

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**GABRIEL WORMSBECHER**

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO DO CATALISADOR**  
**Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PONTA GROSSA**

**2021**

**GABRIEL WORMSBECHER**

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO DO CATALISADOR Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).  
Orientador(a): Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi  
Coorientador(a): Mestranda Lisandra Neri Bueno.

**PONTA GROSSA**

**2021**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



---

## TERMO DE APROVAÇÃO

### INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO DO CATALISADOR Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

por

Gabriel Wormsbecher

Monografia apresentada no dia 25 de novembro de 2021 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

---

Profa. Dra. Aline Coqueiro  
(UEPG)

---

Doutoranda Maria Eduarda Kounaris Fuziki  
(UTFPR)

---

Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi  
(UTFPR)  
Orientadora

---

Mestranda Lisandra Neri Bueno  
(UTFPR)  
Coorientadora

---

Profa. Dra. Juliana de Paula Martins  
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

Dedico este trabalho à minha família, por sua capacidade de acreditar e investir em mim.

## AGRADECIMENTOS

Inicialmente, gostaria de agradecer a todas as dificuldades que eu tenho enfrentado, pois são elas que nos fortalecem e nos ajudam a crescer.

Agradeço ao meu pai, Humberto, que desde o início da minha jornada me apoiou integralmente e investiu em mim para que eu tivesse meu sonho realizado.

À minha mãe, Márcia, que sempre me incentivou em todas as minhas decisões e me apoiou nas horas mais difíceis.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Giane e Lisandra, pela orientação, oportunidade e confiança, e ao Prof. Rodrigo Sequinel (UFPR) e sua equipe, pela ajuda com a análise cromatográfica do trabalho.

Aos professores que me proporcionaram conhecimento para o desenvolvimento deste trabalho.

Obrigado aos meus amigos, pelos momentos de dor e alegria que compartilhamos durante todo o período de graduação. Que eles tenham ciência da importância que suas presenças contribuíram muito para mim para que eu chegasse até aqui.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, uma eterna gratidão.

## RESUMO

WORMSBECHER, Gabriel. **Influência do Tratamento Térmico do Catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para a Produção de Biodiesel**. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2021.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito do tratamento térmico do catalisador pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) para a produção de biodiesel. O catalisador foi preparado pelo método da impregnação com excesso de solvente (pentóxido de nióbio impregnado com hidróxido de sódio) e posteriormente calcinado em diferentes temperaturas. Desta forma, a reação de transesterificação foi realizada via catálise heterogênea. Além da temperatura de calcinação, foi realizado um estudo variando a porcentagem de massa de catalisador. A caracterização dos produtos foi obtida por índices de acidez, saponificação, de iodo e cromatografia gasosa, a fim de determinar a composição das amostras e conseqüentemente verificar a qualidade dos biodieseis obtidos em cada tipo de ensaio. Os resultados obtidos indicaram um rendimento em torno de 85% de conversão em biodiesel. A análise de acidez indicou que a temperatura de calcinação influenciou no seu índice, e as análises de saponificação, iodo e por cromatografia gasosa apontaram que não houve diferenças significativas entre as amostras. Contudo, grande parte dos produtos obtidos apresentaram uma qualidade satisfatória dentro das normas vigentes.

**Palavras-chave:** Calcinação. Catálise Heterogênea. Pentóxido de Nióbio. Transesterificação.

## ABSTRACT

WORMSBECHER, Gabriel. **Influence of Heat Treatment of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalyst for Biodiesel Production**. 2021. Work of Conclusion Course (Graduation in Chemical Engineering) – Federal Technology University –Paraná. Ponta Grossa, 2021.

The objective of this present work is evaluating the effect of heat treatment of the catalyst niobium pentoxide (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) for the production of biodiesel. The catalyst was prepared by the method of impregnation with excess solvent (niobium pentoxide impregnated with sodium hydroxide) and subsequently calcined at different temperatures. Thus, the transesterification reaction was carried out via heterogeneous catalysis. In addition to the calcination temperature, a study was carried out varying the percentage of catalyst mass. The characterization of the products was obtained by: acidity, saponification, iodine and gas chromatography indices, in order to determine the composition of the samples and consequently verify the quality of the biodiesel obtained in each type of test. The results obtained indicated a yield around 85% into biodiesel. The acidity analysis indicated that the calcination temperature influenced its index, and the saponification, iodine and gas chromatography analysis indicated that there were no significant differences between the samples. However, most of the products obtained presented a satisfactory quality within the current standards.

**Keywords:** Calcination. Heterogeneous Catalysis. Niobium Pentoxide. Transesterification.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> – Resumo da avaliação realizada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos sobre os efeitos do biodiesel na emissão de poluentes em motores de carga pesada.....	17
<b>Figura 2</b> – Vendas anuais de biodiesel nos EUA.....	19
<b>Figura 3</b> – Uso das matérias-primas para produção de biodiesel no Brasil .....	22
<b>Figura 4</b> – Etapas de transesterificação.....	25
<b>Figura 5</b> – Reação geral de transesterificação.....	26
<b>Figura 6</b> – Fluxograma de uma planta comercial para produção de biodiesel por transesterificação .....	27
<b>Figura 7</b> – Mecanismo da transesterificação metanoica do óleo catalisada por base .....	28
<b>Figura 8</b> – Mecanismo da transesterificação do óleo catalisada por ácido .....	29
<b>Figura 9</b> – Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos catalisada por ácidos de Brønsted .....	30
<b>Figura 10</b> – Patentes e artigos científicos gerados nos últimos doze anos sobre aplicações catalíticas de óxidos de nióbio .....	34
<b>Figura 11</b> – Rampa de aquecimento utilizada na mufla para calcinação a 500°C .....	40
<b>Figura 12</b> – Rampa de aquecimento utilizada na mufla para calcinação a 300°C .....	40
<b>Figura 13</b> – Rampa de aquecimento utilizada na mufla para calcinação a 600°C .....	41
<b>Figura 14</b> – Rota-evaporador utilizado para preparação dos catalisadores ....	45
<b>Figura 15</b> – Catalisadores após secagem em estufa.....	46
<b>Figura 16</b> – Reator utilizado para produção dos biodieseis .....	46
<b>Figura 17</b> – Biodieseis obtidos nos ensaios a) 1A ; b) 2A ; c) 3A ; d) 4A ; e) 1B ; f) 2B ; g) 3B ; h) 4B ; i) 5B ; j) 6B ; k) 7B.....	48
<b>Figura 18</b> – Cromatograma da amostra 1B obtido por CG-DIC.....	54



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Emissões médias dos componentes emitidos, na queima de biodiesel comparadas ao diesel convencional .....	18
<b>Tabela 2</b> – Capacidade de Produção de Biodiesel na Europa entre 2002 e 2007 .....	20
<b>Tabela 3</b> – Resumo das condições de cada catalisador .....	42
<b>Tabela 4</b> – Quantidades de catalisador e temperatura de reação.....	42
<b>Tabela 5</b> – Rendimento dos ensaios de 1A a 5A .....	48
<b>Tabela 6</b> – Rendimento dos ensaios de 1B a 7B .....	48
<b>Tabela 7</b> – Resultados do Teste de Índice de Acidez .....	49
<b>Tabela 8</b> – Resultados do Teste de Índice de Saponificação.....	51
<b>Tabela 9</b> – Resultados do Teste de Índice de Iodo .....	52
<b>Tabela 10</b> – Características de identidade do óleo de soja.....	55
<b>Tabela 11</b> – Comparação de compostos da amostra 1B .....	57
<b>Tabela 12</b> – Resumo dos resultados de cada ensaio .....	58

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>14</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>15</b>
3.1 MOTOR DIESEL .....	15
3.2 BIODIESEL .....	16
3.3 BIODIESEL NO MUNDO.....	18
3.4 MATÉRIAS-PRIMAS .....	21
3.4.1 Óleos Vegetais .....	22
3.4.2 Gorduras Animais.....	23
3.4.3 Óleo de Fritura.....	24
3.5 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL .....	24
3.5.1 Transesterificação .....	24
3.5.1.1 Transesterificação alcalina .....	27
3.5.1.2 Transesterificação ácida.....	28
3.5.2 Esterificação.....	29
3.6 CATÁLISE HETEROGÊNEA.....	31
3.6.1 Classificação dos Catalisadores Heterogêneos .....	32
3.6.2 Pentóxido de Nióbio .....	33
3.7 PROPRIEDADES E CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL.....	35
3.7.1 Índice de Acidez (IA) .....	35
3.7.2 Índice de Saponificação (IS).....	36
3.7.3 Índice de Iodo (IV) .....	36
3.7.4 Massa Específica .....	37
3.7.5 Viscosidade Cinemática .....	37
3.7.6 Cromatografia Gasosa .....	38
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>39</b>
4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES .....	39
4.1.1 Catalisadores Pré-Impregnados.....	39
4.1.2 Catalisadores Pós-Impregnados .....	40
4.2 SÍNTESE DO BIODIESEL .....	42
4.3 PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL E SEPARAÇÃO DO CATALISADOR.....	43
4.4 MÉTODOS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL.....	43
4.4.1 Determinação do Índice de Acidez (IA) .....	43
4.4.2 Determinação do Índice de Saponificação (IS) .....	43
4.4.3 Determinação do Índice de Iodo (IV).....	44

4.4.4 Cromatografia Gasosa .....	44
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>45</b>
5.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES .....	45
5.2 SÍNTESE DO BIODIESEL .....	46
5.3 ÍNDICE DE ACIDEZ .....	49
5.4 ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO .....	50
5.5 ÍNDICE DE IODO .....	52
5.6 CROMATOGRAFIA GASOSA.....	53
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>59</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>60</b>
<b>ANEXO A – Cromatogramas do solvente utilizado nas análises, dos padrões de ésteres metílicos e das amostras dos ensaios de 1A a 4A e 1B a 7B .....</b>	<b>64</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Uma das pautas mais discutidas atualmente é sobre o consumo excessivo de combustíveis fósseis, os quais vem sendo utilizados em diversas áreas e preocupa a sociedade mundial. O grande motivo por trás dessa preocupação é a emissão de gases de efeito estufa gerados pela queima desses combustíveis, contribuindo para uma desordem do clima e dos ecossistemas, causando catástrofes ambientais e sociais.

Buscando uma maneira para contornar a necessidade do uso desses produtos nocivos ao meio ambiente, se tem a pesquisa por combustíveis alternativos que são sustentáveis e renováveis. Como exemplo, pode ser destacado a produção de biodiesel. O biodiesel é um combustível biodegradável que tem como matéria-prima óleos vegetais e gorduras animais. Além de diminuir o consumo de derivados do petróleo, também reduz o impacto ambiental gerado pelo descarte incorreto de gordura.

Para a produção do biodiesel, existem múltiplas rotas que podem ser aplicadas. A mais utilizada industrialmente é a conversão de óleos vegetais em biodiesel por meio da transesterificação por catálise alcalina e homogênea, utilizando hidróxido de sódio ou potássio como catalisadores. A escolha dessa rota se dá ao fato de ser mais rápida, devido ao alto grau de conversão. Entretanto, esse processo apresenta algumas desvantagens, pois o óleo deve conter uma porcentagem ínfima de ácidos graxos livres para evitar reações de saponificação, e também a necessidade de realizar processos de separação e operações unitárias de purificação, que acabam encarecendo o processo.

As reações de transesterificação homogênea também podem ser realizadas em meio ácido, utilizando ácido sulfúrico, clorídrico, entre outros. Essa rota de produção é interessante pois também apresenta grande rendimento, porém causam a inconveniência da corrosão precoce dos equipamentos e da dificuldade na separação do produto.

Tentando minimizar esses problemas associados a produção com catalisadores homogêneos, estão sendo realizadas pesquisas com finalidade de evitar custos, principalmente na parte da purificação e redução de reações

paralelas que retornam produtos não desejados. Como alternativa, a aplicação de catalisadores heterogêneos tem se mostrado muito promissora.

Os catalisadores heterogêneos são, essencialmente, sólidos e podem possuir tanto aspecto ácido como básico. Na produção de biodiesel, são encontrados diversos deles na literatura: óxidos e sais inorgânicos, resinas aniônicas, complexos metálicos, zeólitas, entre outros. Por serem sólidos, esses tipos de catalisadores podem ser facilmente recuperados e reutilizados, e também eliminam a necessidade da operação com ácidos fortes, diminuindo assim os riscos.

Nesse contexto, esse trabalho avaliou a atividade catalítica do óxido de nióbio na reação de transesterificação para obtenção do biodiesel, estimando assim a viabilidade do uso dele para esse fim.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência da temperatura de calcinação do catalisador  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na reação de transesterificação para produção de biodiesel.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar os catalisadores ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) impregnado com NaOH;
- Realizar o tratamento térmico (calcinação) no catalisador em diferentes temperaturas (sem calcinar, 300°C, 500°C e 600°C);
- Produzir biodiesel utilizando cada tipo de catalisador com diferentes concentrações nas reações de transesterificação;
- Calcular o rendimento das reações;
- Caracterizar os produtos obtidos por meio de teste de acidez, de saponificação, de iodo e análise por cromatografia gasosa.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 MOTOR DIESEL

No século XIX, foi patenteado por Rudolf Diesel (1858-1913) um motor de combustão interna diferente dos habituais. Seu projeto apresentava muitas vantagens, pois possuía alta eficiência e possuía um design simples, o que acabou se tornando um sucesso comercial. Esse motor levou nome do seu criador, e funcionava primeiramente com óleo de amendoim como combustível. Contudo, a aplicação deste óleo em específico e a produção não eram convidativas nesta época em termos financeiros, e logo começou a ser usados combustível de origem fóssil, no caso o óleo diesel derivado do petróleo bruto, devido à sua abundância e rentabilidade (KNOTHE et al., 2006).

Com o passar do tempo, a utilização de motores diesel acabou se tornando muito popular. Isso se dá ao fato que, historicamente, no processo do refino do petróleo para obtenção da gasolina, o óleo diesel era considerado como resíduo. Mais tarde, a durabilidade, capacidade de fornecer alto torque e consumo eficiente do combustível foram os fatores mais determinantes para a sua aplicação (KNOTHE et al., 2006).

Diferente dos motores convencionais de ignição por centelha, o princípio de funcionamento do motor diesel é de ignição por compressão, ou seja, o ar entra no cilindro e é comprimido em temperaturas e pressões altas, momento no qual é injetado o combustível. A combinação desses fatores gera reações químicas espontâneas, resultando na ignição.

O óleo diesel é a principal opção como combustível desses motores, pois apresenta bom poder calorífico para promover ignição por compressão, viscosidade ideal para tratamento nos motores, e também possui um custo relativamente baixo. Entretanto, o óleo diesel também possui desvantagens, sendo uma delas relacionadas à composição da emissão após a combustão. Os óxidos de enxofre são alguns dos compostos presentes, e são eles que causam as “chuvas ácidas”, prejudiciais ao meio ambiente. Logo, o emprego do biodiesel tem-se mostrado benéfico e interessante, visando contornar as adversidades do uso do óleo diesel.

### 3.2 BIODIESEL

O biodiesel é um combustível biodegradável proveniente de fontes renováveis, podendo ser produzido a partir de vegetais (por exemplo, óleos de soja, palma, amendoim, mamona, girassol), gorduras animais (comumente é usado o sebo) e óleos de descarte (óleos de fritura usados). Ele é basicamente uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos derivados da reação de transesterificação de um triglicerídeo com um álcool, reações de esterificação de ácidos graxos de cadeia longa, ambos com presença de um catalisador, ou craqueamento. Não é um produto tóxico e é praticamente livres de compostos aromáticos e de enxofre.

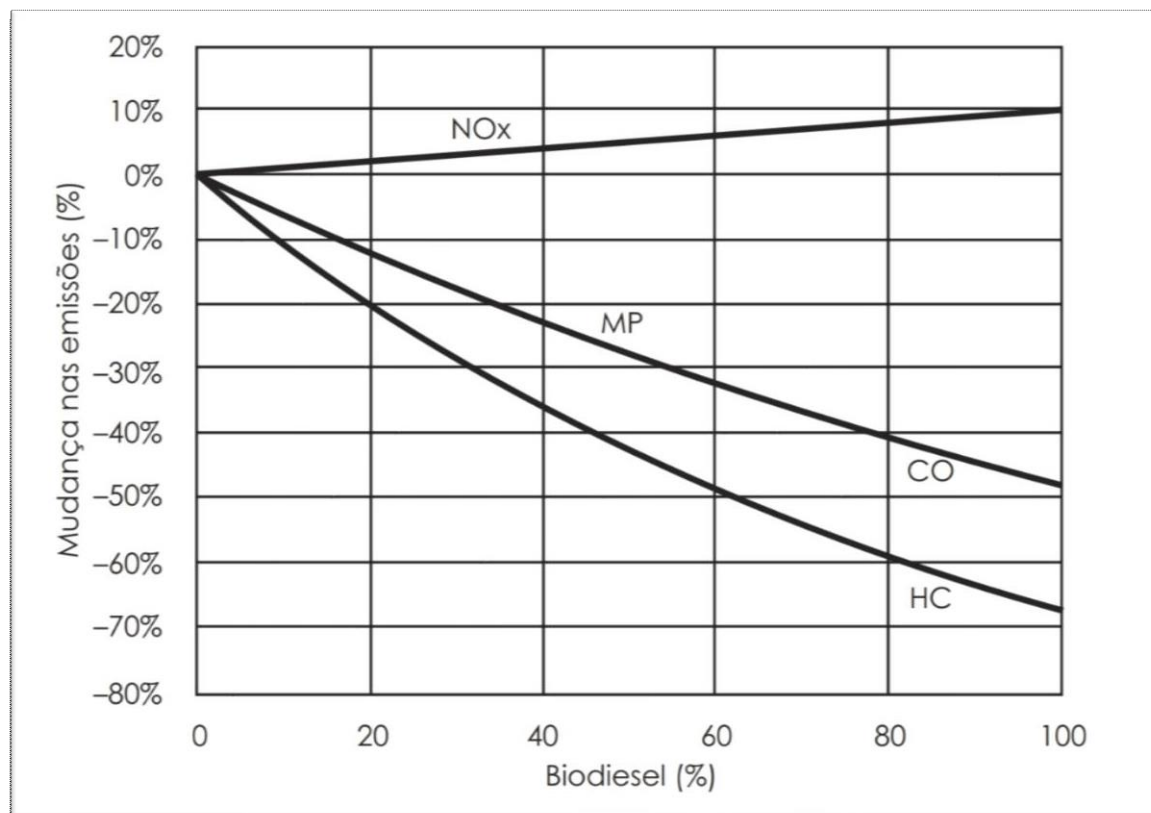
Para que não haja necessidade de alteração de motores para funcionamento exclusivo a biodiesel, e também por ser menos viável economicamente, a prática de fazer uma mistura binária de diesel/biodiesel é muito comum. Esses dois combustíveis são miscíveis em qualquer proporção (KNOTHE et al., 2006). As misturas são designadas por acrônimos, sendo um exemplo o B20, que corresponde a uma mistura de 20% de biodiesel e 80% de diesel.

A queima do biodiesel é uma queima limpa, comparado com o diesel do petróleo, e contribui para a redução das emissões de óxidos de enxofre, monóxido de carbono, hidrocarbonetos não-queimados e outras partículas sólidas. A magnitude das emissões depende diretamente da composição do combustível (diesel e biodiesel misturados) (KNOTHE et al., 2006), sabendo que uma propriedade importante do biodiesel é a sua habilidade em reduzir as emissões de particulados totais do motor.

Testes realizados pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos EUA, em veículos de carga pesada, mostram redução significativa na emissão de alguns compostos, conforme a Figura 1 mostra, relacionando a porcentagem de redução de cada componente poluente gerados na queima em função da porcentagem de biodiesel presente no diesel de petróleo.



**Figura 1 – Resumo da avaliação realizada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos sobre os efeitos do biodiesel na emissão de poluentes em motores de carga pesada. Nox, óxidos de nitrogênio; MP, matéria particulada; CO, monóxido de carbono; HC, hidrocarbonetos.**



Fonte: Manual do Biodiesel (2006)

Agora, comparando as emissões do biodiesel puro com o diesel mais comumente comercializado contendo apenas 20% de biodiesel (B20), Rothenberg et al. (2006) obtiveram os seguintes resultados de redução, de acordo com a Tabela 1:

**Tabela 1 – Emissões médias dos componentes emitidos, na queima de biodiesel comparadas ao diesel convencional.**

<b>Componente emitido</b>	<b>B100</b>	<b>B20</b>
Total de hidrocarbonetos não queimados	-67%	-20%
CO	-48%	-12%
CO <sub>2</sub>	-79%	-16%
Partículas sólidas	-47%	-12%
NO <sub>x</sub>	+10%	+2%
SO <sub>x</sub>	-100%	-20%
Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs)	-80%	-13%
HPAs nitrados	-90%	-50%

Fonte: SANTOS (2007)

A partir desses dados apresentados, nota-se que conforme a porcentagem de biodiesel sobe, a emissão de compostos mais nocivos, como óxidos de enxofre e hidrocarbonetos aromáticos, diminuem drasticamente.

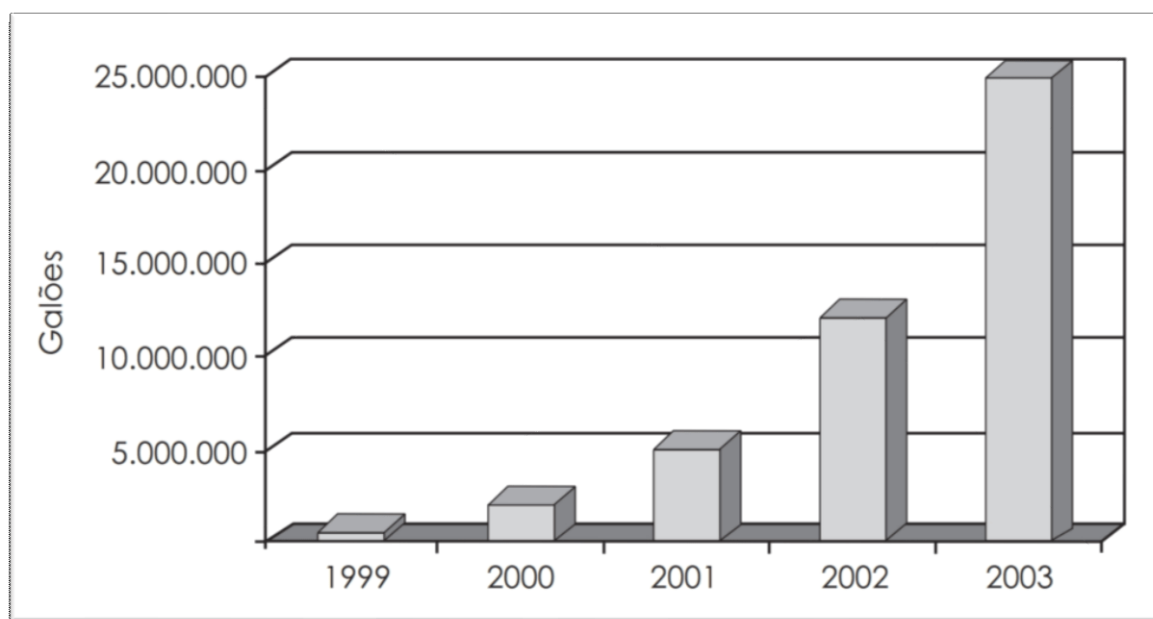
### 3.3 BIODIESEL NO MUNDO

Durante o século XX, os combustíveis provenientes do petróleo ainda eram abundantes e baratos (KNOTHE et al, 2006). A expansão da sua procura pelo ouro negro cresceu e surgiram novas fontes rapidamente, havendo uma sensação de dependência grande dessa fonte de energia. A indústria dos transportes cresceu cada vez mais, e foi a principal consumidora dos combustíveis.

Contudo, a crescente demanda começou a preocupar aos poucos a sociedade. Nos EUA, por exemplo, a concessão de autorizações para a construção de novas refinarias de petróleo tornou-se cada vez mais difícil, e o custo das refinarias bastante variável (JOBÉ e HOWELL, 2006). Esse fato recorrente fez com que o país dependesse de 60% da demanda de petróleo de outros países nos dias de hoje.

Com o aumento da dependência de óleos importados, surge a motivação do investimento na produção de combustíveis renováveis, junto com a necessidade da redução de poluição ambiental (JOBÉ e HOWELL, 2006). A criação do Conselho Nacional do Desenvolvimento do Diesel de Soja nos EUA, em 1992, marcou o início da produção do biodiesel no país, que com o passar dos anos passou a adotar outras fontes de matéria-prima e passou a se chamar Conselho Nacional de Biodiesel (NBB, em inglês). A Figura 2 representa o volume de vendas de B100 nos EUA, no período de 1999 a 2003.

**Figura 2 – Vendas anuais de biodiesel nos EUA**



**Fonte: Manual do Biodiesel (2006)**

Assim como nos EUA, na Europa não foi diferente o caminho a ser seguido. A União Europeia (UE) traçou uma estratégia sobre a utilização de combustíveis renováveis que seguiriam principais objetivos, como combater mudanças climáticas, reduzir o impacto ambiental e criar novas fontes de rendas e postos de trabalho nesse campo (KNOTHE et al, 2006).

Desde 1992, a UE produz biodiesel em escala industrial. Porém, em 2003, a resolução europeia sobre uso de biocombustíveis é colocada em prática, que visava principalmente que todos os países membros do bloco usassem uma parte desses produtos. O biodiesel contava como grande parte da proporção de

todos os biocombustíveis (SEBRAE, 2010). A Tabela 2 representa a capacidade de produção de biodiesel em países da Europa, no período de 2002 a 2007.

**Tabela 2 – Capacidade de Produção de Biodiesel na Europa entre 2002 e 2007.**

<b>Capacidade de produção da indústria de biodiesel da União Européia</b> (em mil toneladas métricas <sup>(1)</sup> )						
Série de 2002 a 2007						
Países	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Alemanha	450	715	1.088	1.903	2.681	4.361
Áustria	25	32	100	125	134	326
Bélgica				55	85	335
Dinamarca	10	40	44	81	81	90
Eslováquia				89	89	99
Espanha		6	70	100	224	508
França	366	357	502	532	775	780
Grécia				35	75	440
Itália	210	273	419	827	857	1.366
Polónia				100	150	250
Portugal				6	146	246
Reino Unido	3	9	15	129	445	657
República Tcheca				188	203	203
Suécia	1	1	8	12	52	212
Demais países <sup>(2)</sup>				54	100	416
<b>Total</b>	<b>1.065</b>	<b>1.433</b>	<b>2.246</b>	<b>4.228</b>	<b>6.069</b>	<b>10.289</b>

Fonte: SEBRAE (2010)

No Brasil, pode-se dizer que o incentivo a essa atividade começou com a crise do petróleo na década de 70. Os maiores produtores mundiais de petróleos, unidos na Organização dos Países Produtores de Petróleo (OPEP), reduziram a produção e como consequência houve um aumento expressivo no preço. Contudo, o nosso país não hesitou e começou com criações de diversos programas de incentivo à produção de combustíveis (SEBRAE, 2010).

O Proálcool foi um desses programas, que tinha como objetivo incentivar a produção do etanol anidro destinado a automóveis, como principal matéria-prima a cana de açúcar. Outro programa foi o Pró-óleo (Plano de Produção de

Óleos Vegetais para Fins Energéticos), com propósito de gerar excedentes de óleo vegetal que tornassem seus custos de produção competitivos com os do petróleo. Desejava-se realizar uma mistura de 30% de biodiesel junto com o óleo diesel de petróleo, com intenção de realizar futuramente uma substituição total do óleo vegetal pelo fóssil. Entretanto, a estabilização dos preços do petróleo nos anos 80, juntamente com o alto custo da produção e esmagamento das oleaginosas, foram fatores determinantes para a desaceleração do programa (SEBRAE, 2010).

Contudo, em 2003, houve uma retomada às políticas relacionadas ao biodiesel. Tanto é que no ano seguinte, o governo lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). Na sua etapa inicial, houve a inclusão do biodiesel na matriz energética do país, com perspectiva para a inclusão social e desenvolvimento regional. De acordo com a Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, todo o trabalho desse programa era baseado em vários fatores, como aproveitamento de oleaginosas conforme cada região, segurança de abastecimento, garantia de qualidade e uma competitividade com o diesel de petróleo.

Vários indicadores podem afirmar o sucesso do PNPB, trazendo o Brasil com grande importância no mercado mundial de biodiesel. Segundo o Ministério de Minas e Energia (MME), desde o lançamento do PNPB até o final de 2011, o Brasil produziu 8,3 bilhões de litros de biodiesel e reduziu as importações de diesel em um montante de 5,3 bilhões de dólares, contribuindo positivamente para a Balança Comercial Brasileira.

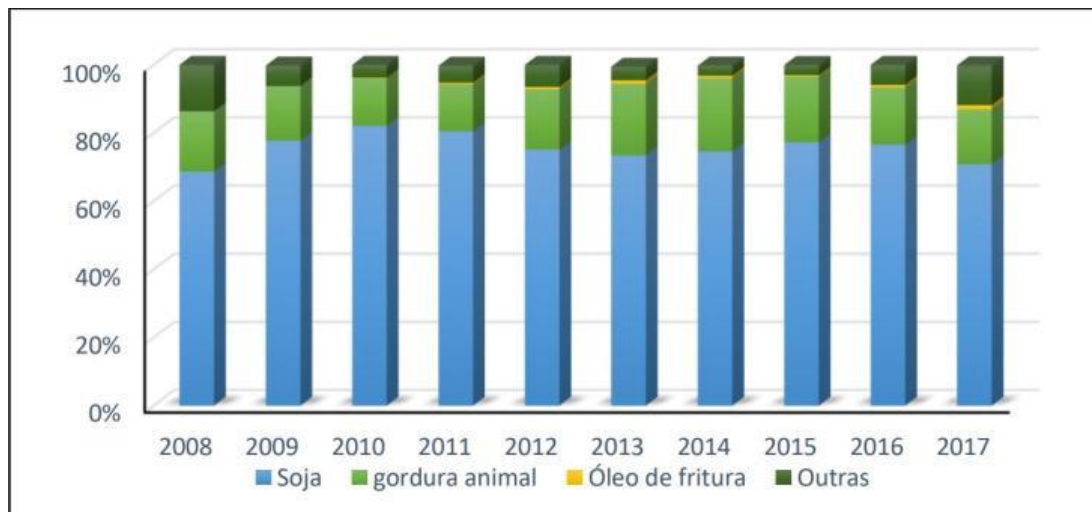
Em consequência disso, o biodiesel é uma realidade no Brasil, sendo utilizado amplamente e produzido em grande escala, cerca de 7,3 milhões de m<sup>3</sup> durante o ano de 2017 (VIDAL, 2019), colocando o país em posição destacada no mercado mundial. Essa participação de biocombustíveis na matriz energética brasileira reforça a imagem do país, como um grande investidor em fontes energéticas alternativas.

### 3.4 MATÉRIAS-PRIMAS

O biodiesel pode ser produzido a partir de ácidos graxos ou triglicerídeos, os quais estão presentes em óleos vegetais, nas gorduras animais ou óleos de fritura usados. A escolha da matéria-prima depende principalmente da

viabilidade de cultivo, como a utilização das oleaginosas, qualidade do produto e da oferta e demanda. No caso do Brasil, devido à sua extensão, com climas e vegetações variadas, o país tem uma vasta diversidade para escolher sua rota de produção, mas opta majoritariamente pela produção através de óleos vegetais. A Figura 3 representa o percentual de utilização de cada tipo de insumo para produção do biodiesel no Brasil, no período de 2008 a 2017.

**Figura 3 – Uso das matérias-primas para produção de biodiesel no Brasil.**



**Fonte: ABIOVE (2017)**

Considerando que o país é um grande produtor de soja, a utilização desta matéria-prima é vista como maioria em porcentagem, que pode ser associada à abundância da produção e viabilidade econômica local.

### 3.4.1 Óleos Vegetais

Em nível mundial, são os óleos vegetais os mais utilizados para a produção do biodiesel. A escolha do vegetal específico depende, como já foi dito, da região onde será feita a produção do combustível. Os vegetais são recursos renováveis e encontrados em espécies em abundância. Os óleos são insolúveis em água e sua composição é basicamente de triglicerídeos (RAMOS et al, 2016).

O triglicerídeo, ou triacilglicerol, corresponde à molécula de glicerol esterificada nas três posições. A diferença de um óleo e uma gordura está ligada ao seu ponto de fusão. Os óleos são líquidos na temperatura ambiente, enquanto

a gordura é sólida. Óleos e gorduras são ésteres; produtos da reação entre o glicerol e um ácido carboxílico graxo, isto é, ácidos de cadeias longas (POTTER, 1978; UIEARA, 2003).

Os ácidos graxos podem ser classificados segundo ao comprimento da sua cadeia, posição e número das suas insaturações e a posição dos ácidos graxos na molécula de glicerídeo. Essas variações dos ácidos graxos mudam as suas características físico-químicas, que são ocasionadas por diversos fatores, como variação de espécie de vegetal, condições do clima onde é cultivado, período de safra, entre outros (RAMOS et al, 2016).

A maior fonte de óleos vegetais são grãos e sementes oleaginosas como a soja, o algodão, o amendoim, o girassol, o milho e a canola. De algumas polpas de frutas, como o coco, abacate, palma e oliva, extrai-se também óleo vegetal (O'BRIEN, 1998).

#### 3.4.2 Gorduras Animais

A utilização de gorduras animais também é possível na produção de biodiesel. Essas gorduras podem ser obtidas do sebo bovino, banha de suínos ou até do óleo de peixe. Em média, a cada ano, são produzidos no Brasil 2,5 milhões de toneladas de gordura provenientes do abate industrial de aves, bovinos e suínos (BARROS e JARDINE, ano desconhecido).

Os abatedouros geram uma grande quantidade de resíduos gordurosos, e pode ser interessante para produção de biodiesel, pois são de baixo custo e tem disponibilidade em larga escala. A utilização dessas gorduras também evita o descarte inadequado dessas indústrias, ocasionando uma redução no impacto ambiental.

De acordo com Barros e Jardine, o biodiesel a partir de gorduras animais apresenta algumas vantagens sobre as dos óleos vegetais, como maior número de cetano (mede a qualidade de ignição de um combustível para máquinas diesel e tem influência direta na partida do motor e no seu funcionamento sob carga) e também uma maior estabilidade a oxidação. Em contrapartida, a solidificação da gordura na temperatura ambiente é um ponto negativo na produção do biodiesel, junto com um maior percentual de enxofre.

Devido à alta presença de ácidos graxos livres nas gorduras animais, ocorre a reação de saponificação juntamente com a produção de biodiesel, diminuindo a eficiência, trazendo mais uma desvantagem na utilização desta matéria-prima (BARROS e JARDINE, ano desconhecido).

### 3.4.3 Óleo de Fritura

Atualmente, a reciclagem e reuso de materiais nocivos ao meio ambiente são foco de diversas pautas. Uma delas é o aproveitamento do óleo de fritura utilizado. Um grande volume de óleo é gerado todos os dias, e o descarte correto pode se tornar de grande aproveitamento. Eles podem ser usados para a produção de sabões, rações de animais e na produção de biodiesel (BARROS e JARDINE, ano desconhecido).

Após o uso desses óleos na culinária, eles podem ser recolhidos e encaminhados para uma usina de biodiesel. Após um tratamento de remoção de impurezas, o processo de fabricação é semelhante aos óleos convencionais.

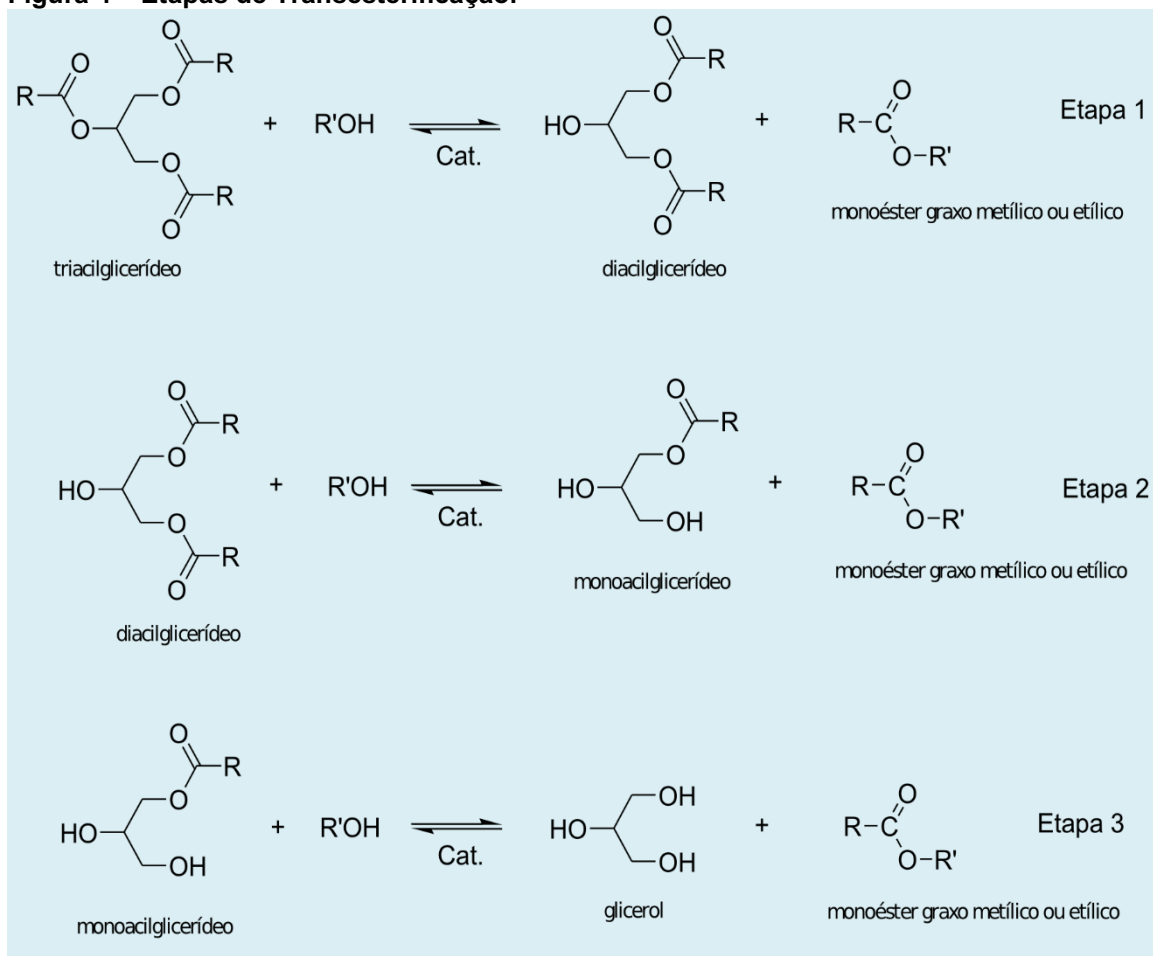
## 3.5 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL

### 3.5.1 Transesterificação

A transesterificação é um processo de reações de conversão onde triglicerídeos reagem com um álcool, na presença de um catalisador ácido ou básico, produzindo ésteres e glicerol. Esse processo ocorre por meio de três reações consecutivas e reversíveis formando como produtos intermediários monoacilglicerídeos e diacilglicerídeos (MAFFEI, 2014). A Figura 4 exemplifica as três etapas.



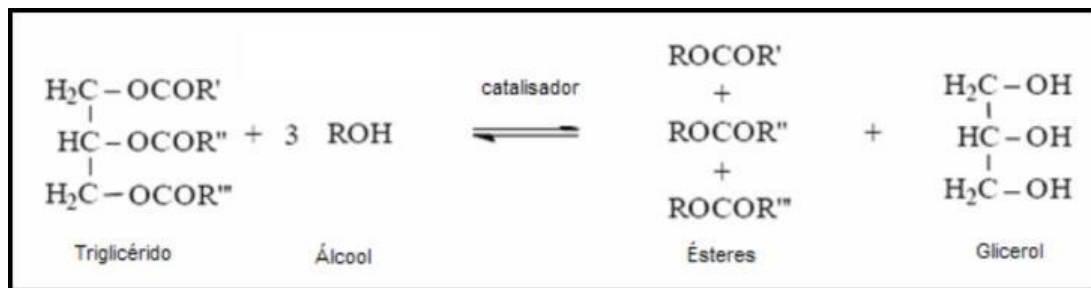
**Figura 4 – Etapas de Transesterificação.**



Fonte: Meneghetti et al. (2013)

A relação estequiométrica entre o álcool e o óleo é 3:1. Contudo, ao se tratar de reações reversíveis, um excesso de álcool pode ser utilizado para que haja um deslocamento do equilíbrio de reação no sentido da produção dos produtos, garantindo assim um maior rendimento (VIEIRA, 2011). Logo, uma reação de transesterificação pode ser traduzida pela seguinte equação geral (Figura 5):

Figura 5 – Reação geral de transesterificação.

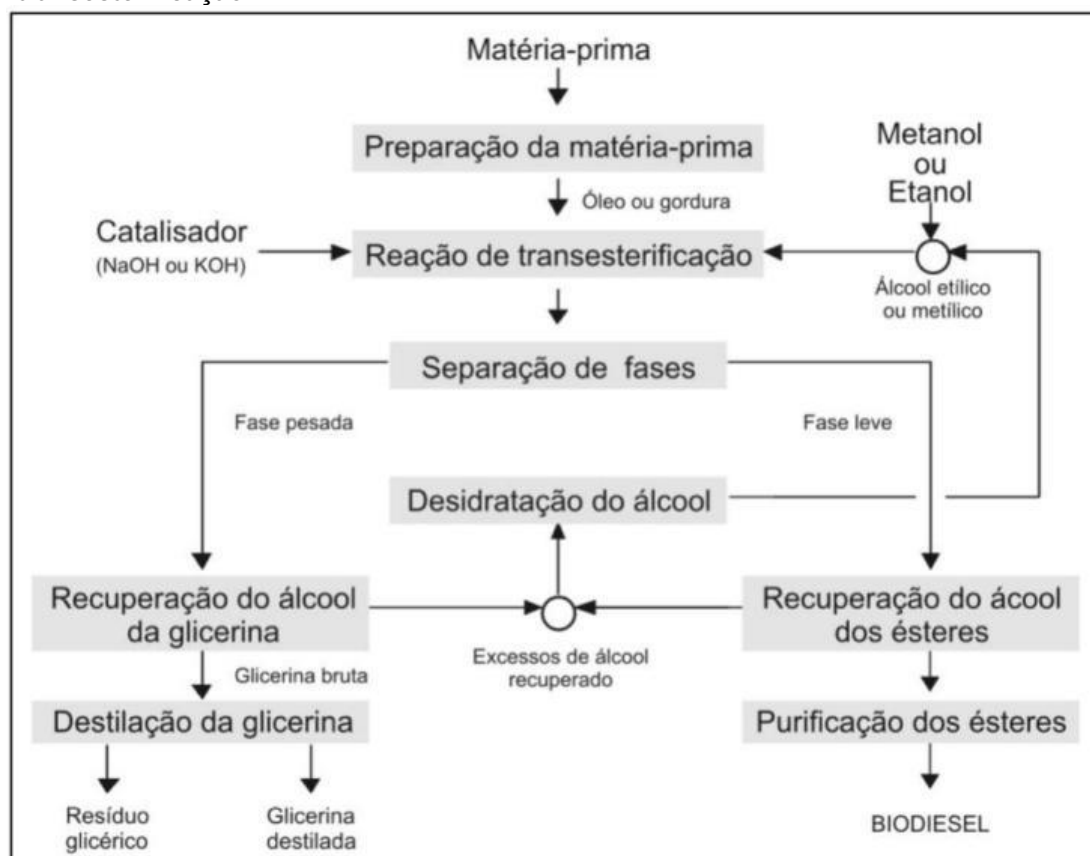


Fonte: SANTOS (2007)

Esse processo é variável e depende de condições como temperatura, a proporção de álcool/triglicérides, quantidade e tipo de catalisador, velocidade de agitação e também do tipo de óleo e do álcool utilizados.

Em relação aos álcoois, os mais utilizados são os de baixa massa molecular, como o metanol e o etanol. O metanol é o mais utilizado devido ao seu baixo custo na maioria dos países e às suas vantagens físicas e químicas (polaridade, álcool de cadeia mais curta, reage rapidamente com o triacilglicérido e dissolve facilmente o catalisador básico) (AMARAL et al, 2007). Nas reações utilizando etanol, ocorrem a formação de emulsão estável e indesejável durante as reações, dificultando nos processos de separação. Porém a utilização de cada um deles depende de vários fatores, como disponibilidade e preço do álcool, custo de operação, toxicidade, etc. A Figura 6 representa um fluxograma de um processo de produção de biodiesel.

**Figura 6 – Fluxograma de uma planta comercial para produção de biodiesel por transesterificação**



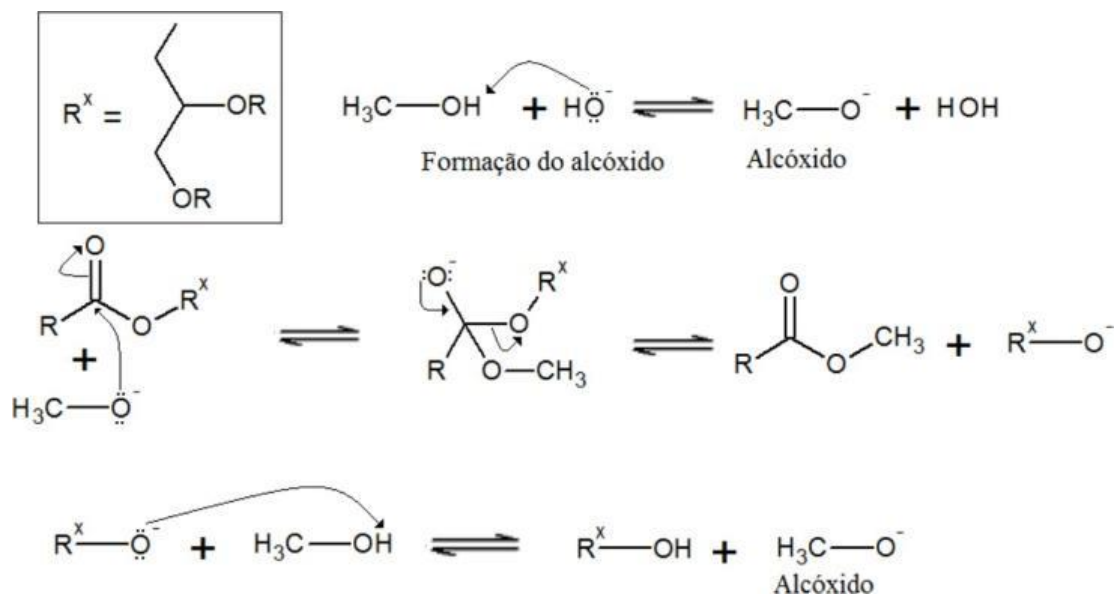
Fonte: MAPA (2006)

O glicerol, ou glicerina pelo nome comercial, é o principal coproduto gerado na produção de biodiesel. Esse produto agrega valor econômico ao processo, tornando interessante a purificação do mesmo. Na forma pura possui inúmeras aplicações industriais, como por exemplo em aditivos para a indústria de cosméticos, de medicamentos, de alimentos e indústria química em geral (VASCONCELOS, 2012).

### 3.5.1.1 Transesterificação alcalina

A catálise básica é a mais utilizada para a reação de transesterificação devido à maior velocidade da reação promovida por esta comparada com o uso de catalisadores ácidos. Na maioria dos casos, os mais utilizados são hidróxido de sódio e de potássio (SILVA, 2011). A Figura 7 mostra o mecanismo de reação em meio alcalino, utilizando metanol.

Figura 7 – Mecanismo da transesterificação metanólica do óleo catalisada por base



Fonte: SILVA (2011)

Inicialmente o álcool reage com uma base formando o alcóxido. Na segunda etapa se tem um ataque do nucleófilo no grupo carbonila do triglicerídeo, formando um intermediário tetraédrico muito instável e em seguida um éster e o ânion correspondente. Na quarta etapa, o ânion abstrai um próton do álcool e gera o íon alcóxido que posteriormente desprotona o catalisador, regenerando a base. O ciclo catalítico se repete com uma segunda molécula de álcool, até a formação de biodiesel e glicerina (SILVA, 2011).

Um dos problemas enfrentados por essa rota de produção é a saponificação. A presença de ácidos graxos livres no óleo faz com que haja produção de sabão simultaneamente com o biodiesel, ocasionando uma diminuição no rendimento da reação e o consumo do catalisador.

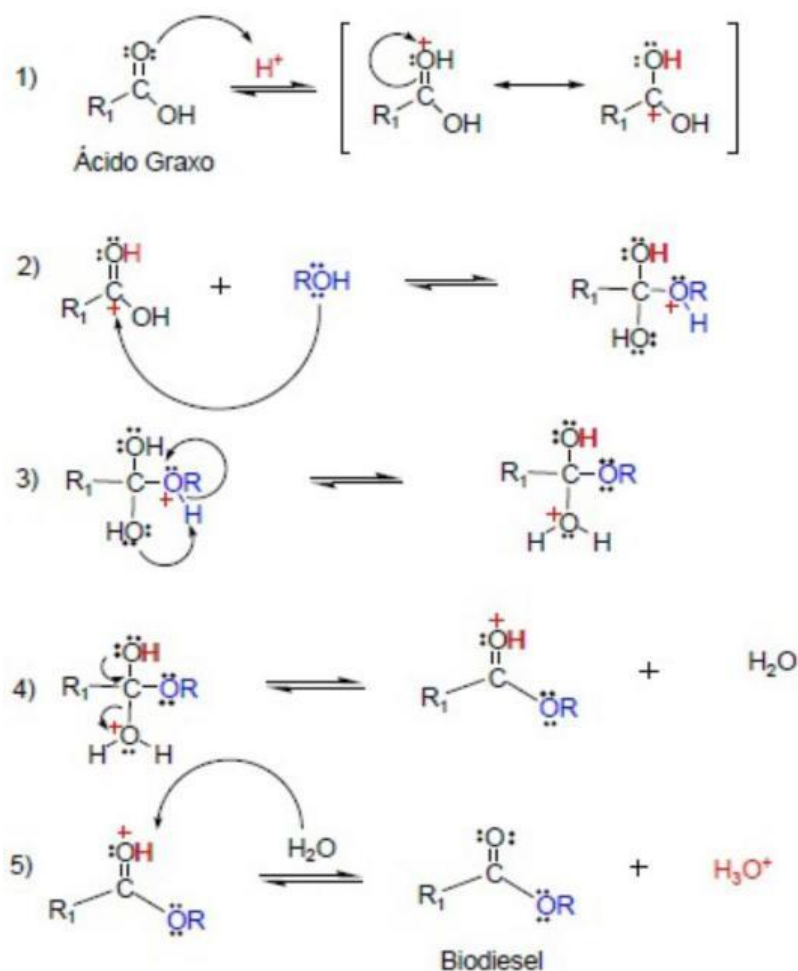
### 3.5.1.2 Transesterificação ácida

A transesterificação utilizando catalisadores ácidos é outra alternativa para o processo. No entanto, ela requer condições mais severas e temperaturas elevadas, bem como o tempo de reação é mais lento. Essa reação é propensa a produzir resíduos mais tóxicos, porém tem as vantagens de não sofrer com



A reação de esterificação é uma reação reversível e segue o princípio de Le Chatelier, o que significa que o progresso da reação depende do deslocamento do equilíbrio de reação, de preferência para os produtos, conforme as variáveis do processo. De acordo com Vieira (2011), o catalisador age tanto na reação direta (esterificação) quanto na inversa (hidrólise do éster). A Figura 9 representa o mecanismo de reação de esterificação:

**Figura 9 – Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos catalisada por ácidos de Brønsted**



Fonte: VIEIRA (2011)

O ácido graxo é protonado por um ácido de Brønsted, facilitando o ataque nucleofílico do álcool à carbonila, formando um intermediário tetraédrico que

sofre um rearranjo, seguido da perda da molécula água e formando o éster. (VIEIRA, 2011).

### 3.6 CATÁLISE HETEROGÊNEA

A separação do catalisador em fase homogênea no final do processo de obtenção do biodiesel em todas as rotas mencionadas anteriormente é inevitável e possui um custo operacional. A utilização de catalisadores heterogêneos procura contornar as desvantagens apresentadas.

Os catalisadores heterogêneos, como seu nome já diz, não se encontram na mesma fase de reação, e são, essencialmente, sólidos. Esses catalisadores são uma macromolécula, cuja superfície não é uniforme e as reações ocorrem em locais específicos da superfície, nos centros ativos (SANTOS, 2007). O desempenho destes materiais como catalisadores está naturalmente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais, sendo de Lewis ou Brønsted (CORDEIRO et al, 2011).

O fenômeno da interação dos reagentes com os catalisadores heterogêneos é o da adsorção, e podem ser classificados em dois tipos: adsorção química ou física. A primeira envolve ligações químicas, e a força de adsorção diminui assim que a superfície do catalisador é ocupada. É a primeira etapa da reação catalítica pois ela enfraquece as ligações químicas dos reagentes para que realize a conversão em produtos. Na adsorção física, não há interação química entre as moléculas do catalisador e dos reagentes. Formam-se camadas moleculares sobrepostas, e a força de adsorção diminui com o aumento dessas camadas (SANTOS, 2007).

Outras propriedades importantes desses catalisadores são a seletividade e a estabilidade. Em processos onde ocorrem duas ou mais reações simultâneas, é importante que a escolha do catalisador favoreça principalmente a conversão no produto desejado. De acordo com Santos (2007), os fatores que determinam a seletividade intrínseca de um catalisador são de natureza eletrônica e geométrica. Sobre a estabilidade, sabe-se que é imprescindível que o catalisador tenha uma vida útil longa. Alguns dos fatores que contribuem são a estabilidade das fases sólidas e a resistência aos processos de desativação.

A utilização dos catalisadores sólidos na indústria tem sido frequente, devido a sua robustez em temperaturas elevadas, possibilitando o uso em diversas operações, bem como na facilitação nos processos de separação do catalisador. Vários sólidos têm sido propostos como catalisadores em potencial para a síntese do biodiesel.

### 3.6.1 Classificação de Catalisadores Heterogêneos

Sivasamy *et al.* (2009) classificaram os catalisadores heterogêneos sólidos em sete grupos: óxidos metálicos, óxidos metálicos mistos e dopados, catalisadores suportados, zeólitas, hidróxidos duplos lamelares, bases orgânicas, resinas aniônicas.

Os óxidos metálicos são amplamente estudados para utilização na produção de biodiesel, e são basicamente óxidos simples ou mistos que podem ser obtidos pela calcinação de um sal na presença do óxido de interesse. Alguns exemplos são: MgO, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>.

Os óxidos metálicos mistos e dopados podem ser usados nas reações de transesterificação para melhorar a basicidade e outras propriedades catalíticas, tendo maior atividade e estabilidade, mas apresentam desvantagens como a lixiviação do dopante ou metal para o meio reacional (CARDOSO *et al.*, 2020). Podem ser citados como exemplos: LiNO<sub>3</sub>/CaO, NaNO<sub>3</sub>/CaO e KNO<sub>3</sub>/CaO.

As zeólitas são aluminossilicatos porosos estruturados em redes cristalinas tridimensionais e formados por estruturas tetraédricas que são unidas nos vértices por átomos de oxigênio, podendo ser tanto sintéticas quanto naturais (ZEN, 2016). Elas são frequentemente utilizadas em processos que envolvem catálise ácida e algumas têm sido estudadas para produção de biodiesel, as quais são: ETS-10 (Titanossilicatos microporosos) e NaX (Compostos com sódio), podendo obter conversões superiores a 90%.

Hidróxidos duplos lamelares são caracterizados por terem uma grande área superficial e caráter alcalino. Por não apresentarem toxicidade, é utilizado na indústria farmacêutica e também na indústria de polímeros. A sua estrutura, temperatura de calcinação e procedimento de síntese são fatores que determinam a basicidade desses catalisadores. Exemplos deste tipo são: MgAlCO<sub>3</sub> e a hidrotalcita (Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O) (SIVASAMY, 2009).



As bases orgânicas são compostos puros cristalinos que possuem basicidade semelhante aos hidróxidos alcalinos. Entre eles, se destaca a família das guanidinas, que já foram propostas como catalisadores eficientes para a alcoólise de triacilgliceróis (CORDEIRO et al, 2011), onde obtiveram rendimentos superiores a 90%.

Por fim, as resinas de troca iônica são polímeros reticulados com unidades estruturais de carácter ácido ou básico que, quando em contato com uma solução, realizam permutas catiônicas ou aniônicas. Pode ser citada a resina SAC-13, que possui um carácter fortemente ácido e já foi aplicada na esterificação metílica do ácido palmítico obtendo rendimento de aproximadamente 40%.

### 3.6.2 Pentóxido de Nióbio

Nos últimos anos, muitos estudos foram feitos sobre a utilização dos óxidos de nióbio como catalisadores ou suportes em síntese orgânica. Esses compostos foram aplicados na esterificação de ácidos graxos, desidratação de gliceróis e metanol, oxidação seletiva, entre outras utilidades.

O nióbio, elemento da composição desses óxidos, é um metal de transição que pode ser encontrado em sua grande maioria no território brasileiro, mais especificamente nos estados de Minas Gerais e Goiás. A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) é a líder em produção de nióbio no mundo, sendo responsável pela extração, beneficiamento do minério, bem como a produção/desenvolvimento de produtos com valor agregado (BRUZIQUESI et al, 2019).

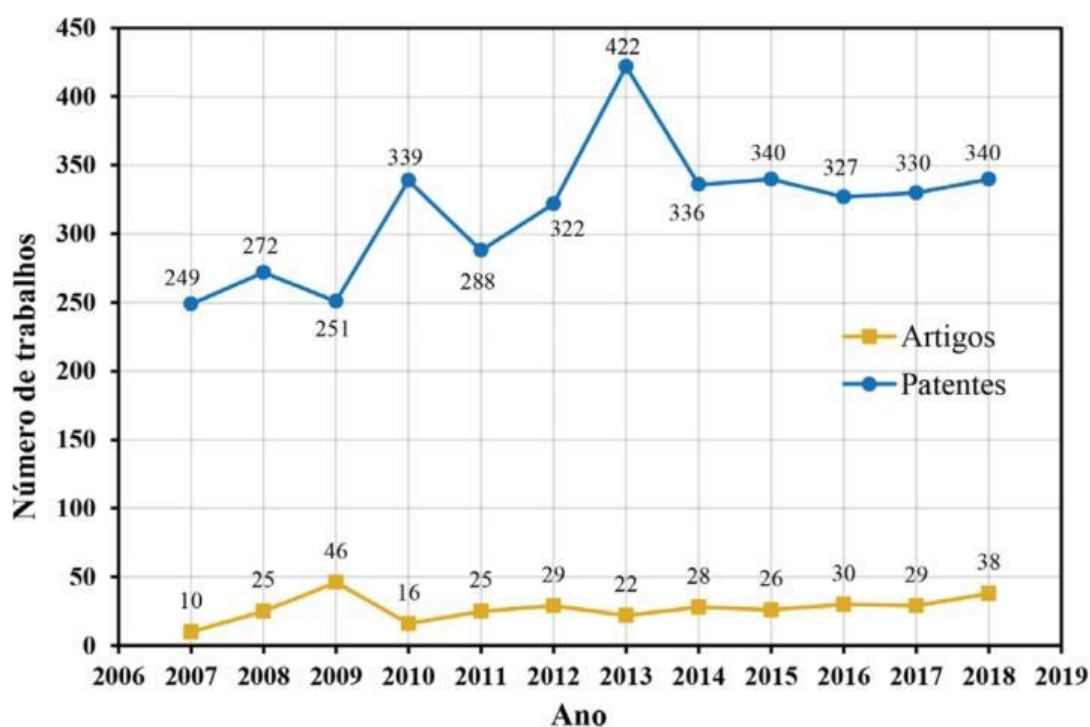
Entre os óxidos desse metal, se destaca o pentóxido de nióbio, de fórmula química  $Nb_2O_5$ , pois é o estado mais termodinamicamente estável de sistemas nióbio-oxigênio. Romero et al. (2016) descrevem esse composto como cristalino amorfo ou polimorfos, tendo como o último a cor branca sob a forma de pó ou transparente para não-cristais individuais. As propriedades físicas dependem do seu polimorfismo e também das técnicas de síntese utilizadas.

A aplicação do  $Nb_2O_5$  também pode ser vista em equipamentos tecnológicos, como capacitores sólidos eletrolíticos, dispositivos fotossensíveis e em óxidos condutores transparentes, bem como na produção de vidros e

lentes, pois confere propriedades como alto índice de refração, alta constante dielétrica e aumento da transmitância (ROMERO et al, 2016).

Se tratando da utilização na catálise heterogênea, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  chama atenção por sua estabilidade química, acidez característica e versatilidade (BRUZIQUESI et al, 2019). Os trabalhos envolvendo a aplicabilidade desse composto e outros óxidos em reações catalíticas tem se tornado cada vez maior, conforme a Figura 9 mostra.

**Figura 10 – Patentes e artigos científicos gerados nos últimos doze anos sobre aplicações catalíticas de óxidos de nióbio.**



Fonte: BRUZIQUESI et al (2019)

Os mesmos autores do gráfico destacam que é vantajoso não apenas o uso exclusivo dos óxidos de nióbio na fase ativa catalítica, mas também na incorporação de pequenas quantidades desse composto na matriz de outros catalisadores, conferindo aumento na atividade, seletividade e vida útil, pois interagem muito bem com outros metais de transição.

O emprego desses compostos em reações de esterificação e transesterificação têm se tornado interessante. Diferentes autores testaram composições e reações diferentes, podendo citar: Impregnação de nióbio em óxidos de grafeno para catalisar a reação de esterificação de ácido oleico com metanol, obtendo rendimento de cerca de 96% do éster correspondente (KANIMOZHI et al, 2017);

Esterificação e transesterificação de óleo de macaúba com alto teor de ácidos graxos livres e etanol utilizando o catalisador  $H_3Pm_{12}O_{40}$  suportado com nióbio, obtendo um rendimento de produção de biodiesel de 99,65% (SURASIT et al, 2017), e  $Nb_2O_5$  utilizado para catalisar a esterificação de ácido propanoico com metanol.

Envolvendo a produção de biodiesel, o pentóxido de nióbio pode ser tanto utilizado na reação de transesterificação quanto na oxidação da glicerina, coproduto desse processo. De acordo com Ziolek e Sobczak (2017), a glicerina pode ser transformada em outros compostos mais valiosos, como por exemplo os ácidos glicérico e glicólico, a partir da sua oxidação. Esse processo pode ser feito com catalisadores de ouro suportados por  $Nb_2O_5$ , em solução básica líquida do glicerol.

### 3.7 PROPRIEDADES E CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

O objetivo da escolha de diferentes catalisadores não se limita apenas a facilitação e supressão de etapas de separação, mas também nas obtenções de uma reação de transesterificação com alto grau de conversão e um biodiesel de qualidade. Para que isso aconteça, deve-se observar uma ausência total de ácidos graxos remanescentes, glicerina residual e álcool excedente.

Conhecer as características das matérias-primas que são utilizadas na produção e os métodos para determinação e caracterização do produto são importantes para que se obtenha ciência da composição e também para que atenda a legislação vigente. Algumas das técnicas de análise do biodiesel estão apresentadas a seguir.

#### 3.7.1 Índice de Acidez (IA)

O índice de acidez (IA) é a medida da quantidade de substâncias ácidas no combustível sob condições especificadas por ser padrão, informando a abundância de ácidos graxos livres provenientes da matéria-prima. (CUNHA, 2008).

Essa análise pode ser feita tanto na matéria-prima quanto no biodiesel. Ao analisar a primeira, e constatando que há um IA elevado, não se deve utilizar em uma transesterificação básica, por exemplo, pois pode favorecer reações

indesejadas de saponificação. Quanto a análise do biodiesel, elevados valores de IA indicam que houve uma taxa baixa de conversão na reação, e a presença de ácidos graxos livres podem afetar o rendimento do combustível e possíveis danos no motor a ser utilizado (CUNHA, 2008).

Esse processo pode ser realizado em uma titulação alcalina, utilizando uma solução básica com concentração conhecida como solução titulante, até que se atinja a neutralidade (pH igual a 7) da solução contendo o combustível, utilizando indicadores ou acompanhamento por um pHmetro.

De acordo com a legislação vigente e especificações exigidas pela ANP (Agência Nacional do Petróleo), a Resolução nº 45, de 25 de agosto de 2014, o IA do biodiesel não deve ultrapassar o limite máximo de 0,500 mg KOH/g.

### 3.7.2 Índice de Saponificação (IS)

O índice de saponificação (IS) é o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para saponificar 1 g de óleo ou gordura (FREITAS e VINEYARD, ano desconhecido). Este índice é uma maneira de caracterizar um óleo, fazendo uma medição da quantidade de base para saponificar todos os lipídeos presentes na amostra, o qual possui um valor específico e ideal para cada tipo de óleo.

Quanto maior for esse índice, maior quantidade de catalisador você precisará, que influencia diretamente no custo de produção do biodiesel (BIODIESELBR, 2012). E para que um biodiesel seja de boa qualidade, ele deve ser livre de sabões para que não haja problemas ou outras consequências indesejáveis no motor.

### 3.7.3 Índice de Iodo (IV)

O índice de iodo (IV) é uma medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes nos lipídeos, sendo expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% iodo absorvido) (RIBEIRO, 2017). O iodo pode ser introduzido nas duplas ligações dos ácidos graxos insaturados. Um IV elevado representa que há muitas insaturações na amostra de óleo em questão, conseqüentemente elas são mais propensas a processos oxidativos.

### 3.7.4 Massa Específica

A massa específica é a razão entre a massa e o volume de uma certa substância a pressão e temperatura específicas, mas comumente chamada de densidade. A determinação da massa específica do biodiesel pode ser importante pois essa propriedade exerce influência nos processos de injeção de combustível e ignição de motores. Como o controle do equipamento de injeção de combustível opera em função da massa, uma elevada densidade de biodiesel resulta numa entrega maior de combustível (CUNHA, 2008).

A ANP também regulamenta um limite padrão de massa específica para o biodiesel, e de acordo com a Resolução nº 04, de 02 de fevereiro de 2010, a densidade do biodiesel a 20 °C deve estar entre 850 e 900 kg/m<sup>3</sup>, a qual é muito próxima da densidade do óleo diesel na mesma temperatura, que é cerca de 865 kg/m<sup>3</sup>.

### 3.7.5 Viscosidade Cinemática

Essa propriedade é uma medida da resistência ao escoamento dos combustíveis. Sua importância é devido a grande influência na circulação e injeção do biodiesel. A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação, definindo o perfil de ácidos graxos que se encontram na matéria-prima usada (KNOTHE, 2005).

Outros fatores que causam diferenças no valor dessa propriedade são: ligações duplas *cis* tem viscosidade menor que ligações *trans*, presença de ácidos graxos livres, presença de grupos hidroxilas e outras impurezas também aumentam a viscosidade (CUNHA, 2008). Uma alta viscosidade pode causar uma heterogeneidade na queima do combustível nos cilindros, causando depósito de resíduos nas partes internas do motor.

A mesma resolução apresentada para padronização da massa específica também regulamenta a viscosidade cinemática do biodiesel, que por padrão é medida a 40 °C, e deve estar entre 3,0 e 6,0 mm<sup>2</sup>/s.

### 3.7.6 Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa permite identificar e quantificar diversos compostos dentro de uma única amostra. Para isso se utiliza um cromatógrafo a gás. O princípio de funcionamento deste equipamento é: um gás de arraste é utilizado para transportar a amostra através da coluna da cromatografia gasosa. Os diversos componentes presentes na amostra são separados dentro da coluna. Quando a amostra possui concentração desconhecida, um padrão de concentração conhecida deve ser injetado no equipamento para que seja possível a sua quantificação. O tempo de retenção do padrão e sua área são comparados com a amostra. Esses dados são usados para os cálculos de concentração (BETAEQ, 2018).

A análise cromatográfica do biodiesel permite quantificar e qualificar o perfil dos ésteres de metila presentes no combustível a partir dos tempos de retenção dos ésteres no padrão utilizado. Segundo a Resolução ANP nº 4 de 02/02/2010, o teor de ésteres presente no biodiesel não pode ser menor que 96,5% em massa.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram preparados a base de Nióbio/Sódio. Foram realizados dois processos diferentes de síntese (catalisadores pré-impregnados e pós-impregnados), partindo do óxido de nióbio penta-hidratado, cada um envolvendo temperaturas de calcinação e taxa de aquecimento diferentes.

#### 4.1.1 Catalisadores Pré-Impregnados

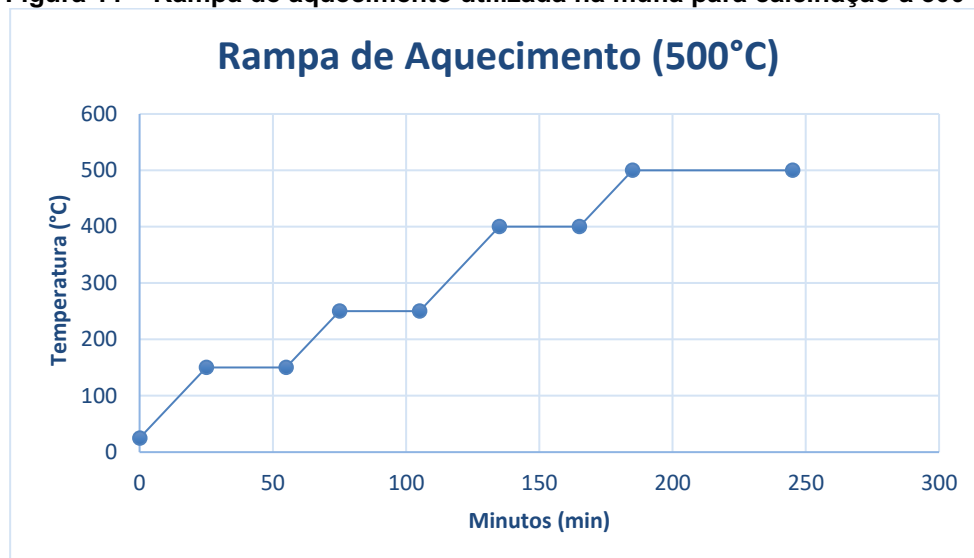
Os primeiros catalisadores, nominados de **C1** e **C2**, foram preparados da seguinte forma: óxido de nióbio penta-hidratado foi pesado e misturado a uma solução saturada de hidróxido de sódio, na razão mássica Nb/Na igual a 1. Tal razão pode ser calculada pela equação (1).

$$m_{NaOH} = \left( \frac{MM_{Nb} \cdot MM_{NaOH}}{MM_{Na} \cdot MM_{Nb_2O_5}} \right) \cdot m_{Nb_2O_5} \quad (1)$$

Onde:  $MM$  representa a massa molar e  $m$  representa a massa dos compostos representados nos índices.

As reações foram realizadas em um rota-evaporador sob vácuo a uma temperatura de 90 °C até que tirasse o máximo de água possível, seguidas para uma estufa a 110 °C durante 24 h. Depois da estufa, os compostos foram triturados e separados. Metade foi reservada (catalisador denominado de **C1**) e a outra metade foi levada para calcinação em mufla a 500 °C (catalisador denominado **C2**) com rampa de aquecimento, conforme a Figura 11:

Figura 11 – Rampa de aquecimento utilizada na mufla para calcinação a 500 °C.

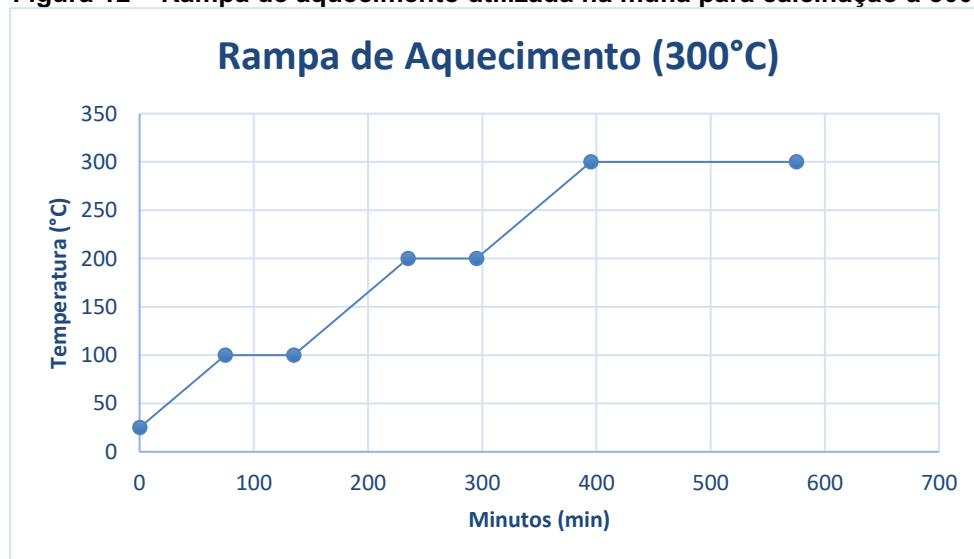


Fonte: Autoria Própria (2021)

#### 4.1.2 Catalisadores Pós-Impregnados

Os segundos catalisadores, intitulados de **C3**, **C4** e **C5**, foram preparados da seguinte forma: óxido de nióbio penta-hidratado foi pesado e levado para calcinação em diferentes temperaturas. O catalisador **C3** foi calcinado em mufla a uma temperatura de 300 °C, utilizando a rampa de aquecimento conforme a Figura 12:

Figura 12 – Rampa de aquecimento utilizada na mufla para calcinação a 300°C.

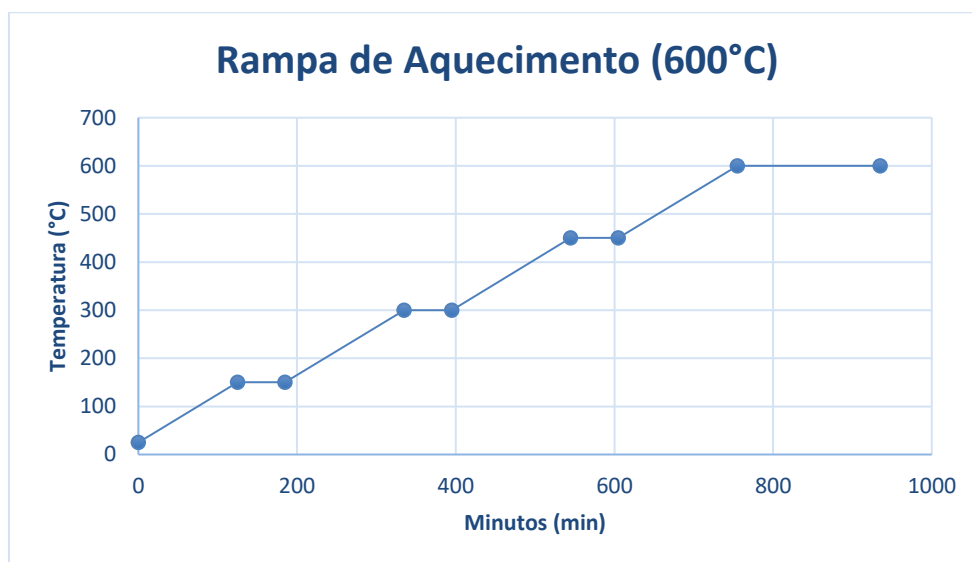


Fonte: Autoria Própria (2021)



O catalisador **C4** foi calcinado em mufla a uma temperatura de 500 °C, utilizando a mesma rampa de aquecimento representado na Figura 11. O catalisador **C5** foi calcinado em mufla a uma temperatura de 600 °C, com a rampa de aquecimento representado pela Figura 13:

**Figura 13 – Rampa de aquecimento utilizada na mufla para calcinação a 600 °C.**



**Fonte: Autoria Própria (2021)**

Após a calcinação, todos os catalisadores foram levados a um dessecador até que atingissem a temperatura ambiente. Após o resfriamento, eles foram misturados a uma solução saturada de hidróxido de sódio, na razão mássica Nb/Na igual a 1, no mesmo esquema representado na equação (1).

As reações foram realizadas em um rota-evaporador sob vácuo a uma temperatura de 90 °C até que tirasse o máximo de água possível, seguidas para uma estufa a 110 °C durante 24 h. Depois da estufa, os compostos foram triturados e levados para ativação em uma mufla. A temperatura usada foi 200 °C durante um período de 5 horas.

A Tabela 3 representa um resumo das condições utilizadas em cada tipo de catalisador produzido.

**Tabela 3 – Resumo das condições de cada catalisador.**

<b>Catalisador</b>	<b>Impregnação com sódio</b>	<b>Temperatura de calcinação (°C)</b>
C1	Antes da calcinação	Sem calcinar
C2	Antes da calcinação	500
C3	Depois da calcinação	300
C4	Depois da calcinação	500
C5	Depois da calcinação	600

Fonte: Autoria própria (2021)

## 4.2 SÍNTESE DO BIODIESEL

As reações foram feitas em um reator esférico de 500 mL com agitação mecânica acoplado a um condensador para recuperação do álcool evaporado. A rotação do motor foi fixada em 600 rpm. As quantidades de catalisador que foram usados nas reações, de cada um dos tipos produzidos, eram de porcentagens diferentes em massa em relação a massa de material graxo utilizado (óleo de soja).

Os ensaios foram realizados em condições fixas de temperatura igual a 75 °C e de razão mássica de 40 g de óleo de soja para 150 g de etanol. Todos os sistemas foram mantidos sob aquecimento e agitação por um período máximo de 4 h.

A Tabela 4 mostra os ensaios realizados, relacionando os catalisadores obtidos com a porcentagem de massa utilizada no meio reacional.

**Tabela 4 – Quantidades de catalisador e temperatura de reação.**

<b>Ensaio</b>	<b>Catalisador utilizado</b>	<b>Quantidade de catalisador (g)</b>
1A	C2	4,00
2A	C2	4,00
3A	C4	4,00
4A	C4	4,00
1B	C1	8,00
2B	C5	8,00
3B	C1	4,00
4B	C3	6,00
5B	C3	6,00
6B	C3	6,00
7B	C5	4,00

Fonte: Autoria própria (2021)

### 4.3 PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL E SEPARAÇÃO DO CATALISADOR

Assim que terminou o período estabelecido das reações, os meios reacionais foram submetidos a um resfriamento natural de cerca de 30 min. A separação dos catalisadores foi por filtração a vácuo, seguida por lavagem com hexano. Logo, foi feita a secagem dos catalisadores em estufa a 100 °C por 24 h.

O volume do filtrado foi recolhido e medido, para que fosse acrescentado o mesmo volume de água destilada. Essa mistura foi levada para um funil de decantação, realizando uma agitação seguida por um repouso de aproximadamente 24 h.

A fase superior, composta pelos ésteres de etila (biodiesel), foi aquecida por um rota-evaporador a 90 °C durante 2 h para retirada de etanol e remanescentes. A fase inferior, composta por glicerol e água, foi descartada.

Logo, as amostras de biodiesel obtidas a partir de cada tipo de catalisador sintetizado, foram pesadas para cálculo do rendimento e então submetidas às análises de interesse.

### 4.4 MÉTODOS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

#### 4.4.1 Determinação do Índice de Acidez (IA)

As matérias-primas lipídicas e os biodieseis obtidos foram caracterizadas quanto ao índice de acidez, onde o resultado é calculado pela relação entre a massa de hidróxido de sódio consumida por grama de amostra analisada. O processo foi por titulação alcalina de hidróxido de sódio, com a utilização de fenolftaleína 1% como indicador e cerca de 1 g de massa de biodiesel diluídas em 25 mL de etanol. Para cada amostra o processo foi feito em duplicata.

#### 4.4.2 Determinação do Índice de Saponificação (IS)

As matérias primas lipídicas e os biodieseis obtidos foram caracterizados também quanto ao índice de saponificação, no qual o resultado é expresso pela massa em miligramas de hidróxido de potássio para saponificação de 1 g de

óleo. Foram utilizadas cerca de 2,5 g de amostra diluídas em 25 mL de uma solução alcoólica de KOH 0,5 mol/L, onde foram submetidas a aquecimento em banho a 75 °C durante 30 minutos. Após esse processo, as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente e submetidas a titulação ácida utilizando HCl 0,5 mol/L. Realizou-se também uma prova em branco seguindo as mesmas etapas com exceção da adição de óleo de soja ou biodiesel.

#### 4.4.3 Determinação do Índice de Iodo (IV)

Quanto ao índice de iodo, amostras de óleo de soja e dos biodieseis obtidos foram pesados em um erlenmeyer cerca de 0,2 g. Em seguida, foram pipetados 10 mL de ciclohexano e 25 mL de solução de Wijs. Então, as amostras foram levadas para uma câmara escura e deixado repousar por 30 minutos. Depois desse tempo, foram adicionados 10 mL de uma solução de iodeto de potássio 15% e 100 mL de água destilada. As amostras seguiram então para uma titulação com uma solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L pré-padronizado. A titulação foi feita com agitação da amostra até que coloração amarela tenha aparecido. Então foram pipetados cerca de 2 mL de uma solução de amido 0,5%, mudando a cor da solução para azul, e continuado a titulação até que a coloração azul tenha desaparecido. Esse procedimento também foi realizado uma prova em branco seguindo as mesmas etapas, porém sem adição de óleo de soja ou biodiesel.

#### 4.4.4 Cromatografia Gasosa

As amostras de biodiesel foram submetidas a uma análise em cromatógrafo gasoso com detector por ionização em chama (CG-DIC) nas seguintes condições: o cromatógrafo utilizado foi uma Coluna Zebron WAX 30 m x 0,25 mm x 0,25 micrômetros, utilizando gás de arraste nitrogênio em fluxo constante de 1 mL/min. A condição da rampa de aquecimento utilizada foi: 50 °C por 2 min + 15 °C/min até 180 °C, mantendo por 5 min + 5 °C/min até 240 °C, mantendo por 10 min. A temperatura do injetor foi de 220 °C, com injeção de 1 microlitro e split 1:40. A temperatura do detector utilizada foi de 260 °C.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises foram divididas em duas etapas: primeiro uma comparação entre os catalisadores que foram impregnados com hidróxido de sódio antes e depois de serem calcinados (os ensaios de 1A até 4A) e outra análise referente as diferentes temperaturas de calcinação (ensaios de 1B até 7B).

### 5.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

A impregnação dos catalisadores foi realizada no rota-evaporador conforme a Figura 14.

**Figura 14 – Rota-evaporador utilizado para preparação dos catalisadores.**



**Fonte: Autoria Própria (2021)**

Todos os catalisadores, independentemente do método de calcinação, passaram por essa etapa e obtiveram o seguinte aspecto após a secagem em estufa, conforme a Figura 15.

**Figura 15 – Catalisadores após secagem em estufa.**



Fonte: Autoria Própria (2021)

## 5.2 SÍNTESE DO BIODIESEL

As reações do biodiesel foram realizadas em um balão de fundo redondo com refluxo e utilizando um agitador mecânico conforme a Figura 16.

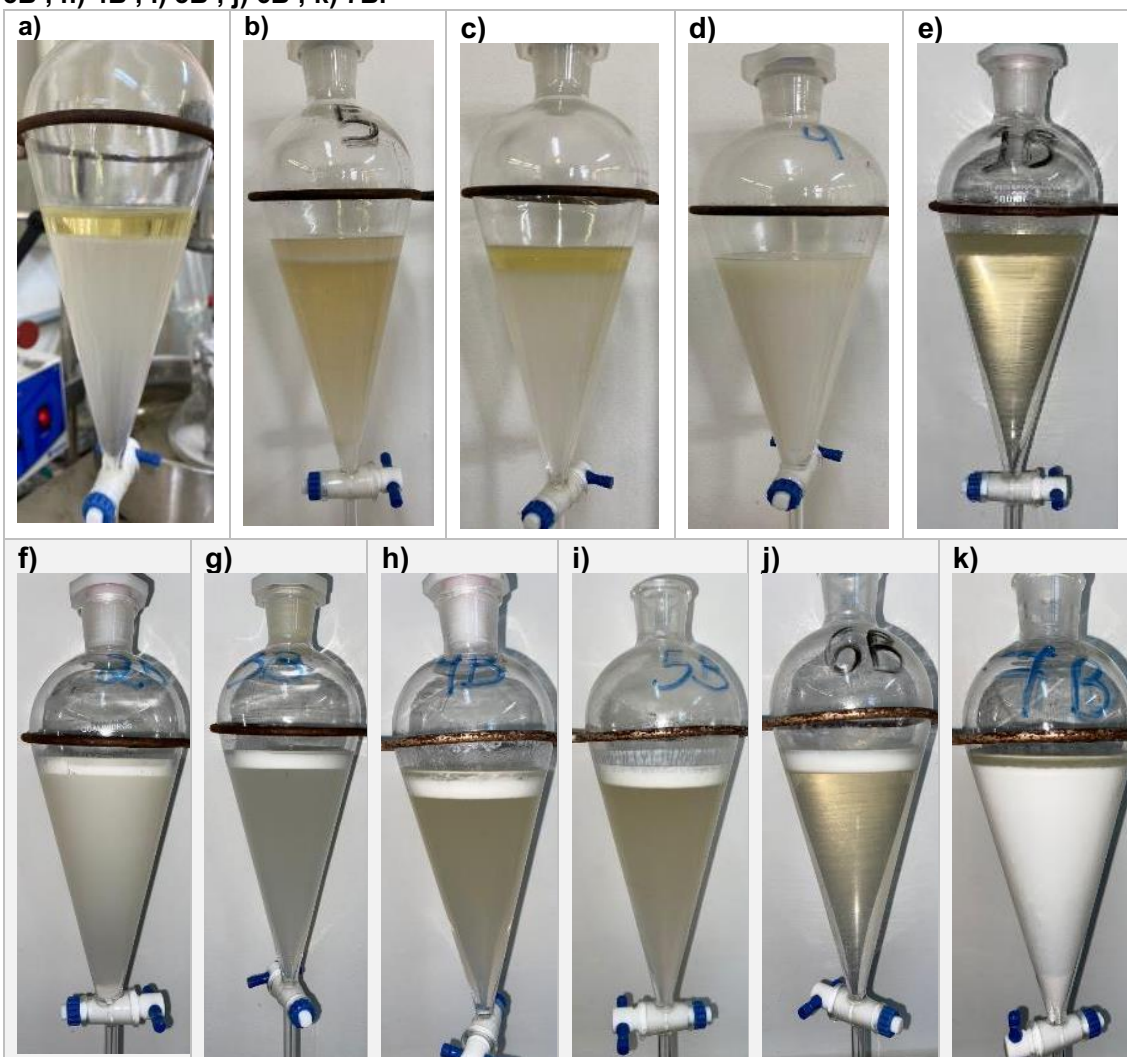
**Figura 16 – Reator utilizado para produção dos biodieseis.**



Fonte: Autoria Própria (2021)

As figuras a seguir mostram o aspecto que cada biodiesel (ensaios de 1A a 4A e 1B a 7B) teve após ficar 24h no funil de separação, algumas possuindo uma aparência bem distinta da outra, apesar de terem sido feitas da mesma forma, mudando apenas o tipo do catalisador e a quantidade.

Figura 17 – Biodieseis obtidos nos ensaios a) 1A ; b) 2A ; c) 3A ; d) 4A ; e) 1B ; f) 2B; g) 3B ; h) 4B ; i) 5B ; j) 6B ; k) 7B.



Fonte: Autoria Própria (2021)

Após a separação e purificação do biodiesel, foi calculado o rendimento dos ensaios, partindo da massa inicial de óleo de soja (40 gramas) em relação à massa de biodiesel obtida. A Tabela 5 representa a média dos rendimentos dos ensaios utilizando os catalisador C2 e C4 e a Tabela 6 representa os rendimentos dos ensaios utilizando os catalisadores C1, C3 e C5.

**Tabela 5 – Rendimento dos ensaios de 1A a 4A.**

Catalisador e ensaio	Massa de catalisador utilizada (g)	Massa de biodiesel obtida (g)	Rendimento (%)
<b>C2 (1A e 2A)</b>	4	34,1029	85,26
<b>C4 (3A e 4A)</b>	4	34,1493	85,37

Fonte: Aatoria Própria (2021)

**Tabela 6 – Rendimento dos ensaios de 1B a 7B.**

Catalisador e ensaio	Massa de catalisador utilizada (g)	Massa de biodiesel obtida (g)	Rendimento (%)
<b>C1 (3B)</b>	4	34,9568	87,39
<b>C1 (1B)</b>	8	31,4745	78,69
<b>C3 (4B)</b>	6	34,7074	86,77
<b>C3 (5B)</b>	6	34,7850	86,96
<b>C3 (6B)</b>	6	34,6162	86,54
<b>C5 (7B)</b>	4	35,1885	87,97
<b>C5 (2B)</b>	8	33,9025	84,76

Fonte: Aatoria Própria (2021)

Os rendimentos mostraram-se similares nos ensaios de 1A a 4A indicando que o momento da calcinação não influenciou na quantidade dos produtos. Nos resultados dos ensaios de 1B a 7B, onde foi feita uma variação de massa de catalisador usada, os resultados indicaram um padrão. O rendimento foi maior em ensaios onde a quantidade de catalisador usada foi menor, e menor quando a massa de catalisador utilizada foi maior. Isso pode indicar que um excesso de catalisador pode prejudicar o rendimento da reação, pois resultados onde foram utilizados 10% de massa de catalisador em relação à massa de material graxo alcançaram maior conversão, quando 15% e 20% diminuíram essa taxa. Outro fator é a perda de massa nos processos e separação e purificação do biodiesel, pois quando há uma massa maior de catalisador a ser filtrada, o processo fica mais demorado e pode haver maior quantidade de biodiesel remanescente junto ao catalisador filtrado.

Em relação à temperatura de calcinação dos pós-impregnados, o catalisador C5 (calcinado a 600 °C) obteve maior rendimento em comparação com o C1 (sem calcinar), tanto nos ensaios utilizando 4 g e 8 g de catalisador



(Rendimento 2B > Rendimento 1B e Rendimento 7B > Rendimento 3B). Essa tendência pode indicar que uma mudança na fase cristalina do catalisador em diferentes temperaturas pode aumentar a atividade catalítica, convertendo maior quantidade de ésteres.

### 5.3 ÍNDICE DE ACIDEZ

Os dados obtidos na pesagem de cada amostra e os volumes gastos nas titulações estão representados pela média da duplicada na Tabela 7, assim como o índice de acidez calculado utilizando a Equação 2:

$$I = \frac{V_{NaOH} \cdot f \cdot 5,61}{m} \quad (2)$$

Onde:  $IA$  é o índice de acidez,  $V_{NaOH}$  é o volume em mL gasto de hidróxido de sódio para titulação,  $f$  representa o fator de correção da solução de NaOH, 5,61 é o equivalente grama de KOH (o resultado é expresso em mg de KOH) e  $m$  é a massa da amostra.

**Tabela 7 – Resultados do Teste de Índice de Acidez.**

Ensaio	Massa da amostra (g)	Volume de NaOH gasto (mL)	Índice de Acidez (mg KOH/g)
Óleo de Soja	1,0021	0,43	0,2284
1A	1,0032	0,35	0,1879
2A	1,0044	0,25	0,1341
3A	1,0049	0,28	0,1474
4A	1,0027	0,28	0,1477
1B	1,0021	0,33	0,1747
2B	1,0015	0,30	0,1613
3B	1,0033	0,30	0,1610
4B	1,0064	0,28	0,1472
5B	1,0051	0,23	0,1206
6B	1,0040	0,23	0,1207
7B	1,0042	0,30	0,1609

Fonte: Autoria Própria (2021)

De acordo com a Instrução Normativa nº 49 de 22 de dezembro de 2006, que confere a legislação para óleos vegetais refinados, cita que para um óleo de soja tipo 1 (o utilizado como matéria-prima na síntese de todos os biodieseis) o índice de acidez deve ser menor ou igual a 0,2 mg KOH/g, indicando que o óleo utilizado já não estava dentro da norma permitida. O IA pode também revelar o estado de conservação do óleo, pois quanto maior sua acidez maior presença de ácido graxos, causada pela hidrólise do óleo ou oxidação do material.

O IA para biodiesel a Resolução ANP nº 51 de 21 de novembro de 2015 estabelece um valor máximo, o qual não deve superar 0,500 mg KOH/g, mostrando que todas as amostras obtiveram um valor dentro da norma permitida.

Notou-se que houve uma queda na diferença do IA do óleo de soja refinado com todas as amostras de biodiesel, que pode ser indicado que houve uma reação de esterificação concomitantemente com a transesterificação. A esterificação ocorre utilizando catalisadores ácidos, e como o nióbio confere um caráter ácido, pode ser um dos motivos para a ocorrência desse tipo de reação.

Comparando o método de ensaios 1A a 4A, pode-se notar que os índices de acidez mostraram-se parecidos, mostrando a calcinação pós ou pré empregação de hidróxido de sódio, ocorre pouca alteração na acidez dos produtos.

Já os ensaios de 1B a 7B, notou-se que os ensaios onde foi utilizado o catalisador C3 (calcinação a 300°C), apresentou os menores valores do índice de acidez. De acordo com Albuquerque et al. (2017), o aumento da temperatura de calcinação diminui as áreas específicas dos sítios ativos e a acidez do catalisador. Como a esterificação é uma reação que ocorre em meio ácido, quanto menor acidez o meio estiver, menos ácidos graxos serão esterificados, logo o produto terá um IA maior. Isso foi notado nos valores de IA que sofreram um aumento, em ordem crescente, dos catalisadores calcinados a 300°C, 500°C e 600°C.

#### 5.4 ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

Os resultados obtidos na pesagem da amostra e na titulação estão representados na Tabela 8, junto com o IS calculado utilizando a Equação 3:

$$IS = \frac{f \cdot C_{KOH} \cdot MM_{KOH} (V_B - V_{HCl})}{m} \quad (3)$$

Onde: *IS* é o índice de saponificação, *f* representa o fator de correção da solução de HCl, *C<sub>KOH</sub>* a concentração de KOH, *MM<sub>KOH</sub>* a massa molar de KOH, *V<sub>B</sub>* é o volume de HCl gasto na titulação do branco, *V<sub>HCl</sub>* é o volume de HCl gasto na titulação com a amostra e *m* é a massa da amostra.

**Tabela 8 – Resultados do Teste de Índice de Saponificação.**

Ensaio	Massa da amostra (g)	Volume de HCl gasto (mL)	Índice de Saponificação (mg KOH/g)
Branco	0	30,20	-
Óleo de Soja	2,4907	12,50	201,349
1A	2,5035	12,70	198,056
2A	2,5078	12,65	198,280
3A	2,4992	13,00	194,996
4A	2,5061	12,90	195,588
1B	2,5015	12,85	196,514
2B	2,4975	13,10	193,994
3B	2,5022	12,90	195,894
4B	2,5000	12,60	199,467
5B	2,5059	12,60	198,997
6B	2,5090	13,00	194,234
7B	2,4944	12,80	197,643

Fonte: Autoria Própria (2021)

De acordo com a Instrução Normativa nº 49 de 22 de dezembro de 2006, o IS para o óleo de soja refinado deve se encontrar entre 189 e 195 mg KOH/g, mostrando que havia maior presença de ácidos graxos do que o permitido, precisando de maior quantidade de base para saponificar. Já para o biodiesel, a legislação não cita um valor determinado para o IS.

Em geral, todos os ensaios obtiveram um valor parecido para o IS, independentemente do modo de síntese do catalisador utilizado e/ou temperatura de calcinação do nióbio.

#### 5.4 ÍNDICE DE IODO

O IV foi obtido através da Equação 4, utilizando os dados obtidos em experimento que estão representados na Tabela 9:

$$IV = \frac{N \cdot 12,69 \cdot (V_B - V_{TS})}{m} \quad (4)$$

Onde: *IV* é o índice de iodo, *N* representa a normalidade da solução de tiosulfato de sódio, 12,69 é o fator proveniente dos valores de K (2 elétrons transferidos e a massa molar do  $I_2$  (253,8 g/mol),  $V_B$  é o volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco,  $V_{TS}$  é o volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação com a amostra e *m* é a massa da amostra.

**Tabela 9 – Resultados do Teste de Índice de Iodo.**

Ensaio	Massa da amostra (g)	Volume de $Na_2S_2O_3$ gasto (mL)	Índice de Iodo ( $gl_2/100g$ óleo)
Branco	0	37,8	-
Óleo de Soja	0,2101	16,3	129,918
1A	0,2020	18,4	121,874
2A	0,2060	18,3	120,124
3A	0,1985	19,0	120,187
4A	0,2119	17,8	119,774
1B	0,2035	17,3	127,835
2B	0,2003	17,8	126,710
3B	0,2095	16,9	126,597
4B	0,1984	17,5	129,842
5B	0,2066	16,7	129,603
6B	0,2135	16,1	128,980
7B	0,2078	16,5	130,076

Fonte: Autoria Própria (2021)

A Instrução Normativa nº 49 de 22 de dezembro de 2006 cita que o índice de iodo para óleo de soja refinado, pelo método de Wijs, deve ser um valor entre 124 e 139  $gl_2/100g$  óleo, conferindo que o utilizado para síntese de biodiesel atende a norma para esse tipo.

Para o biodiesel, o índice de iodo não possui um valor máximo na legislação brasileira, porém na Europa esse valor é de 120 gI<sub>2</sub>/100g biodiesel (LEAL, 2008).

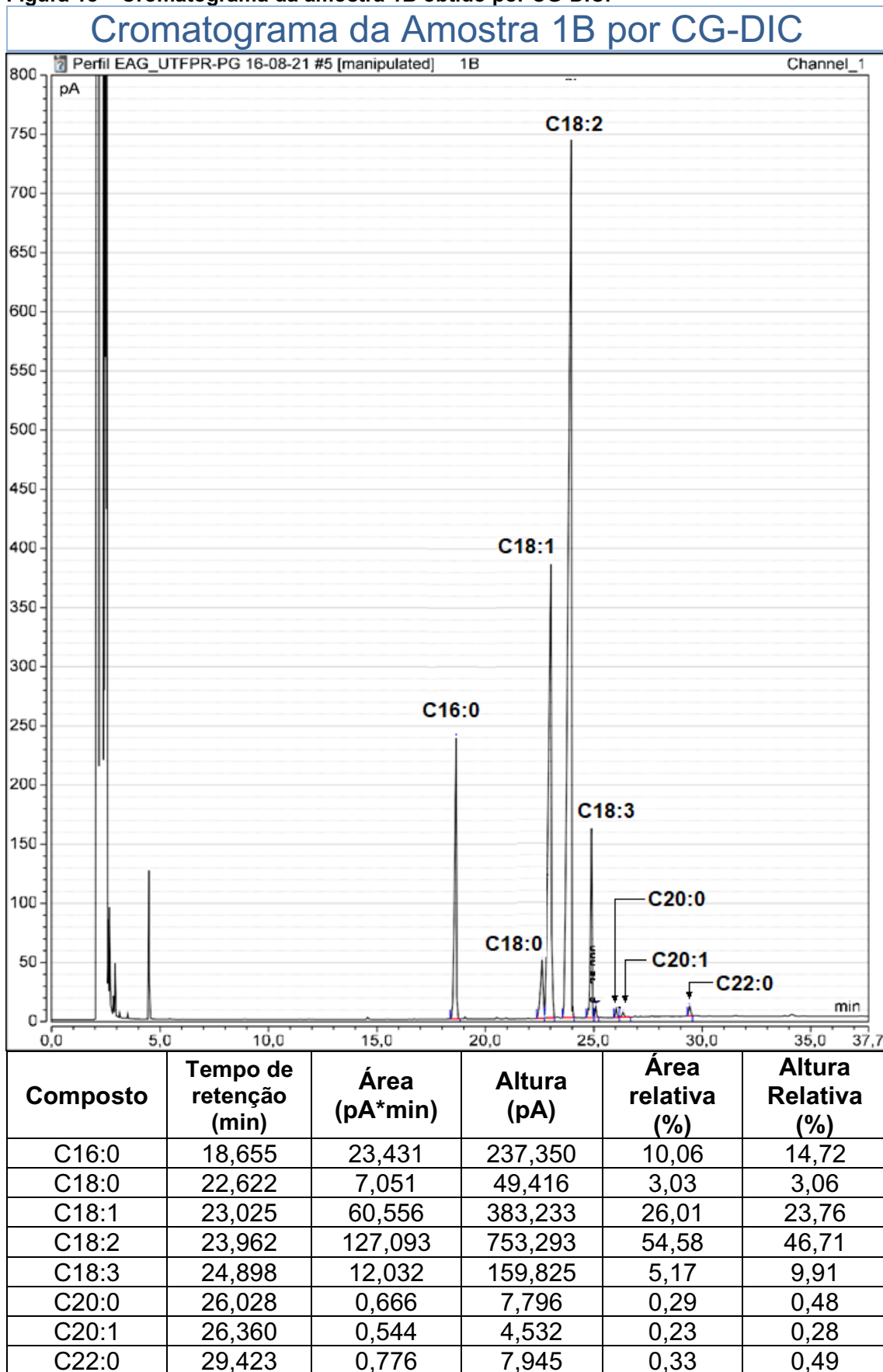
Percebeu-se também que os biodieseis obtidos na primeira batelada de ensaios (1A a 4A) obtiveram um índice de iodo relativamente menor que os obtidos de 1B a 7B, mas não tendo diferenças significativas entre eles.

Para os ensaios de 1B a 7B, notou-se que não houve uma diferença expressiva para o IV, indicando que a quantidade de catalisador ou temperatura de calcinação não influencia com tanta importância no número de insaturações presentes nos ésteres obtidos.

## 5.5 CROMATOGRAFIA GASOSA

A Figura 18 representa uma das análises obtidas pela cromatografia gasosa, utilizando a amostra 1B.

Figura 18 – Cromatograma da amostra 1B obtido por CG-DIC.



Fonte: Autoria Própria (2021)

A partir desse cromatograma, pode-se observar que os ésteres em maior quantidade, onde a porcentagem da área relativa significa a porcentagem daquele composto no biodiesel, foram os C16:0, C18:0, C18:1, C18:2 e C18:3 que correspondem, respectivamente, aos ésteres dos ácidos palmítico, esteárico, oleico, linoleico e linolênico. Em menor quantidade, também foram observados os compostos C20:0, C20:1 e C22:0 os quais são, respectivamente, os ésteres dos ácidos eicosanoico, eicosenoico e docosanoico. Esse resultado confirma que o biodiesel produzido é proveniente do óleo de soja, pois de acordo com a Instrução Normativa 49/2006 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) indica que o óleo de soja deve conter as seguintes proporções em massa de cada composto, conforme a Tabela 10 mostra.

**Tabela 10 – Características de identidade do óleo de soja.**

<b>Composto</b>	<b>Proporção (%)</b>
C12:0	≤ 0,1
C14:0	≤ 0,2
C16:0	≥ 8,0 ≤ 13,5
C16:1	≤ 0,2
C18:0	≥ 2,0 ≤ 5,4
C18:1	≥ 17,0 ≤ 30,0
C18:2	≥ 48,0 ≤ 59,0
C18:3	≥ 3,5 ≤ 8,0
C20:0	≥ 0,1 ≤ 0,6
C20:1	≤ 0,5
C22:0	≤ 0,7
C22:1	≤ 0,3
C24:0	≤ 0,5

Fonte: Adaptado de MAPA (2020)

Os cromatogramas dos padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos utilizados para identificação do biodiesel encontram-se em anexo no final do documento. Como a mistura de padrões utilizada para identificação dos componentes do biodiesel era de ésteres metílicos de ácidos graxos, houve um pequeno deslocamento nos tempos de retenção dos componentes das amostras com relação aos padrões. Na produção do biodiesel foi utilizado o etanol, produzindo ésteres etílicos de ácidos graxos, os quais apresentam uma maior cadeia carbônica em relação aos padrões e por isso um deslocamento para um maior tempo de retenção.

Analisando todos os cromatogramas das amostras de biodiesel obtidas em diferentes condições, estas se mostraram similares em composição, mostrando o mesmo perfil de ésteres etílicos de ácidos graxos, apresentando apenas uma variação na concentração dos mesmos. Na literatura encontra-se que a área relativa dos picos pode ser um parâmetro para relacionar com a concentração daquela substância presente na amostra, e observando que as maiores áreas são dos compostos que possuem maior quantidade em um biodiesel proveniente do óleo de soja.

A Tabela 11, traz uma comparação entre a quantidade esperada de ésteres de ácidos graxos com as quantidades obtidas para a amostra 1B, utilizada como parâmetro de comparação. A tabela com os dados de cromatografia gasosa de todas as amostras encontra-se em anexo no final do documento.



Tabela 11 – Comparação de compostos da amostra 1B.

<b>Composto</b>	<b>Quantidade esperada (%)</b>	<b>Quantidade obtida (%)</b>
C16:0	$\geq 8,0$ $\leq 13,5$	<b>10,60</b>
C16:1	$\leq 0,2$	<b>0</b>
C18:0	$\geq 2,0$ $\leq 5,4$	<b>3,04</b>
C18:1	$\geq 17,0$ $\leq 30,0$	<b>26,01</b>
C18:2	$\geq 48,0$ $\leq 59,0$	<b>54,58</b>
C18:3	$\geq 3,5$ $\leq 8,0$	<b>5,17</b>
C20:0	$\geq 0,1$ $\leq 0,6$	<b>0,29</b>
C24:0	$\leq 0,5$	<b>0</b>

Fonte: Autoria Própria (2021)

Em todos os outros cromatogramas, utilizando o mesmo esquema, os resultados são coerentes com a literatura. Porém, como todos apresentaram diferenças muito pouco significativas, não é possível estabelecer uma relação entre o tipo ou quantidade de catalisador utilizados neste estudo na produção dos biodieseis.

Portanto, conhecer os ésteres presentes na composição do biodiesel é de fundamental importância para uma qualificação das propriedades desse combustível. Um biodiesel com alto número de compostos insaturados, por exemplo, sofre oxidação mais rápido. As análises por CG-DIC permitem que se faça uma análise da composição do biodiesel, verificando assim se este se enquadra dentro da norma vigente para comercialização.

Como resumo, a Tabela 12 relaciona todos os ensaios realizados nesse trabalho, informando os valores obtidos em todos os testes de caracterização.

Tabela 12 – Resumo dos resultados de cada ensaio.

Ensaio	Catalisador – Temperatura de calcinação (°C)	Rendimento (%)	IA (mg KOH/g)	IS (mg KOH/g)	IV (gl <sub>2</sub> /100g óleo)
<b>1A</b>	<b>C2 - 500</b>	84,74	0,1879	198,056	121,874
<b>2A</b>	<b>C2 - 500</b>	85,77	0,1341	198,280	120,124
<b>3A</b>	<b>C4 - 500</b>	85,55	0,1474	194,996	120,187
<b>4A</b>	<b>C4 - 500</b>	85,20	0,1477	195,588	119,774
<b>1B</b>	<b>C1 - sem calcinar</b>	87,34	0,1747	196,514	127,835
<b>2B</b>	<b>C5 - 600</b>	87,97	0,1613	193,994	126,710
<b>3B</b>	<b>C1 - sem calcinar</b>	78,69	0,1610	195,894	126,597
<b>4B</b>	<b>C3 - 300</b>	84,76	0,1472	199,467	129,842
<b>5B</b>	<b>C3 - 300</b>	86,77	0,1206	198,997	129,603
<b>6B</b>	<b>C3 - 300</b>	86,96	0,1207	194,234	128,980
<b>7B</b>	<b>C5 - 600</b>	86,54	0,1609	197,643	130,076

Fonte: Aatoria Própria (2021)

## 6 CONCLUSÃO

Baseado no estudo realizado, pode-se concluir que o catalisador a base de nióbio e sódio atua de maneira satisfatória e eficiente na produção de biodiesel a partir de óleo de soja, obtendo rendimentos de cerca de 85%.

Em relação ao preparo do catalisador, cada tipo exigiu um método diferente, com utilização de equipamentos e tempo de preparo distintos. Em comparação dos catalisadores C2 (calcinado a 500°C depois da impregnação com hidróxido de sódio) e C4 (calcinado a 500°C antes da impregnação) não houve nenhuma diferença significativa nos resultados obtidos, mostrando que a ordem de preparo não influencia com expressividade na qualidade do biodiesel produzido.

Já em comparação nos ensaios onde foram utilizados os catalisadores C1, C3 e C5, os quais foram preparados, respectivamente, sem calcinar, calcinado a 300°C e calcinado a 600°C, e ambos variando a quantidade em massa de catalisador utilizado na reação, também não houve uma diferença considerável na qualidade do obtido, mostrando que apesar da mudança na estrutura morfológica quando se aplica altas temperaturas, a qualidade do biodiesel se mantém constante.

Na análise do índice de acidez, inferiu-se que a temperatura de calcinação do catalisador mudou a acidez do biodiesel final, porém todos ficaram dentro da norma permitida para esse índice. Quanto ao índice de saponificação e ao índice de iodo, e apesar da legislação brasileira não apresentar um valor definido para estes índices, os produtos tiveram valores semelhantes e não indicaram uma relação na influência da calcinação. Pelas análises de CG-DIC foi possível identificar os ésteres etílicos de ácidos graxos que compõe o biodiesel e determinar a porcentagem relativa dos mesmos nas amostras.

Logo, a partir desses resultados, concluiu-se que o melhor catalisador obtido foi aquele que não foi calcinado (C1), pois o mesmo não precisou passar por essa etapa e também pela ativação em mufla, economizando energia e tempo de preparo, tendo a mesma eficiência e qualidade similar dos outros catalisadores em comparação com o rendimento obtido em todos os ensaios.

## REFERÊNCIAS

ABIOVE. **Produção de Biodiesel por matéria-prima**. 2017. Disponível em <<http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE>> Acesso em: agosto de 2020.

ALBUQUERQUE, R. V. T; SANTOS, D. P. B; SILVA, C. T. **Preparação e Caracterização do Óxido de Nióbio obtido a partir do Ácido Nióbico ( $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ ) por Decomposição Térmica Direta**. Exatas online, ISSN 2178-0471 vol. 8 n.2 Ago. 2017.

AMARAL, B. A; CARVALHO, J. R M; CASTRO, V. D; GERIS, R; MAIA, I. S; SANTOS, N. A. C. **Biodiesel de Soja: Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica**. Quim. Nova, Vol. 30, n. 5, 1369-1373, 2007.

ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). **Resolução nº 4, de 02 de fevereiro de 2010**. Informação e dados. Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2010/fevereiro&item=ranp-4--2010>> Acesso em: outubro de 2020.

BARROS, T. D; JARDINE, J. G. **Gordura Animal**. Agência Embrapa de Informação Tecnológica, ano desconhecido. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj1om7kf02wyiv802hvm3jholyoom.html>> Acesso em: setembro de 2020.

BETAEQ. **Cromatografia Gasosa**. 11 out. 2018. Disponível em: <<https://betaeq.com.br/index.php/2018/10/11/cromatografia-gasosa/>> Acesso em: outubro de 2020.

BIODIESELBR. **Química: Sabões e Acidez no biodiesel**. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/revista/013/por-dentro-da-materia-prima-3>> Acesso em: julho de 2021.

BRUZIQUETI, C. G. O; BALENA, J. G; PEREIRA, M. C; SILVA, A. C; OLIVEIRA, L. C. A. **Nióbio: Um Elemento Químico Estratégico para o Brasil**. Quim. Nova, Vol. 42, n. 10, 1184-1188, 2019.

BUENO, L. N. **Síntese e Caracterização de Catalisador Heterogêneo para Produção de Biodiesel**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2018.

CARDOSO, T. S.; et al. **Uma revisão da utilização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel**. Brazilian Applied Science Review, v. 4, n. 1, p.240-276. Curitiba, 2020.

CARVALHO, A. K. F. **Síntese de biodiesel por transesterificação pela rota etílica**: comparação do desempenho de catalisadores heterogêneos. 2011. 105p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

CORDEIRO, C. S; SILVA, F. R; WYPYCH, F; RAMOS, L. P. **Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Monoésteres Graxos (Biodiesel)**. Quim. Nova, Vol. 34, No. 3, 477-486, 2011. Curitiba, 2011.

CUNHA, M. N. **Caracterização de Biodiesel Produzido com Misturas Binárias de Sebo Bovino, Óleo de Frango e Óleo de Soja**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

DIMIAN, A. C; KISS, A. A; ROTHENBERG, G. **Advanced Synthesis & Catalysis**. 1. ed. 2006. V. 348. 75-80.

FREITAS, P. A. M.; VINEYARD, P. M.; **Estudo e Caracterização do Processo de Fabricação de Sabão utilizando diferentes Óleos Vegetais**. Disponível em: <<https://maua.br/files/032015/estudo-e-caracterizacao-do-processo-de-fabricacao-de-sabao-utilizando-diferentes-oleos-vegetais.pdf>> Acesso em: julho de 2021.

HOWELL, Steve; JOBE, Joe. **O Estado-da-arte da Indústria do Biodiesel**. In: KNOTHE, Gerhard; GERPEN, Jon Van; KRAHL, Jürgel. Manual do biodiesel. São Paulo: Edgar Blücher, 2006.

KANIMOZHI, S.; PANDURANGAN, A.; HEMALATHA, P.; **Indian j. Chem., Sect. A: Inorg., Phys., Theor. Anal.** 2017, 56, 379.

KNOTHE, G. **Fuel Process. Technol.** 2005, 86, 1059.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. van; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. 1. ed. São Paulo: Edgar Blücher, 2006.

LEAL, R. V. P. **Avaliação Metrológica de Métodos para Determinação do Índice de Iodo em Biodiesel B100**. 2008. Dissertação de Pós-Graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

MAFFEI, F. H. **Estudo de Catalisadores Ácidos Heterogêneos utilizados na Produção de Biodiesel**. 2014. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química) Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Plano Nacional de Agroenergia**. 2006-2011. 2. ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2006.

MENEGHETTI, S. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. **A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel.**

Disponível em:

<<[http://qnint.sbgq.org.br/qni/popup\\_visualizarConceito.php?idConceito=66&semFrame=1](http://qnint.sbgq.org.br/qni/popup_visualizarConceito.php?idConceito=66&semFrame=1)>>. Acesso em novembro de 2021.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: Formulation and Processing for Applications.** Technomic, 1998.

POTTER, N. N. **Food Science.** 3 ed. Avi Publishing Company, 1978.

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S.

**Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis.** Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (1), 317-369. Curitiba, 2016.

ROMERO, R. P. P.; PANTA, P. C.; ARAÚJO, A. O.; BERGMANN, C. P. **Estudo da Morfologia do Pentóxido de Nióbio.** In: 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal, 2016.

RIBEIRO, D. T.; **Comparação entre os Métodos de Determinação de Índice de Iodo para Gordura de Soja Parcialmente Hidrogenada.** 2017.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão. 2017.

SANTOS, A. F. X. G. **Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Biodiesel:** Metanólise do óleo de Soja sobre hidrotalcites de magnésio e alumínio modificadas. 2007. Dissertação (Mestrado). Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa, 2007.

SEBRAE (Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas).

**Biodiesel.** Brasília, 2010. Disponível em:

<[https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/NT00035116\\_000gihb7tn102wx5ok05vadr1szzvy3n.pdf](https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/NT00035116_000gihb7tn102wx5ok05vadr1szzvy3n.pdf)> Acesso em: setembro de 2020.

SILVA, T. A. R. **Biodiesel de Óleo Residual: Produção através da transesterificação por metanólise e etanolise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais.** Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2011.

SIVASAMY, A.; CHEAH, K. Y.; FORNASIERO, P.; KEMAUSUOR, F.; ZINOVIEU, S.; MIERTUS, S.; **Catalytic applications in the production of Biodiesel from vegetable oils.** ChemSusChem, n. 2, 278. 2009.

SOBCZAK, I; ZIOLEK, M. **The role of niobium component in heterogeneous catalysts.** Catalysis Today, v. 285, p. 211-225. 2017.

UIEARA, M. **Lipídeos.** Departamento de Química, UFSC, 2003.

VASCONCELOS, YURI. **Resíduos bem-vindos**. Revista Pesquisa FAPESP, ed. 196, junho de 2012.

VIDAL, M. F. **Produção e Uso de Biocombustíveis no Brasil**. Caderno Setorial ETENE, ano 4, n. 79. 2019. Disponível em: <[https://www.bnb.gov.br/documents/80223/5014256/78\\_Biocombustiveis.pdf/e0dc0c8c-e995-16ec-d63c-d477f80e0131#:~:text=PRODU%C3%87%C3%83O%20DE%20BIODIESEL,7%2C3%20milh%C3%B5es%20de%20m3.>](https://www.bnb.gov.br/documents/80223/5014256/78_Biocombustiveis.pdf/e0dc0c8c-e995-16ec-d63c-d477f80e0131#:~:text=PRODU%C3%87%C3%83O%20DE%20BIODIESEL,7%2C3%20milh%C3%B5es%20de%20m3.>) Acesso em: outubro de 2020.

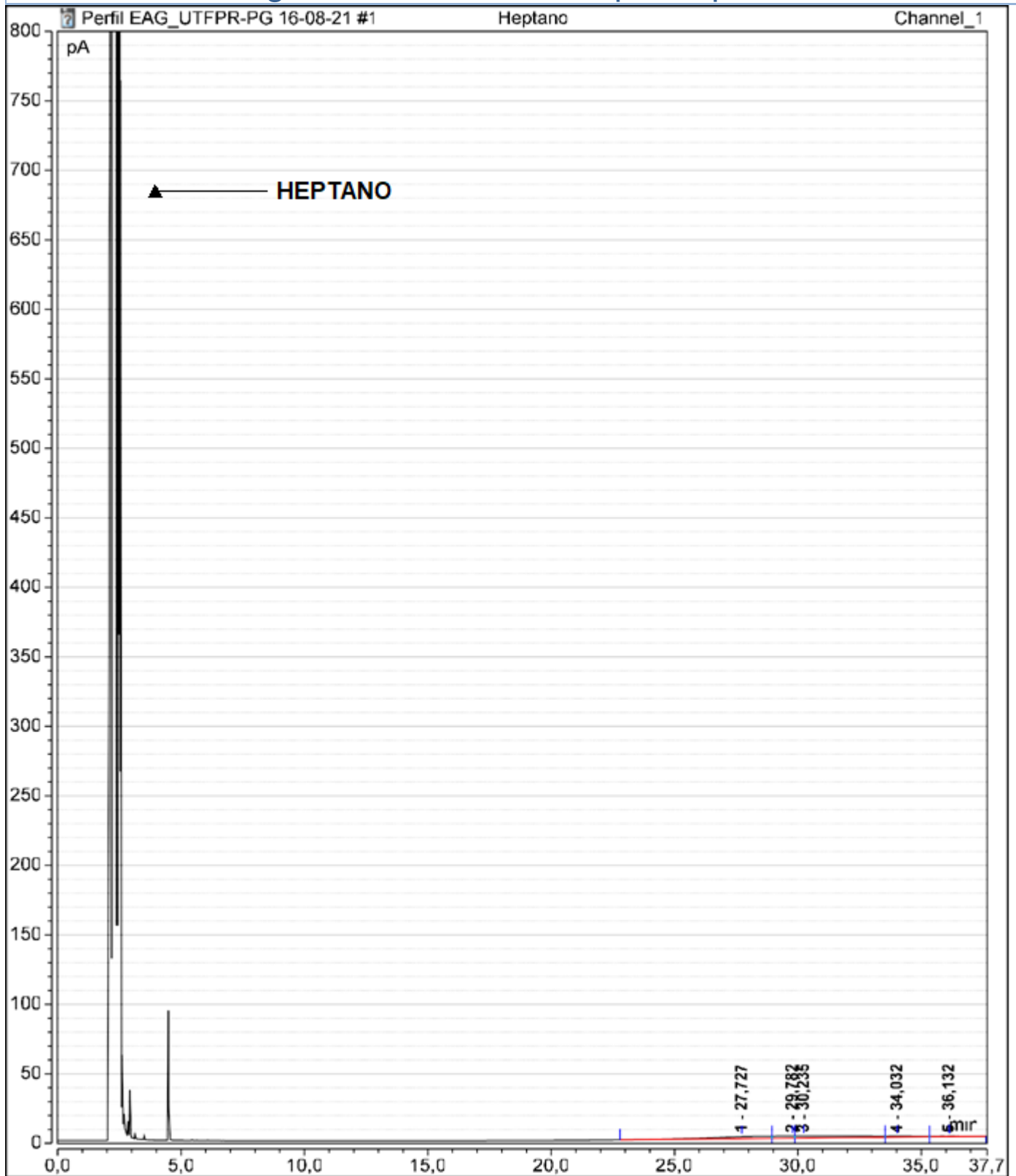
VIEIRA, S. S. **Produção de Biodiesel via Esterificação de Ácidos Graxos Livres Utilizando Catalisadores Heterogêneos Ácidos**. 2011. 117 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2011.

ZEN, B. P. **Síntese de Zeólitas a Partir de Cinzas de Carvão e Aplicação como Adsorventes**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.

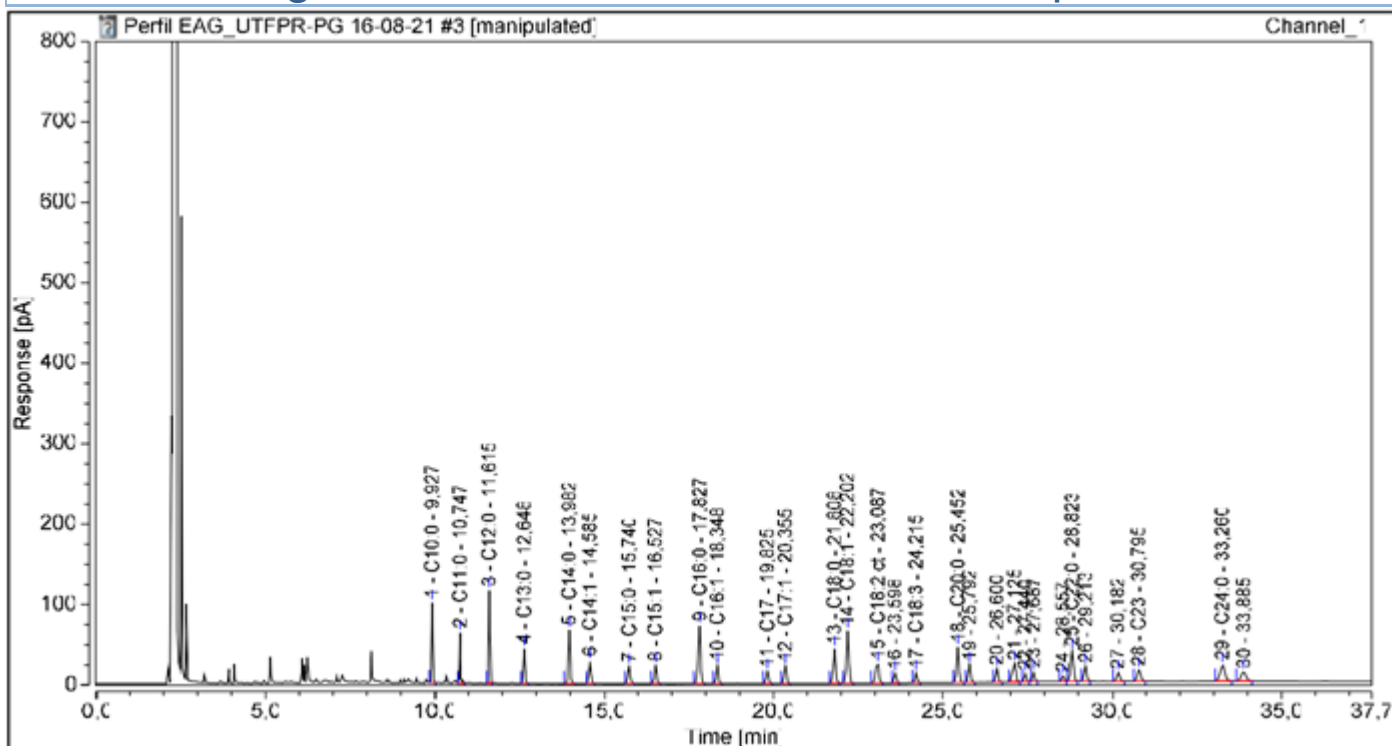
**ANEXO A** - Cromatogramas do solvente utilizado nas análises, do padrão de ésteres metílicos e das amostras dos ensaios de 1A a 4A e 1B a 7B



# Cromatograma do Solvente Heptano por CG-DIC<sup>65</sup>



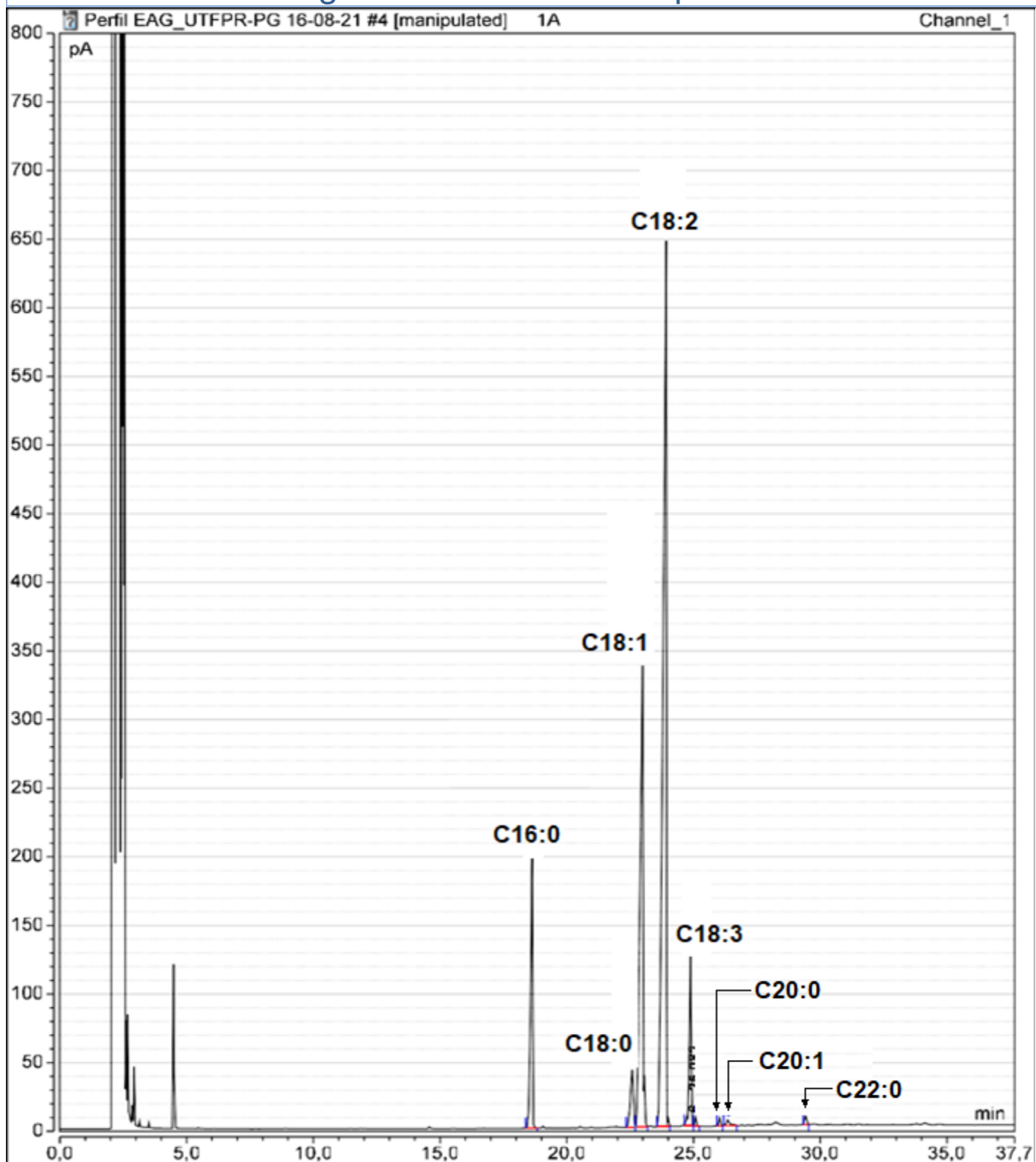
# Cromatograma dos Padrões C4-C24 Mix 37 por CG-DIC 66



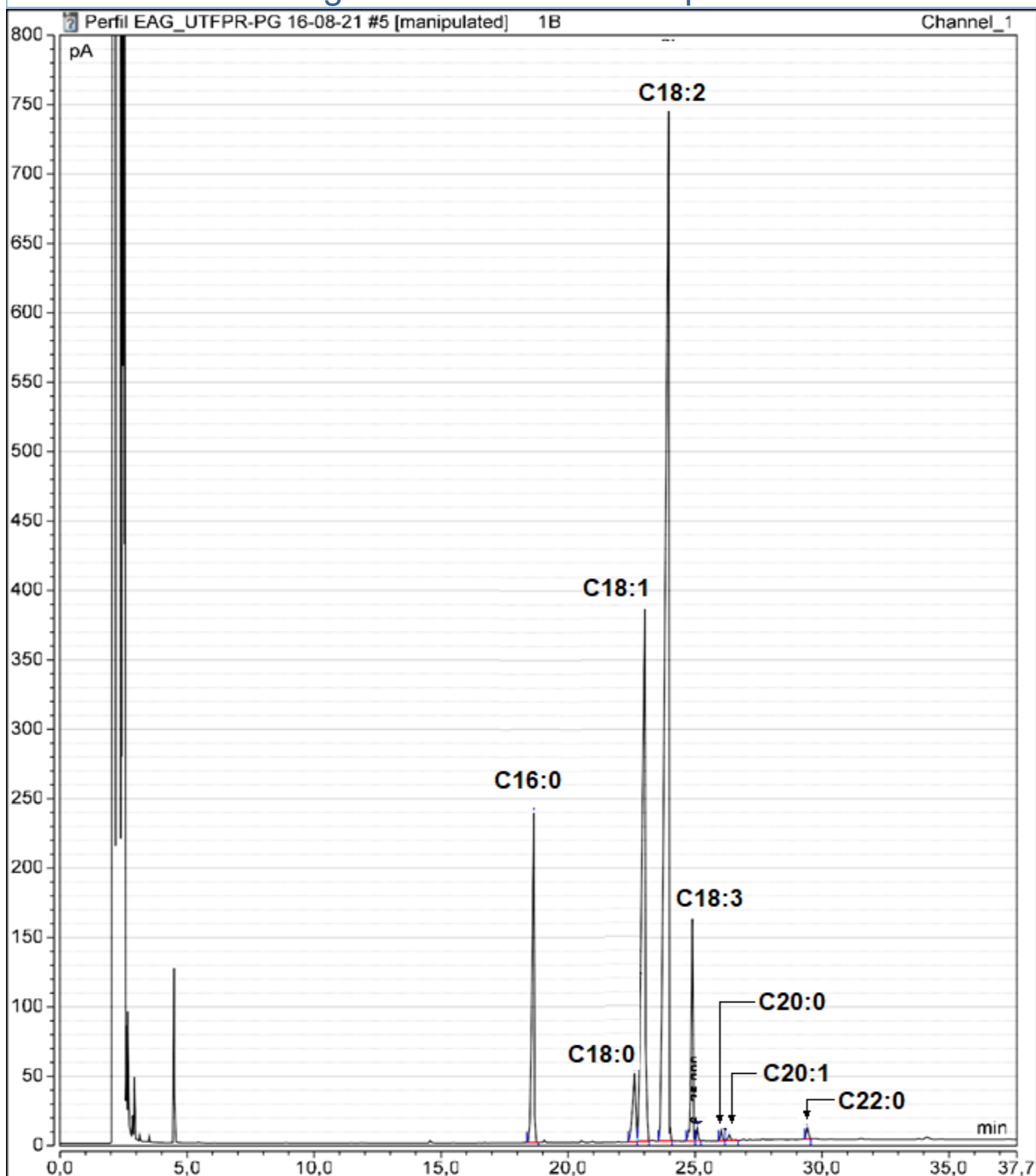
Composto	Tempo de retenção (min)	Área (pA*min)	Altura (pA)	Área relativa (%)	Altura Relativa (%)
C10:0	9,927	3,232	99,540	4,90	10,04
C11:0	10,747	1,926	62,499	2,92	6,31
C12:0	11,615	3,941	114,976	5,97	11,60
C13:0	12,648	1,808	42,981	2,74	4,34
C14:0	13,982	3,725	66,779	5,64	6,74
C14:1	14,585	1,624	27,733	2,46	2,80
C15:0	15,740	1,603	21,693	2,43	2,19
C15:1	16,527	1,561	22,411	2,36	2,26
C16:0	17,827	5,405	71,791	8,19	7,24
C16:1	18,348	1,567	22,465	2,37	2,27
C17:0	19,825	1,153	14,921	1,75	1,51
C17:1	20,355	1,564	21,387	2,37	2,16
C18:0	21,808	3,421	42,811	5,18	4,32
C18:1	22,202	5,273	65,013	7,99	6,56
C18:2	23,087	2,671	23,440	4,05	2,37
	23,598	0,857	12,322	1,30	1,24
C18:3	24,215	0,876	12,551	1,33	1,27
C20:0	25,452	3,489	43,943	5,29	4,43
	25,792	1,622	22,407	2,46	2,26
	26,600	1,210	16,540	1,83	1,67
	27,125	2,575	22,730	3,90	2,29
	27,440	0,683	9,794	1,04	0,99
	27,687	0,795	11,536	1,20	1,16
	28,557	0,506	6,783	0,77	0,68
C22:0	28,823	3,426	37,454	5,19	3,78
	29,213	1,589	18,150	2,41	1,83
	30,182	1,087	10,961	1,65	1,11
C23:0	30,795	1,613	13,859	2,44	1,40
C24:0	33,260	3,234	19,976	4,90	2,02
	33,885	1,966	11,523	2,98	1,16

# Cromatograma da Amostra 1A por CG-DIC

67



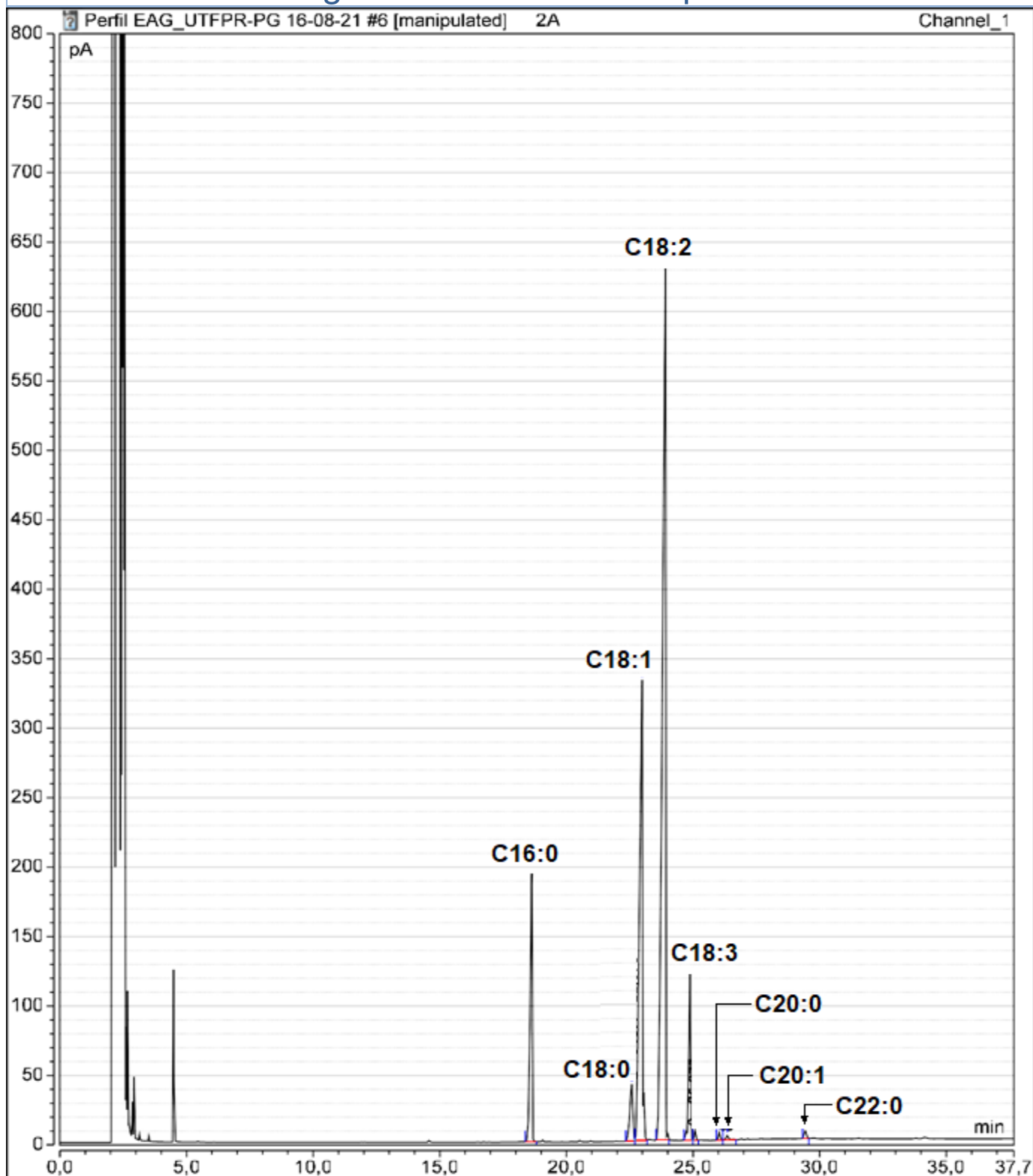
Composto	Tempo de retenção (min)	Área (pA*min)	Altura (pA)	Área relativa (%)	Altura Relativa (%)
C16:0	18,637	17,887	197,046	10,05	14,41
C18:0	22,578	5,461	41,964	3,07	3,07
C18:1	22,993	46,428	336,083	26,07	24,57
C18:2	23,920	97,005	645,144	54,48	47,17
C18:3	24,880	9,027	124,209	5,07	9,08
C20:0	26,028	0,493	5,834	0,28	0,43
C20:1	26,360	0,689	4,461	0,39	0,33
C22:0	29,423	0,578	6,072	0,32	0,44



Composto	Tempo de retenção (min)	Área (pA*min)	Altura (pA)	Área relativa (%)	Altura Relativa (%)
C16:0	18,655	23,431	237,350	10,06	14,72
C18:0	22,622	7,051	49,416	3,03	3,06
C18:1	23,025	60,556	383,233	26,01	23,76
C18:2	23,962	127,093	753,293	54,58	46,71
C18:3	24,898	12,032	159,825	5,17	9,91
C20:0	26,028	0,666	7,796	0,29	0,48
C20:1	26,360	0,544	4,532	0,23	0,28
C22:0	29,423	0,776	7,945	0,33	0,49

# Cromatograma da Amostra 2A por CG-DIC

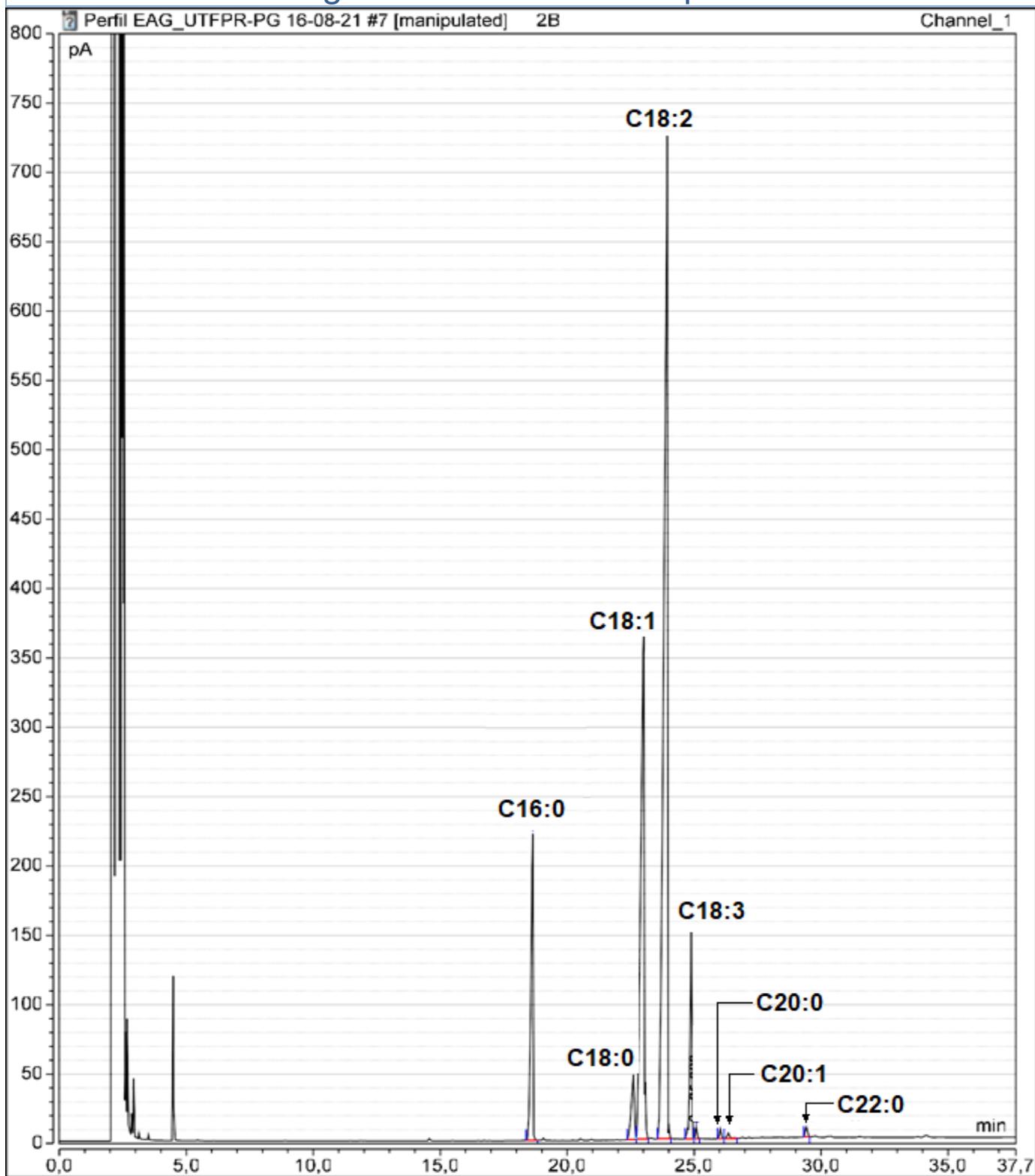
69



Composto	Tempo de retenção (min)	Área (pA*min)	Altura (pA)	Área relativa (%)	Altura Relativa (%)
C16:0	18,632	17,634	195,158	9,93	14,48
C18:0	22,578	5,352	40,798	3,01	3,03
C18:1	22,988	45,946	331,576	25,86	24,60
C18:2	23,918	97,467	633,570	54,87	47,01
C18:3	24,875	9,271	125,320	5,22	9,30
C20:0	26,030	0,489	5,470	0,28	0,41
C20:1	26,355	0,407	3,279	0,23	0,24
C22:0	29,428	0,551	5,444	0,31	0,40

# Cromatograma da Amostra 2B por CG-DIC

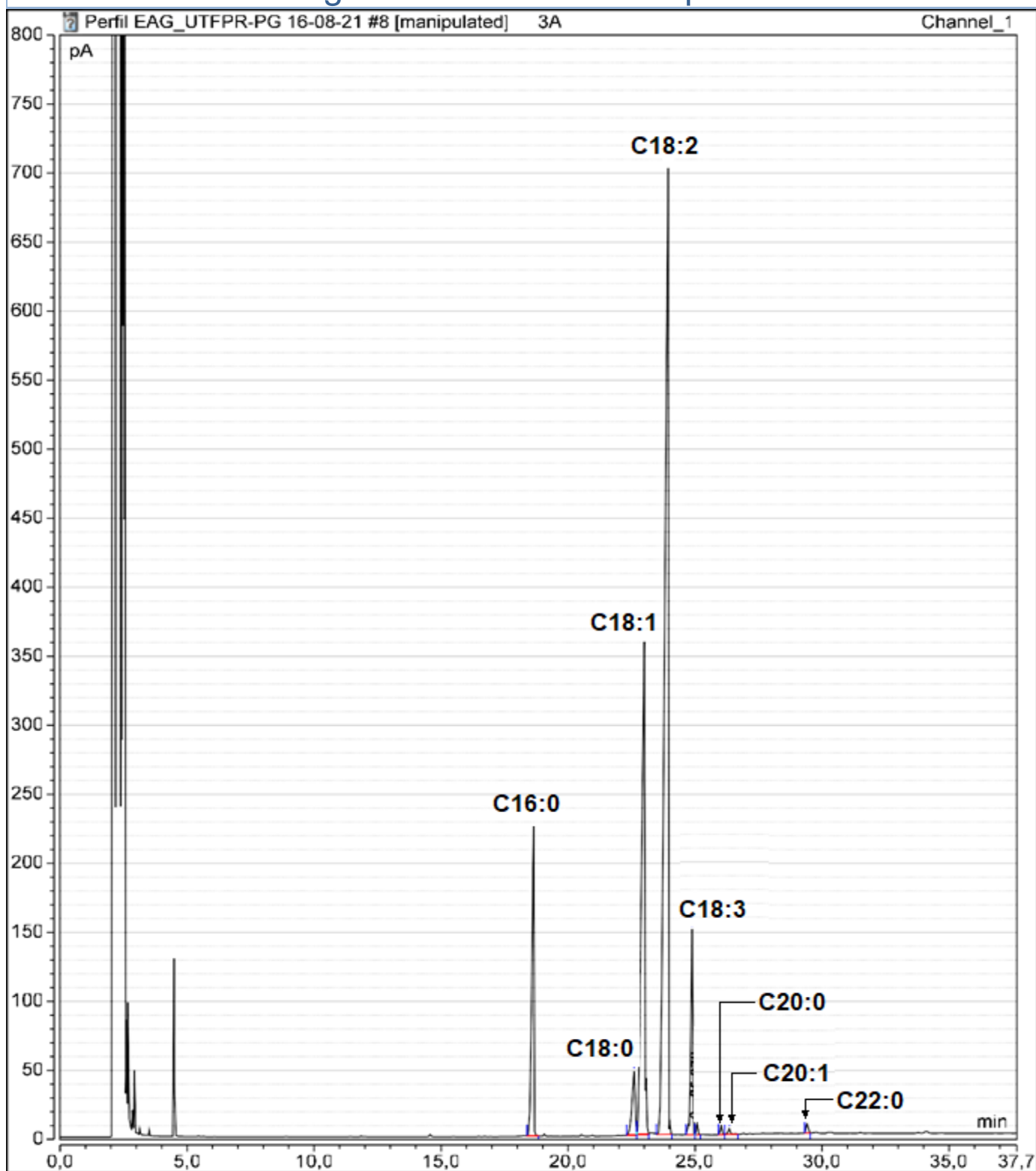
70



Composto	Tempo de retenção (min)	Área (pA*min)	Altura (pA)	Área relativa (%)	Altura Relativa (%)
C16:0	18,643	21,628	220,886	10,11	14,44
C18:0	22,605	6,483	46,626	3,03	3,05
C18:1	23,013	55,715	362,831	26,05	23,71
C18:2	23,945	116,587	722,608	54,52	47,23
C18:3	24,887	10,995	149,791	5,14	9,79
C20:0	26,028	0,621	7,281	0,29	0,48
C20:1	26,357	0,514	4,245	0,24	0,28
C22:0	29,422	0,682	6,949	0,32	0,45

# Cromatograma da Amostra 3A por CG-DIC

71

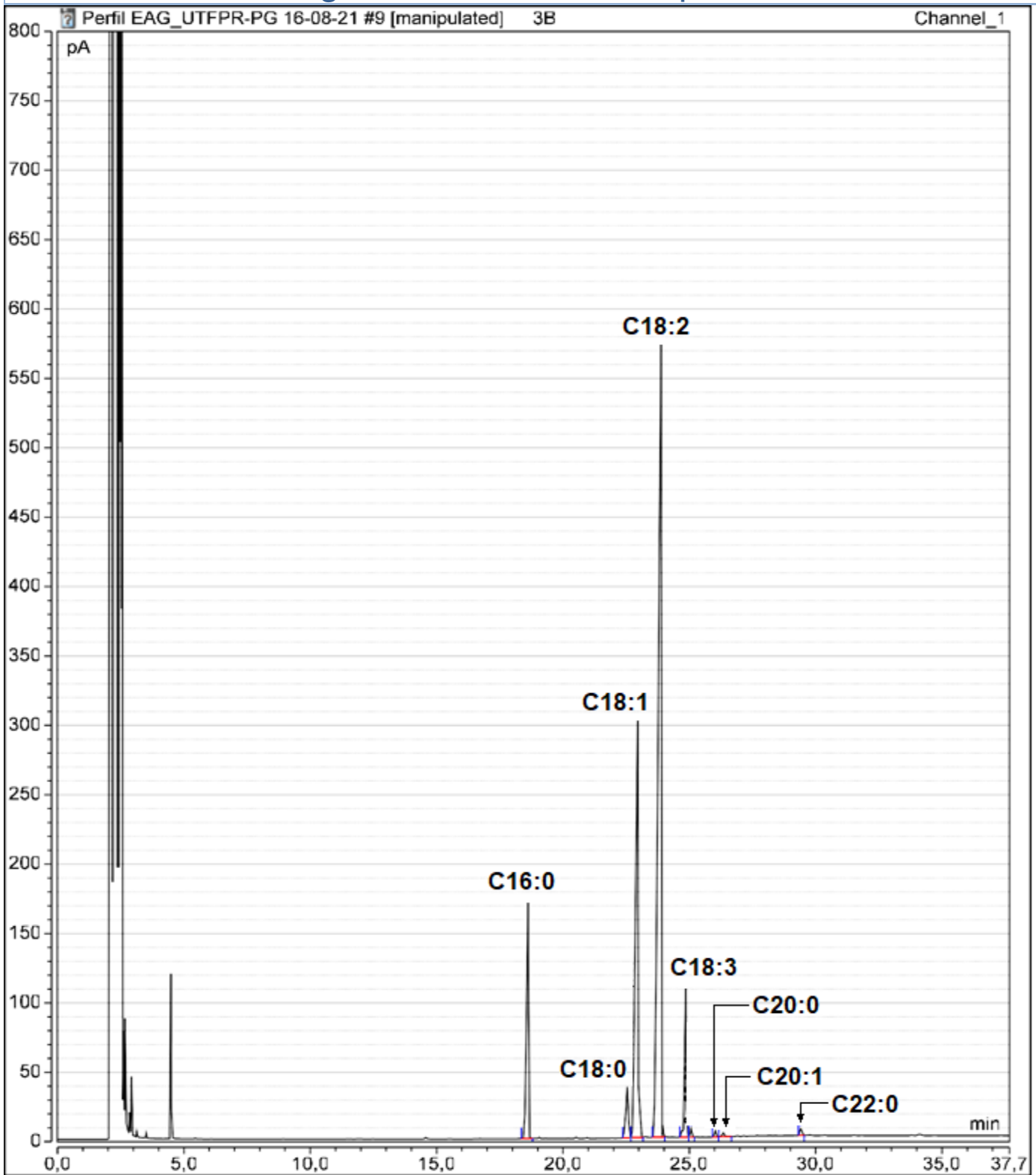


Composto	Tempo de retenção (min)	Área (pA*min)	Altura (pA)	Área relativa (%)	Altura Relativa (%)
C16:0	18,643	21,446	225,885	10,13	15,02
C18:0	22,595	6,490	46,008	3,07	3,06
C18:1	23,008	54,667	356,774	25,83	23,73
C18:2	23,940	115,643	699,863	54,65	46,55
C18:3	24,883	11,014	148,808	5,20	9,90
C20:0	26,022	0,592	6,915	0,28	0,46
C20:1	26,350	0,505	4,170	0,24	0,28
C22:0	29,413	0,639	6,671	0,30	0,44



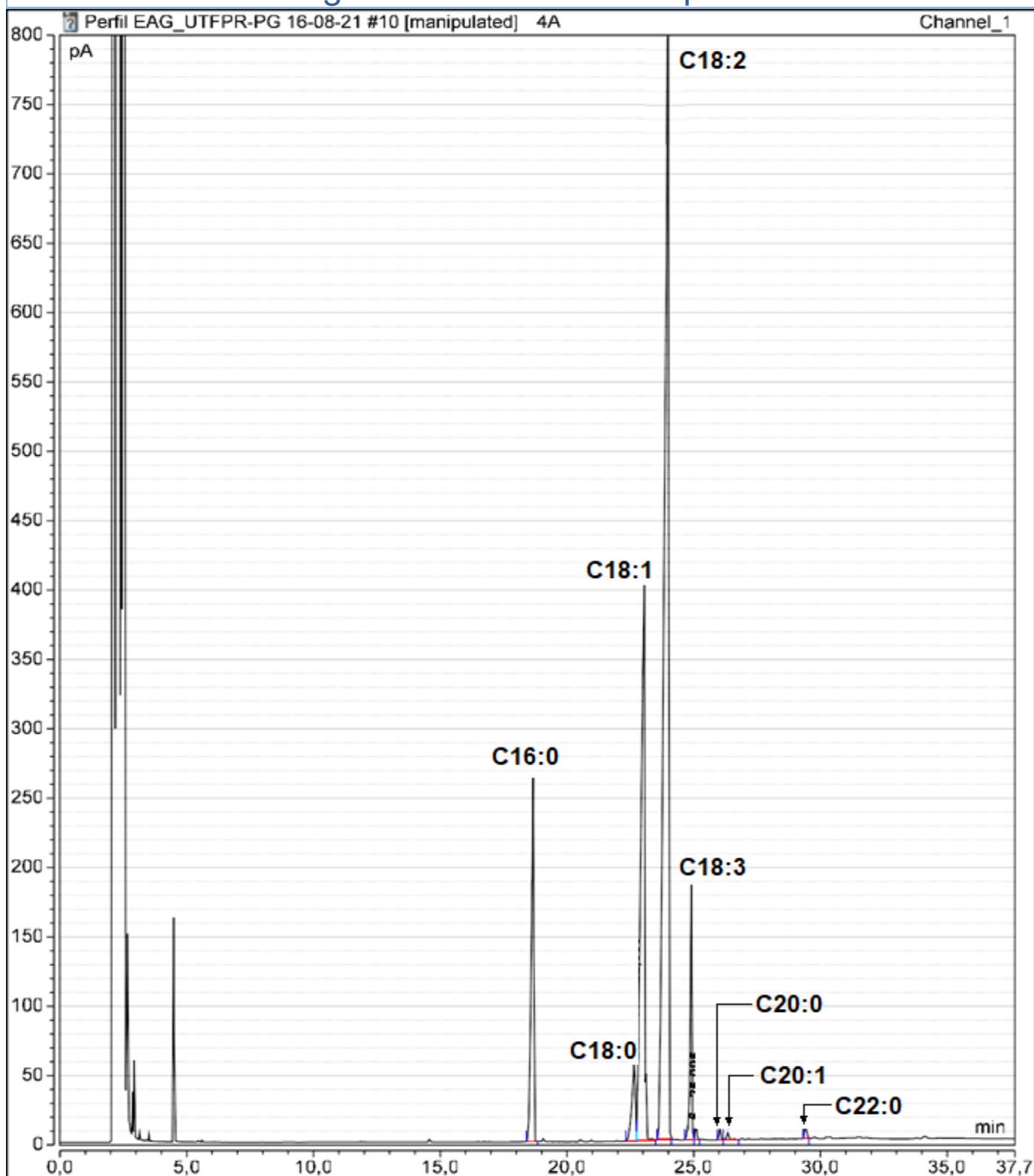
# Cromatograma da Amostra 3B por CG-DIC

72



Composto	Tempo de retenção (min)	Área (pA*min)	Altura (pA)	Área relativa (%)	Altura Relativa (%)
C16:0	18,613	14,822	169,768	9,87	14,08
C18:0	22,545	4,535	36,780	3,02	3,05
C18:1	22,960	38,880	300,361	25,89	24,90
C18:2	23,887	82,452	572,491	54,91	47,47
C18:3	24,857	7,790	108,185	5,19	8,97
C20:0	26,017	0,422	4,842	0,28	0,40
C20:1	26,348	0,358	2,897	0,24	0,24
C22:0	29,415	0,469	4,755	0,31	0,39

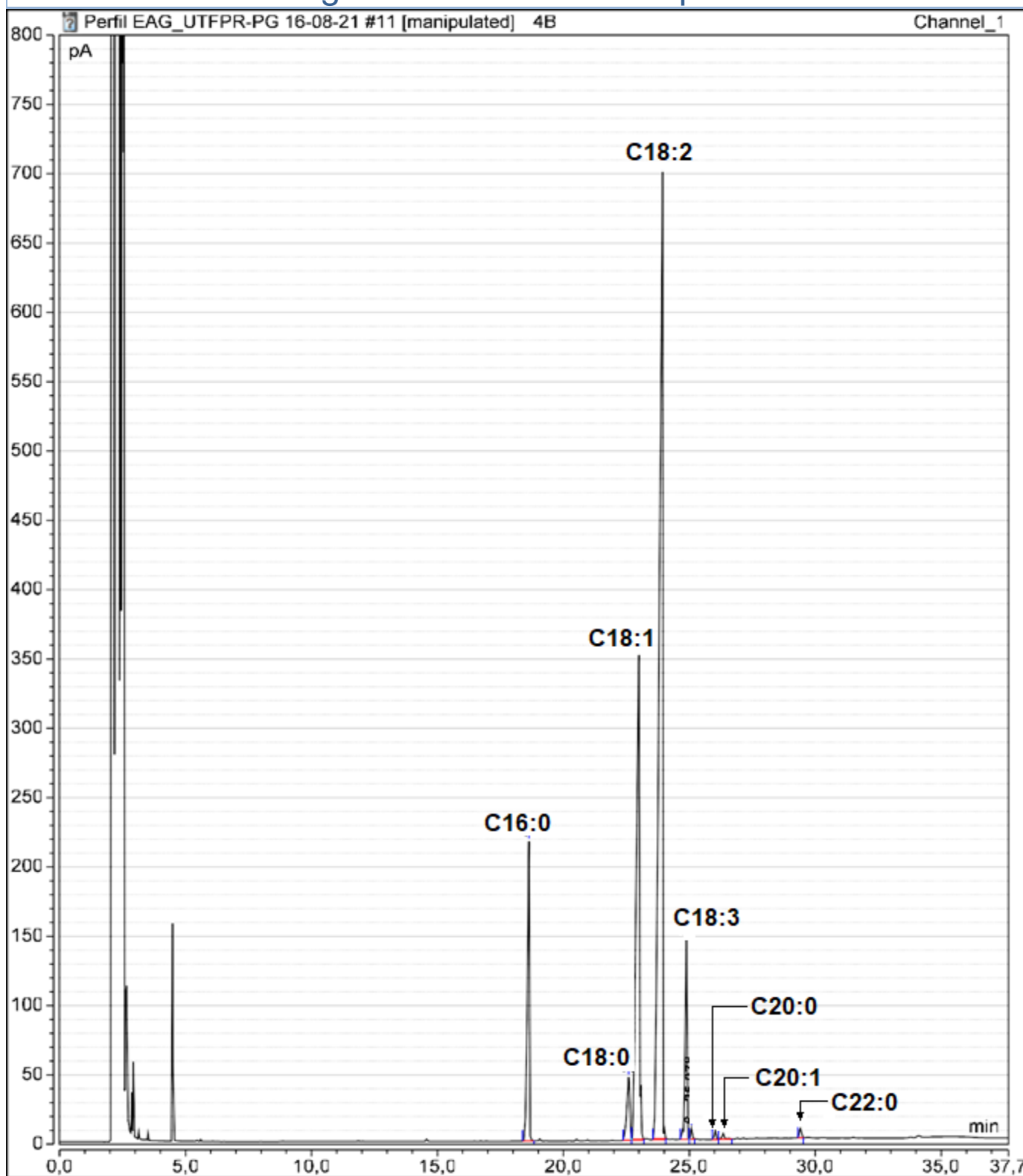




Composto	Tempo de retenção (min)	Área (pA*min)	Altura (pA)	Área relativa (%)	Altura Relativa (%)
C16:0	18,668	27,675	266,411	10,10	14,93
C18:0	22,650	8,264	54,886	3,02	3,08
C18:1	23,052	71,012	400,415	25,91	22,43
C18:2	23,992	149,704	844,291	54,63	47,30
C18:3	24,912	14,365	183,883	5,24	10,30
C20:0	26,025	0,753	9,279	0,27	0,52
C20:1	26,357	0,629	5,431	0,23	0,30
C22:0	29,413	0,832	8,623	0,30	0,48

# Cromatograma da Amostra 4B por CG-DIC

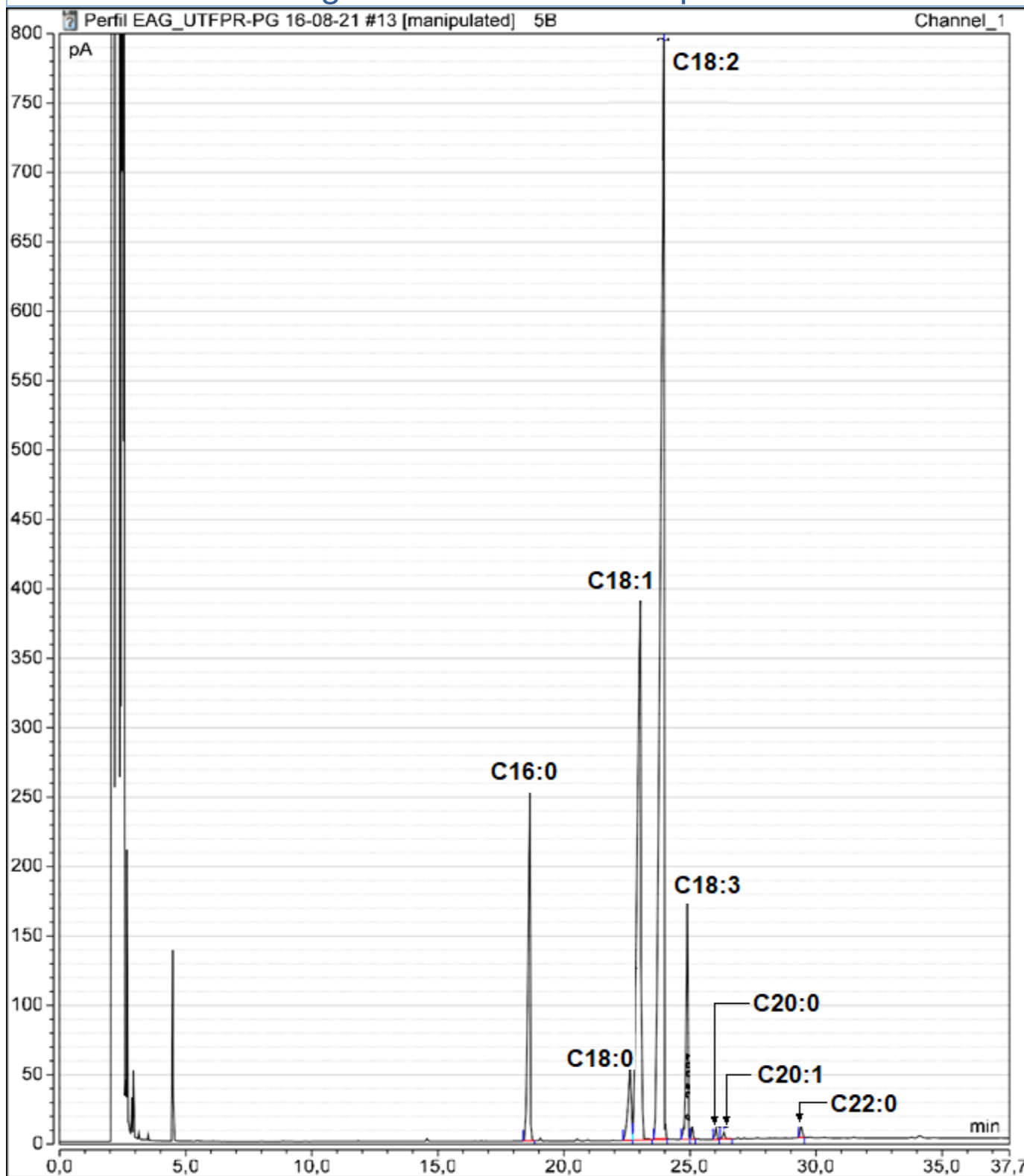
74



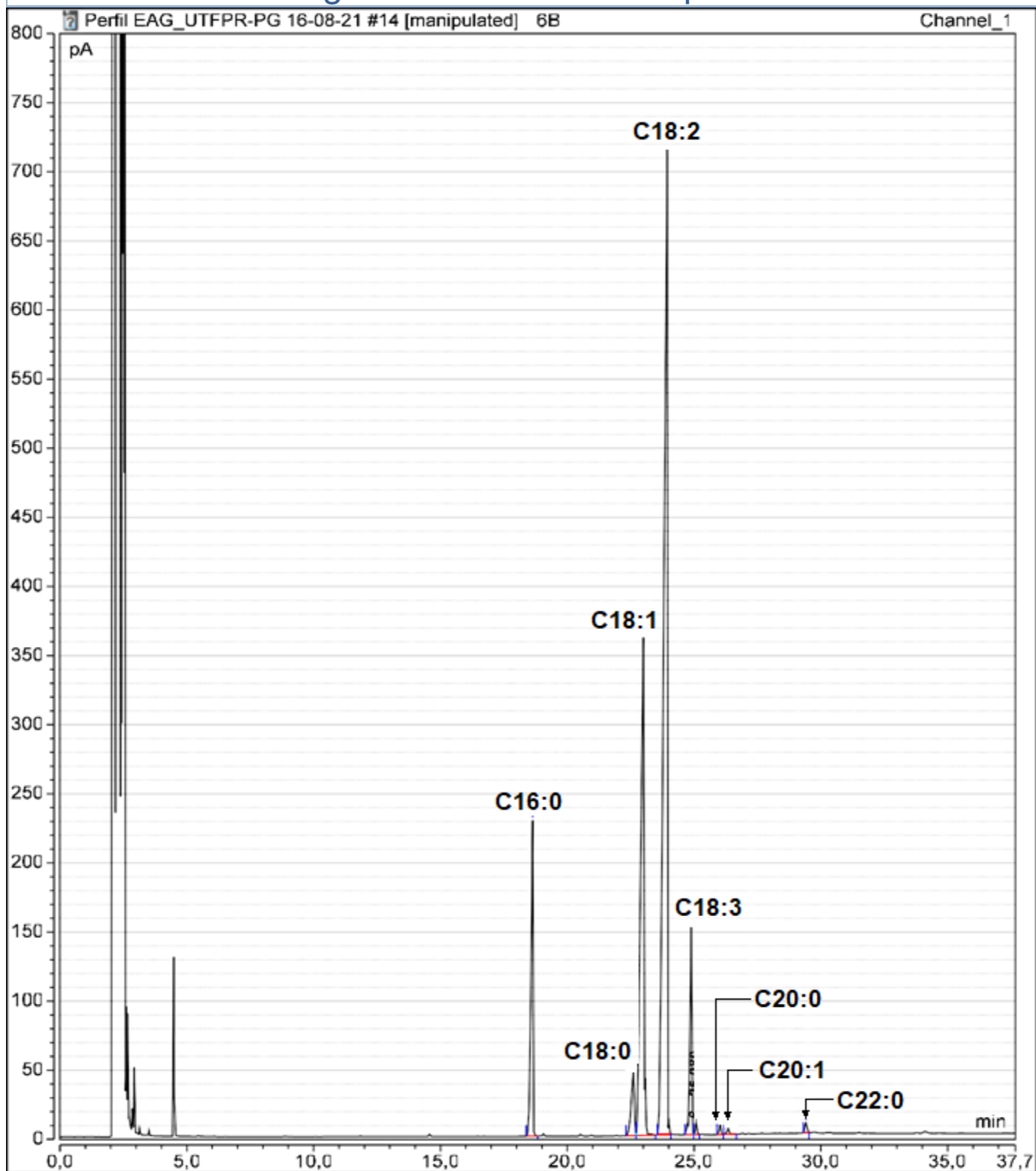
Composto	Tempo de retenção (min)	Área (pA*min)	Altura (pA)	Área relativa (%)	Altura Relativa (%)
C16:0	18,638	21,003	216,030	10,24	14,61
C18:0	22,590	6,087	45,332	2,97	3,07
C18:1	23,003	53,039	349,422	25,87	23,64
C18:2	23,940	111,980	697,539	54,61	47,18
C18:3	24,883	10,611	144,333	5,17	9,76
C20:0	26,022	0,570	6,804	0,28	0,46
C20:1	26,352	0,488	4,089	0,24	0,28
C22:0	29,408	0,647	6,742	0,32	0,46

# Cromatograma da Amostra 5B por CG-DIC

75



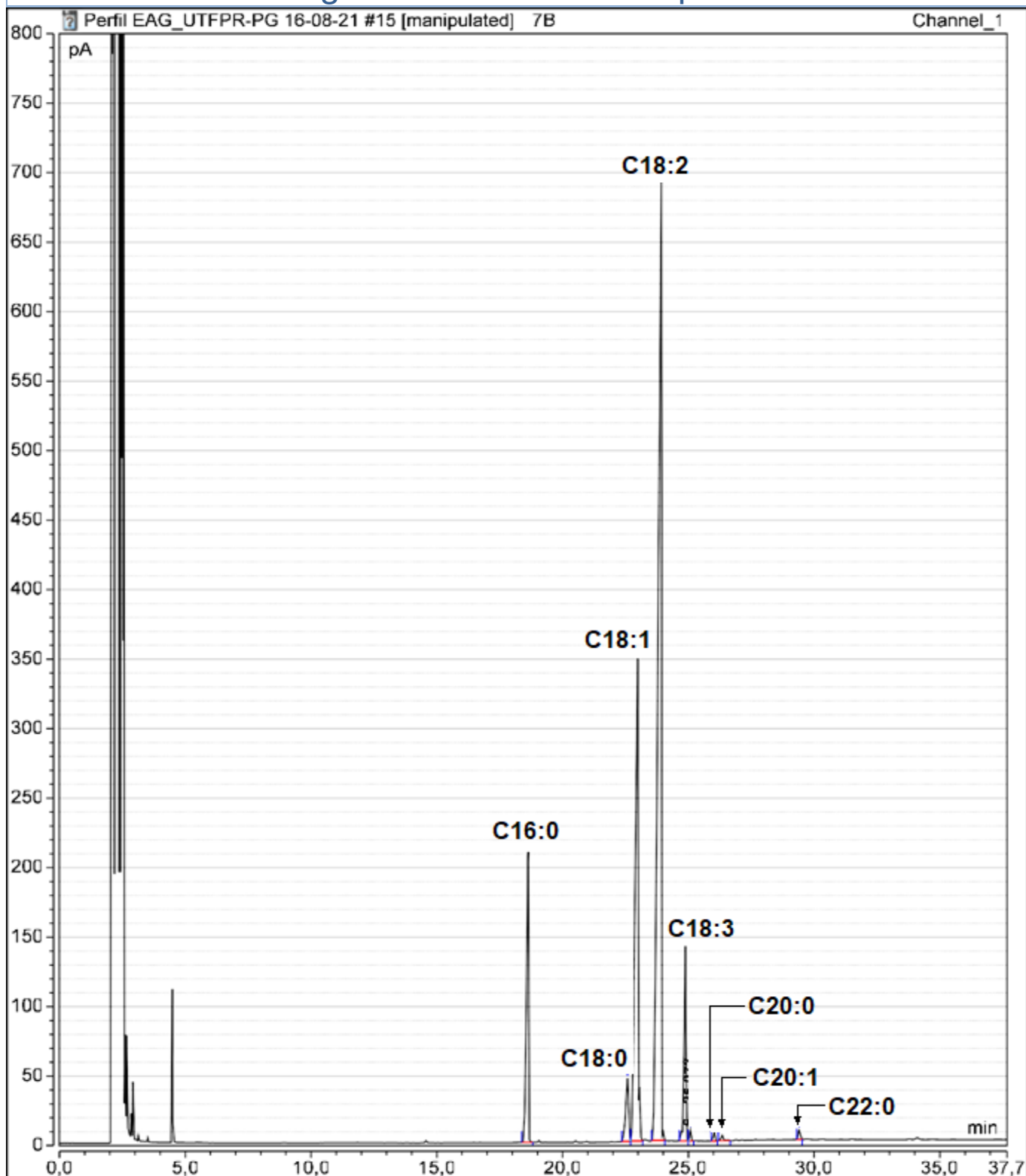
Composto	Tempo de retenção (min)	Área (pA*min)	Altura (pA)	Área relativa (%)	Altura Relativa (%)
C16:0	18,653	25,575	251,212	10,11	14,90
C18:0	22,623	7,678	51,873	3,04	3,08
C18:1	23,035	65,721	389,419	25,99	23,10
C18:2	23,972	137,903	787,926	54,53	46,74
C18:3	24,898	13,156	172,718	5,20	10,25
C20:0	26,023	0,716	8,736	0,28	0,52
C20:1	26,348	0,571	4,991	0,23	0,30
C22:0	29,408	0,820	8,505	0,32	0,50



Composto	Tempo de retenção (min)	Área (pA*min)	Altura (pA)	Área relativa (%)	Altura Relativa (%)
C16:0	18,638	21,930	228,409	10,14	14,96
C18:0	22,605	6,591	46,714	3,05	3,06
C18:1	23,010	56,341	360,243	26,04	23,59
C18:2	23,943	117,849	714,361	54,47	46,78
C18:3	24,887	11,170	149,833	5,16	9,81
C20:0	26,020	0,611	7,276	0,28	0,48
C20:1	26,348	0,504	4,298	0,23	0,28
C22:0	29,410	0,691	7,220	0,32	0,47

# Cromatograma da Amostra 7B por CG-DIC

77



Composto	Tempo de retenção (min)	Área (pA*min)	Altura (pA)	Área relativa (%)	Altura Relativa (%)
C16:0	18,632	19,733	208,868	9,97	14,34
C18:0	22,582	5,988	45,277	3,02	3,11
C18:1	22,992	51,315	346,906	25,92	23,82
C18:2	23,925	108,413	690,010	54,76	47,38
C18:3	24,877	10,327	140,085	5,22	9,62
C20:0	26,022	0,564	6,734	0,28	0,46
C20:1	26,347	0,450	3,924	0,23	0,27
C22:0	29,405	0,623	6,559	0,31	0,45