes não-polares, visto que as forças de dispersão entre o soluto e o solvente são da mesma ordem das moléculas do solvente sozinhas. Quando uma fase estacionária não-polar é utilizada, os solutos polares são eluídos muito mais rapidamente que os pouco-polares de mesmo ponto de ebulição. Em geral, os solutos são retidos de acordo com a polaridade da fase estacionária ⁶⁰.

3.7.4. Cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama (DIC)

A função do detector em um sistema cromatográfico é acusar a presença e medir a quantidade de componentes no efluente da coluna.

As substâncias presentes na amostra passam através da coluna, onde ocorre a separação, e chegam ao detector. A detecção por ionização de chama é sensível à massa que chega ao detector, assim apresenta resposta proporcional a quantidade do componente que chega ao detector por unidade de tempo ^{75, 80}.

O detector de ionização de chama é baseado no princípio de que a condutividade elétrica de um gás é diretamente proporcional a quantidade de partículas carregadas (íons), nele presentes. O gás de arraste proveniente da coluna

passa pela chama e os compostos eluídos serão nela queimados, juntamente com o gás hidrogênio (combustível para a chama). O comburente mais utilizado é o ar sintético⁷⁵. Quando apenas o gás de arraste passa pela chama de hidrogênio, se encontram presente íons, resultantes de impurezas do gás, produtos originados de sangramentos da coluna e septo. Tais impurezas geram íons que produzem uma corrente da ordem de 10^{-14} A (conhecida como linha de base do detector)^{60, 75, 80}. Durante a queima do material eluído, a corrente cresce até valores da ordem de 10^{-13} a 10^{-5} . As espécies iônicas assim produzidas são coletadas por eletrodos e a corrente elétrica resultante é amplificada e enviada para o registrador ou processador, conforme ilustra a Figura 8⁷⁵.

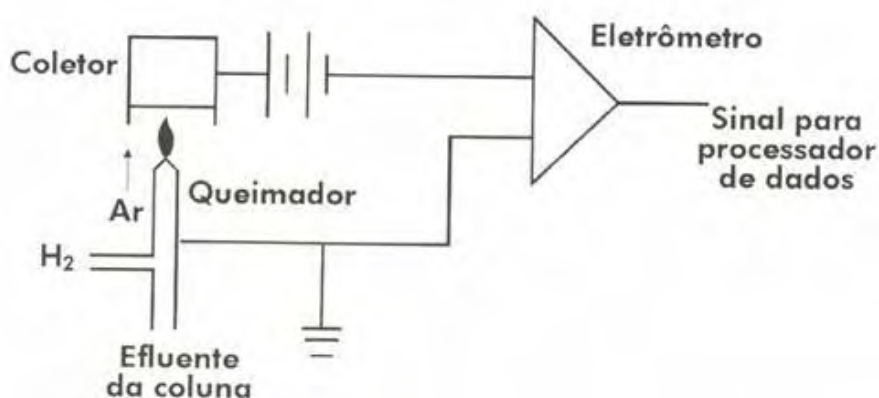


Figura 8: Esquema do detector de ionização de chama⁷⁶.

Um parâmetro de grande influência no desempenho do detector de ionização de chama é a relação existente entre os gases envolvidos no processo de combustão. Na prática, a razão mais comumente utilizada é 1:1:10 (hidrogênio: gás de arraste: ar sintético), porém os fluxos ideais devem ser determinados experimentalmente, para cada sistema utilizado. A pureza dos gases utilizados é crítica para uma alta reprodutibilidade, uma vez que estas aumentam a corrente de fundo, como visto anteriormente, e podem ocasionar o aparecimento de picos fantasmas⁶⁰.

O DIC possui grande aplicabilidade, sendo um detector quase universal na cromatografia de compostos orgânicos, a sua elevada sensibilidade, alta estabilidade, resposta rápida, dentre outros fatores, faz com que seja o detector mais popular de uso corrente. Por outro lado, trata-se de um detector destrutivo o que não é nada atraente para trabalhos em escala preparativa e é de uso limitado na análise

de compostos inorgânicos (mesmo que voláteis) ⁶⁰. Na utilização deste detector, alguns cuidados devem ser tomados, uma vez que, estes podem apresentar problemas quando em contato com certos tipos de substâncias. Substâncias que possuem átomos de cloro em sua estrutura, quando queimadas produzem HCl, que pode provocar corrosão no detector, dependendo do número de análises e da quantidade de cloro introduzido. Compostos que possuem silício, quando queimados produzem sílica, que adere a parede do detector e provoca diminuição do seu desempenho. A injeção de compostos aromáticos, quando queimados, produzem fuligem que também adere as paredes do detector, provocando aumento do nível de ruído e diminuição da detectabilidade.

3.7.5. Análise quantitativa: padrão externo e padrão interno

Na análise quantitativa utilizando padronização externa, a porcentagem em massa de uma amostra de concentração desconhecida, é determinada a partir de uma curva analítica. Para preparação desta curva, as áreas dos picos obtidos dos padrões externos são lançadas versus suas massas. Com a curva analítica construída, a área da amostra desconhecida é projetada e então calculada sua porcentagem em massa. Pode-se utilizar também uma curva analítica com padrão interno.

O padrão interno é uma substância que se adiciona na amostra cuja massa se pretende determinar. Ele não deve interferir nos resultados da análise, preferencialmente, não deve ser encontrado na amostra, deve estar disponível em elevado grau de pureza, ser adicionado em concentrações similares à substância de interesse e ser bem resolvido dos demais picos. A função do padrão interno é verificar se o sistema continua se comportando de maneira adequada; como verificar os tempos de retenção para os picos de interesse e a similaridade de área entre as amostras. Além disso, o uso do padrão interno é extremamente útil, especialmente pelo fato de que independe de pequenas mudanças nas variáveis experimentais, como temperatura da coluna, fluxo do gás de arraste e tamanho da amostra ⁷⁵.

4. Materiais e métodos

4.1. Materiais

4.1.1. Padrões, reagentes e solventes

Etanol Absoluto – grau cromatográfico marca JT Baker.

Hidróxido de sódio – PA; Marca: Químis.

Heptano – grau cromatográfico; Marca: JT Baker.

Padrão cromatográfico de octanoato de metila – Marca: Nu-chek.

Padrão cromatográfico de octanoato de etila – Marca: Nu-chek.

Padrão cromatográfico de tetradecanoato de metila – Marca: Nu-chek.

Padrão cromatográfico de tetradecanoato de etila – Marca: Nu-chek.

Padrão cromatográfico de heptadecanoato de metila– Marca: Nu-chek.

Padrão cromatográfico de heptadecanoato de etila– Marca: Nu-chek.

Padrão cromatográfico de nervonato de metila– Marca: Nu-chek.

Padrão cromatográfico de nervonato de etila– Marca: Nu-chek.

Tanto para a produção do biodiesel quanto para as análises, todos os reagentes utilizados foram de grau analítico com pureza mínima de 98% para o hidróxido de sódio e pureza mínima de 99% para os demais reagentes.

4.1.2. Amostras

Óleo de soja refinado marca Lisa; obtido no comércio de Araraquara-SP.

Óleo de babaçu refinado marca Diamante; obtido no comércio de Teresina-PI.

Óleo de palma marca Marabá; obtido no comércio como “óleo de dendê” em Araraquara-SP.

Gordura animal obtido no comércio de Franca-SP.

As amostras de biodiesel utilizadas no presente estudo foram produzidas em escala laboratorial. Quatro diferentes fontes de acilglicerídeos foram utilizadas; palma, babaçu, soja e sebo bovino. A escolha destas foi baseada na maior diversidade de ácidos graxos em sua composição. A gordura animal antes de ser comercializada passou por processo artesanal de moagem e fritura.

4.1.3. Equipamentos utilizados

Preparação dos biodieseis

Na preparação dos biodieseis foram utilizadas:

Centrífuga Hettich Rotanta 460R com quatro tubos de capacidade de 100 mL cada. O intervalo de temperatura é de -20 °C até 120 °C e rotação máxima de 2000 rpm.

Placa de aquecimento com agitador magnético Fisaton 752A. O intervalo de temperatura é de 50 a 320 °C, o intervalo de rotação é de 80 a 1500 rpm e capacidade de agitação de até 4 litros de água.

Análise por cromatografia gasosa

Os teores de ésteres foram determinados de acordo com a EN 14103 estabelecida pela Resolução ANP nº. 07/08. Para isto, foi utilizado cromatógrafo gasoso Shimadzu GC 2010 com detector por ionização de chama (CG-DIC). O equipamento é configurado com injetor Split/Splitless e acoplado a amostradores combinados para amostras líquidas modelo AOC 5000. O instrumento é interfaceado ao software GCSolution.

No decorrer das 120 análises no CG foi realizada periodicamente a limpeza da coluna com a injeção de heptano puro. A lavagem da seringa e agulha também foi realizada utilizando o heptano como solvente.

4.2. Métodos

Para o desenvolvimento do trabalho e alcance dos objetivos propostos seguimos o fluxograma geral apresentado na Figura 9:

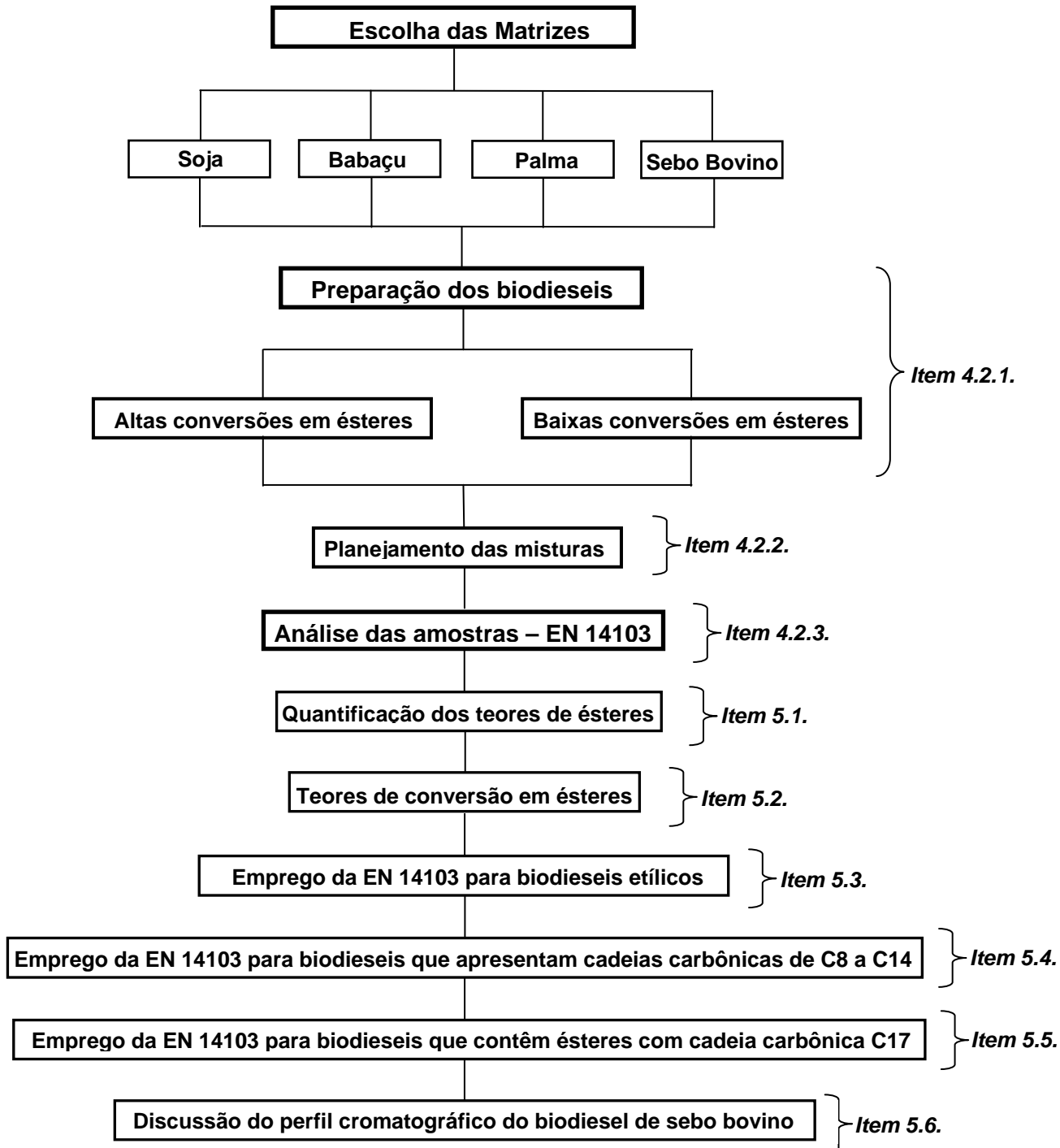


Figura 9: Fluxograma geral de desenvolvimento do trabalho.

4.2.1. Preparação do biodiesel

Os principais ácidos graxos contidos em cada uma das matrizes estão apresentados na Tabela 8. Na Tabela referenciada destaca-se o sebo bovino, que não apresenta ácido graxo referente ao C17:0 em sua composição, porém é de conhecimento ⁸³ que este ácido graxo está presente no sebo. Esta questão será particularmente abordada por ocasião da discussão sobre a quantificação dos ésteres.

Tabela 8: Principais ácidos graxos/% m/m dos óleos e gordura utilizados ⁵.

Óleos e gordura	Composição em ácidos graxos/% m/m									
	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C22:1
Soja					2-3	2-6	18-31	49-57	2-10,5	0-0,5
Sebo				2-7	25-37	10-34	14-50	26-50		
Palma			0-0,5	0,5-2,5	32-47	3,5-6	36-53	6-12		
Babaçu	3-7	1-8	40-45	11-27	5-11	2-7	9-20	1-7		

Foram preparados oito biodieseis, sendo dois de cada óleo e gordura selecionados. A preparação dos biodieseis foi realizada variando em dois níveis as condições que afetam diretamente o rendimento da conversão dos óleos e gordura em ésteres. As variáveis foram tempo de aquecimento, quantidade de catalisador, temperatura e razão molar álcool/óleo. A razão molar foi calculada considerando a composição de ácidos graxos presentes em cada matriz. A única variável que foi mantida igual para os oito biodieseis foi a temperatura, próxima ao ponto de ebulição do etanol. Assim o refluxo manteve estável a temperatura do sistema.

As variáveis acima descritas foram manipuladas de forma que quatro biodieseis foram obtidos com alta taxa de conversão em ésteres e os outros quatro em condições que resultaram em baixa conversão em ésteres. A Tabela 9 apresenta as principais variáveis e as condições nas quais os biodieseis foram preparados. A escolha de tais condições foi realizada de acordo com experimentos preliminares realizados no laboratório e também com condições já estabelecidas em outros trabalhos ^{17, 18}.

Tabela 9: Condições utilizadas na preparação dos biodieseis.

Variáveis	Altas Conversões	Baixas Conversões
Tempo de Aquecimento/min	120	30
Razão Molar Álcool/Óleo	9:1	6:1
Quantidade de Catalisador/%	1,0	0,3
Temperatura/°C	75	75

A reação de transesterificação dos óleos e gordura foi realizada utilizando o etanol como álcool e catalisada por hidróxido de sódio. Para a obtenção dos biodieseis, foi montado um sistema formado por uma placa de aquecimento e balão de três bocas. Em uma das bocas foi acoplado um condensador, em outra um termômetro digital inserido através de um septo de borracha e a terceira boca também vedada com septo de borracha. A terceira boca foi utilizada para introdução da solução de catalisador dissolvido em etanol com o auxílio de uma seringa e agulha. No balão foram adicionados 450 g de óleo e etanol em volumes que variaram entre 140 mL e 292 mL, de acordo com a composição de cada óleo. O sistema foi colocado sob agitação e aquecido até 75 °C. O catalisador foi dissolvido em 40 mL de etanol completando o volume total de etanol desejado para a reação e introduzido dentro da solução (óleo e álcool). A partir disto, começou a contagem do tempo de reação. Ver Figura 10. Após o término da reação, os biodieseis com baixas conversões em ésteres, foram imediatamente levados em banho de gelo e os biodieseis com altas conversões em ésteres, foram imediatamente vertidos sobre gelo de maneira a interromper a reação. Os biodieseis foram lavados com 100 mL de água destilada (entre 15 e 20 vezes). O controle da lavagem dos biodieseis foi realizado através do monitoramento da condutividade da água de lavagem. Para os biodieseis com baixos teores de ésteres, foi observada a formação de emulsão decorrente da agitação nas lavagens. Assim, para cada lavagem realizada, os biodieseis foram submetidos à centrifugação durante 40 min a 60 °C. O biodiesel foi então recuperado e submetido a posteriores lavagens até a máxima retirada de impurezas. Biodieseis com altos teores de ésteres não apresentaram grandes problemas quanto à formação de emulsões. Uma secagem eficiente foi obtida

aquecendo o biodiesel sob agitação em uma placa de aquecimento à temperatura de 60 °C borbulhando argônio durante 45 min. As Tabelas 10 e 11 apresentam as respectivas condutividades da primeira e da última água de lavagem e a Tabela 12 apresenta os teores de água nos biodieseis. Os teores de água foram quantificados utilizando um Titulador Coulométrico Karl Fisher (ASTM D 6304). A condutividade da água destilada utilizada na lavagem dos biodieseis foi de $1,65 \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$.

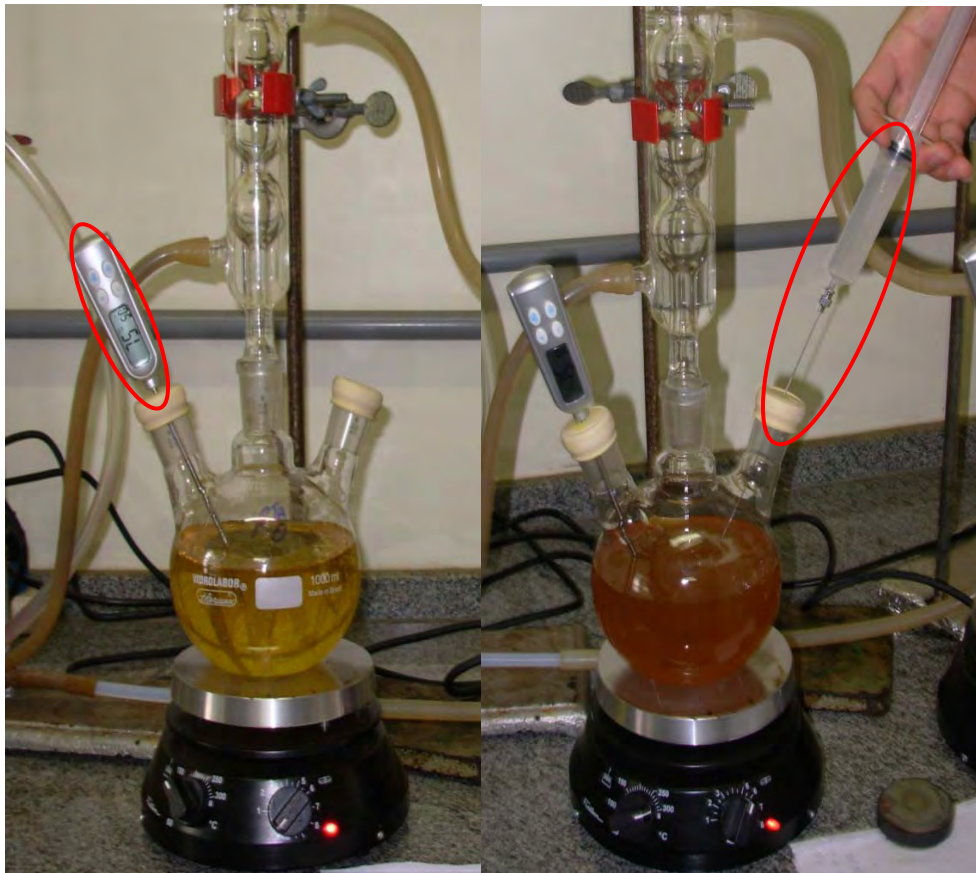


Figura 10: Sistema montado para preparação do biodiesel e introdução do catalisador.

Tabela 10: Condutividades da primeira e ultima água de lavagem para os biodieseis que apresentam altas conversões em ésteres.

Alta Conversão em Éster	Primeira Lavagem/$\mu\text{s.cm}^{-1}$	Última Lavagem/$\mu\text{s.cm}^{-1}$
Soja	110,1	2,3
Palma	180,5	2,8
Babaçu	126,5	1,5
Sebo Bovino	117,9	2,5

Tabela 11: Condutividades da primeira e ultima água de lavagem para os biodieseis que apresentam baixas conversões em ésteres.

Baixa Conversão em Éster	Primeira Lavagem/$\mu\text{s.cm}^{-1}$	Última Lavagem/$\mu\text{s.cm}^{-1}$
Soja	112,8	31,1
Palma	92,5	44,5
Babaçu	199,2	61,8
Sebo Bovino	122,2	34,3

Tabela 12: Teor de água residual nos biodieseis.

Teor de água/PPM			
Biodiesel	Alta Conversão em Éster	Baixa Conversão em Éster	Resolução ANP nº 07/08 (limite máx.) ASTM D 6304
Soja	536,8	359,0	
Palma	440,6	535,9	
Babaçu	483,0	436,2	500
Sebo Bovino	309,5	324,7	

4.2.2. Preparação das misturas

Os biodieseis de soja, babaçu, palma e sebo bovino produzidos com altas e baixas conversões em ésteres, foram misturados formando um conjunto amostral com ampla variação nos teores de ésteres, totalizando 120 amostras. No Apêndice A está representada a composição de cada amostra (mistura) bem como as quantidades adicionadas de tais biodieseis em cada uma. As 120 amostras foram preparadas com o auxílio de uma micropipeta Biohit com faixa de volume de 100 a 1000 μL . Cada amostra, com 10 mL foi preparada com volumes iguais de cada biodiesel adicionado. As amostras foram armazenadas em ambiente refrigerado, cerca de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.2.3. Análises das amostras

A quantificação do teor de éster nas 120 amostras foi realizada utilizando cromatografia gasosa (CG) de acordo com o estabelecido na Resolução ANP nº 07/08, ou seja, através da EN 14103⁸. Todas as análises (120 amostras) foram realizadas em triplicata, portanto o resultado utilizado foi uma média de três análises, os desvios também foram calculados e seus resultados estão mostrados nos Apêndices A, B, C, D e E.

As soluções estoque dos padrões C8:0, C14:0 e C24:1 foram preparadas na concentração de 20 mg/mL e a solução do padrão interno C17:0 foi preparada na concentração de 10 mg/mL. Para análise da amostra foi pesada a massa de 250 mg de biodiesel e nela foram adicionados 5 mL da solução estoque de padrão interno (C17:0) que foram quantificadas utilizando um CG-FID. Todas as soluções foram preparadas utilizando o heptano como solvente.

5. Resultados e discussão

5.1. Quantificação dos teores de ésteres

A EN 14103 sugere as condições usadas na quantificação de ésteres alquílicos de ácidos graxos e estabelece que as condições cromatográficas tais como: quantidade a ser injetada, temperatura do forno, pressão do gás de arraste e razão de “*split*”, devem ser ajustadas de forma a visualizar corretamente o pico do padrão nervonato de metila C24:1. As condições sugeridas são coluna capilar de sílica fundida com 30 metros de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de fase estacionária de polietilenoglicol, 250 °C de temperatura do injetor e detector, 83 kPa de pressão do gás de arraste (neste caso, hélio) e 1 µL de volume de amostra com injeção “*split*” de 1:20. A temperatura da coluna sugerida é de 210 °C. Neste estudo, a condição isotérmica foi substituída por uma programação de temperatura de 120 °C durante 2 minutos, aquecimento com velocidade de 10 °C/minuto até a temperatura de 180 °C, onde permaneceu por 3 minutos, novo aquecimento com velocidade de 5 °C/minuto até a temperatura de 240 °C na qual permaneceu por 10 minutos (Tabela 13). Estas foram às condições utilizadas na quantificação de todos os ésteres de ácidos graxos. Todos os ensaios foram realizados em triplicata e seus desvios calculados (Apêndices A, B, C, D e E).

Tabela 13: Programação de temperatura utilizada para a obtenção dos cromatogramas.

Temperatura/°C	Taxa/°C/min	Permanencia/min	Total/min
120	-	2	2
180	10	3	9
240	5	10	22

A coluna capilar utilizada foi uma Restek-Carbowax com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de fase estacionária. Foram utilizados como padrões os ésteres metílicos: miristato de metila (C14:0) e nervonato de metila(C24:1) para identificar o intervalo de integração que compreende os ésteres alquílicos de ácidos graxos com cadeia carbônica entre C14:0 e C24:0. Além

disso, foi usado o heptadecanoato de metila (C17:0) como padrão interno. Desta maneira o teor de ésteres foi obtido integrando as áreas dos picos no intervalo de C14:0 a C24:0 e subtraindo a área do heptadecanoato, como mostra a Equação 1.

Equação 1:

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\%$$

Onde:

$\sum A$ = somatória das áreas de todos os picos compreendidos entre C14:0 e C24:0.

A_{EI} = área do C17:0

C_{EI} = concentração em mg/mL da solução de C17:0.

V_{EI} = volume da solução de C17:0 adicionado na amostra

m = massa da amostra em mg.

A diversidade de ésteres alquílicos de ácidos graxos presente nas matrizes estudadas, e a escolha do etanol para produção dos biodieseis, tornam a análise do teor de éster particularmente comprometida. A EN 14103 não é aplicável a biodieseis que apresentam ésteres de cadeias curtas, por exemplo, octanoato (C8:0) a laurato (C12:0), ambos presentes e sendo o último predominante no biodiesel de babaçu. Outra grande limitação da norma é o fato de utilizar o heptadecanoato (C17:0) como padrão interno. A escolha do etanol em substituição ao metanol representa um terceiro obstáculo na quantificação dos ésteres, uma vez que a EN 14103 não faz referencia nenhuma a biodieseis etílicos.

As Figuras 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 e 18 apresentam os cromatogramas dos biodieseis com altas e baixas conversões em ésteres.

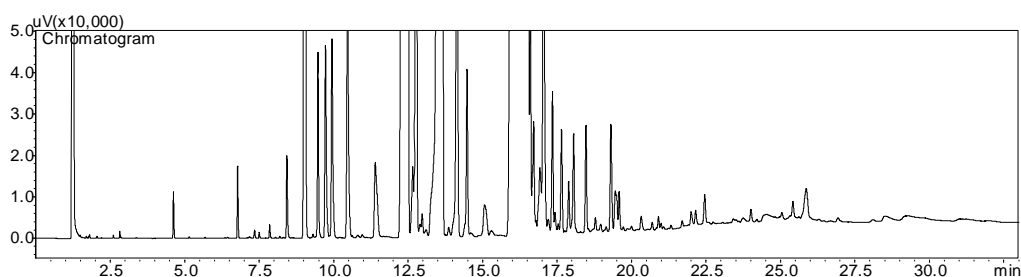


Figura 11: Cromatograma do biodiesel etílico de sebo com alta conversão em éster.

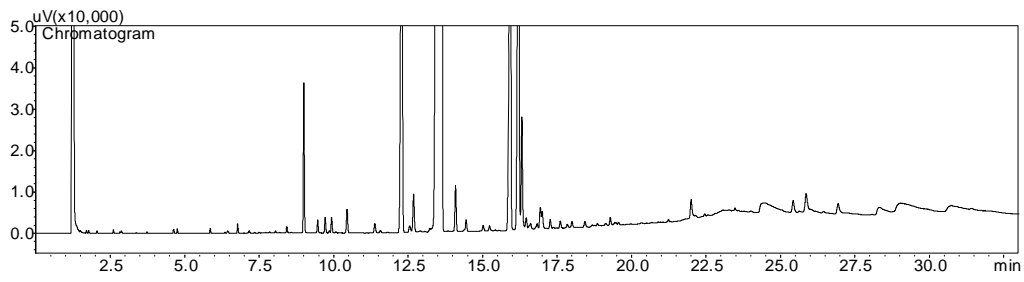


Figura 12: Cromatograma do biodiesel etílico de sebo com baixa conversão em éster.

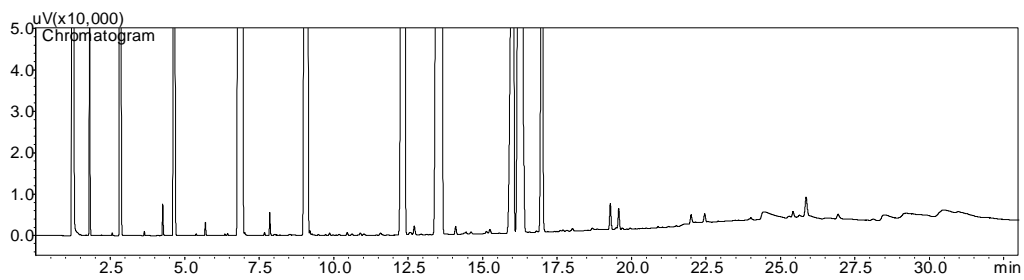


Figura 13: Cromatograma do biodiesel etílico de babaçu com alta conversão em éster.

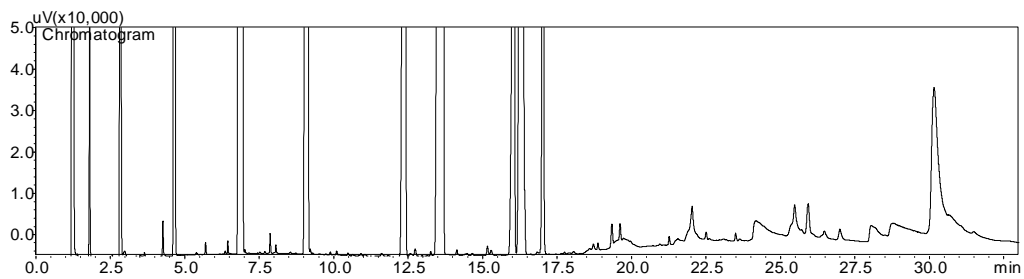


Figura 14: Cromatograma do biodiesel etílico de babaçu com baixa conversão em éster.

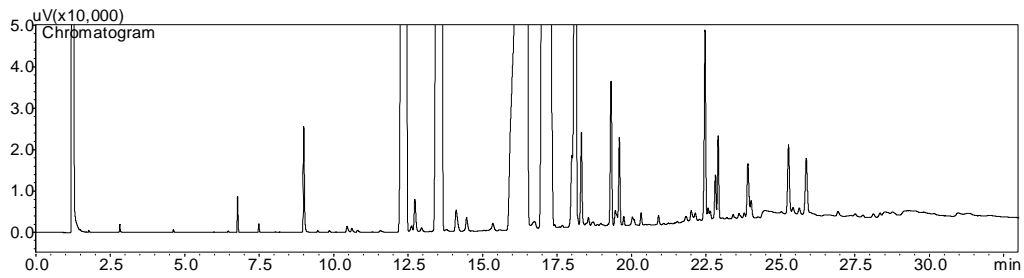


Figura 15: Cromatograma do biodiesel etílico de palma com alta conversão em éster.

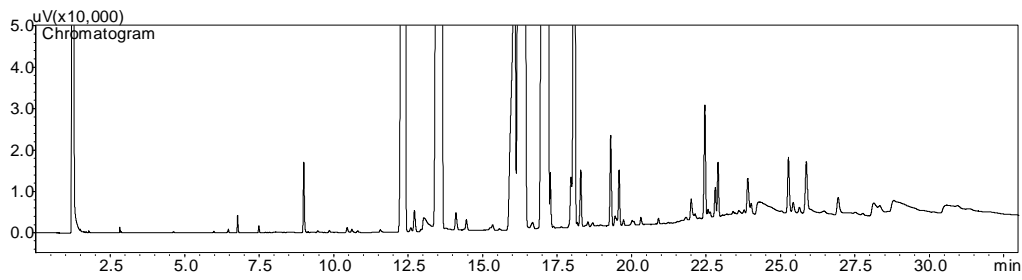


Figura 16: Cromatograma do biodiesel etílico de palma com baixa conversão em éster.

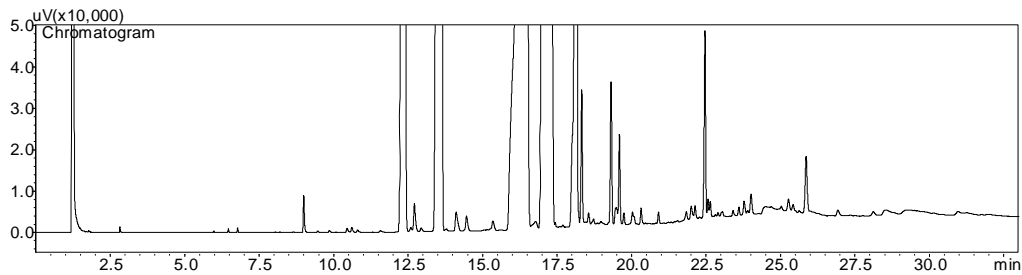


Figura 17: Cromatograma do biodiesel etílico de soja com alta conversão em éster.

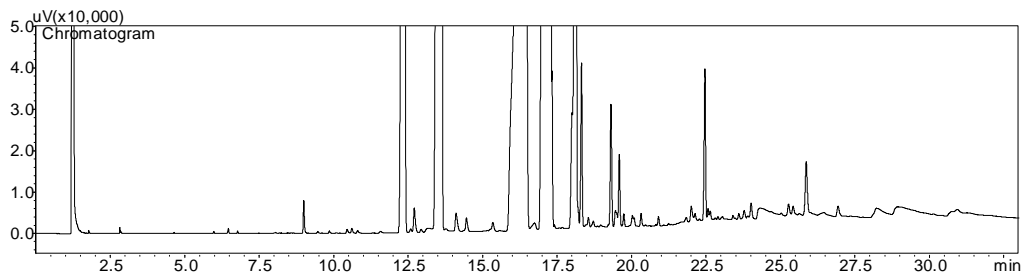


Figura 18: Cromatograma do biodiesel etílico de soja com baixa conversão em éster.

A aplicabilidade da EN 14103 para a determinação de ésteres de cadeia curta, sua utilização como método para quantificação de biodieseis etílicos e as limitações da utilização do heptadecanoato de metila (C17:0) como padrão interno serão os assuntos discutidos detalhadamente a seguir.

5.2. Teores de conversão em ésteres

As condições reacionais foram variadas de modo a se obter teores de ésteres em altas e em baixas concentrações. Estas variações resultaram em diferentes comportamentos dos óleos e gordura no que diz respeito ao rendimento da reação determinado pelo teor de ésteres. Os biodieseis obtidos de matérias primas com composição em ácidos graxos similares resultaram em rendimentos também similares. Nos biodieseis de babaçu e palma, cujos óleos são obtidos de palmeiras e têm semelhança composicional, observou-se um comportamento regular quando consideramos os biodieseis com baixo rendimento, assim como quando consideramos os biodieseis com alto rendimento em ésteres. O biodiesel de babaçu com baixos teores de ésteres apresentou uma conversão de 75,4% e o biodiesel de palma apresentou uma conversão 60,1%, nas mesmas condições. Quando se conduziu a reação em condições de maneira a se obter alto rendimento em éster, os rendimentos do babaçu e palma foram 94,7% e 99,5%, respectivamente.

As mesmas observações feitas aos biodieseis de babaçu e palma não são pertinentes quando se observa o ocorrido com os biodieseis de soja e sebo. A composição em ácidos graxos do óleo de soja e do sebo animal até são similares quanto à dimensão das cadeias, entretanto diferem significativamente no que diz respeito ao número de insaturações. A soja tem predominantemente cadeias com 18 carbonos e insaturadas enquanto o sebo apresenta cadeias com 18 carbonos e saturadas. Isto confere ao sebo características reológicas que comprometem a cinética da reação e em condições para baixas conversões em ésteres, acentua-se mais ainda esse efeito. A reação com soja em condições para altas conversões apresentou conversão em ésteres de 97,8% e o sebo 95,5%. Quando as condições reacionais foram postadas de modo a se obter baixo rendimento reacional, obteve-se 82,5% em ésteres para a soja e apenas 7,4% para o sebo. Pode-se notar a diferença do comportamento da reação com sebo da reação com óleo de soja, destacando o efeito da matriz utilizada na resposta às condições reacionais no que tange o fator conversão.

5.3. Emprego da EN 14103 para biodieseis etílicos

Para quantificar ésteres em biodieseis etílicos segundo as condições da EN 14103, foi realizado um estudo utilizando padrões metílicos e etílicos nas mesmas condições determinadas pela norma e utilizando padrão C8:0 em vez do padrão C14:0 (Tabela 14).

Tabela 14: Descrição das condições cromatográficas utilizadas nesta dissertação.

Método	Descrição	Abreviação
1 Oficial	EN 14103 original– Padrões C14:0 e C24:1 metílicos	ENPMet C14C24
2	EN 14103 – Padrões C14:0 e C24:1 etílicos	PEt C14C24
3	EN 14103 – Padrões C8:0 e C24:1 metílicos	PMet C8C24
4	EN 14103 – Padrões C8:0 e C24:1 etílicos	PEt C8C24

Não houve diferenças significativas entre os tempos de retenção dos padrões do C14:0 e C24:1 metílicos e etílicos e conseqüentemente no intervalo de integração. A Tabela 15 mostra os tempos de retenção para os C14:0 e C24:1 metílicos e etílicos.

Tabela 15: Tempos de retenção para o C14:0 e C24:1.

Padrões	Tempo de Retenção/min		Padrão Interno (C17:0) metílico
	Metílico	Etílico	
C14:0	8,6	9,2	13,6
C24:1	26,5	27,2	

A partir destes resultados, verifica-se ser possível quantificar biodieseis etílicos utilizando a EN 14103 tanto com padrões metílicos como etílicos. As 120 amostras de biodiesel utilizadas no presente estudo foram quantificadas utilizando o método 1 oficial (**ENPMet C14C24**) e pelo método 2 (**PEt C14C24**). A Tabela 16 mostra os teores de ésteres encontrados em 4 amostras, o Apêndice B para as 120

amostras e os respectivos desvios. Os resultados obtidos foram comparados utilizando o teste t de Student. O valor de t-calculado foi 0,81, abaixo do valor teórico (1,98), o que correspondente a um limite de confiança de 95%. Portanto, não houve diferença significativa entre as duas formas de quantificação. Além disso, os resultados encontrados estão abaixo da repetibilidade da EN 14103 (1,6% m/m).

Tabela 16: Teores de ésteres obtidos utilizando os métodos 1 e 2.

Amostra	Teores de ésteres/% m/m		
	Método 1 - ENPMet C14C24	Método 2- PEt C14C24	Desvio
10	98,5	98,5	0,06
29	81,4	81,5	0,07
61	68,5	68,9	0,31
99	57,2	57,5	0,18

5.4. Emprego da EN 14103 para biodieseis que apresentam cadeias carbônicas de C8:0 a C14:0

A EN 14103 não é aplicável a biodieseis que apresentam ésteres com cadeias carbônicas menores que C14:0 em sua composição. Considerando a necessidade de quantificar ésteres com cadeias iguais ou maiores que C8:0, presentes nas amostras, foi realizado um estudo substituindo o padrão C14:0, estabelecido pela norma, por C8:0 metílico e etílico, aumentando assim o intervalo de integração e mantendo inalteradas as demais condições da EN 14103. A Tabela 17 apresenta os tempos de retenção para os padrões metílico e etílico do C8:0.

Tabela 17: Tempos de retenção para o C8:0.

Padrão	Tempo de Retenção/min		
	Metílico	Etílico	Padrão Interno (C17:0)
C8:0	2,5	2,7	13,6

As amostras que apresentam somente cadeias carbônicas acima de C14:0 (amostras que não contêm babaçu) foram quantificadas utilizando o intervalo de integração de C8:0 a C24:1 metílicos e etílicos [métodos 3 (**PMet C8C24**) e 4 (**PEt C8C24**), respectivamente], os resultados para quatro amostras estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18: Teor de éster para as amostras que contém cadeias carbônicas predominantes entre C14:0 e C24:1 utilizando os métodos 3 e 4 e comparando com os métodos 1 e 2.

Amostra	Teores de ésteres/% m/m				Desvio
	Método 1 - oficial ENPMet C14C24	Método 2 PEt C14C24	Método 3 PMet C8C24	Método 4 PEt C8C24	
17	93,0	93,0	93,1	93,1	0,04
19	72,8	72,9	72,9	72,9	0,03
34	80,4	80,5	80,5	80,6	0,08
49	62,9	63,1	63,1	63,1	0,11

As demais amostras estão apresentadas no Apêndice C. Os resultados obtidos nas quantificações pelos métodos 3 (**PMet C8C24**) e 4 (**PEt C8C24**) foram comparados com os métodos 1 oficial (**ENPMet C14C24**) e 2 (**PEt C14C24**). Isto foi feito, para verificar a influência na quantificação a partir de C8:0 para amostras que não contêm cadeias carbônicas predominantes abaixo de C14:0 (biodieseis de palma, soja e sebo bovino). O teste t de Student foi aplicado comparando os métodos:

1 oficial (**ENPMet C14C24**) e 2 (**PEt C14C24**);
 3 (**PMet C8C24**) e 4 (**PEt C8C24**);
 1 oficial (**ENPMet C14C24**) e 3 (**PMet C8C24**); e
 2 (**PEt C14C24**) e 4 (**PEt C8C24**).

A Tabela 19 mostra os valores de t-calculado.

Tabela 19: Valores de t-calculado.

Comparação dos Métodos	Intervalo de integração	T-calculado
1 (ENPMet C14C24) e 2 (PEt C14C24)	C14:0 a C24:1 Padrões metílicos e etílicos	0,97
3 (PMet C8C24) e 4 (PEt C8C24)	C8:0 a C24:1 Padrões metílicos e etílicos	0,98
1 (ENPMet C14C24) e 3 (PMet C8C24);	C14:0 a C24:1 e C8:0 a C24:1 Ambos padrões metílicos	0,96
2 (PEt C14C24) e 4 (PEt C8C24)	C14:0 a C24:1 e C8:0 a C24:1 Ambos padrões etílicos	0,98

Os valores encontrados para o t-calculado estão abaixo do valor teórico de 2,03, o que, corresponde ao limite de confiança de 95% e a diferença entre os resultados está dentro do intervalo de repetibilidade do método (1,6 %). Diante disto, utilizando padrão C8:0, as demais condições da EN 14103 podem ser mantidas para quantificação de ésteres em biodieseis com cadeias carbônicas curtas a partir de C8:0 até C24:1, sem interferir na quantificação dos biodieseis que apresentam majoritariamente ésteres com cadeias carbônicas C14:0 ou maiores. As amostras

com cadeias carbônicas a partir de C8:0 foram quantificadas utilizando os métodos 3 (**PMet C8C24**) e 4 (**PEt C8C24**). A Tabela 20 apresenta as quantificações para 3 amostras que apresentam babaçu na sua composição, através dos métodos 3 (**PMet C8C24**) e 4 (**PEt C8C24**) e comparados com o método 1 oficial (**ENPMet C14C24**). O Apêndice D apresenta as demais amostras.

Tabela 20: Teor de éster para as amostras que contém cadeias carbônicas a partir de C8:0 utilizando os métodos 3 e 4 e comparando com o método 1 oficial.

Amostra	Teores de ésteres/% m/m			
	Método 1 - oficial ENPMet C14C24	Método 3 PMet C8C24	Método 4 PEt C8C24	Desvio métodos 3 e 4
5	72,3	98,9	98,9	0,0
44	51,7	64,7	64,8	0,1
101	74,0	85,3	85,5	0,2

Assim, se observa a importância de quantificar amostras de biodiesel, contendo óleo de babaçu em sua composição, utilizando o intervalo de integração entre os padrões C8:0 e C24:1. A diferença entre os resultados dos métodos 3 e 4, está dentro do intervalo de repetibilidade do método e o t-calculado foi de 1,0, abaixo do valor de t-teórico de 1,99. Isso significa que não há diferenças significativas quando se utiliza os métodos 3 ou 4 para a quantificação de todas as amostras, com limite de confiança de 95%. O Figura 19 ilustra as quantificações das amostras utilizando os métodos 1 (**ENPMet C14C24**) e 3 (**PMet C8C24**).

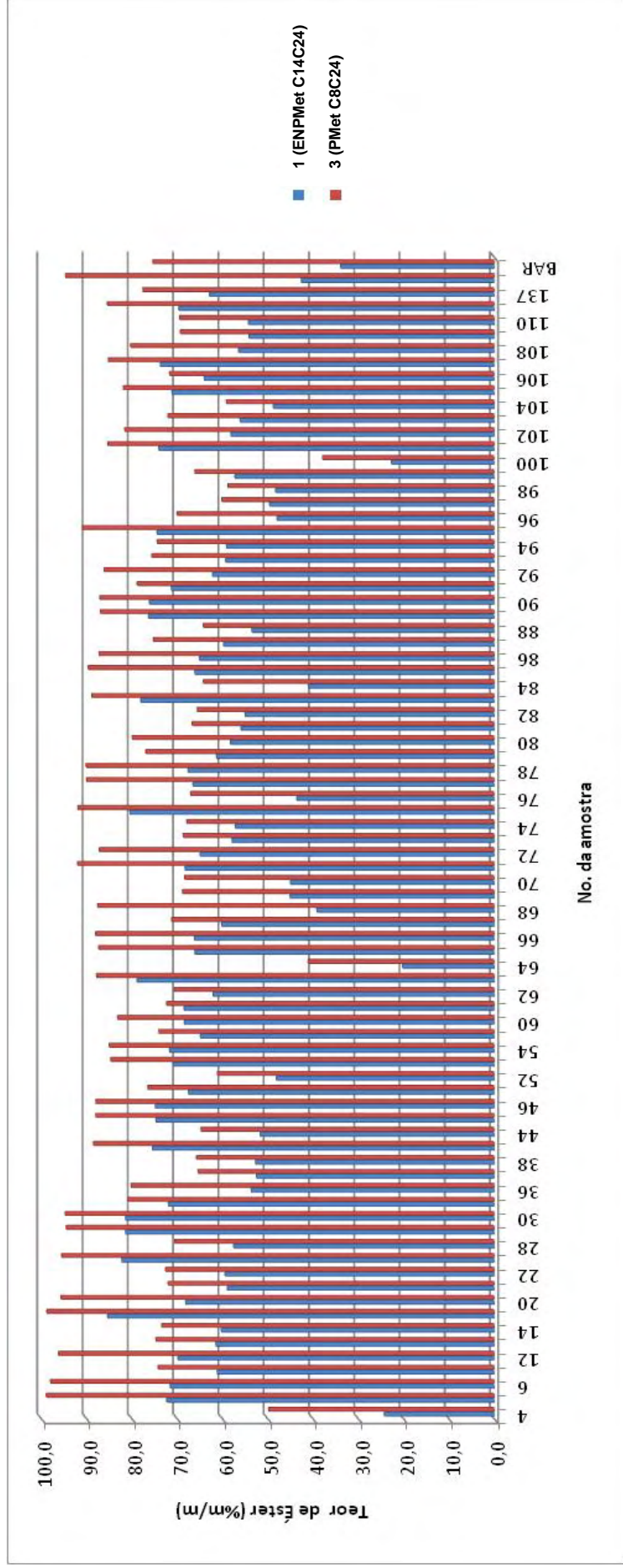


Figura 19: Representação dos resultados das quantificações para amostras que contém babaçu utilizando os métodos 1 oficial (ENPMet C14C24) e 3 (PMet C8C24).

5.5. Emprego da EN 14103 para biodieseis que contêm ésteres com cadeia C17:0

Biodieseis que contêm ésteres com cadeia carbônica C17:0 em sua composição, apresentam sérios problemas no que se refere a sua quantificação, pela EN 14103, devido a utilização do próprio C17:0 como padrão interno. No biodiesel de sebo bovino, ésteres com cadeia C17:0 são encontrados em quantidades significativas. Para determinação do teor de C17:0 pela EN 14103 devem ser realizadas duas corridas cromatográficas: uma com a adição do padrão e outra sem adição do padrão para posterior subtração e quantificação. Para contornar mais esta limitação da EN 14103, de modo a realizar a análise em uma única corrida cromatográfica, primeiramente, foram obtidos cromatogramas dos padrões metílico e etílico puros do C17:0 (sem a presença de amostra), nas condições da EN 14103. Os tempos de retenção estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21: Tempos de retenção para o C17:0.

Padrão	Tempo de Retenção/min	
	Metílico	Etílico
C17:0	13,6	14,2

Os biodieseis de soja, palma e babaçu foram diluídos em heptano puro (sem padrão interno) com o objetivo de se verificar a existência de picos no intervalo de tempo de 13,5 e 14,2 min (tempos de retenção dos padrões metílicos e etílicos do C17:0). A resposta para estes biodieseis foi de acordo com o esperado, uma vez que, se observou a ausência de picos entre tais tempos de retenção e, portanto há a possibilidade de se utilizar tanto padrão interno metílico quanto etílico para análises de biodieseis que não apresentam o C17:0 em sua composição.

Em seguida foi iniciado um estudo com o biodiesel de sebo bovino. Este foi diluído em heptano puro (ausência de padrão interno) e seu cromatograma comparado com os cromatogramas dos C17:0 metílico e etílico. As Figuras 20, 21, 22 e 23 mostram que, tanto o padrão metílico quanto o etílico coeluem com picos de ésteres do biodiesel de sebo bovino e a Figura 24 mostra o cromatograma do padrão C17:0 metílico puro.

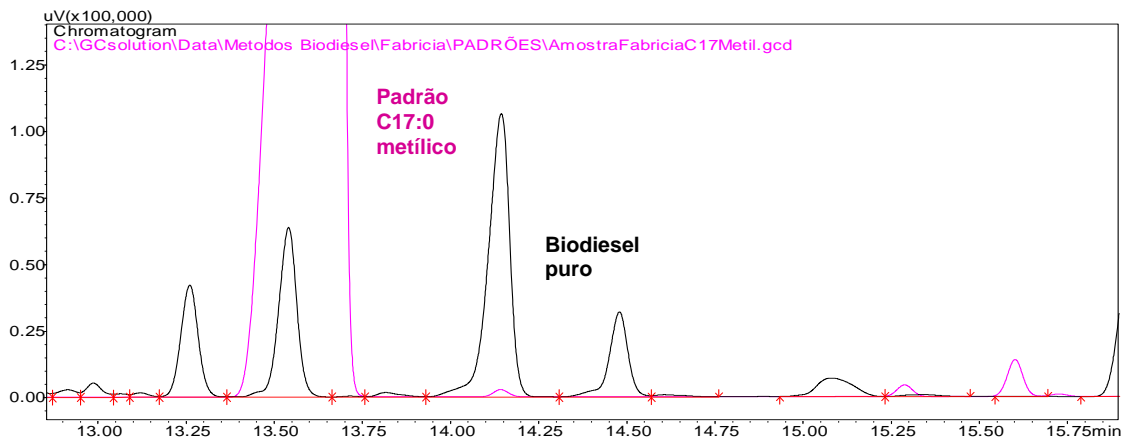


Figura 20: Cromatograma do biodiesel etílico de sebo bovino com altas taxas de conversão em ésteres comparado com o cromatograma do padrão C17:0 metílico.

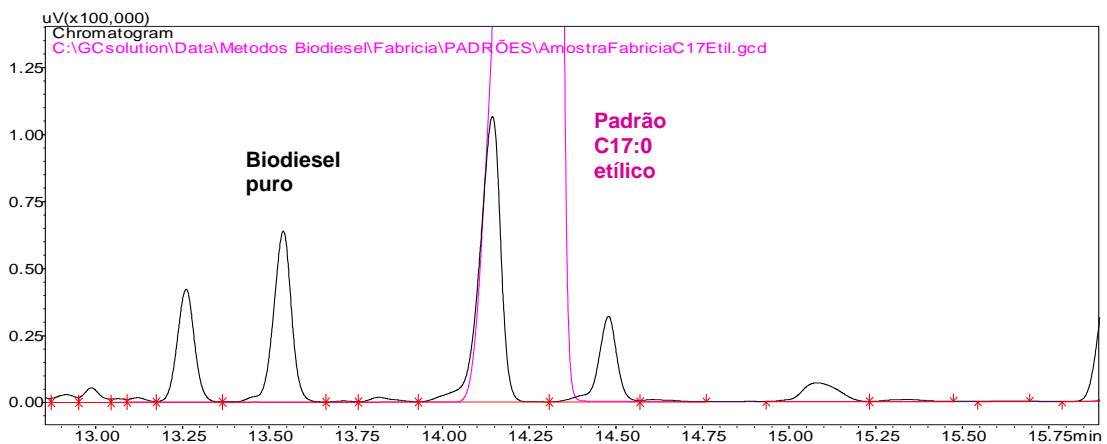


Figura 21: Cromatograma do biodiesel etílico de sebo bovino com altas taxas de conversão em ésteres comparado com o cromatograma do padrão C17:0 etílico.

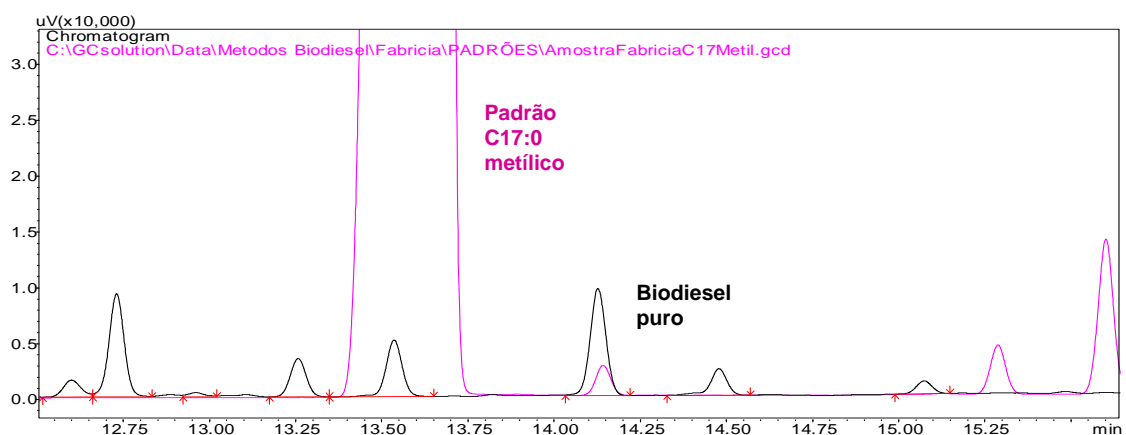


Figura 22: Cromatograma do biodiesel etílico de sebo bovino com baixas taxas de conversão em ésteres comparado com o cromatograma do padrão C17:0 metílico.

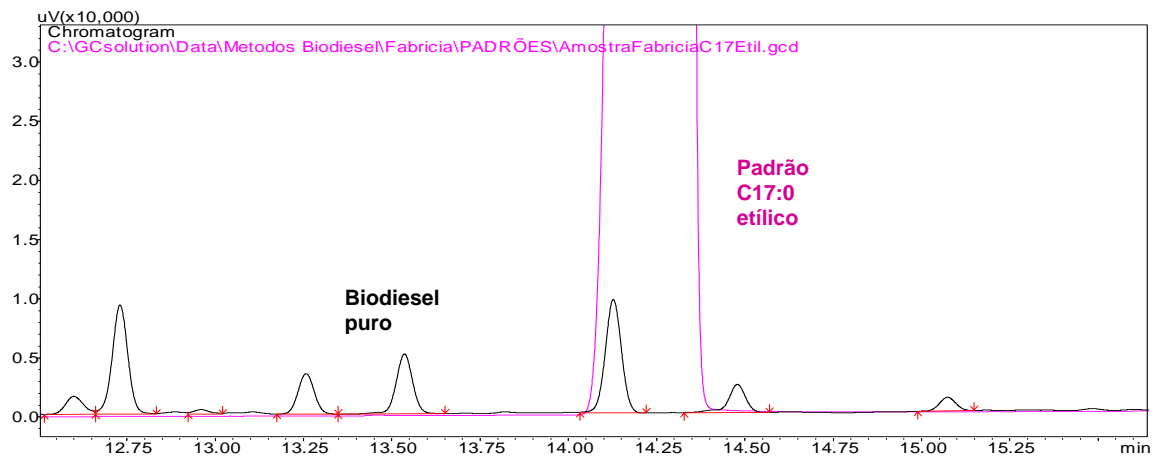


Figura 23: Cromatograma do biodiesel etílico de sebo bovino com baixas taxas de conversão em ésteres comparado com o cromatograma do padrão C17:0 etílico.

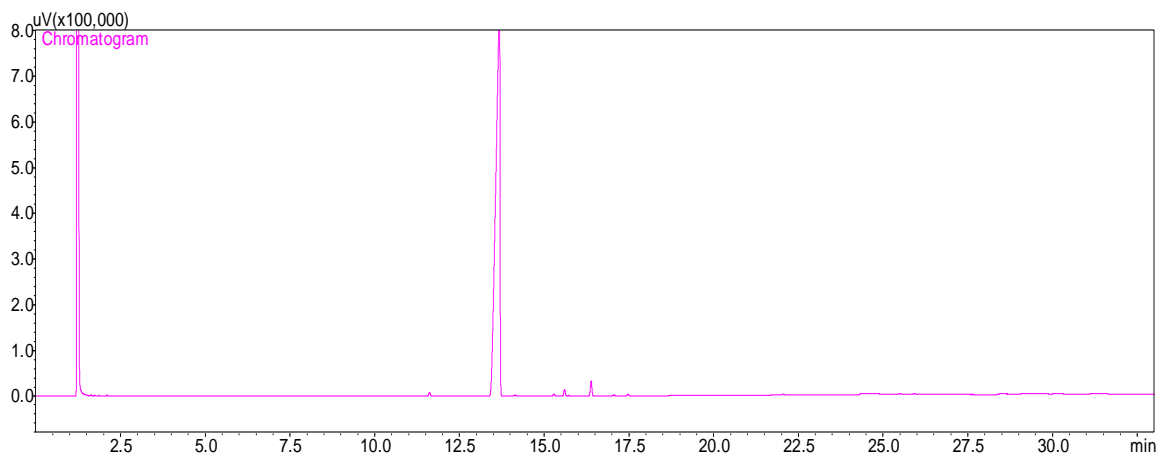


Figura 24: Cromatograma do padrão C17:0 metílico puro.

Desta maneira, não é possível quantificar a % de ésteres no biodiesel de sebo bovino utilizando nenhum dos padrões internos C17:0 metílico e etílico, com uma só corrida cromatográfica. Ao analisar tais cromatogramas, foi possível perceber uma relação aproximadamente constante entre as áreas do pico que eluia junto com o C17:0 metílico e do pico que eluia junto com C17:0 etílico, este último, o C17:0 do biodiesel etílico de sebo bovino. Para confirmar esta relação, experimentos idênticos foram feitos para as amostras 1, 2, 4, 9, 10 e 12 (Tabela 22). As amostras 1, 2 e 4 são formadas por 50% de biodiesel de sebo com baixas taxas de conversão em ésteres e as amostras 9, 10 e 12 são formadas por 50% de biodiesel de sebo com altas taxas de conversão em ésteres.

Tabela 22: Relação entre as áreas dos picos para as amostras de biodiesel de sebo puro e misturas 1, 2, 4, 9, 10 e 12.

Amostras que contém sebo	Área dos Picos			Razão A/B	Média	Desvio					
	A-13,6 min	B-14,2 min									
100% Sebo	16012,9	16547,9	16368,6	31121,8	31114,3	30869,3	0,51	0,53	0,53	0,52	0,96
Sebo	230336,6	231374,3	231370,8	451159,3	452729,8	453385,8	0,51	0,51	0,51	0,51	0,04
1	8752,6	8658	8661,7	26070,9	26098,8	26157,8	0,34	0,33	0,33	0,33	0,25
2	8431,6	8268	8431	25960,7	25321,2	25822,5	0,32	0,33	0,33	0,33	0,10
4	8420	7821,6	8332,5	16903	16670,6	16647,5	0,50	0,47	0,50	0,49	1,74
9	112111,5	112675,6	111375,7	224178,2	222912,3	222612,6	0,50	0,50	0,50	0,50	0,31
10	109975,8	110980,4	106751,9	225056,4	224420,4	220745,7	0,49	0,49	0,48	0,49	0,55
12	109975,8	107778,2	109682	217523,1	213721,8	217895,8	0,51	0,50	0,50	0,50	0,11
Média Total											0,46

Os resultados para as amostras de biodieseis obtidos de sebo bovino puro e biodieseis de sebo bovino em misturas, com altas taxas de conversão, apresentaram uma relação praticamente constante entre os picos que co-eluem com os padrões C17:0 metílico e C17:0 etílico, em torno de 0,5. Já as amostras com baixas taxas de conversão de sebo puro e sebo na mistura, não apresentaram relação constante entre os referidos picos. Isto pode ter ocorrido devido à transesterificação incompleta dos glicerídeos presentes no sebo bovino e ainda pode sugerir que cadeias carbônicas de determinados ácidos graxos sofram reação preferencialmente em relação aos demais, fato esse que pode ser mais evidenciado numa conversão incompleta.

Utilizando as relações entre as áreas dos picos mostradas na Tabela 22, foi possível quantificar o teor de ésteres no biodiesel etílico de sebo bovino utilizando um fator de correção (F) e C17:0 metílico como padrão interno. Para isto, a área do C17:0 metílico usada na Equação 1, foi substituída pela área do C17:0 metílico (padrão interno) subtraído da área do C17:0 etílico (amostra) multiplicado por F . Ver Figura 25 e Equação 2. Assim, para a quantificação das amostras que contêm sebo bovino a Equação 1 foi substituída pela Equação 2.

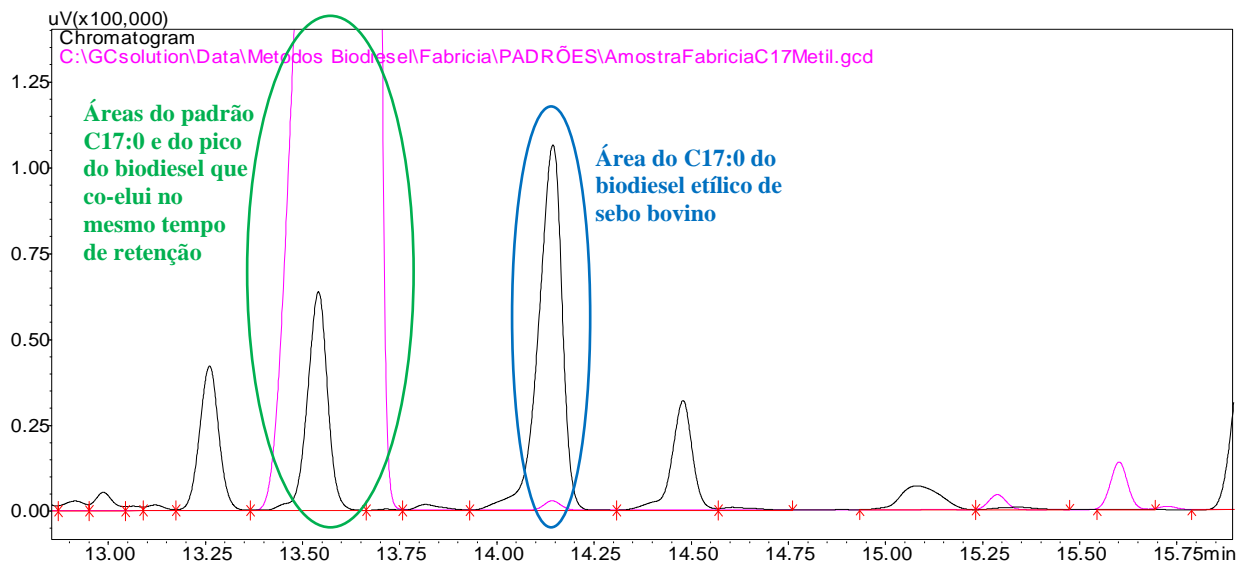


Figura 25: Área do pico do padrão C17:0 metílico que co-elui com o pico do biodiesel de sebo bovino que elui no mesmo tempo de retenção e área do pico C17:0 do biodiesel etílico de sebo bovino.

Equação 2:

Na Equação 2 a A_{EI} foi substituída por $(A_{EI}) - (A_{C17Et} \times F)$.

$$C = \frac{(\sum A) - [(A_{EI}) - (A_{C17Et} \times F)]}{[(A_{EI}) - (A_{C17Et} \times F)]} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\%$$

Onde:

A_{C17Et} = Área do C17:0 etílico presente na amostra.

F = Fator de correção

Encontramos três valores para o fator de correção (F). A média entre todos os valores encontrados é 0,46, porém se considerarmos somente os biodieseis com altas taxas de conversão em ésteres encontramos um F de 0,50 e se considerarmos somente os biodieseis com baixas taxas de conversão em ésteres o F é 0,42. Os biodieseis de sebo puro com altas e baixas taxas de conversão e as amostras 1, 2, 4, 9, 10 e 12 foram quantificados utilizando os três fatores de correção encontrados, os resultados estão apresentados na Tabela 23.

Tabela 23: Resultados para o calculo da porcentagem de ésteres com e sem a utilização dos fatores de correção calculados.

Amostras que contém sebo bovino		% de ésteres sem aplicar o fator de correção	% de ésteres aplicando fator de correção		
		C8:0 a C24:1	F=0,42	F=0,46	F=0,50
	Sebo	7,4	7,5	7,5	7,5
Baixa % em éster	1	46,3	46,4	46,5	46,5
	2	52,8	52,9	53,0	53,0
	4	49,6	49,7	49,7	49,7
	Sebo	91,6	92,0	93,1	93,4
Alta % em éster	9	96,8	98,2	98,9	99,2
	10	97,1	98,5	99,2	99,5
	12	94,2	95,6	96,3	96,5

Os biodieseis com altas taxas de conversão em ésteres apresentam uma diferença significativa no teor de éster final, quando considerado o componente que elui junto com o C17:0 metílico (padrão). Os biodieseis que apresentam baixas taxas de conversão em ésteres não apresentaram diferenças significativas, independentemente do fator de correção que foi usado. Isto se justifica pela área do C17:0 etílico na amostra ser muito pequena 0,1 a 0,2% (m/m), valor este, muito menor do que o intervalo de repetibilidade do método, 1,6% (m/m), o que acaba refletindo muito pouco no teor de éster final. Após analisar tais resultados, o mesmo tratamento (determinação da relação entre os picos que co-eluem com C17:0

metílico e etílico) foi realizado em mais 6 amostras (misturas de biodieseis de diferentes fonte de acilglicerídeos) que continham somente sebo bovino com altas taxas de conversão. O objetivo foi aumentar o universo amostral para encontrar um valor consistente de F e também verificar como se comporta essa relação em amostras com diferentes porcentagens de biodiesel de sebo bovino. As amostras 15, 27, 29 e 30 possuem 25% e as amostras 63 e 95 possuem 17 % de biodiesel de sebo bovino com altas taxas de conversão em ésteres.

Os resultados mostram que, mesmo em baixas porcentagens de biodiesel a relação entre os picos se manteve em torno de 0,5 como mostra a Tabela 24. A média de todas as porcentagens relativas (amostras apresentadas na Tabela 24) originou um novo valor de F igual a 0,46. Este último fator de correção foi usado na quantificação de todas as amostras que contem biodiesel de sebo bovino, tanto nas amostras com altas taxas de conversões em ésteres quanto nas que contem baixas taxas de conversão em ésteres. Apesar dos resultados para as amostras com biodiesel de sebo com baixas conversões não se apresentar significativo é pertinente quantificar as amostras de maneira correta. Os teores quantificados, mostrados nos Apêndices B, C e D, foram obtidos considerando o C17:0 para o biodiesel de sebo bovino. A Tabela 25 mostra a diferença em porcentagem dos teores finais de éster para o biodiesel de sebo bovino, quando quantificados utilizando a Equação 1 e a Equação 2.

Tabela 24: Relação entre as áreas dos picos dos biodiesel de sebo bovino mostradas na Tabela 22 e misturas 1, 2, 4, 9, 10 e 12.

Amostras que contém sebo	Área dos Picos			Razão A/B	Média	Desvio					
	A-13,6 min	B-14,2 min									
100%	Sebo	16012,9	16368,6	31121,8	31114,3	30869,3	0,51	0,53	0,53	0,52	0,96
Sebo	Sebo	230336,6	231374,3	451159,3	452729,8	453385,8	0,51	0,51	0,51	0,51	0,04
	1	8752,6	8658	26070,9	26098,8	26157,8	0,34	0,33	0,33	0,33	0,25
	2	8431,6	8268	25960,7	25321,2	25822,5	0,32	0,33	0,33	0,33	0,10
50%	4	8420	7821,6	8332,5	16903	16670,6	0,50	0,47	0,50	0,49	1,74
Sebo	9	112111,5	112675,6	111375,7	224178,2	222912,3	0,50	0,50	0,50	0,50	0,31
	10	109975,8	110980,4	106751,9	225056,4	224420,4	0,49	0,49	0,48	0,49	0,55
	12	109975,8	107778,2	109682	217523,1	213721,8	0,51	0,50	0,50	0,50	0,11
	15	58666	57616,9	58666	125537,2	125510,4	0,47	0,46	0,47	0,47	0,47
25%	27	58755	58861,9	58814,6	132736,1	132848,4	0,44	0,44	0,44	0,44	0,03
Sebo	29	57572,7	57411,6	57419,9	125427,3	125434,8	0,46	0,46	0,46	0,46	0,09
	30	59194	59303,7	59207	129078	129267,9	0,46	0,46	0,46	0,46	0,01
17%	63	50938,8	45214,2	44763,9	106422	97598,3	0,48	0,46	0,44	0,46	1,87
Sebo	95	42106,3	41885,3	41263,8	94005,7	94305	0,45	0,44	0,44	0,44	0,24
Média Total							0,46				

Tabela 25: Teores finais de ésteres para os biodieseis de sebo bovino calculados de acordo com a equação 1 e 2.

Amostra	C14-24 Met. Eq. 1	C14-24 Met. Eq. 2	Diferença em relação a Eq. 1/%
8	49,7	50,9	2,5
24	88,7	91,0	2,6
40	77,8	79,7	2,5
Sebo <small>Alta%</small>	90,6	94,5	4,3

Os resultados para todas as amostras estão apresentados no Apêndice E. Os resultados mostram que apesar do teste t não mostrar diferenças significativas (t-calculado 0,78 e teórico 1,03), para a amostra de biodiesel de sebo com altas taxas de conversão em ésteres, a diferença entre os resultados, ultrapassa o intervalo de repetibilidade (1,6 % m/m) e reprodutibilidade (3,1 % m/m) do método. A Figura 26 ilustra a diferença entre as quantificações utilizando as Equações 1 e 2, para biodieseis que contém o sebo bovino na mistura.

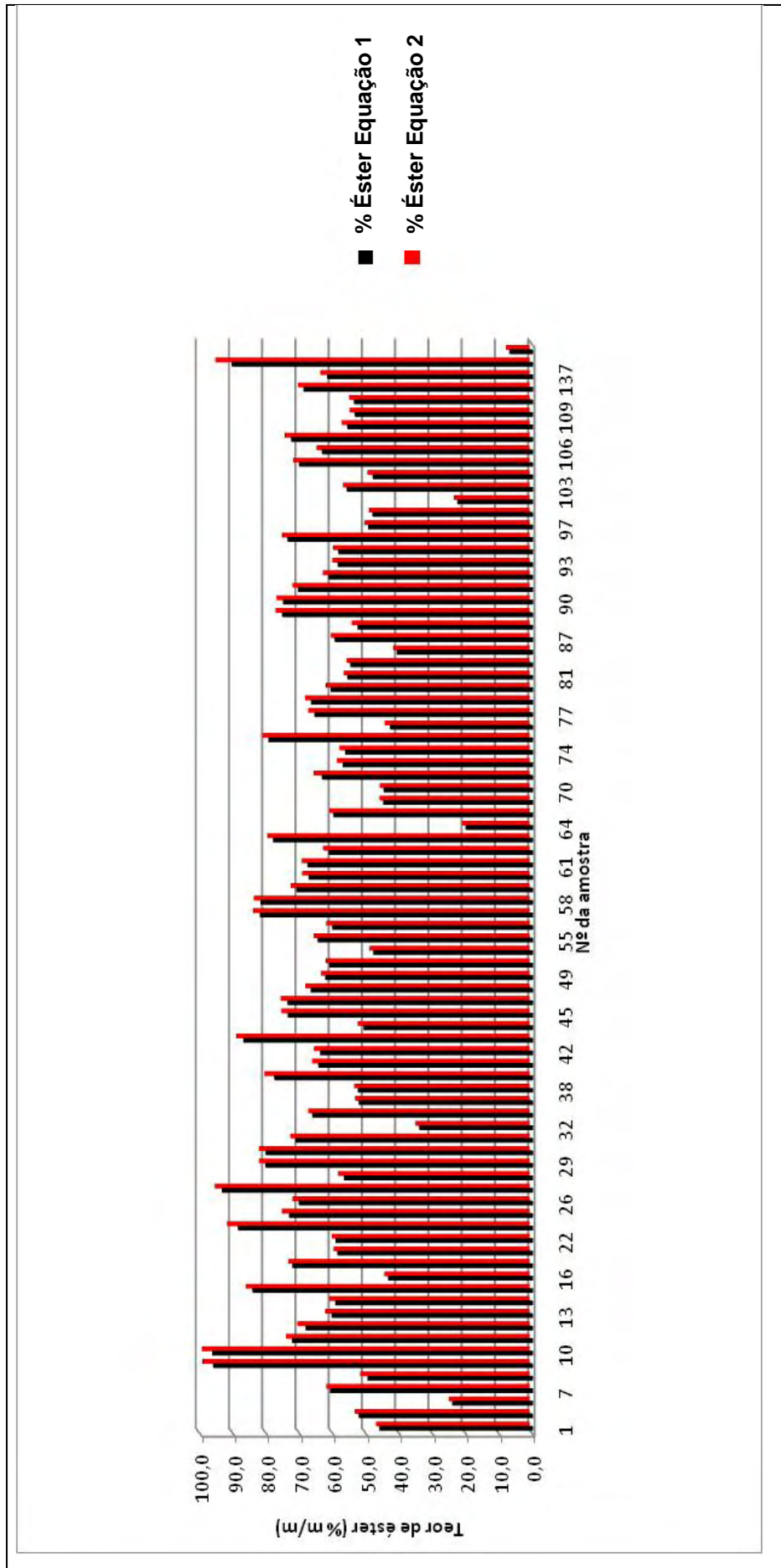


Figura 26: Comparação entre as quantificações utilizando a Equação 1 e 2.

5.6. Discussão do cromatograma do biodiesel de sebo bovino

Além da presença do C17:0 no biodiesel de sebo bovino, ao longo de todo o cromatograma, são observados picos menores que não aparecem nos biodieseis obtidos a partir de óleos de soja, palma e babaçu (Figuras 11, 13, 15 e 17). Nesse sentido foi realizado um estudo coordenado pelo Ministério de Ciência e Tecnologia ⁸³ que através de CG-EM verificou serem todos esses picos menores realmente ésteres alquílicos de ácidos graxos. Portanto na quantificação do teor de ésteres para o biodiesel de sebo bovino, devem ser considerados todos os picos do intervalo de integração o que foi eficientemente realizado utilizando CG-FID.

Dentro deste contexto, constatou-se a dificuldade em utilizar a EN 14103 para quantificar os teores de ésteres em biodieseis produzidos a partir de diferentes matrizes. Os resultados obtidos sustentam a necessidade e a proposição de uma nova norma, nesse sentido, uma vez que a NBR 15764 também não é adequada para quantificação do teor de ésteres no biodiesel, conforme discutido anteriormente.

6. Conclusão

Através de uma avaliação e adaptação da EN 14103, as limitações referentes à matéria-prima e álcool utilizados na produção dos biodieseis, foram eficientemente contornadas.

As análises realizadas em biodieseis etílicos, utilizando padrões internos metílicos e etílicos mostraram que não há diferenças significativas quando comparados teores de ésteres encontrados [métodos 1 oficial (**ENPMet C14C24**) e 2(**PEt C14C24**)]. Portanto, biodieseis etílicos podem ser quantificados utilizando padrões internos etílicos ou metílicos.

Os biodieseis (babaçu) que possuem cadeias carbônicas entre C8:0 e C14:0 foram quantificados satisfatoriamente considerando todos os picos do cromatograma a partir de C8 até C24 [métodos 3 (**PMet C8C24**) e 4 (**PEt C8C24**)]. As demais amostras (soja, sebo e palma) que possuem majoritariamente cadeias carbônicas a partir de C14, também foram quantificadas pelos métodos 3 e 4, e não apresentaram diferenças significativas quanto aos teores de ésteres encontrados. Assim, os métodos 3 e 4, foram eficientes para quantificar tanto as amostras com cadeias carbônicas entre C8:0 e C24:1 quanto às amostras com cadeias carbônicas entre C14:0 e C24:1.

Para a quantificação em biodiesel etílico de sebo bovino, se fez necessário o emprego de um fator de correção (F) e de uma modificação na equação original da EN 14103 (Equação 1 para a Equação 2), mantendo o padrão interno C17:0 metílico estabelecido pelo método. Desta maneira, foi possível quantificar adequadamente todos os picos referentes aos ésteres presentes na amostra. Nas demais amostras que não possuem o C17:0 em sua composição (babaçu, soja e palma), pode se utilizar tanto o padrão interno etílico quanto metílico.

Referências

- 1 BRASIL. Ministério da Educação e Cultura. **Cartilha biodiesel**. Disponível em: <http://portal.mec.gov.br/setec/arquivos/pdf/cartilha_biodiesel.pdf>. Acesso em: 12 jan. 2010.
- 2 BAPTISTA, P.; FELIZARDO, P.; MENEZES, J. C.; CORREIA, M. J. N. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the methyl esters content in biodiesel. **Analytica Chimica Acta**, v. 607, n. 2, p. 153-159, jan. 2008.
- 3 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BICOMBUSTÍVEIS. **Biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=470>>. Acesso em: 25 mar. 2010.
- 4 SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS. **Cartilha biodiesel**. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/Cartilha_Sebrae.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2010.
- 5 KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. 352 p.
- 6 BRAUN, S.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movida a diesel – a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 472-482, nov. 2003.
- 7 BRASIL. Presidência da República. Casa Civil. Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 14 jan. 2005. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/lei11097_13jan2005.pdf>. Acesso em: 31 maio 2010.
- 8 DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **EN 14103**: fat and oil derivatives – fatty acid methyl esters (FAME) – determination of ester and Linolenic acid methyl ester contents. Berlin, 2003. 10 p.
- 9 OLIVEIRA, J. S. **Avaliação da qualidade de biodiesel por espectroscopias FTIR e FTNIR associadas à quimiometria**. 2007. 81 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.
- 10 SOLOMONS, T. W. G. **Química orgânica**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 2v.
- 11 GOIÁS. Ministério Público do Estado de Goiás. **Biodiesel e os requisitos para um programa sustentável**. Disponível em: <http://www.mp.go.gov.br/nat_sucroalcooleiro/Documentos/palestras/summit/biodisel_requisitos.pdf>. Acesso em: 28 jan. 2008.

- 12 SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M.; J. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 1, p. 199-210, may 1998.
- 13 SCHWAB, A. W.; BAGBY, M. O.; FREEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. **Fuel**, v. 66, n. 10, p. 1372-1378, oct. 1987.
- 14 FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yield of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 61, n. 10, 1638-1643, mar. 1984.
- 15 CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production via acid catalysis. **American Society of Agricultural Engineers**, v. 42, n. 5, p. 1203-1210, 1999.
- 16 SILVA, N. L.; MACIEL, M. R. W.; BATISTELLA, C. B.; MACIEL R. F. Optimization of biodiesel production from castor oil. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 129-132, p. 405-414, 2006.
- 17 TIPPAYAWONG, N.; KONGJAREON, E.; JOMPAKDEE, W. Ethanolysis of soybean oil into biodiesel: process optimization via central composite design. **Journal of Mechanical Science and Technology**, v. 19, n. 10, p. 1902-1909, oct. 2005.
- 18 ENCIMAR, J. M.; GONZALEZ, J. F.; RODRIGUEZ, J. J.; TEJEDOR, A. Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. **Energy and Fuels**, v.16, n. 2, p. 443-450, jan. 2002.
- 19 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Estabelece a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional. Resolução ANP nº. 07, de 19 de março de 2008. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 20 mar. 2008. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>>. Acesso em: 4 maio 2010.
- 20 MORAES, S. A. M. **Biodiesel de sebo**: avaliação de propriedades e testes de consumo em motor a diesel. 2008. 118 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- 21 DEMIRBAS, A. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, n. 2, p. 171-192, 2005.
- 22 MENEZES, E. W.; SILVA, R.; CATALUÑA, R.; ORTEGA, R. J. C. Effect of ethers and ethers/ethanol additives on the physicochemical properties of diesel fuel and on engine tests. **Fuel**, v. 85, n. 5-6, p. 815-822, 2006.
- 23 COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537, jan. 2000.

24 KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1059-1070, 2005.

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

26 ZHENG, S.; KATES, M.; DUBÉ, M. A.; McLEAN, D. D. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 3, p. 267-272, 2006.

27 KNOTHE, G. Analyzing biodiesel: standards and other methods. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 10, p. 823-833, 2006.

28 KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. **Fuel**, v. 84, n. 9, p. 1059-1065, 2005.

29 VIEIRA, J. A. V.; PORTILHO, B. D.; LIMA, M. S. S. **Remoção e reabsorção de água em biodiesel de mamona e soja**. Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/armazenamento/13.pdf>>. Acesso em: 30 jan. 2010.

30 SANTOS JÚNIOR, J. R. **Biodiesel, processo de produção e controle de qualidade**. Tesesina: [s. n.], 2008. 9 f.

31 GOFF, M. J.; BAUER, N. S.; LOPES, S.; SUTTERLIN, W. R.; SUPPES, G. J. Acid-catalyzed alcoholysis of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 81, n. 4, p. 415-420, 2004.

32 SANTOS, E. J.; HERMANN, A. B.; CHAVES, E. S.; VECHIATTO, W. W. D.; SCHOEMBERGER, A. C.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Simultaneous determination of Ca, P, Mg, K and Na in biodiesel by axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry with internal standardization after multivariate optimization. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 22, p. 1300-1303, 2007.

33 CARDOSO, J. J. F.; COSTA, A.; ALMEIDA, M. A. P.; MELO, C. K.; CARDIAS, H. T. C. Caracterização do biodiesel metílico produzido a partir de óleo de babaçu e suas misturas com o diesel de petróleo. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL: CARACTERIZAÇÃO E CONTROLE DE QUALIDADE, 1., 2006, Brasília, DF. **Anais...** Rio de Janeiro: Interciência, 2006. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/caracterizacao/caracterizacaobiodiesel15.pdf>>. Acesso em: 26 nov. 2009.

34 VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1097-1107, 2005.

35 KRISNANGKURA, K. A simple method for estimation of cetane index of vegetable oil methyl esters. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 63, n. 4, p. 552-553, 1986.

36 FREEDMAN, B.; BAGBY, M. O. Predicting cetane numbers of n-alcohols and methyl esters from their physical properties. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 67, n. 9, p. 565-571, 1990.

37 BOWMAN, M.; HILLIGOSS, D.; RASMUSSEN, S. Biodiesel: a renewable and biodegradable fuel. **Hydrocarbon Processing**, v. 85, n. 2, p. 103-106, 2006.

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

39 CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. **Normalização**. Disponível em: <http://www.normalizacao.cni.org.br/normas_tecnicas.htm>. Acesso em: 20 maio 2010.

40 KRAUSE, W.; BASTOS, A. **As normas técnicas em benefício das melhores práticas**. Disponível em: <http://www.mundopm.com.br/download/demo01_PM25.pdf>. Acesso em: 20 maio 2010.

41 WHITE PAPER. **Internationally compatible biofuel standards**: tripartite task force Brazil, European Union & United States of America. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=5983&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1272997641843>>. Acesso em: 20 jan. 2010.

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

43 MEIRELLES, F. S. **Biodiesel**. Brasília, 2003.

44 LIMA, J. R. O. **Síntese e caracterização físico-química, térmica e espectroscópica de biodiesel de babaçu (*Orbignya SP.*), tucun (*Astrocaryum vulgare*), macaúba (*Acrocomia aculeata*) e soja (*Glycine max*) por rota alcalina metélica e etélica**. 2005. 127 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências da Natureza, Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2005.

45 PORTO, M. J. F. **Estudo preliminar de dispositivo de quebra e caracterização dos parâmetros físicos do coco babaçu**. 2004. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

46 OLIVEIRA, A. L. A.; GIOIELLI, L. A.; OLIVEIRA, M. N. Hidrólise parcial enzimática de gordura de babaçu. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 2, p. 163-169 1999.

47 CARNEIRO, E. **Ladinos e crioulos**. Rio de Janeiro: Civilização Brasileira, 1964. (Retratos do Brasil, 28).

48 MODESTO, C. **Refino de óleo de palma e palmiste**. Disponível em: <http://www.oleosegorduras.org.br/imagens/file/Refino_de_Oleo_de_Palma_e_Palmiste.pdf>. Acesso em: 05 fev. 2010.

- 49 FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; ARDALLA, S. Biodiesel de soja - taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n.1, p. 19-23, nov. 2005.
- 50 ANDRADE, F. G.; NEGREIRO, M. C. C.; FALLEIROS, A. M. F. Aspectos dos mecanismos de defesa da lagarta da soja *anticarsia gemmatalis* (hübner, 1818) relacionados ao controle biológico por baculovirus anticarsia (agmpv). **Arquivos do Instituto Biológico**, v. 71, n. 3, p. 391-398, 2004.
- 51 MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 9, p. 3768-3771, 1998.
- 52 LEBEDEVAS, S.; VAICEKAUSKAS, A.; LEBEDEVAS, G.; MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P.; KAZANCEV, K. Use of waste fats of animal and vegetable origin for the production of biodiesel fuel: quality, motor properties and emissions of harmful components. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 5, p. 2274-2280, 2006.
- 53 LANG, S.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N.; REANEY, M. J.; HERTZ, P. B. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. **Bioresource Technology**, v. 80, n. 1, p. 53-62, 2001.
- 54 ALCANTARA, R.; AMORES, J.; CANOIRA, L.; FIDALGO, E.; FRANCO, M. J.; NAVARRO, A. Catalytic production of biodiesel from soy-bean, used frying oil and tallow. **Biomass and Bioenergy**, v. 18, n. 6, p. 515-527, 2000.
- 55 CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; SILVA, F. C.; BEZERRA, A. F.; FERNANDES, V. J.; SOUZA, A. G. Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 5, p. 964-975, 2007.
- 56 NELSON, R. G.; SCHROCK, M. D. Energetic and economic feasibility associated with the production, processing, and conversion of beef tallow to a substitute diesel fuel. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 6, p. 584-591, 2006.
- 57 SCHOBER, S.; SEIDL, I.; MITTELBACH, M. Ester content evaluation in biodiesel from animal fats and lauric oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 108, n. 4, p. 309-314, 2006.
- 58 LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; SANTOS JUNIOR, J. R.; MOURA E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*Orbignya SP.*) obtido por via etanólica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 600-603, ago. 2007.
- 59 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Homologação e publicação de normas brasileiras**. Disponível em: <http://www.abnt.org.br/imagens/normalizacao_homologacao/lista_de_publicacao_-_2009.10.06_a_2009.10.30.pdf>. Acesso em: 05 abr. 2010.
- 60 CIOLA, R. **Fundamentos da cromatografia a gás**. São Paulo: Edgard Blücher, 1985.

- 61 TRATHNIGG, B.; MITTELBACH, M. Analysis of triglicéride methanolysis mixtures using isocratic HPLC with density detection. **Journal of Liquid Chromatography**, v. 13, n. 1, p. 95-105, 1990.
- 62 FOGLIA, T. A.; JONES, K. C.; NUÑEZ, A.; PHILLIPS, J. G.; MITTELBACH, M. Comparison of chromatographic methods for the determination of bound glycerol in biodiesel. **Chromatographia**, v. 60, n. 5/6, p. 305-311, 2004.
- 63 PIMENTEL, M. F.; RIBEIRO, G. M. G. S.; CRUZ, R. S.; STRAGEVITCH, L.; PACHECO, J. G. A. F.; TEIXEIRA, L. S. G. Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Microchemical Journal**, v. 82, p. 201-206, jan. 2006.
- 64 OLIVEIRA, F. C. C.; SOUZA, A. T. P. C.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L.; RUBIM, J. C. A escolha da faixa espectral no uso combinado de métodos espectroscópicos e quimiométricos. **Química Nova**, v. 27, n. 2, p. 218-225, abr. 2004.
- 65 SOARES, I. P.; REZENDE T. F.; SILVA, R. C.; CASTRO, E. V. R.; FORTES, I. C. P. Multivariate calibration by variable selection for blends of raw soybean oil/biodiesel from different sources using fourrier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra data. **Energy and Fuels**, v. 22, p. 2079-2083, jan. 2008.
- 66 OLIVEIRA, F. C. C.; BRANDÃO, C. R. R.; RAMALHO, H. F.; COSTA, L. A. F.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIN, J. C. Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable oil as determined by fourrier transform (FT) near infrared spectrometry and FT-Raman spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 587, p. 194-199, jan. 2007.
- 67 TEIXEIRA, L. S. G.; OLIVEIRA, F. S.; SANTOS, H. C.; CORDEIRO, P. W. L.; ALMEIDA S. Q. Multivariate calibration in Fourier transform infrared spectrometry as a tool to detect adulterations in brasilian gasoline. **Fuel**, v. 87, n. 3, p. 346-352, 2008.
- 68 BAPTISTA, P.; FELIZARDO, P.; MENEZES, J. C.; CORREIA, M. J. N. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the iodine value, CFPP, kinematic viscosity at 40°C and density at 15°C of biodiesel. **Talanta**, v. 77, p. 144-151, june 2008.
- 69 FELIZADO, P.; BAPTISTA, P.; MENEZES, J. C.; CORREIA, M. J. N. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting methanol and water content in biodiesel. **Analytica Chimica Acta**, v. 595, p. 107-113, feb. 2007.
- 70 RASHID, U.; ANWAR, F.; KNOTHE, G. Evaluation of biodiesel obtained from cottonseed oil. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 9, p. 1157-1163, 2009.
- 71 KNOTHE, G. Determining the blend level of mixtures of biodiesel with convencional diesel fuel by fiber-optic near-infrared spectroscopy and ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 78, n. 10, p. 1025-1028, 2001.
- 72 DIEHL, B.; RANDEL, G. Analysis of biodiesel, diesel and gasoline by NMR spectroscopy-a quick and robust alternative to NIR and GC. **Lipid Technology**, v. 19, n. 11, p. 258-260, nov. 2007.

73 COSTA, D. J. L.; FLUMIGNAN, D. L.; FERREIRA, F. O.; TININIS, A. G.; OLIVEIRA, J. E. Análise exploratória dos perfis espectrais de RMN 1H, para avaliação diferenciada de misturas de biodiesel e diesel. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2., 2007, Brasília. **Resumos...** Brasília, DF, 2007.

74 CHIEN, Y.; LU, M.; CHAI, M.; BOREO, F. J. Characterization of biodiesel and biodiesel particulate matter by TG, TG-MS and FTIR. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 1, p. 202-206, 2009.

75 LANÇAS, F. M. **Cromatografia em fase gasosa**. São Carlos: Acta, 1993.

76 SANTOS, B. C. D. B. **Desenvolvimento, aperfeiçoamento e validação de método cromatográfico para previsão da qualidade e propriedades físico-químicas do óleo diesel tipo B**. 2008. 168 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

77 SILVA, F. S. **Análise de vinhos por cromatografia gasosa**. Disponível em: <<http://www.iq.unesp.br/pet/analisevinhoscg.pps#2>>. Acesso em: 16 dez. 2010.

78 BARTLE, K. D.; MYERS, P. History of gas chromatography. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, n. 9/10, p. 547-557, 2002.

79 AQUINO NETO, F. R.; NUNES, D. S. S. **Cromatografia: princípios básicos e técnicas afins**. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

80 COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 7. ed. Campinas: Ed. UNICAMP, 1997.

81 HONORIA, E.; CASTRO, R.; CRUZ, T.; RICARDO, J. **Cromatografia gasosa**. Disponível em: <<http://www.fes.br/disciplinas/far/An%20lise%20Instrumental/Cromatografia%20Gasosa.ppt#5>>. Acesso em: 10 dez. 2009.

82 FLUMIGNAN, D. L. **Caracterização da qualidade e interpretação das propriedades físico-químicas de gasolinas C brasileiras através de cromatografia gasosa e métodos quimiométricos**. 2005. 179 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

83 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Superintendência de Biocombustíveis e de Qualidade de Produtos. Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas. **Comparação inter-laboratorial para análise de teor de ésteres em biodiesel de sebo bovino**. Rio de Janeiro, 2009. 25 f.

Apêndices

APÊNDICE A

Tabela com os tipos de biodieseis em cada amostra.

Misturas	Alta conversão em éster				Baixa conversão em éster			
	Soja	Palma	Babaçu	Sebo	Soja	Palma	Babaçu	Sebo
1	X							X
2		X						X
3	X	X						
4			X					X
5	X		X					
6		X	X					
7	X	X	X					X
8				X				X
9	X			X				
10		X		X				
11	X	X		X				X
12			X	X				
13	X		X	X				X
14		X	X	X				X
15	X	X	X	X				
16					X			X
17	X				X			
18		X			X			
19	X	X			X			X
20			X		X			
21	X		X		X			X
22		X	X		X			X
23	X	X	X		X			
24				X	X			
25	X			X	X			X
26		X		X	X			X
27	X	X		X	X			
28			X	X	X			X
29	X		X	X	X			
30		X	X	X	X			
31	X	X	X	X	X			X
32						X		X
33	X					X		
34		X				X		
35	X	X				X		X
36			X			X		
37	X		X			X		X
38		X	X			X		X
39	X	X	X			X		

Misturas	Alta conversão em éster				Baixa conversão em éster			
	Soja	Palma	Babaçu	Sebo	Soja	Palma	Babaçu	Sebo
40				X		X		
41	X			X		X		X
42		X		X		X		X
43	X	X		X		X		
44			X	X		X		X
45	X		X	X		X		
46		X	X	X		X		
47	X	X	X	X		X		X
48					X	X		
49	X				X	X		X
50		X			X	X		X
51	X	X			X	X		
52			X		X	X		X
53	X		X		X	X		
54		X	X		X	X		
55	X	X	X		X	X		X
56				X	X	X		X
57	X			X	X	X		
58		X		X	X	X		
59	X	X		X	X	X		X
60			X	X	X	X		
61	X		X	X	X	X		X
62		X	X	X	X	X		X
63	X	X	X	X	X	X		
64							X	X
65	X						X	
66		X					X	
67	X	X					X	X
68			X				X	
69	X		X				X	X
70		X	X				X	X
71	X	X	X				X	
72				X			X	
73	X			X			X	X
74		X		X			X	X
75	X	X		X			X	
76			X	X			X	X
77	X		X	X			X	
78		X	X	X			X	
79	X	X	X	X			X	X
80					X		X	
81	X				X		X	X
82		X			X		X	X
83	X	X			X		X	
84			X		X		X	X
85	X		X		X		X	

Misturas	Alta conversão em éster				Baixa conversão em éster			
	Soja	Palma	Babaçu	Sebo	Soja	Palma	Babaçu	Sebo
86		X	X		X		X	
87	X	X	X		X		X	X
88				X	X		X	X
89	X			X	X		X	
90		X		X	X		X	
91	X	X		X	X		X	X
92			X	X	X		X	
93	X		X	X	X		X	X
94		X	X	X	X		X	X
95	X	X	X	X	X		X	
96						X	X	
97	X					X	X	X
98		X				X	X	X
99	X	X				X	X	
100			X			X	X	X
101	X		X			X	X	
102		X	X			X	X	
103	X	X	X			X	X	X
104				X		X	X	X
105	X			X		X	X	
106		X		X		X	X	
107	X	X		X		X	X	X
108			X	X		X	X	
109	X		X	X		X	X	X
110		X	X	X		X	X	X
111	X	X	X	X		X	X	
112				X		X	X	

APÊNDICE B

Teores de éster utilizando os métodos 1 (ENPMet C14C24) e 2 (Pet C14C24)

Nº	Método 1	Desvio	Nº	Método 1	Método 2	Desvio	Nº	Método 1	Método 2	Desvio	Nº	Método 1	Método 2	Desvio
1	46,2	0,21	31	71,9	72,3	0,23	61	68,5	68,9	0,31	91	71,3	71,6	0,24
2	52,5	0,31	32	34,3	34,6	0,26	62	62,1	62,5	0,32	92	62,2	63,1	0,62
3	101,2	0,31	33	80,1	80,6	0,35	63	78,9	79,4	0,35	93	59,3	60,2	0,65
4	24,3	0,15	34	80,1	80,5	0,29	64	20,2	20,9	0,47	94	59,1	59,5	0,33
5	72,3	0,22	35	66,5	67,0	0,36	65	66,1	66,7	0,40	95	74,4	75,4	0,65
6	71,5	0,35	36	53,6	54,0	0,26	66	66,2	66,8	0,42	96	47,9	49,1	0,80
7	61,1	0,31	37	52,4	52,9	0,30	67	60,2	60,9	0,49	97	49,6	49,9	0,25
8	50,9	0,32	38	52,7	53,1	0,25	68	39,2	40,2	0,76	98	48,3	48,5	0,20
9	98,4	0,27	39	75,5	75,9	0,29	69	45,0	46,1	0,71	99	57,2	57,5	0,18
10	98,5	0,06	40	79,7	80,3	0,37	70	44,9	45,4	0,33	100	22,7	23,4	0,51
11	73,3	0,29	41	65,4	66,1	0,48	71	68,2	68,8	0,40	101	74,0	74,8	0,52
12	69,8	0,19	42	64,9	65,3	0,35	72	64,9	65,8	0,65	102	58,1	58,7	0,43
13	61,4	0,19	43	88,2	88,9	0,49	73	57,9	58,5	0,42	103	56,1	56,9	0,57
14	60,2	0,22	44	51,7	52,1	0,31	74	57,2	57,8	0,43	104	48,7	49,6	0,59
15	85,4	0,27	45	74,7	75,4	0,50	75	80,4	81,1	0,51	105	71,1	71,5	0,29
16	43,6	0,22	46	74,8	75,5	0,52	76	43,6	43,7	0,09	106	64,0	64,8	0,58
17	92,7	0,26	47	67,5	68,0	0,34	77	66,5	66,7	0,13	107	73,7	74,3	0,44
18	92,7	0,28	48	72,7	73,3	0,39	78	67,6	67,9	0,22	108	56,4	57,5	0,76
19	72,5	0,24	49	62,6	63,1	0,34	79	61,3	61,7	0,26	109	54,1	54,4	0,19
20	68,1	0,18	50	61,3	62,0	0,51	80	58,2	59,4	0,82	110	54,3	55,0	0,55
21	58,9	0,18	51	85,4	86,1	0,47	81	55,9	56,4	0,35	111	69,6	70,0	0,29
22	59,4	0,22	52	48,1	48,8	0,52	82	55,0	55,3	0,25	112	62,9	63,5	0,47
23	82,2	0,25	53	70,8	72,2	0,97	83	78,0	78,6	0,42	Soja Alta%	97,5	97,8	0,25
24	91,0	0,17	54	71,6	72,3	0,46	84	41,0	35,0	4,24	Palma Alta%	99,0	99,5	0,38
25	74,5	0,47	55	64,9	65,7	0,60	85	66,1	66,4	0,21	Babaçu Alta%	42,6	42,8	0,15
26	71,3	0,19	56	61,1	61,7	0,44	86	65,1	73,5	5,97	Sebo Alta%	94,5	95,2	0,48
27	94,7	0,22	57	83,2	83,7	0,40	87	59,7	60,0	0,16	Soja Baixa%	82,1	82,7	0,44
28	57,5	0,16	58	82,9	83,3	0,30	88	53,5	54,2	0,52	Palma Baixa%	59,6	60,4	0,57
29	81,4	0,07	59	71,8	72,5	0,46	89	76,3	76,6	0,21	Babaçu Baixa%	33,8	35,1	0,85
30	81,4	0,23	60	68,4	69,0	0,44	90	76,1	76,8	0,49	Sebo Baixa%	7,1	7,4	0,24

APÊNDICE C

Teor de éster para as amostras que contém cadeias carbônicas predominantes entre C14:0 e C24:1 utilizando os métodos 3 e 4 e comparando com os métodos 1 e 2

Amostras	Método 1	Método 2	Método 3	Método 4	Desvio
	ENPMet C14C24	PEt C14C24	PMet C8C24	PEt C8C24	
1	46,5	46,5	46,5	46,5	0,01
2	52,8	53,0	53,0	53,0	0,09
3	101,5	101,6	101,6	101,6	0,08
8	51,2	51,4	51,6	51,6	0,17
9	98,7	98,8	99,0	99,0	0,15
10	98,8	98,5	99,3	99,3	0,40
11	73,6	73,7	73,8	73,8	0,11
16	43,9	43,9	44,0	44,0	0,02
17	93,0	93,0	93,1	93,1	0,04
18	93,0	93,1	93,1	93,1	0,06
19	72,8	72,9	72,9	72,9	0,03
24	91,3	91,3	91,5	91,5	0,11
25	74,8	75,2	75,3	75,3	0,23
26	71,6	71,6	71,7	71,7	0,06
27	95,0	95,0	95,1	95,1	0,07
32	34,6	34,6	34,6	34,7	0,06
33	80,4	80,6	80,6	80,7	0,11
34	80,4	80,5	80,5	80,6	0,08
35	66,8	67,0	67,1	67,1	0,13
40	80,0	80,3	80,5	80,5	0,22
41	65,7	66,1	66,1	66,3	0,24
42	65,2	65,3	65,5	65,5	0,16
43	88,5	88,9	88,9	89,1	0,23
48	73,0	73,3	73,3	73,4	0,14
49	62,9	63,1	63,1	63,1	0,11
50	61,6	62,0	61,9	62,1	0,22
51	85,7	86,1	86,0	86,2	0,19
56	61,4	61,7	61,8	61,9	0,21
57	83,5	83,7	83,8	83,9	0,19
58	83,2	83,3	83,5	83,5	0,15
59	72,1	72,5	72,5	72,6	0,22
Soja Alta%	97,8	97,8	97,8	97,8	0,04
Palma Alta%	99,3	99,5	99,6	99,7	0,15
Sebo Alta%	94,8	95,2	95,5	95,6	0,35
Soja Baixa%	82,4	82,7	82,5	82,8	0,18
Palma Baixa%	59,9	60,4	60,1	60,5	0,29
Sebo Baixa%	7,4	7,4	7,4	7,5	0,06

APÊNDICE D

**Teor de éster para as amostras que contêm cadeias carbônicas a partir de C:8
utilizando os métodos 3 e 4 e comparando com o método 1 (EN 14103)**

Nº	METODO 1	METODO 3	METODO 4	Desvio método 3 e 4	Nº	METODO 1	METODO 3	METODO 4	Desvio método 3 e 4
	ENPMet C14C24	PMet C8C24	PEt C8C24			ENPMet C14C24	PMet C8C24	PEt C8C24	
4	24,3	49,8	49,8	0,0	74	57,2	67,8	68,1	0,2
5	72,3	98,9	98,9	0,0	75	80,4	91,9	92,1	0,1
6	71,5	98,0	98,0	0,0	76	43,6	67,0	67,0	0,0
7	61,1	74,2	74,2	0,0	77	66,5	90,0	90,0	0,0
12	69,8	96,2	96,2	0,0	78	67,6	90,1	90,1	0,0
13	61,4	74,7	74,7	0,0	79	61,3	76,9	77,0	0,0
14	60,2	73,4	73,4	0,0	80	58,2	79,9	80,3	0,3
15	85,4	98,8	98,8	0,0	81	55,9	66,7	66,7	0,0
20	68,1	95,7	95,7	0,0	82	55,0	65,5	65,5	0,0
21	58,9	72,0	72,0	0,0	83	78,0	88,8	88,9	0,1
22	59,4	72,6	72,6	0,0	84	41,0	64,2	64,4	0,2
23	82,2	95,5	95,5	0,0	85	66,1	89,6	89,6	0,0
28	57,5	70,5	70,5	0,0	86	65,1	87,2	87,2	0,0
29	81,4	94,5	94,5	0,0	87	59,7	75,2	75,2	0,0
30	81,4	94,7	94,7	0,0	88	53,5	64,2	64,5	0,2
31	71,9	80,9	80,9	0,0	89	76,3	86,9	86,9	0,0
36	53,6	80,2	80,2	0,0	90	76,1	87,1	87,1	0,0
37	52,4	65,4	65,4	0,0	91	71,3	78,8	78,8	0,0
38	52,7	65,7	65,7	0,0	92	62,2	86,1	86,2	0,1
39	75,5	88,5	88,5	0,0	93	59,3	75,6	75,6	0,0
44	51,7	64,7	64,8	0,1	94	59,1	74,4	74,4	0,0
45	74,7	87,9	88,1	0,1	95	74,4	90,9	91,0	0,1
46	74,8	87,9	88,1	0,1	96	47,9	70,0	70,4	0,3
47	67,5	76,5	76,6	0,1	97	49,6	60,1	60,2	0,0
52	48,1	61,1	61,3	0,1	98	48,3	58,8	58,8	0,0
53	70,8	84,7	84,8	0,1	99	57,2	66,0	66,1	0,0
54	71,6	85,0	85,0	0,0	100	22,7	37,9	38,1	0,2
55	64,9	74,0	74,1	0,1	101	74,0	85,3	85,5	0,2
60	68,4	83,1	83,3	0,1	102	58,1	81,6	81,6	0,0
61	68,5	72,3	72,4	0,1	103	56,1	72,0	72,1	0,1
62	62,1	70,7	70,8	0,1	104	48,7	59,1	59,5	0,3
63	78,9	87,8	87,9	0,1	105	71,1	81,9	81,9	0,0
64	20,2	41,1	41,2	0,1	106	64,0	71,7	71,7	0,0
65	66,1	87,3	87,4	0,1	107	73,7	85,2	85,2	0,0
66	66,2	88,0	88,1	0,1	108	56,4	80,3	80,3	0,0
67	60,2	71,2	71,3	0,1	109	54,1	69,3	69,3	0,0
68	39,2	87,6	87,8	0,2	110	54,3	69,4	69,7	0,2
69	45,0	68,8	69,0	0,1	111	69,6	85,4	85,4	0,0
70	44,9	68,4	68,4	0,1	112	62,9	77,6	77,8	0,2
71	68,2	92,0	92,1	0,1	Babaçu Alta%	42,6	94,7	94,7	0,0
72	64,9	87,2	87,4	0,1	Babaçu Baixa%	33,8	75,4	75,8	0,3
73	57,9	68,7	68,8	0,1	-	-	-	-	-

APÊNDICE E

Teores finais de éster para os biodieseis de sebo bovino

Nº	C14-24 Met. Eq. 1	C14-24 Met. Eq. 2	% em relação a Eq. 1	Nº	C14-24 Met. Eq. 1	C14-24 Met. Eq.2	% em relação a Eq. 1
1	46,1	46,2	0,1	60	67,4	68,4	1,5
2	52,3	52,5	0,4	61	67,8	68,5	1,0
4	24,2	24,3	0,2	62	61,4	62,1	1,1
7	61,0	61,1	0,2	63	78,2	78,9	0,8
8	49,7	50,9	2,5	64	20,2	20,2	0,1
9	96,2	98,4	2,3	67	60,0	60,2	0,3
10	96,4	98,5	2,2	69	45,0	45,0	0,1
11	72,4	73,3	1,2	70	44,9	44,9	0,2
12	68,3	69,8	2,2	72	63,4	64,9	2,4
13	60,5	61,4	1,5	73	57,1	57,9	1,4
14	59,4	60,2	1,4	74	56,4	57,2	1,3
15	84,3	85,4	1,3	75	79,5	80,4	1,1
16	43,5	43,6	0,3	76	43,0	43,6	1,4
19	72,3	72,5	0,3	77	65,7	66,5	1,2
21	58,8	58,9	0,2	78	66,7	67,6	1,3
22	59,3	59,4	0,2	79	60,8	61,3	0,8
24	88,7	91,0	2,6	81	55,8	55,9	0,2
25	73,3	74,5	1,6	82	54,9	55,0	0,1
26	70,4	71,3	1,3	84	40,9	41,0	0,3
27	93,5	94,7	1,3	87	59,6	59,7	0,2
28	56,8	57,5	1,2	88	52,7	53,5	1,5
29	80,4	81,4	1,3	89	75,4	76,3	1,3
30	80,3	81,4	1,3	90	75,2	76,1	1,2
31	71,3	71,9	0,9	91	70,6	71,3	1,0
32	34,1	34,3	0,4	92	61,4	62,2	1,3
35	66,3	66,5	0,3	93	58,7	59,3	1,0
37	52,3	52,4	0,3	94	58,5	59,1	1,0
38	52,6	52,7	0,2	95	73,8	74,4	0,9
40	77,8	79,7	2,5	97	49,5	49,6	0,2
41	64,5	65,4	1,4	98	48,2	48,3	0,1
42	64,0	64,9	1,3	100	22,7	22,7	0,1
43	87,1	88,2	1,3	103	56,0	56,1	0,2
44	50,9	51,7	1,5	104	48,1	48,7	1,4
45	73,7	74,7	1,3	105	70,3	71,1	1,2
46	73,8	74,8	1,4	106	63,4	64,0	0,9
47	66,8	67,5	1,0	107	72,7	73,7	1,4
49	62,4	62,6	0,3	108	55,8	56,4	1,2
50	61,2	61,3	0,2	109	53,6	54,1	1,0
52	48,0	48,1	0,2	110	53,8	54,3	0,9
55	64,7	64,9	0,3	111	69,0	69,6	0,9
56	60,3	61,1	1,4	112	61,8	62,9	1,7
57	82,1	83,2	1,3	Sebo Alta%	90,6	94,5	4,3
58	81,9	82,9	1,2	Sebo Baixa%	7,0	7,1	1,2
59	71,1	71,8	1,0	-	-	-	-