



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE BIO-ÓLEO OBTIDO A PARTIR DE
ÓLEO DE SOJA DURANTE ARMAZENAMENTO**

Cynara Caroline Kern Barreto

Orientador: Prof. Dr. Joel Camargo Rubim

Coorientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília-DF

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE BIO-ÓLEO OBTIDO A PARTIR
DE ÓLEO DE SOJA DURANTE ARMAZENAMENTO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Cynara Caroline Kern Barreto

Orientador: Prof. Dr. Joel Camargo Rubim

Coorientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília-DF

2009

Folha de Aprovação

À minha avó Silvia
(*in memoriam*)

Agradecimentos

À Deus, porque sem ele eu não teria chegado até aqui.

Aos meus amados pais Werner e Rozauria pelo exemplo, educação, dedicação e amor incondicional que me tornou a pessoa que sou hoje.

À minha querida avó Silvia (*in memoriam*) por seu exemplo de vida e por sempre acreditar em mim.

Às minhas irmãs Cinthya e Cybelle e ao meu cunhado Marcos pela amizade, companheirismo e por sempre me apoiarem

Ao meu afilhado Hermes pela grande alegria de fazer parte da minha vida.

A toda minha família e amigos pela compreensão nos momentos de ausência.

Aos amigos que ajudaram diretamente na realização desse trabalho meu eterno agradecimento, pois sem eles teria sido muito mais difícil: Cristiano, Gabriela, Moema, Christian, Leila, Miyagi, Gustavo, Flávio, Ivan e Leo.

A todos os amigos do LMC pela companhia e boas conversas: Betânia, Flávia, Melqui, Hugo, Karllinha, Juju, Anderson, David, Miller, Mari, Helena.

Às amigas queridas que sempre me apoiaram: Paula, Noemi, Tanira, Sumara, Tereza, Ana Paula, Tati, Telma, Renata, Kamila, Flávia e Dani.

Aos funcionários do Instituto de Química da Universidade de Brasília pela assistência.

Ao CNPq pela bolsa e à FINEP pelo suporte financeiro via Convênio 01.06.1021.00–ARMAZBIODI.

Aos membros da banca examinadora, a professora Fernanda, a Tereza e ao professor Jurandir por aceitarem o convite.

Ao Professor Joel C. Rubim pela orientação, paciência e por todos os ensinamentos ao longo da realização deste trabalho.

Ao Professor Paulo A. Z. Suarez pela orientação e pelos ensinamentos.

Resumo

Ao contrário dos combustíveis fósseis, que são relativamente inertes e mantêm as suas características essenciais pouco alteradas ao longo da estocagem, o biodiesel degrada com o tempo. Ocorrem alterações ao longo do tempo de armazenamento que podem trazer malefícios para os sistemas de injeção de combustível. Com isso, também é de grande importância conhecer a estabilidade à oxidação do bio-óleo obtido a partir de craqueamento térmico e, conseqüentemente, o tempo pelo qual ele pode ser armazenado. O bio-óleo tem um grande potencial para ser usado como combustível em comunidades isoladas na Amazônia e no semi-árido do nordeste Brasileiro, pois não necessita de outras matérias primas além de óleos ou gorduras e uma fonte de aquecimento. Nesse sentido, este trabalho visou estudar a estabilidade térmica e química do combustível obtido a partir de processo de craqueamento térmico do óleo de soja durante período de durante seis meses em três diferentes tanques de armazenamento, à temperatura ambiente. Alíquotas eram coletas em intervalos regulares e submetidas a dez análises físico-químicas: curva de destilação, viscosidade, ponto de fulgor, índice de cetano, corrosão ao cobre, corrosão por perda de massa, densidade a 20 °C, resíduo de carbono, índice de acidez e estabilidade oxidativa. Além dessas, foram feitas análises químicas de cromatografia gasosa e espectroscopia no infravermelho médio para determinar a composição do bio-óleo ao longo do armazenamento. Apesar de ocorrer variação desses parâmetros, os valores, em grande parte, permaneceram dentro do especificado pela ANP para diesel de petróleo, com exceção do resíduo de carbono que ficou acima do limite. O teste de estabilidade mostrou que o bio-óleo de soja aparentemente é mais estável que o biodiesel de soja. Os resultados mostraram que as diferenças nos materiais empregados em cada tanque não interferiram na variação dos parâmetros utilizados na avaliação da estabilidade do bio-óleo.

Abstract

Fossil fuels are relatively inert maintaining their essential characteristics during tankage even for long periods. On the other hand, biodiesel degrades during storage. The changes that occur during the tankage can be harmful to the fuel injection systems. Therefore, it is of great importance to know the oxidation stability of the bio-oil as obtained by the pyrolysis and the maximum time it can be stored. Bio-oil has a great potential to be used as a fuel by isolated communities in the Amazon Rain Forest and the Brazilian northeast semi-arid, since for its production one needs no raw material other than fats or oils and a source of heat. In this sense, this work aimed to study the stability of the biofuel produced by the pyrolysis of soybean oil. The bio-oil was tanked during six months in three different types of tanks at room temperature. Samples were collected at regular periods of time and their physical-chemical parameters such as distillation curve, viscosity, flash point, cetane index, copper corrosion, weight loss measurements, density at 20°C, residual carbon, acid index, and oxidative stability analysis were obtained. Gas chromatography and infrared spectroscopy analysis of samples were also performed in order to determine the bio-oil composition during the storage. Despite the changes on the physical-chemical parameter during tankage, the majority of the results remained within the limits specified by ANP for diesel. The exception was the residual carbon that exceeded the limits. The oxidation stability tests showed that the soybean bio-oil is likely to be more stable than the soybean biodiesel. The results have also shown that the differences in the materials of the tanks used for bio-oil storage did not interfere in the evaluation of the bio-oil stability parameters.

Índice

Lista de Abreviaturas e Acrônimos	ix
Lista de Tabelas	x
Lista de Figuras	xi
INTRODUÇÃO	1
1 Introdução	2
1.1 Biocombustível.....	4
1.1.1 Biodiesel.....	6
1.1.2 Bio-óleo.....	10
1.2 Caracterização do Combustível.....	15
1.3 Armazenamento de Combustível.....	18
OBJETIVOS	22
2 Objetivos	23
2.1 Objetivos Específicos.....	23
PARTE EXPERIMENTAL	25
3 Materiais e Métodos	26
3.1 Obtenção do biocombustível.....	26
3.2 Armazenamento do biocombustível.....	28
3.3 Coleta das amostras.....	29
3.4 Análises físico-químicas.....	30
3.4.1 Viscosidade cinemática.....	30
3.4.2 Densidade.....	31
3.4.3 Destilação automática.....	31
3.4.4 Ponto de Fulgor.....	31
3.4.5 Índice de cetano.....	32
3.4.6 Índice de acidez.....	33
3.4.7 Resíduo de carbono.....	33
3.4.8 Corrosão ao cobre.....	34
3.4.9 Corrosão por perda de massa.....	34
3.4.10 Estabilidade oxidativa.....	34
3.5 Análises químicas.....	35
3.5.1 Cromatografia gasosa.....	35
3.5.2 Espectroscopia de infravermelho (FT-MIR).....	36
RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4 Resultados e Discussão	38
4.1 Parâmetros físico-químicos.....	38
4.2 Análises dos cromatogramas.....	57

4.3 Espectros no infravermelho	60
CONCLUSÕES.....	67
5 Conclusões	68
REFERÊNCIAS	70
6 REFERÊNCIAS.....	71
Anexos	74

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM – *American Society for Testing and Materials Standards* – Sociedade Americana para Testes e Materiais Padronizados.

ATR – *Attenuated Total Reflection* – Reflectância Total Atenuada

BHA – Butil-hidroxi-anisol

BHT – Butil-hidroxi-tolueno

CG-MS – Cromatografia Gasosa acoplado a espectrômetro de massa.

DTGS – Deuterated Triglycine Sulfate – Sulfato de Triglicina Deuterado

FT – Fourier Transform – Transformada de Fourier

GLP – Gás liquefeito de petróleo

IR – *Infrared* - infravermelho

PEAD – Polietileno de alta densidade

PI – Período de Indução

PG – Propil galato

TNHQ – *terc*-butilhidroquinona

Lista de Tabelas

Tabela 1 Resultados das análises físico-químicas de amostras do tanque preto de PEAD.	39
Tabela 2 Resultados das análises físico-químicas de amostras do tanque azul de aço carbono com revestimento.....	40
Tabela 3 Resultados das análises físico-químicas de amostras do tanque verde de aço carbono sem revestimento.....	42
Tabela 4 Valores de perda de massa das amostras de bio-óleo com variação do tempo de exposição.....	52
Tabela 5 Tabela com os valores de pressão e tempo para o teste de oxidação do biodiesel e bioóleo.	56
Tabela 6 Valores da altura dos picos resultantes da desconvolução da banda de deformação axial da carbonila C = O em 1710 para todas as amostras.	65

Lista de Figuras

Figura 1	Gráfico da matriz de consumo mundial de energia nos anos de 1973 e 2006....	2
Figura 2	Distribuição da Matriz Energética Brasileira – ano 2007.....	3
Figura 3	Ciclo curto do carbono	4
Figura 4	Transformação de óleo vegetal por craqueamento (i) e por transesterificação (ii) produzindo o bio-óleo e o biodiesel, respectivamente.	5
Figura 5	Reação de transesterificação do triacilglicerídeo.	8
Figura 6	Processo de produção de biodiesel	9
Figura 7	Craqueamento termo-catalítico	10
Figura 8	Produtos da decomposição térmica de triacilglicerídeos	11
Figura 9	Pirólise de triacilglicerídeos (1), levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4), e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais. Note que as equações não estão balanceadas e que os grupos R podem ser diferentes em cada caso.	12
Figura 10	Mecanismo da transferência do hidrogênio- γ . (A) Equilíbrio ceto-enólico.	13
Figura 11	Mecanismo da β -eliminação (A) Triacilglicerídeo, (A') Intermediário instável, (B) Ácidos carboxílicos, (C) Ceteno, (D) Acroleína.....	13
Figura 12	Reação global de craqueamento primário.....	14
Figura 13	Desoxigenação de ácidos carboxílicos: (A) Descarboxilação e (B) Descarboxilação.	14
Figura 14	Reação de radicais no craqueamento térmico.	14
Figura 15	Ressonância do radical no craqueamento de triacilglicerídeo.	15
Figura 16	Ensaio de estabilidade à oxidação e Curva típica do ensaio.	20
Figura 17	Foto do reator de craqueamento.....	26
Figura 18	(a) queimador ligado, (b) controlador de temperatura do sistema.	27
Figura 19	Sistema de coleta das frações de destilação do produto craqueado..	27
Figura 20	a) Tanque preto de P.E.A.D., b) Tanque azul de aço carbono com revestimento interno de expóxi fenólico, c) Tanque verde de aço carbono sem revestimento.	29
Figura 21	Gráficos da variação da viscosidade (a) e da densidade (b) para os três tanques durante as vinte e seis semanas de armazenamento.	45
Figura 22	Gráficos da variação das temperaturas de destilações automáticas em (a) 50 % do volume destilado e em (b) 85 % do volume destilado durante as vinte e seis semanas de armazenamento.	47
Figura 23	Gráficos da variação do ponto de fulgor (a) e índice de cetano (b) para os três tanques durante as vinte e seis semanas de armazenamento.	49
Figura 24	Gráficos da variação do índice de acidez (a) e resíduo de carbono (b) para os três tanques durante as vinte e seis semanas de armazenamento.	51
Figura 25	Gráfico da perda de massa pelo tempo.	53
Figura 26	Gráficos do período de indução das primeiras amostras de bio-óleo armazenado no tanque azul (a), preto (c) e verde (e) e das últimas amostras coletadas da vigésima sexta semana (b), (d) e (f).	54
Figura 27	Gráfico do período de indução para uma amostra de biodiesel de soja.	55
Figura 28	Gráfico de estabilidade oxidativa com perda de pressão por tempo de reação para o biodiesel e o bio-óleo de soja.	57
Figura 29	Cromatogramas das amostras do tanque preto em tempos diferentes de armazenamento.....	58
Figura 30	Cromatogramas das amostras do tanque azul em tempos diferentes de armazenamento.....	59

Figura 31 Cromatogramas das amostras do tanque verde em tempos diferentes de armazenamento.....	59
Figura 32 Espectros FT-NIR de seis amostras, duas do tanque azul a) A01 e b) A41, duas do tanque preto c) P01 e d) P44 e duas do tanque verde e) V01 e f) V39. Os espectros foram deslocados no eixo y para melhor visualização.	60
Figura 33 Desconvolução das curvas dos espectros das amostras a) A01 e b) A41 do tanque azul.	62
Figura 34 Desconvolução das curvas dos espectros das amostras a) P01 e b) P44 do tanque preto.....	63
Figura 35 Desconvolução das curvas dos espectros das amostras a) V01 e b) V39 do tanque verde.....	64

INTRODUÇÃO

1 Introdução

A biomassa, que anteriormente foi largamente empregada como fonte de obtenção de diversos materiais, perdeu sua importância com a expansão da indústria do petróleo devido à obtenção e desenvolvimento de materiais com propriedades diferenciadas, a custos competitivos ¹. Em decorrência disso, a biomassa se tornou uma alternativa energética pouco extensiva na matriz energética mundial, ao contrário do que ocorre com outras fontes, como o carvão mineral, energia hidráulica ou petróleo. A estimativa é que apenas cerca de 13 % do consumo mundial de energia primária seja originária da biomassa como mostra a Figura 1 ².

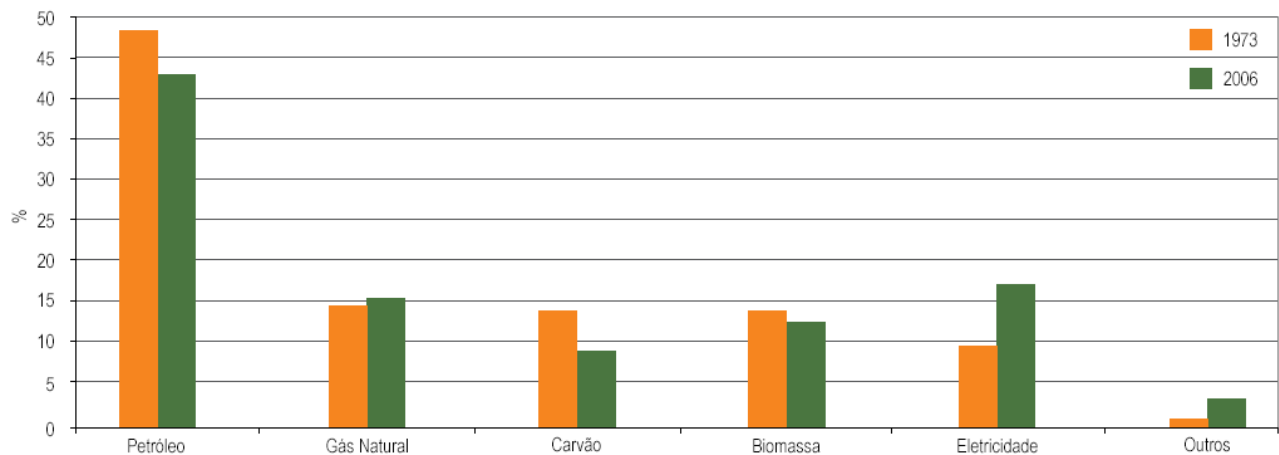


Figura 1 Gráfico da matriz de consumo mundial de energia nos anos de 1973 e 2006 (Da ref.²)

Mas esse quadro vem mudando. Devido à sua natureza renovável, ampla disponibilidade e biodegradabilidade, a biomassa é considerada, atualmente, uma das principais alternativas para a diversificação da matriz energética mundial, tendo em vista a necessidade de redução da dependência dos combustíveis fósseis.

O Brasil possui um grande potencial de obtenção de energia originária da biomassa, como mostra a matriz de distribuição energética na Figura 2 ³. Contudo, isso se deve à produção de etanol, a partir da cana de açúcar, para substituição da gasolina e do carvão vegetal, obtido a partir do reflorestamento com eucalipto e pinus, para a substituição do carvão mineral e coque siderúrgico. Estima-se que esse potencial aumente com o crescente desenvolvimento do mercado produtor de biodiesel, com isso o país se tornaria menos dependente do petróleo, o que é desejável em termos econômicos e sustentáveis, pois se trata de uma fonte de energia esgotável ⁴, que possui

reservas limitadas concentradas em algumas regiões do mundo e que estão à beira de atingir seu pico de produção ⁵.

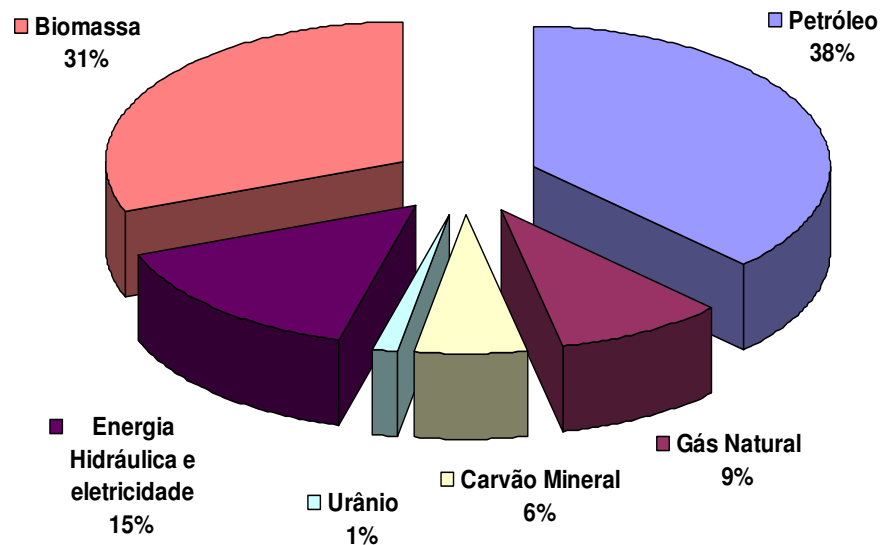


Figura 2 Distribuição da Matriz Energética Brasileira – ano 2007 (adaptado da ref ³.)

A utilização de combustíveis fósseis tem grande impacto no meio ambiente, eles representam uma das maiores causas da poluição do ar, contribuindo para o efeito estufa ⁶. Cerca de 80 % do CO₂ emitido é proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo ⁷.

A energia renovável é uma alternativa para reduzir o efeito estufa, pois o uso de biocombustíveis permite que o ciclo curto do carbono seja completo, no qual o CO₂ é absorvido no processo de crescimento das plantas e liberado na combustão do biodiesel no motor, como pode ser observado na Figura 3 que traz um esquema da produção de dióxido de carbono por veículos automotivos ⁸.

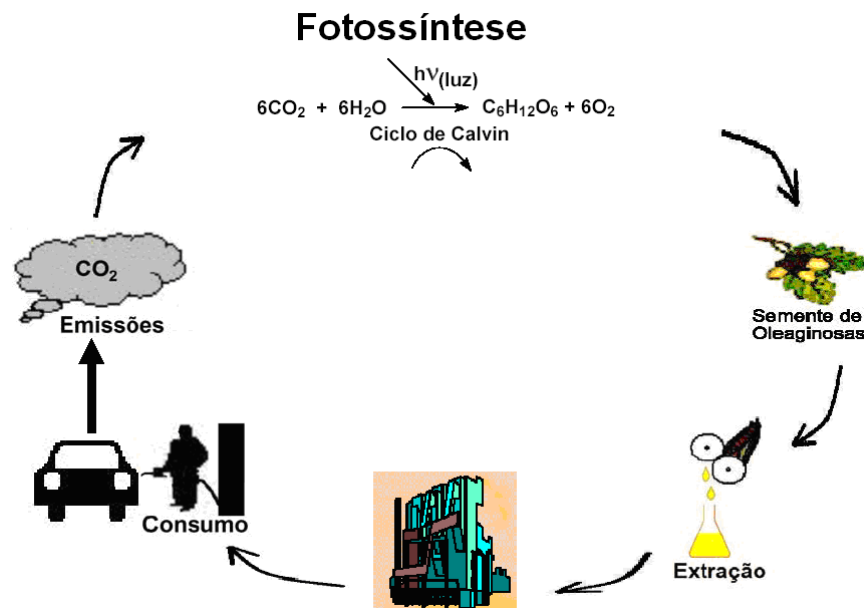


Figura 3 Ciclo curto do carbono (Da ref.⁸)

Outro exemplo é o da queima do etanol, quando substituindo a gasolina. A combustão é mais completa, reduzindo a quantidade de poluentes na atmosfera. Do processo de produção ao uso do etanol de cana-de-açúcar, que se inicia com o plantio da cana e termina com os gases que saem do escapamento dos carros, a emissão de CO_2 é 89 % menor que com o uso de gasolina ⁹.

1.1 Biocombustível

A crise do petróleo, bem como o aumento da demanda por combustíveis e a conscientização ambiental, tem levado à busca por fontes alternativas de energia para a substituição do combustível fóssil ¹.

No final do século XIX surge a idéia da utilização de óleos e gorduras como matéria-prima alternativa para obtenção de combustíveis, quando Rudolph Diesel, inventor do motor à combustão interna que leva seu nome, utilizou em seus ensaios petróleo bruto e óleo de amendoim. No entanto, a alta disponibilidade e baixo custo do petróleo nessa época o consagraram como principal fonte de combustíveis líquidos ^{10, 11}.

Contudo, nas décadas de 1930 e 1940, os óleos vegetais puros foram usados em motores à combustão interna em situações de emergência, como nas crises de abastecimento mundial de petróleo em consequência das guerras ¹².

Depois da segunda metade do século XX, o estudo do uso de biomassa como fonte alternativa de energia foi intensificado devido à sua natureza renovável,

biodegradabilidade, ampla disponibilidade e baixo custo aliado aos fatores anteriormente mencionados. Tais fatores vêm incentivando pesquisas para o desenvolvimento de novos insumos básicos, com o intuito de talvez, promover um possível desenvolvimento socioeconômico de regiões isoladas no Brasil ¹.

No cenário mundial de biocombustíveis o Brasil tem papel de destaque devido ao Programa Nacional do Álcool – PROALCOOL, implementado no país na década de 1970 com a finalidade de abastecer com etanol veículos movidos normalmente a gasolina.

Já as pesquisas com o biodiesel, no Brasil, vêm desde o ano de 1980 ¹³ com a primeira patente brasileira para produção de biodiesel por transesterificação ¹⁴. Contudo, no Brasil, como nos outros países, ocorreu uma das primeiras tentativas de aproveitamento energético dos óleos e gorduras em motores à combustão interna na década de 40 ¹¹. Há que se ressaltar, que as primeiras patentes desenvolvidas para a produção de biodiesel surgiram na década de 1930 na Europa ¹⁵ e na década de 1940 nos Estados Unidos ¹⁶.

Foram desenvolvidos dois processos para obtenção de biocombustível a partir de óleos vegetais: a transesterificação e o craqueamento térmico e/ou catalítico, e suas reações podem ser diferenciadas na Figura 4 ¹⁷.

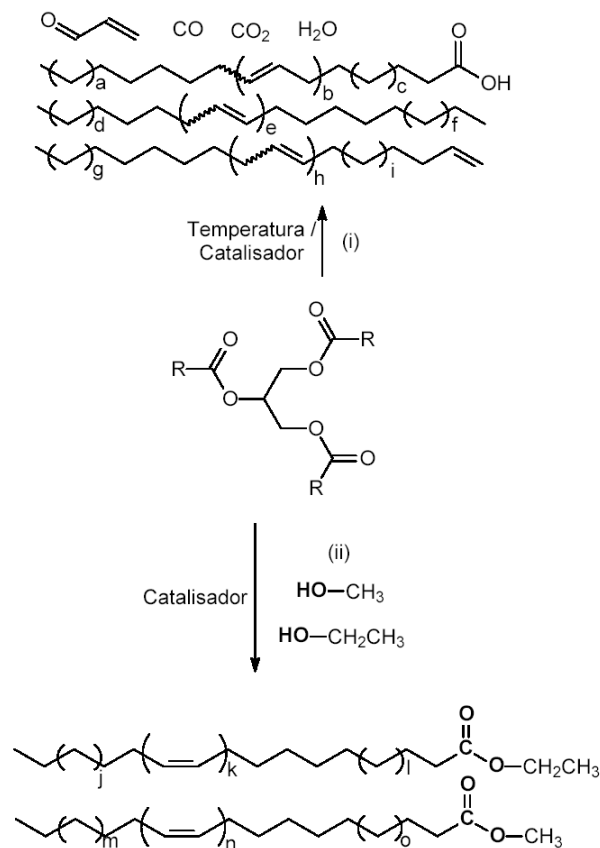


Figura 4 Transformação de óleo vegetal por craqueamento (i) e por transesterificação (ii) produzindo o bio-óleo e o biodiesel, respectivamente. (Da ref.¹⁷)

A reação de transesterificação é realizada misturando-se mono-álcoois de cadeias curtas (metanol ou etanol) na presença de um catalisador ao óleo vegetal, resultando numa mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos que é hoje conhecida como biodiesel. Já o processo de craqueamento de óleos vegetais leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos muito similares aos encontrados no petróleo, além de compostos oxigenados, essa mistura é conhecida como bio-óleo. Nesta reação as moléculas são quebradas a altas temperaturas na presença ou não de catalisadores ¹⁷.

O uso de combustíveis derivados de biomassa é muito importante, pois, além dos benefícios ambientais e da solução para a crise do petróleo, ele traz importantes benefícios sociais contribuindo para o fortalecimento da agricultura familiar e fixação do homem no campo ¹⁸. Além disso, regiões como o semi-árido nordestino e a Amazônia central podem apresentar alternativas de culturas agrícolas de oleaginosas, e a produção nestas áreas poderia tornar auto-suficientes comunidades com dificuldades de obtenção de combustíveis, suprindo-as energeticamente ⁴.

Em relação à conscientização ambiental, vários estudos apontam que o uso do biodiesel diminui a emissão de gases relacionados com o efeito estufa, tais como hidrocarbonetos, monóxido e dióxido de carbono, além de materiais particulados e óxidos de enxofre, esses últimos responsáveis pela chuva ácida ^{1, 19}, o que traz um grande benefício ao meio ambiente.

1.1.1 Biodiesel

Paralelamente ao desenvolvimento do PROÁLCOOL no período de desabastecimento de petróleo nas décadas de 1970 e 1980, o governo federal criou o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Carburantes – O PRO-ÓLEO. O programa tinha como objetivo regulamentar uma mistura de 30 % de óleo vegetal ou derivado no óleo diesel e a substituição total com o decorrer do tempo. Entretanto, o programa foi abandonado com a queda dos preços do petróleo em 1986, apesar das pesquisas continuarem. Com isso, surge em 2002 o PROBIODIESEL, com a proposta de substituir até 2005 todo o diesel consumido no Brasil por B5 (mistura com 5 % de biodiesel e 95 % de diesel), e em quinze anos por B20 (mistura com 20 % de biodiesel e 80 % de diesel) ²⁰.

Durante todo esse período diversas pesquisas foram desenvolvidas para a utilização de óleos vegetais como combustíveis, pois o emprego direto do óleo vegetal *in natura* no motor é limitado por algumas de suas propriedades físicas como sua alta viscosidade, baixa volatilidade e caráter poliinsaturado, além de uma combustão incompleta ²¹. Isso pode afetar a durabilidade do motor, podendo também formar depósitos de carbono e contaminar os lubrificantes ¹².

O biodiesel que conhecemos hoje é definido como ésteres de cadeias longas derivados de ácidos graxos originários de lipídios renováveis como óleo vegetal ou gordura animal, obtidos tradicionalmente pela transesterificação catalítica desses óleos com o objetivo de reduzir sua viscosidade ²².

Dentre as matérias primas mais utilizadas na produção do biodiesel estão os óleos de soja, colza, canola ²³, girassol e óleo de palma, além do sebo bovino ¹⁰ e ovino e de aves ⁵.

Existem várias outras fontes oleaginosas para produção de biodiesel que vem sendo estudadas como: amendoeiras, andiroba (*Carapa guianensis*), babaçu (*Orbignia* sp.), cevada (*Hordeum vulgare*), camelina (*Camelina sativa*), coco, copra (*Cocos nucifera* Linnaeus), cumaru (*Dipteryx odorata*), *Cynara cardunculus*, óleo de peixe, amendoim, pinhão manso (*Jatropha curcas*), karanja (*Pongamia glabra*), loureiro, *Lesquerella fendleri*, *Madhuca indica*, microalgas (*Chlorella vulgaris*), aveia, pequi (*Caryocar* sp.), semente de papoula, arroz ¹⁹, gergelim ²⁴, sorgo, semente do tabaco, trigo ⁵ e açafraão (*Carthamus tinctorius*) ²⁵. No Brasil, a produção se concentra na utilização da soja, sebo de boi e palma ²⁶.

Além disso, é importante ressaltar que não apenas óleos e gorduras virgens podem ser utilizados nesse processo, mas também é possível produzir biodiesel a partir de matérias-primas residuais como os óleos de frituras ^{17, 27, 28, 29, 30} e bagaço de azeitona ³¹. Essa alternativa tem sido considerada promissora, pelo fato de o custo ser bem mais baixo em comparação ao da produção de óleos vegetais frescos ⁵.

No processo de transesterificação (Figura 5 ²²) podem ser utilizados catalisadores básicos como hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos (NaOH e KOH) ^{27, 31}, catalisadores ácidos como ácidos sulfúrico ^{19, 32}, clorídrico e fosfórico ou ácidos de Lewis (AlCl₃ ou ZnCl₂) ²³, além de catalisadores enzimáticos ⁵. Também é necessário que haja um excesso de álcool no meio reacional para que se tenha um melhor rendimento ¹⁷.

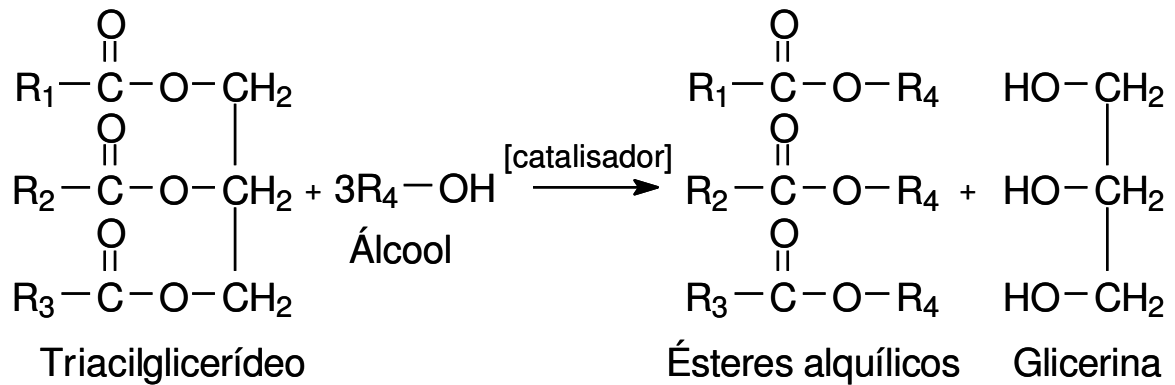


Figura 5 Reação de transesterificação do triacilglicerídeo (Da ref. ²²).

As reações de transesterificação realizadas em meio básico são mais utilizadas em razão de serem mais rápidas que em meio ácidos ¹³, entretanto a catálise básica não é satisfatória quando o óleo vegetal apresenta altos teores de ácidos graxos livres. Nesse caso são formados sabões que consomem o catalisador, gerando emulsões, o que dificulta a separação dos produtos (ésteres e glicerina) ^{17, 12}.

Uma alternativa de transesterificação é a rota não catalítica. Demirbas, em seus estudos de produção de biodiesel a partir de óleo de linhaça, utilizou a reação de transesterificação em fluido super-crítico não catalítico. Ele afirma que essa rota de produção de biodiesel é um processo simples que permite alta produtividade em razão da simultânea transesterificação dos triacilglicerídeos e a metil esterificação dos ácidos graxos. O rendimento de conversão aumenta de 50-95 % nos primeiros 10 minutos de reação ³³.

O processo de transesterificação de óleos vegetais está ilustrado na Figura 6 ¹³.

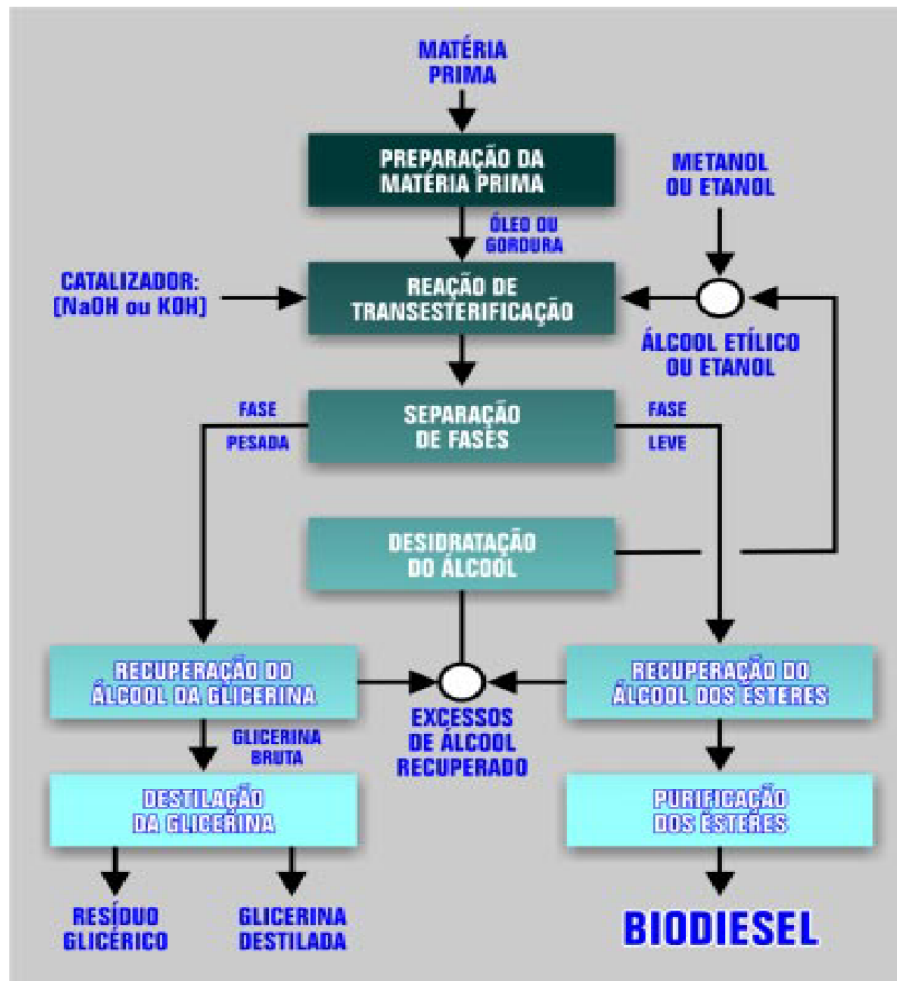


Figura 6 Processo de produção de biodiesel (Da ref.¹³)

O resultado da reação de transesterificação dos triacilglicerídeos é uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos de cadeia longa como láurico, palmítico, esteárico, oléico etc.⁵, glicerina, álcool, catalisador e tri-, di- e monoacilglicerídeos¹².

Os produtos obtidos pela transesterificação apresentam propriedades muito próximas às do diesel de origem fóssil, entretanto a alta viscosidade e uma tendência de polimerização destes óleos podem acarretar muitos problemas com seu uso direto nos motores¹⁰. Por essa razão, são utilizadas as *blendas*, como são chamadas as misturas do biodiesel como diesel convencional de até 20 %, assim não são necessárias adaptações no motor³⁴.

Vale destacar que a utilização dessas misturas é benéfica ao motor, pois, o biodiesel é cerca de 66 % melhor lubrificante que o diesel de petróleo, melhorando assim essa propriedade na mistura e reduzindo, a longo prazo, o desgaste do motor⁵.

1.1.2 Bio-óleo

O processo de craqueamento ou pirólise de óleos e gorduras consiste na quebra das moléculas de triacilglicerídeos, resultando numa mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados com propriedades muito semelhantes às do diesel de petróleo, sendo possível sua utilização direta em motores diesel^{17, 5, 12} (combustão interna com ignição por compressão). A reação ocorre em altas temperaturas, acima de 350 °C, na ausência ou presença de catalisador, e pode ser observada na Figura 7³⁵.

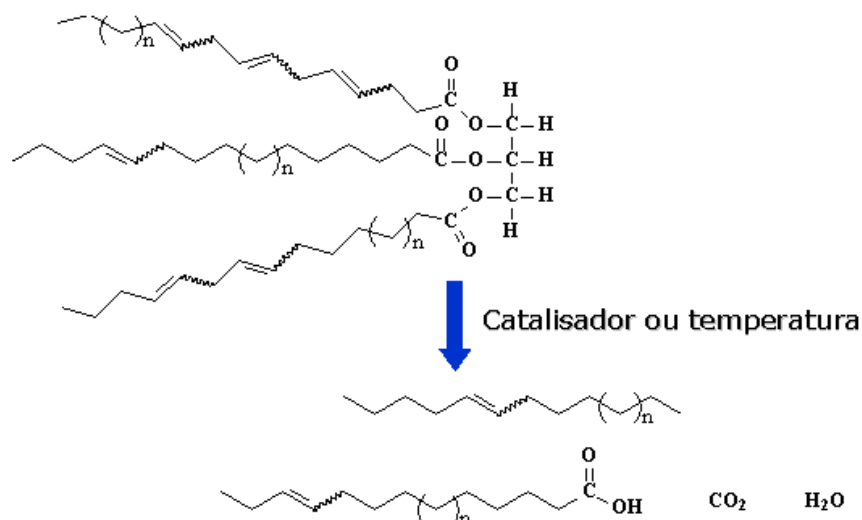


Figura 7 Craqueamento termo-catalítico (Da ref.³⁵)

Apesar de a reação de craqueamento utilizar apenas altas temperaturas para realizar o rompimento das ligações, a desvantagem é a obtenção de compostos oxigenados no produto final, que o tornam levemente ácido. Os compostos oxigenados são eliminados quando a reação é realizada na presença de catalisadores como aluminossilicatos (zeolitas e sílica)^{17, 5}.

A pirólise de óleos e gorduras tem sido investigada há mais de 100 anos, especialmente em áreas do mundo em que há falta de depósitos de petróleo¹². Alguns dos primeiros trabalhos incluem o craqueamento de óleo de algodão (1932) e de gordura de pele de focas do Alasca (1933)³⁶. Na década de 1940 a China chegou a produzir biocombustíveis em larga escala a partir do craqueamento de óleo de tungue para que substituíssem a gasolina e o diesel, escassos no período da guerra³⁷.

A partir de então, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos com diferentes matérias primas, tanto vegetais como animais, tais como soja^{38, 39, 40}, babaçu⁴¹, pequi⁴¹, dendê^{38, 39, 41}, canola⁴², mamona³⁸, colza⁴³, polpa de fruta (damasco e pêssigo)⁴⁴

gordura de porco ⁴⁵, além de gorduras residuais como sebo bovino, gordura de frango e borra de óleo de soja ⁴⁶.

Os produtos do processo de craqueamento incluem parafinas e olefinas cíclicas e lineares, além de produtos oxigenados tais como ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres e acroleína ³⁶. Entretanto o tamanho das moléculas formadas depende do tipo de triacilglicerídeo utilizado e das reações consecutivas ao craqueamento, sendo, dessa forma, a reação de pirólise de difícil caracterização ¹². Nesse sentido, há uma alta complexidade no controle da formação dos produtos que depende de diversos fatores como temperatura, atmosfera, presença de catalisador, etc. ⁴⁶. A Figura 8 ¹² mostra algumas das reações que podem ocorrer durante o craqueamento.

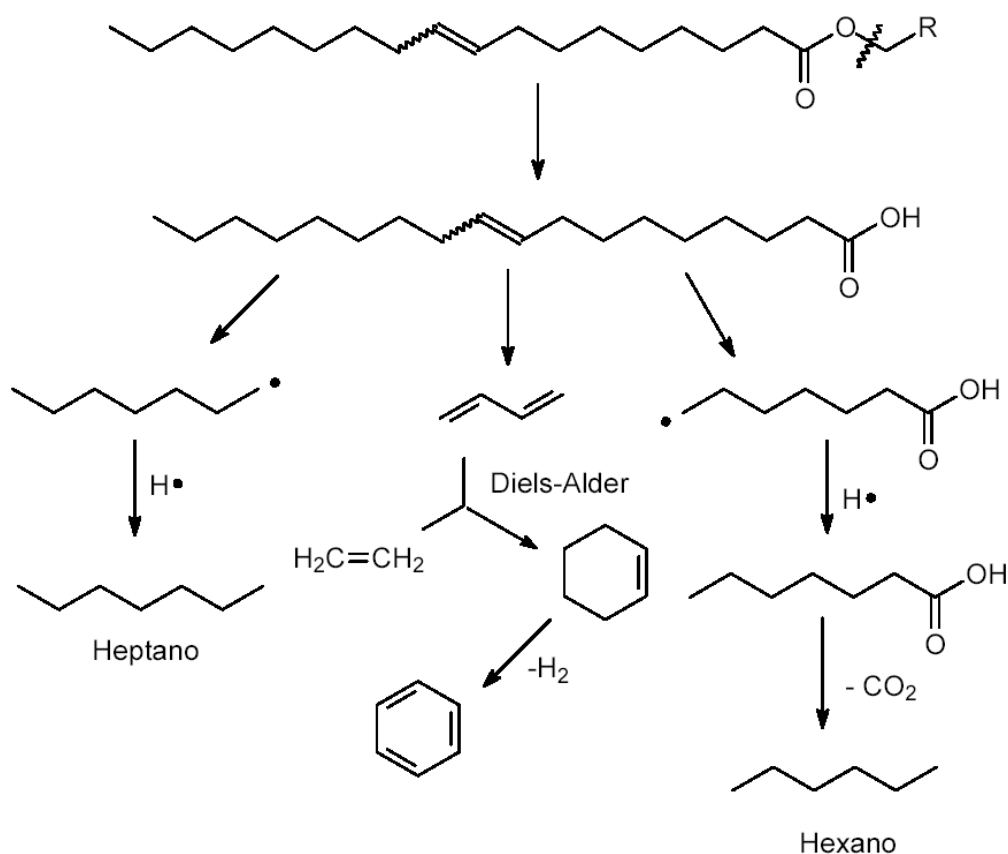


Figura 8 Produtos da decomposição térmica de triacilglicerídeos (Da ref.¹²)

No entanto já é conhecido e aceito que os triacilglicerídeos sofrem uma decomposição primária formando ácidos carboxílicos, cetenos e acroleína, conforme reação (i) da Figura 9. Os cetenos e a acroleína são facilmente decompostos formando ácidos carboxílicos, ésteres e hidrocarbonetos. Já os ácidos carboxílicos se decompõem formando hidrocarbonetos e água e monóxido ou dióxido de carbono, conforme as reações (ii) e (iii) da Figura 9 ¹⁷.

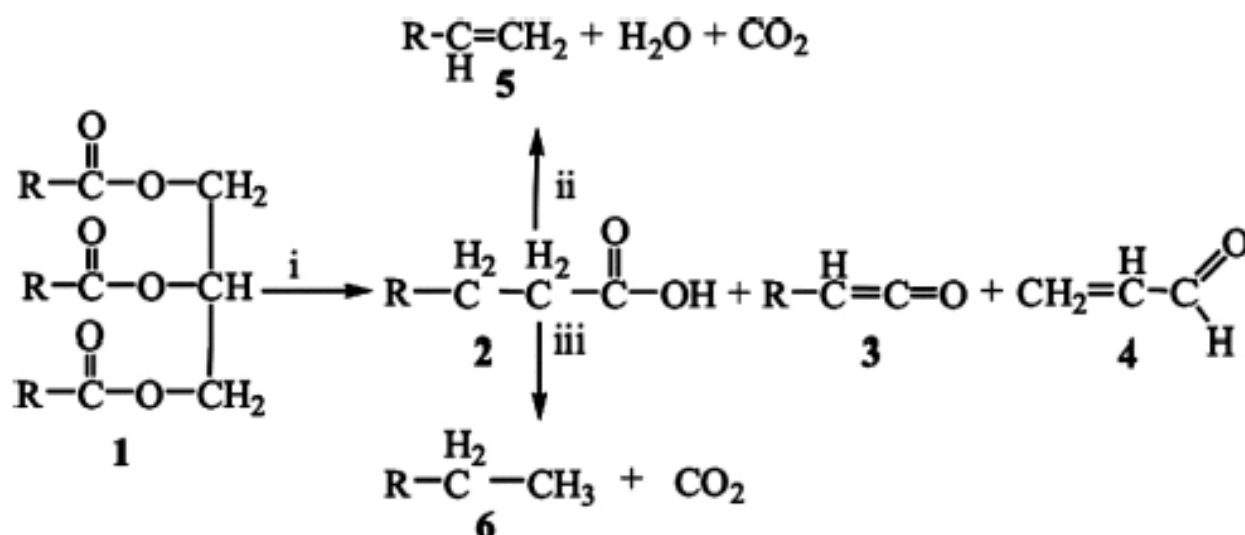


Figura 9 Pirólise de triacilglicerídeos (1), levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4), e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais. Note que as equações não estão balanceadas e que os grupos R podem ser diferentes em cada caso. (Da ref.¹⁷)

Nesse sentido, alguns estudos mostram detalhadamente que a reação de craqueamento ocorre em duas etapas distintas e consecutivas^{37, 41, 42}. Na primeira etapa, ocorre a formação de ácidos carboxílicos a partir do rompimento de ligações C–O entre a parte glicerídica e o resto da cadeia do óleo ou gordura e é chamada de craqueamento primário. Já na segunda etapa, chamada de craqueamento secundário, ocorre à desoxigenação dos ácidos carboxílicos produzidos no craqueamento primário⁴⁷.

Dois mecanismos distintos são propostos na literatura para explicar o craqueamento primário: a transferência de um hidrogênio- γ e a β -eliminação de um hidrogênio^{37, 38, 41}.

No mecanismo de transferência do hidrogênio gama, em cada uma das três cadeias do triacilglicerídeo, um alceno terminal é eliminado, gerando como subproduto uma molécula de triacetin. No produto final da reação o triacetin não está dentre os alcenos formados, o que pode ser explicado pela degradação térmica posterior às reações^{37, 38}. A Figura 10⁴⁷ mostra o mecanismo da transferência do hidrogênio- γ .

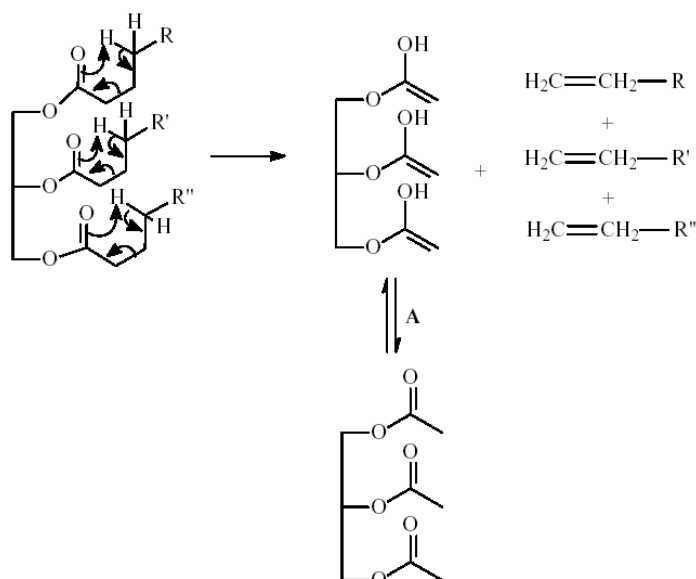


Figura 10 Mecanismo da transferência do hidrogênio- γ . (A) Equilíbrio ceto-enólico. (Da ref.⁴⁷)

Já no mecanismo da β -eliminação, o hidrogênio na posição beta em relação à carbonila do triacilglicerídeo interage com os elétrons do oxigênio do grupo acila devido à sua maior acidez, formando uma estrutura intermediária estável de seis membros. A seqüência de duas eliminações beta e um rearranjo final dão como produto dois ácidos carboxílicos de cadeia longa, uma molécula de acroleína e uma molécula de ceteno ⁴⁷. A Figura 11 ⁴⁷ mostra o mecanismo da β -eliminação.

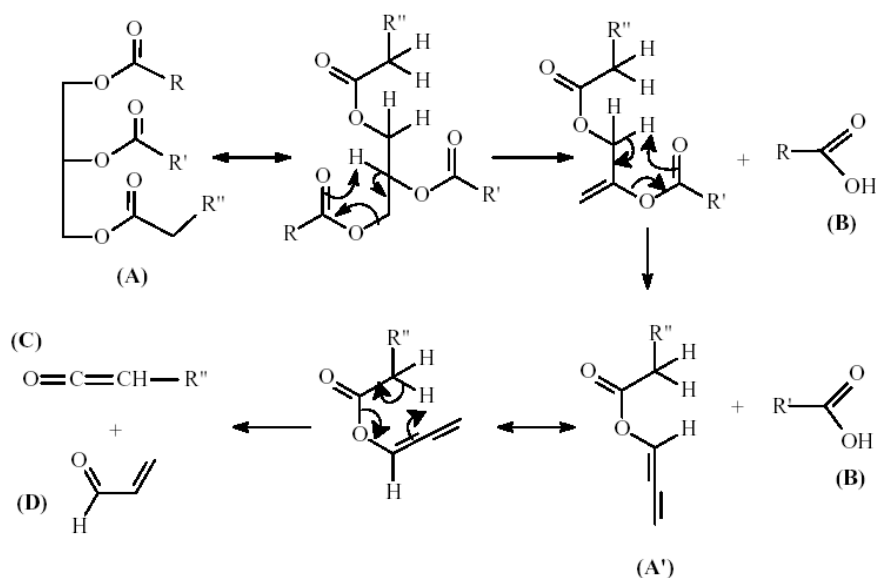


Figura 11 Mecanismo da β -eliminação (A) Triacilglicerídeo, (A') Intermediário instável, (B) Ácidos carboxílicos, (C) Ceteno, (D) Acroleína. (Da ref.⁴⁷)

Vale ressaltar que o número de átomos de carbono nas cadeias dos ácidos e do ceteno depende diretamente da composição do triacilglicerídeo. A Figura 12⁴⁷ mostra a reação global do craqueamento primário.

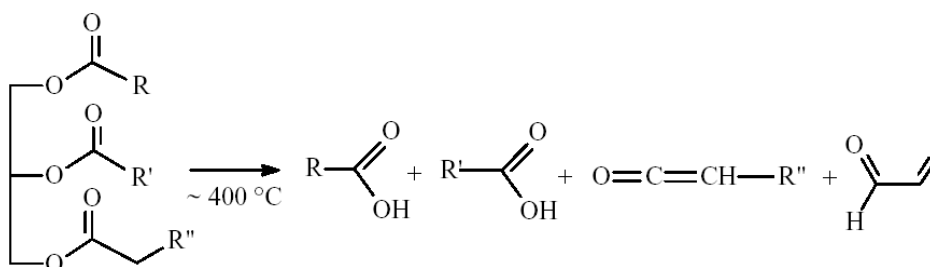


Figura 12 Reação global de craqueamento primário. (Da ref.⁴⁷)

Os ácidos carboxílicos formados durante o craqueamento primário são desoxigenados no craqueamento secundário, que pode ocorrer por duas rotas distintas: descarboxilação e descarbonilação. A Figura 13⁴⁷ mostra as duas rotas de desoxigenação. Esses dois mecanismos resultam em produtos diferentes, como pode ser visto: a descarboxilação fornece alcanos e dióxidos de carbono, enquanto a descarbonilação fornece água, alcenos e monóxido de carbono¹⁷.

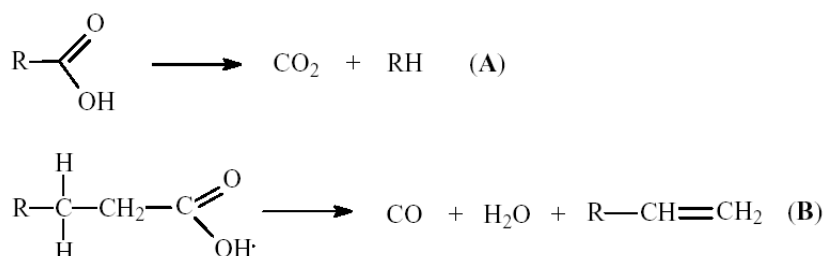


Figura 13 Desoxigenação de ácidos carboxílicos: (A) Descarboxilação e (B) Descarbonilação. (Da ref.⁴⁷)

Além disso, há também evidências de ciclização das cadeias de hidrocarbonetos formados e formação de compostos aromáticos devido a ciclizações seguidas de desidrogenações^{41, 42}. Também é possível que ocorram polimerizações durante o craqueamento.⁸

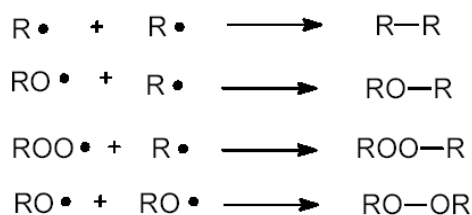


Figura 14 Reação de radicais no craqueamento térmico. (Da ref.⁸)

É principalmente nos ácidos graxos insaturados que ocorrem as reações radiculares, em razão das insaturações proporcionarem maior estabilidade aos radicais formados como mostra a Figura 15 ⁸. Isso ocorre devido à retirada de um hidrogênio ligado ao carbono alfa à dupla ligação ⁸.

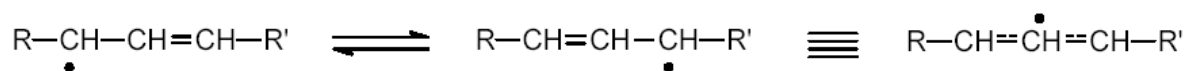


Figura 15 Ressonância do radical no craqueamento de triacilglicerídeo. (Da ref. ⁸)

1.2 Caracterização do Combustível

O combustível obtido a partir de óleos e/ou gorduras pode ser caracterizado por suas propriedades físico-químicas. A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é, no Brasil, a responsável pela definição das propriedades físico-químicas que devem ser avaliadas bem como dos limites a serem obedecidos, sempre considerando os requisitos de qualidade para o bom desempenho dos motores e baixos níveis de emissão de poluentes. No caso do biodiesel, a ANP definiu uma norma específica ⁴⁸ e para o bio-óleo têm sido usadas as normas estabelecidas pela ANP para avaliação da qualidade do diesel fóssil ⁴⁹. Dentre essas propriedades se encontram a viscosidade, a densidade, curva de destilação atmosférica, o ponto de fulgor, o índice de cetano, resíduo de carbono, corrosão ao cobre e o índice de acidez.

- Viscosidade

A viscosidade expressa a resistência de um líquido ao escoamento e está diretamente associada às interações intermoleculares presentes ⁵⁰.

Combustíveis com a viscosidade fora dos limites estabelecidos pela ANP podem causar problemas ao motor. Um combustível que apresente uma alta viscosidade aumentará o desgaste do trem de engrenagens, eixo de cames e tuchos do conjunto de bombas injetoras, devido à necessidade de uma maior pressão de injeção ⁵¹. Com isso, o combustível atomizará com menor eficiência e o motor terá mais dificuldade na partida. Já uma baixa viscosidade poderá não suprir uma lubrificação adequada aos êmbolos, cilindros e injetores do motor ⁵¹.

- Densidade

A relação entre a massa específica - massa por unidade de volume - de um volume de líquido a uma dada temperatura e massa específica de igual volume de água a uma temperatura de referência é chamada de densidade relativa.

Combustíveis mais pesados têm mais energia ou potência (por volume) para o funcionamento do motor. Entretanto, combustíveis muito pesados tendem a criar mais formação de depósitos na câmara de combustão, o que pode causar desgaste anormal de camisa e anel ⁵¹.

No caso de combustíveis muito leves, pode ocorrer a diminuição da vida útil dos componentes do sistema de combustíveis, isso porque a lubrificação será menos eficiente devido à baixa viscosidade ⁵¹.

- Curva de destilação atmosférica

A curva de destilação atmosférica é realizada para determinar quantitativamente a faixa de ebulição característica de produtos derivados do petróleo, como por exemplo, o óleo Diesel. Com esse teste é possível verificar as características do composto durante a destilação e comparar com padrões preestabelecidos que definem a qualidade dos combustíveis ⁵¹.

Dessa forma é possível determinar as características de queima do combustível e dá, também, uma indicação da capacidade do combustível em dar partida no motor, potência, emissão de gases e formação de depósitos ⁵².

- Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor (*flash point*) é a temperatura na qual os vapores do combustível podem ser inflamados quando expostos a uma chama; é a menor temperatura para uma pressão barométrica de 101,3 kPa (760 mmHg) ⁵³. Ele é determinado pelo tipo de combustível e pela relação ar/combustível.

Essa propriedade é muito importante por razões de segurança, isso porque, combustíveis com ponto de fulgor muito baixo podem inflamar com muita facilidade. Por isso é necessário que a temperatura dos tanques de armazenamento seja mantida sempre a baixo do ponto de fulgor do combustível ⁵¹.

- Índice de Cetano

O número de cetano está diretamente relacionado com o retardo de ignição do combustível no motor, sendo que, quanto menor o número de cetano maior o retardo da ignição. Conseqüentemente, a quantidade de combustível na câmara sem queimar no tempo certo será maior. Isso ocasionará um mau funcionamento do motor, pois, quando a queima acontece, gera uma quantidade de energia superior àquela necessária. Esse excesso de energia força o pistão a descer com velocidade superior, podendo causar danos mecânicos e perda de potência ⁵⁴.

Assim como o número de cetano, o índice de cetano é uma medida da qualidade de ignição do combustível que afeta a partida e a aceleração do motor. O índice de cetano apresenta correlação com o número de cetano e é calculado a partir da densidade a 15 °C e das temperaturas de destilação correspondente aos 10 %, 50 % e 90% de volume recuperado ⁵¹.

Combustíveis com alto teor de parafinas apresentam valores elevados de número e índice de cetano, enquanto produtos ricos em hidrocarbonetos aromáticos apresentam valores baixos para essas propriedades ⁵⁴.

- Resíduo de Carbono

O resíduo de carbono é a medida da tendência do combustível para formar carbono durante a combustão. Combustíveis ricos em carbono são mais difíceis de queimar e levam à formação de fuligem e depósitos de carbono ⁵¹.

A combustão pode ser incompleta devido aos altos níveis de carbono, o que também pode resultar em pontos quentes nas camisas e películas de óleo queimada. Conseqüentemente pode haver a deformação do pistão, desgaste das camisas, anéis presos e formar depósito nos bicos injetores, nos pistões, nas válvulas e nos turbocompressores ⁵¹.

- Corrosão ao Cobre

Combustíveis derivados de petróleo contêm em sua composição compostos de enxofre, e alguns desses compostos podem ter ação corrosiva sobre vários metais, sendo que esta corrosividade não está necessariamente relacionada de uma maneira direta ao teor do enxofre total. O efeito pode variar de acordo com os tipos químicos dos compostos de enxofre presentes ⁵⁵.

O ensaio de corrosão da lâmina de cobre foi desenvolvido para avaliar o grau relativo de corrosividade de óleos e combustíveis em relação ao cobre ⁵¹.

- Índice de acidez

A acidez de um óleo está diretamente relacionada à quantidade de ácidos livres presentes nele. Essa acidez decorre da hidrólise parcial dos acilglicerídeos, podendo variar conforme sua natureza, qualidade da fonte e do processamento e as condições de armazenagem do óleo ⁵⁶.

Nesse sentido, o índice de acidez revela o estado de conservação do óleo. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres ⁵¹. Os testes para índice de acidez fazem parte da norma que regulamente o biodiesel ⁴⁸.

1.3 Armazenamento de Combustível

Nos últimos tempos, o uso do biodiesel como biocombustível renovável teve um rápido crescimento, aumentando dessa forma a preocupação com a padronização do combustível e com a garantia de qualidade, sendo esses, critérios chaves para a introdução do biodiesel no mercado. Um dos muitos critérios de qualidade do biodiesel é a estabilidade durante armazenamento ³⁰.

Segundo Ferrari et al. a estabilidade de estocagem de um combustível líquido é definida pela sua relativa resistência a mudanças físicas e químicas ocorridas devido à interação com o meio ambiente ⁵⁷.

Ao contrário dos combustíveis fósseis que são relativamente inertes e mantêm as suas características essenciais pouco alteradas ao longo da estocagem, o biodiesel degrada com o tempo ⁵⁸. Isso ocorre devido ao fato de ele possuir um alto teor de metil ésteres poli-insaturados que podem ser facilmente oxidados, tais como: ácido linoleico (18:2) e ácido linolênico (18:3) ²⁵. É importante ressaltar que o processo de degradação oxidativa do biodiesel depende também da origem dos ácidos graxos utilizados na produção ^{59, 60}. Dessa forma ocorrem alterações da qualidade do biodiesel e misturas, como elevação da sua acidez, da sua corrosividade e a formação de produtos

indesejáveis (como polímeros e depósitos) ao longo do tempo de armazenamento, o que traz malefícios para os sistemas de injeção de combustível^{58, 61}.

Nesse sentido vários trabalhos foram desenvolvidos com o intuito de avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel obtido a partir de diversas fontes^{59, 60, 61, 62, 63} e estudar seu comportamento durante armazenamento^{64, 65, 30}. Bouaid et al. investigaram a estabilidade do biodiesel fabricado a partir de diferentes óleos vegetais (girassol e colza) e óleo de fritura durante um período de 30 meses, sob diferentes condições de armazenamento. Nesse estudo, os combustíveis se mostraram estáveis, considerando parâmetros físico-químicos como de índice de peróxido, índice de acidez, viscosidade e impurezas insolúveis nos primeiros 12 meses. A partir desse período houve uma deterioração do combustível³⁰.

A estabilidade à oxidação é expressa como o período de tempo requerido para alcançar o ponto em que o grau de oxidação aumenta abruptamente. Este tempo é chamado Período de Indução (PI) e é expresso em horas⁵⁹. O método padrão para determinação da estabilidade oxidativa de óleos, gorduras e do biodiesel utiliza equipamentos automáticos, como o Rancimat, de acordo com a Norma EN 14112, que integra o Regulamento Técnico da ANP (Portaria ANP 042/2004)⁴⁸ que regula a qualidade do biodiesel no país e estabelece um PI mínimo de 6 h.

Esse método consiste em uma oxidação acelerada em que a amostra é exposta a um fluxo de ar (10 L h^{-1}) à $110 \text{ }^\circ\text{C}$. A formação de compostos de oxidação é intensificada nessas condições. Os gases formados são carregados para a célula de medição contendo água destilada, cuja condutividade é continuamente monitorada. O início do processo de propagação da reação de oxidação ocorre quando é observado um súbito incremento da condutividade no ponto PI. A partir desse ponto a taxa de oxidação aumenta rapidamente. O PI também é conhecido como índice de estabilidade à oxidação ou tempo de indução⁵⁸. O grande inconveniente na determinação da estabilidade oxidativa utilizando este método está no tempo de análise⁵⁹. Este varia, dependendo do tipo de óleo que está sendo analisado, uma vez que a análise só termina quando a condutância na célula de medida alcança valores de $200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. A Figura 16⁶⁰ traz um esquema do método.

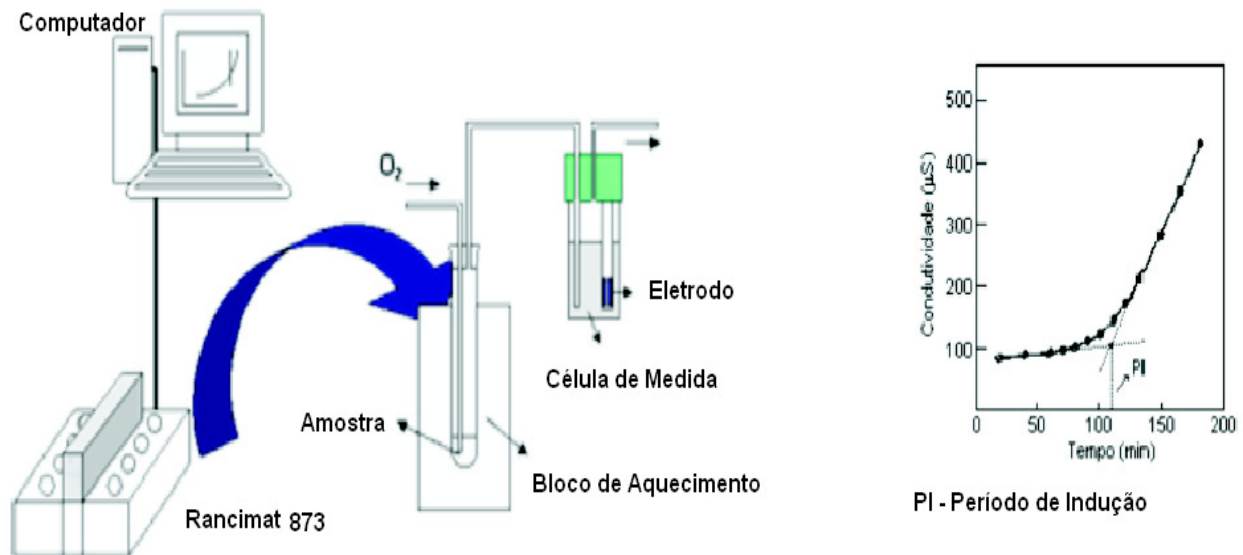


Figura 16 Ensaio de estabilidade à oxidação e Curva típica do ensaio (Da ref.⁶⁰)

A estabilidade à oxidação é, de fato, um parâmetro de grande importância para o controle da qualidade do biodiesel ⁵⁸. Com isso, uma alternativa é que ele seja estabilizado antes de seu armazenamento e/ou comercialização. Vários podem ser os métodos para estabilização, entre eles se encontram a hidrogenação ²² e a adição de antioxidantes como: propil galato (PG) ²⁵, terc-butil hidroquinona (TBHQ) e 2-mercaptol benzimidazol ⁵⁸.

Vários estudos vêm sendo realizados no intuito de avaliar o efeito dos antioxidantes na degradação do biodiesel ^{25, 58, 60, 62, 65}. Ferrari et al., por exemplo, avaliaram a estabilidade oxidativa com adição de antioxidantes sintéticos ao biodiesel obtido a partir de óleo de girassol. Nesse estudo três antioxidantes foram testados, butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxi-tolueno (BHT) e TBHQ, e em todos os casos aumentou-se a estabilidade do combustível, sendo o TBHQ mais indicado para biodiesel de girassol ⁵⁷.

Em outro estudo, no qual a temperatura de oxidação foi variada, mostrou-se que o PI para o biodiesel de açafrão aumenta com a adição do antioxidante BHT, mas diminui quando a temperatura varia entre 100 °C a 120 °C, sugerindo que a estocagem do biodiesel em temperaturas mais baixas é favorável para longos períodos de armazenamento sem degradação ²⁵.

A presença de antioxidantes naturais no óleo também confere uma maior estabilidade ao biodiesel, como é o caso do óleo de dendê. Liang e colaboradores mostraram em seus estudos que o biodiesel produzido a partir de óleo de dendê bruto apresentou um PI de 25 h, enquanto o refinado, o PI foi de 3,5 h, abaixo do especificado

pela norma que seria de 6 h ⁶⁶. Os dois tipos de biodiesel apresentaram propriedades semelhantes e dentro do especificado com exceção do PI, devido ao fato de o óleo bruto conter 644 ppm de vitamina E e 711 ppm de β -caroteno, enquanto o refinado possuía 50 ppm de vitamina E ⁶⁶.

Com isso, nesse estudo foram testados antioxidantes artificiais, o BHT e TBHQ, para melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de dendê refinado, em que o TBHQ apresentou melhor resultado, até mesmo que os antioxidantes naturais, pois com a adição de pequenas quantidades os valores de PI ficaram bem acima do especificado. Por exemplo, para 50 ppm e 500 ppm de TBHQ, os valores de PI obtidos foram de 8,85 h e 30,2 h, respectivamente ⁶⁶.

Durante a revisão bibliográfica realizada sobre estes temas, não foi encontrado qualquer estudo sobre a estabilidade de bio-óleo durante armazenamento. Nesse sentido é de grande importância conhecer a estabilidade à oxidação do bio-óleo, obtido a partir de craqueamento térmico e, conseqüentemente, o tempo pelo qual ele pode ser armazenado, para que possam ser geradas alternativas que prolonguem o tempo de armazenamento desse combustível. Nem tampouco foram encontrados relatos de estudos sobre tipos de materiais que poderiam ser utilizados na estocagem desse biocombustível.

OBJETIVOS

2 Objetivos

O desenvolvimento de processos para craqueamento de óleos e gorduras para a obtenção de biocombustíveis tem por finalidade gerar tecnologia simples que possa, no futuro, ser usada por pequenas comunidades, propriedades agrícolas de médio porte, ou cooperativas de pequenos produtores de regiões isoladas do cerrado, semi-árido nordestino e Amazônia, para produção do seu próprio biocombustível, de forma a substituir, parcial ou ainda que total, o diesel de petróleo, tornando-os auto-suficientes energeticamente.

Essas comunidades isoladas são dependentes do diesel fóssil para gerar eletricidade, mover o maquinário agrícola e veículos de transporte. Além disso, estão localizadas em regiões de difícil acesso e longe dos centros de produção e/ou distribuição de combustíveis. No entanto, em muitas dessas comunidades existe oferta de oleaginosas, quer por cultivo ou extrativismo, que com a tecnologia adequada poderão vir a produzir seu próprio biocombustível, fortalecendo assim a agricultura familiar.

Associada à produção do biocombustível existe a necessidade de se conhecer as condições para seu armazenamento. Assim, o objetivo principal deste trabalho é conhecer a estabilidade térmica e química do combustível obtido a partir de processo de craqueamento térmico de óleo de soja durante período de estocagem, armazenado em tanques confeccionados com diferentes materiais. Essa pesquisa tem por finalidade saber por quanto tempo o combustível poderá ser utilizado após a produção e em que recipiente, encontrado comercialmente, ele poderá ser melhor armazenado.

2.1 Objetivos Específicos

- Obter o bio-óleo à partir de processo de craqueamento térmico de óleo de soja;
- Armazenar o biocombustível obtido em tanques confeccionados com diferentes materiais;
- Analisar os produtos de acordo com as normas estabelecidas pela ANP para óleo diesel automotivo e por ensaios de corrosão por perda de massa;

- Conhecer a estabilidade à oxidação a partir do teste no Rancimat (EN-14112);
- Conhecer a composição dos combustíveis a partir das análises espectroscópicas (FT-IR) e cromatográficas (CG-MS);

PARTE EXPERIMENTAL

3 Materiais e Métodos

3.1 Obtenção do biocombustível

Os combustíveis foram obtidos por craqueamento térmico utilizando-se óleo de soja refinado disponível comercialmente. O óleo de soja foi escolhido em razão do seu alto grau de insaturações nas cadeias dos triacilglicerídeos, razão pela qual o produto obtido apresenta baixa estabilidade oxidativa. Por exemplo, o biodiesel obtido a partir de óleo de soja apresenta baixos tempos de indução⁵⁸. Neste sentido, o óleo de soja foi escolhido como matéria prima modelo para os estudos de armazenamento de bio-óleo desenvolvidos neste trabalho.

A reação de craqueamento foi realizada em uma unidade piloto que consiste em um reator de craqueamento de óleos vegetais construído em aço inox, conforme patente⁶⁷, acoplado a uma torre de fracionamento dos produtos obtidos contendo nove pratos de destilação mostrado na Figura 17⁸. Durante a destilação, a separação da mistura obtida no craqueamento se dá através das diferentes faixas de ebulição dos produtos que condensam nos pratos.

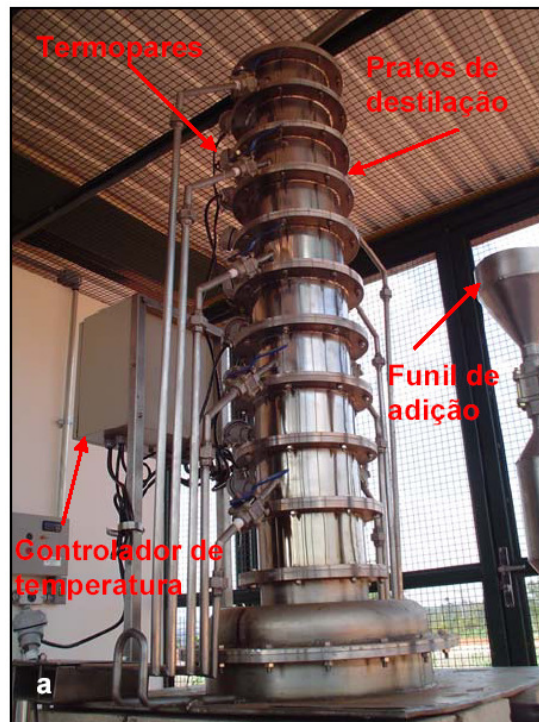


Figura 17 Foto do reator de craqueamento (Da ref. ⁸).

Um queimador do tipo industrial aquece o sistema, nele há um medidor de vazão para se ter um controle da quantidade de gás gasta pelo sistema reacional (Figura 18a) ⁸. O queimador possui um termostato para manter a temperatura programada constante, ligando e desligando o mesmo, dessa forma controla a temperatura da reação (Figura 18b) ⁸. O gás utilizado na queima é o GLP.

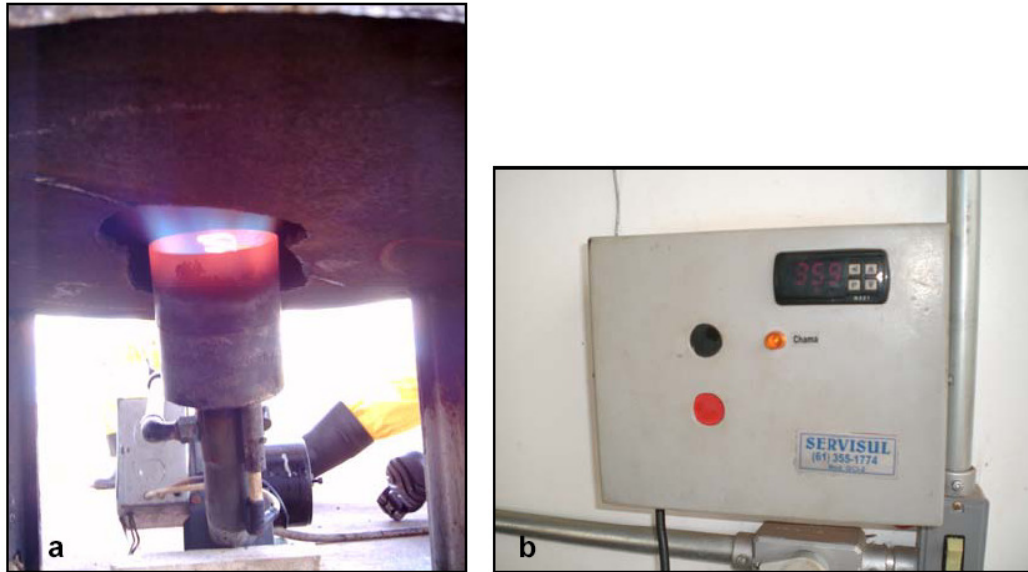


Figura 18 (a) queimador ligado, (b) controlador de temperatura do sistema. (Da ref. ⁸).

O sistema atinge o equilíbrio quando as temperaturas dos pratos de destilação se mantêm constantes, a partir disso as frações começam a ser coletadas como mostra a Figura 19 ⁸.



Figura 19 Sistema de coleta das frações de destilação do produto craqueado. (Da ref. ⁸).

Durante o processo de produção, o combustível foi obtido em três etapas, cada uma referente ao abastecimento de cada um dos três tanques que serão mostrados a seguir. A razão para este procedimento reside no fato de que o processo de produção do bio-óleo durou um período de onze horas para o abastecimento de cada um dos tanques. Portanto, não foi possível obter um único produto e distribuí-lo entre os três tanques. Logo, os produtos armazenados nos tanques apresentam composição química um pouco diferente e o período de estocagem iniciou-se em tempos diferentes.

3.2 Armazenamento do biocombustível

Os combustíveis foram acondicionados em tanques de armazenamento por um período de 26 semanas, abrigados a sombra, estando sujeitos à variação da temperatura ambiente.

Os três tanques possuem volume total de 100 L, e 2/3 desse volume foram preenchidos com o bio-óleo.

Os tanques, adquiridos comercialmente, foram confeccionados com diferentes materiais: tanque preto – em polietileno de alta densidade (P. E. A. D.); tanque azul – em aço carbono revestido internamente de epóxi fenólico; e tanque verde – em aço carbono sem revestimento interno. Os tanques são mostrados na Figura 20. Esses tipos de tanques foram escolhidos por estarem disponíveis comercialmente e serem os mais utilizados para o armazenamento de combustíveis em pequena escala.



Figura 20 a) Tanque preto de P.E.A.D., b) Tanque azul de aço carbono com revestimento interno de expóxi fenólico, c) Tanque verde de aço carbono sem revestimento.

3.3 Coleta das amostras

A coleta das amostras foi realizada após homogeneização dos tanques em intervalos regulares para cada um deles e as mesmas foram submetidas aos testes físico-químicos.

Inicialmente, as alíquotas foram submetidas a análises diárias durante duas semanas. Nas três semanas seguintes, os testes passaram a ser realizados três vezes por semana. Em seguida, passaram a ser coletadas e analisadas duas vezes por semana, por três semanas. Por fim, as amostras de cada tanque foram submetidas aos testes uma vez por semana, e esse processo se repetiu até que se alcancem seis meses de armazenamento, num total de vinte e seis semanas.

Uma parte de cada alíquota foi congelada para análises químicas posteriores, que compreendem a determinação do PI com Rancimat, obtenção dos espectros de FT-IR e análise por cromatografia gasosa.

3.4 Análises físico-químicas

Após a coleta, os produtos foram analisados de acordo com as normas estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) para óleo diesel automotivo⁴⁹.

As análises feitas foram: Viscosidade (ASTM D 445), Densidade a 20 °C (NBR 7148), Destilação Automática (ASTM D 86), Ponto de Fulgor (ASTM D 93), Índice de Cetano (ASTM D 4737), Resíduo de Carbono (ASTM D 189), Corrosão ao Cobre (ASTM D 130). Foi também calculado o índice de acidez dos combustíveis segundo norma para determinação de ácidos graxos livres para biodiesel (AOCS Cd 3d63)⁴⁸.

O teste de Estabilidade Oxidativa (EN 14112) foi realizado de acordo com a norma estabelecida pela ANP para o biodiesel⁴⁸.

O ensaio de corrosão ao cobre só tem sentido para combustíveis contendo compostos de enxofre. Portanto, para avaliar as propriedades corrosivas do bio-óleo optou-se por realizar um teste de corrosão por perda de massa.

Os ensaios para avaliação da estabilidade oxidativa via Rancimat também se mostraram inadequados para o bio-óleo. Assim, foram desenvolvidos e realizados testes de estabilidade oxidativa por consumo de oxigênio.

Cada uma das análises executadas para as amostras de bio-óleo será detalhada a seguir.

3.4.1 Viscosidade cinemática

A viscosidade de cada amostra foi determinada por meio de viscosímetro de Ubbelohde certificado, em banho térmico para determinação de viscosidade da Herzog modelo HVB-438, de acordo com a norma ASTM D445. O tempo de escoamento do craqueado pelo viscosímetro foi anotado e a viscosidade foi determinada pela Equação 7:

$$\eta = t.C$$

Equação (7)

onde t = tempo de escoamento pelo viscosímetro em segundos, C = constante inerente às dimensões do viscosímetro utilizado. Tal procedimento foi feito em triplicata para todas as amostras.

3.4.2 Densidade

As amostras foram acondicionadas em banhos térmicos mantidos a 15 °C e 20 °C segundo a norma ASTM D4052, para que se determinassem suas densidades nessas temperaturas. Foi utilizado densímetro eletrônico Anton Paar modelo DMA 35N para determinar as densidades em cada uma das temperaturas. Tal procedimento foi feito em triplicata para cada amostra.

3.4.3 Destilação automática

A destilação de cada alíquota foi feita em destilador automático Herzog modelo HDA 627. 100 mL referentes a cada tipo de tanque e a cada coleta foram submetidos à destilação, segundo a norma ASTM D86. O processo forneceu as temperaturas de destilação em tempo real e registrou em microcomputador os resultados obtidos para cada ponto estabelecido pela norma. Esse teste não foi realizado em triplicata.

3.4.4 Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor dos combustíveis foi determinado por um equipamento Pensky-Martens manual, conforme método ASTM D93, que consiste de um copo de bronze de dimensões especificadas, preenchido até uma determinada marca com a amostra a ser testada. O recipiente é fechado com tampa também com dimensões especificadas, aquecido e agitado a taxas específicas. Uma fonte de chama é direcionada ao interior do copo a intervalos regulares simultaneamente com a interrupção da agitação, até que se

perceba a labareda e se registre o ponto de fulgor. Esse teste não foi realizado em triplicata.

3.4.5 Índice de cetano

O cálculo do índice de cetano é efetuado tendo à disposição as temperaturas da destilação em 10 %, 50 % e 90 % de volume de líquido destilado e dispondo também da densidade da amostra na temperatura especificada pela norma ASTM D613. O índice de cetano é dado pela Equação 5:

$$CCI = 45,2 + (0,0892)(T_{10N}) + [0,131 + (0,901)(B)][T_{50N}] + [0,0523 - (0,420)(B)][T_{90N}] + [0,00049][(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] + (107)(B) + (60)(B)^2 \quad \text{Equação (5)}$$

onde:

CCI = Índice de cetano calculado por equação variável,

D = Densidade a 15 °C, determinada pelo método certificado ASTM D 1298,

$DN = D - 0,85$,

$B = [e^{(-3,5)(DN)}]^{-1}$,

T_{10} = Temperatura a 10 % de líquido destilado, em °C, determinada pelo método certificado ASTM D 86 e corrigido para pressão barométrica padrão,

$T_{10N} = T_{10} - 215$,

T_{50} = Temperatura a 50 % de líquido destilado, em °C, determinada pelo método certificado ASTM D 86 e corrigido para pressão barométrica padrão,

$T_{50N} = T_{50} - 260$,

T_{90} = Temperatura a 90 % de líquido destilado, em °C, determinada pelo método certificado ASTM D 86 e corrigido para pressão barométrica padrão,

$T_{90N} = T_{90} - 310$.

3.4.6 Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado por titulação ácido-base, utilizando como titulante uma solução metanólica de hidróxido de potássio, conforme o método AOCS Cd3d63. Cada amostra foi analisada tomando-se 3 alíquotas de 1 g de cada uma e diluindo com 10 g de solvente composto de uma mistura 1:1 de tolueno e isopropanol. Com o auxílio de 3 gotas de solução de indicador fenolftaleína 1 % em isopropanol fez-se a titulação sob agitação até observar-se o ponto de viragem. O volume gasto de titulante para cada procedimento era anotado e aplicado na Equação 8, que determina o índice de acidez.

$$IA = V.C.56,1/m$$

Equação (8)

Onde V= volume de titulante gasto, C= concentração do titulante e m= massa de óleo utilizada.

3.4.7 Resíduo de carbono

O método ASTM D189 consiste na pesagem de 10 g do óleo a ser analisado em um cadinho de porcelana previamente pesado. O óleo assim pesado é aquecido a altas temperaturas com o auxílio de um bico de Bunsen apropriado até que se perceba fumaça saindo dos cadinhos (aproximadamente 10 minutos). Em seguida, desloca-se a chama do bico para as laterais dos cadinhos para haver ignição dos vapores. Uma vez que os vapores estão em combustão, desliga-se o aquecimento do bico e espera-se a extinção natural da chama dos vapores. Quando toda a queima é cessada, liga-se novamente o bico até que o suporte se torne incandescente, mantendo-se essa situação por exatos 7 minutos. Quando não houver mais fumaça nos cadinhos, desliga-se o bico e é esperado o resfriamento do sistema, depois o cadinho de porcelana é colocado em um dessecador, espera-se o resfriamento completo da porcelana e então se mede a massa de resíduos calculando-se a porcentagem em relação à massa inicial de óleo.

3.4.8 Corrosão ao cobre

Uma lâmina de cobre é polida conforme determina o método ASTM D130 e mergulhada em 30 mL de amostra, em um tubo que em seguida é submetido a banho-maria a $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, por $3\text{ h} \pm 5\text{ min}$. Após esse tempo, a lâmina é retirada e interpretada com a comparação da placa de referência de corrosão visualmente. Esse teste não foi realizado em triplicata.

3.4.9 Corrosão por perda de massa

Uma peça em aço inox é submersa em 30 mL de amostra após ser pesada. Nesse caso foi utilizada uma válvula de pressão que é parte integrante do bico injetor de motores a diesel da marca Bosch. Em intervalos de tempo, as peças de aço são retiradas do banho, lavadas com solvente (hexano) e enxaguadas com água destilada e acetona para, em seguida, serem pesadas novamente e retornarem ao banho. Esse procedimento foi realizado em triplicata.

A diferença de massa foi calculada pela Equação 6:

$$P_m = \frac{M_i - M_f}{M_i} \quad \text{Equação 6}$$

Onde P_m é a perda de massa em gramas, M_i a massa inicial e M_f a massa pesada após certo tempo de imersão.

3.4.10 Estabilidade oxidativa

Este método de teste consiste na determinação da estabilidade de oxidação de biodiesel ou óleos e gorduras, através de um teste de oxidação acelerada em temperaturas elevadas com exposição a um fluxo de ar. Nesse teste ocorre a auto-oxidação do produto em poucas horas, ao invés de semanas ou meses, determinando

com isso o tempo de indução do biodiesel por meio da condutividade dos ácidos carboxílicos voláteis gerados pela reação de oxidação da amostra.

Na realização dos testes 3 g das amostras foram submetidas à temperatura de 110 °C e fluxo de ar de 10 L h⁻¹ com volume de solução de medida de 50 mL de água destilada, conforme a norma EN 14112, no equipamento 873 Biodiesel Rancimat da Metrohm Pensalab. Esse teste não foi realizado em triplicata.

Além do ensaio, segundo a norma EM 14112 (Rancimat), outro teste foi realizado para avaliar a estabilidade do bio-óleo. Este teste consiste em expor uma amostra de bio-óleo de 5 mL a O₂ numa pressão de 30 bar e uma temperatura de 100 °C sob agitação, com o intuito de acompanhar o consumo o oxigênio durante o período da reação de oxidação.

Para esse teste foi utilizado um reator da marca Parr modelo 4843 com sistema de vedação e um manômetro para o controle da pressão interna, além de um pequeno processador de controle de temperatura e agitação. Nesse sistema, a reação foi monitorada durante dois dias, e os valores de pressão e tempo foram registrados para amostras de bio-óleo e biodiesel. Esse teste não foi realizado em triplicata e a obtenção do branco foi utilizando hexano.

3.5 Análises químicas

As análises químicas do combustível armazenado foram determinadas por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (CG-MS) e por infravermelho médio e próximo com transformada de Fourier (FT-IR).

3.5.1 Cromatografia gasosa

Os cromatogramas foram obtidos em um equipamento Shimadzu GC-17A, acoplado a um detector de massa e coluna de polidimetilsiloxano (CBPI PONA-M50-042), com 50 m de comprimento, 0,15 mm de diâmetro e 0,42 µm de espessura do filme.

A corrida cromatográfica se deu entre 80 °C e 180 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto. A identificação dos picos foi feita com a biblioteca do software do equipamento (Wiley Library CLASS-5000, 6ª edição) com mais de 95 % de similaridade.

3.5.2 Espectroscopia de infravermelho (FT-MIR)

Os espectros FT-IR foram obtidos para cada amostra em triplicata em um interferômetro Equinox 55 da Bruker usando uma célula horizontal de reflectância atenuada – ATR com 7 cm de comprimento (10 reflexões) da Pike Technologies, que abrange a região de 650 a 4000 cm^{-1} e utilizando um detector DTGS. Cada espectro é o resultado médio de 32 interferogramas com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} .

Todos os espectros foram normalizados tomando a banda em 2922 cm^{-1} , correspondente ao modo de estiramento C–H de carbono sp^3 . Essa banda foi escolhida em razão do alto teor de hidrocarbonetos presentes no produto de craqueamento, além de outros compostos que também apresentam a ligação C–H com carbono sp^3 . Dessa forma a intensidade dessa banda praticamente não varia.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 Resultados e Discussão

4.1 Parâmetros físico-químicos.

O produto obtido para o tanque azul e preto apresenta características similares, pois, durante a produção a contribuição de cada prato de destilação foi semelhante. Vale ressaltar que os pratos inferiores, 1 e 2, em que as frações são mais pesadas, foram fechados e não contribuíram para a mistura. Já o produto do tanque verde, apresenta características bem distintas a dos outros tanques, pois, a contribuição de cada prato foi bastante diferente, os pratos inferiores também foram fechados e a maior contribuição foi do prato 8, o qual é responsável por frações bem leves do produto na mistura.

Esse fato ocorreu devido à dificuldade de produzir uma grande quantidade de produto em apenas um período, para que os três tanques fossem abastecidos no mesmo momento e iniciando o período de armazenamento ao mesmo tempo. De fato, isso contribuiu para a avaliação do combustível, pois, os produtos obtidos em cada processo de produção serão diferentes entre si em relação à composição química.

As tabelas abaixo trazem os resultados das análises físico-químicas realizadas para os três tanques de armazenamento durante as 26 semanas.

Tabela 1 Resultados das análises físico-químicas de amostras do tanque preto de PEAD.

Semanas	Amostra	Viscosidade 40 °C (mm ² /s)	Destilação automática		Ponto de fulgor (°C)	Corrosão ao cobre	Densidade 20 °C (Kg/m ³)	Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	Resíduo de carbono (%)	Índice de Cetano
			50%	85%						
1 ^a	P1	5,02	293,3	343,3	54	1a	855,73	78,71	2,42	48,36
	P2	5,07	294,2	345,0	56	1a	857,87	77,93	1,36	48,82
	P3	5,10	293,9	342,7	68	1a	857,77	77,61	1,27	48,56
	P4	5,11	292,8	343,0	68	1a	858,43	80,58	2,09	48,27
	P5	5,12	292,7	341,4	68	1a	857,43	79,98	2,22	48,43
	P6	5,21	293,5	344,5	70	1a	858,33	80,39	2,10	48,55
	P7	5,18	295,2	346,7	68	1a	858,93	79,90	1,27	48,28
	P8	5,19	294,2	343,7	70	1a	858,87	80,63	0,89	48,22
	P9	5,09	293,2	344,2	70	1a	857,93	80,49	1,22	48,05
2 ^a	P10	5,29	294,5	344,4	70	1a	858,20	80,35	0,74	48,99
	P11	5,22	295,4	345,5	70	1a	858,60	79,75	1,69	47,75
	P12	5,13	*	*	70	1a	858,00	80,22	0,62	**
3 ^a	P13	5,15	293,5	343,8	72	1a	858,53	80,39	1,79	48,18
	P14	5,19	293,6	344,4	74	1a	858,90	79,73	1,36	47,50
	P15	4,93	294,3	344,0	72	1a	858,57	79,78	1,63	48,50
	P16	5,21	297,1	344,1	70	1a	858,73	84,10	1,93	47,80
4 ^a	P17	5,03	293,1	342,6	70	1a	858,07	84,54	1,95	49,79
	P18	5,29	292,2	344,1	69	1b	859,43	84,06	1,37	46,96
	P19	5,20	292,0	342,4	72	1b	857,60	79,58	0,98	47,83
	P20	5,41	*	*	74	1b	859,13	80,74	2,39	**
5 ^a	P21	5,21	295,1	336,6	68	1a	858,73	74,09	2,22	48,77
	P22	5,19	291,8	327,4	74	1a	858,57	73,39	2,30	46,09
	P23	5,01	292,1	331,6	76	1a	858,77	78,21	2,41	47,07
6 ^a	P24	5,26	293,9	333,7	72	1a	859,43	72,57	2,90	46,32
	P25	5,18	291,8	331,3	76	1a	858,43	78,51	1,67	47,34
7 ^a	P26	5,25	291,9	321,6	78	1a	859,53	86,76	1,37	45,67
	P27	5,30	289,4	335,7	78	1a	859,63	82,72	1,36	45,72
8 ^a	P28	5,29	293,6	340,5	78	1a	859,63	81,18	1,25	48,04
	P29	5,32	291,5	330,0	79	1a	859,30	83,00	0,89	46,28
9 ^a	P30	5,30	289,7	340,4	78	1a	858,57	76,20	0,41	47,08
10 ^a	P31	5,33	288,3	328,7	78	1a	859,90	76,46	0,74	45,87
11 ^a	P32	5,39	283,4	339,2	78	1a	859,80	75,69	0,94	46,41
12 ^a	P33	5,36	294,9	348,0	80	1a	859,83	74,88	0,73	47,74
13 ^a	P34	5,32	292,3	343,5	80	1a	859,33	81,01	1,03	47,69
14 ^a	P35	5,31	294,5	335,5	79	1a	863,10	79,58	0,81	48,15
15 ^a	P36	5,38	291,2	342,3	78	1a	860,83	86,91	0,71	44,97

16 ^a	P37	5,35	294,5	341,1	80	1a	860,20	79,57	0,94	49,08
17 ^a	P38	5,50	293,1	339,2	80	1a	843,20	80,07	0,93	55,76
18 ^a	P39	5,48	293,3	340,2	80	1a	861,63	87,40	1,69	47,90
19 ^a	P40	5,48	293,0	246,5	82	1a	860,47	86,96	0,83	49,90
20 ^a	P41	5,48	235,9	240,3	78	1a	861,57	99,03	0,71	35,19
21 ^a	P42	5,48	*	*	82	1a	861,40	96,85	0,70	***
22 ^a	P43	5,53	292,6	347,4	***	1a	861,20	88,45	0,90	49,69
23 ^a	P44	5,59	292,4	346,3	82	1a	861,87	84,99	1,09	49,29
24 ^a	P45	5,62	292,5	340,5	84	1a	862,57	87,32	0,87	49,08
25 ^a	P46	5,62	293,0	346,2	82	1a	862,90	90,56	0,96	50,42
26 ^a	P47	5,61	292,7	349,0	***	1a	863,10	-	1,37	49,13
Especificação		2,5 – 5,5	245,0- 310,0	370,0 (máx)	38 (mín)	1	820-880	-	0,25	42

* As amostras não puderam ser destiladas.

** Os valores não foram calculados em razão da ausência dos valores da destilação.

*** Teste não realizado em razão de falha no equipamento.

Tabela 2 Resultados das análises físico-químicas de amostras do tanque azul de aço carbono com revestimento

Semanas	Amostra	Viscosidade 40°C (mm ² /s)	Destilação automática		Ponto de fulgor (°C)	Corrosão ao cobre	Densidade 20°C (Kg/m ³)	Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	Resíduo de carbono (%)	Índice de Cetano
			50%	85%						
1 ^a	A01	5,37	297,1	344,1	64	1a	858,33	82,73	0,96	48,92
	A02	5,38	296,8	343,4	65	1a	858,47	84,60	0,67	49,13
	A03	5,37	297,1	344,1	63	1a	857,93	87,11	1,25	49,39
	A04	5,54	297,1	244	66	1a	858,53	88,23	1,22	41,09
	A05	5,36	296,7	343,2	66	1a	858,83	87,28	1,10	48,87
	A06	5,44	296,4	336,9	64	1a	858,40	87,43	1,07	48,56
2 ^a	A07	5,34	292,2	344,1	69	1b	858,07	87,86	1,37	47,16
	A08	5,49	296,7	335,6	70	1a	858,73	86,53	0,86	48,19
	A09	5,34	297	338,8	68	1b	858,63	78,90	1,17	48,35
	A10	5,37	296,7	335	68	1a	858,17	84,15	1,18	48,55
	A11	5,48	*	*	68	1b	857,90	86,69	1,35	**
3 ^a	A12	5,37	296,7	341	72	1a	858,20	82,21	0,86	49,44
	A13	5,36	*	*	68	1a	858,30	76,32	1,54	**
	A14	5,44	297,4	332,2	68	1a	858,37	77,06	2,00	48,88
4 ^a	A15	5,10	297	330	68	1a	858,17	81,48	1,71	48,17
	A16	5,47	296,6	332,6	70	1a	859,43	74,39	1,73	48,26
	A17	5,32	297,7	329,9	65	1a	858,27	81,32	1,49	48,58

5 ^a	A18	5,46	296,5	333,6	71	1a	857,27	80,22	0,83	48,68
	A19	5,27	296,4	336,1	72	1b	859,03	85,37	0,93	48,15
	A20	5,29	*	*	72	1a	857,83	84,31	2,26	**
6 ^a	A21	5,30	296,6	342,5	70	1a	858,40	85,85	1,52	49,22
	A22	5,35	295,9	330,8	72	1a	857,57	85,26	0,90	49,15
	A23	5,46	295,3	336,5	72	1a	858,57	84,98	0,58	48,49
7 ^a	A24	5,52	297,1	330,6	72	1a	858,97	83,98	0,83	48,30
	A25	5,53	295,3	329,3	72	1b	859,10	81,16	0,78	47,68
8 ^a	A26	5,54	294,9	336,4	72	1a	859,17	85,10	0,75	**
	A27	****	****	****	****	****	****	****	****	****
9 ^a	A28	5,56	317,1	361,1	72	1a	858,93	85,61	0,73	54,39
	A29	5,54	297,9	342,2	72	1a	858,67	85,09	0,69	49,05
10 ^a	A30	5,33	*	*	72	1a	858,67	84,22	0,44	**
11 ^a	A31	5,54	*	*	74	1a	858,77	83,59	0,76	**
12 ^a	A32	5,54	297,3	337,2	77	1a	859,27	83,59	0,61	48,82
13 ^a	A33	5,44	296,7	345,3	78	1a	859,47	90,01	0,95	49,37
14 ^a	A34	5,62	297,4	344,9	76	1a	859,20	86,37	1,02	49,24
15 ^a	A35	5,58	*	*	76	1a	860,17	86,19	1,05	**
16 ^a	A36	5,49	*	*	75	1a	860,13	91,61	0,93	**
17 ^a	A37	5,48	*	*	74	1a	858,93	90,72	2,09	**
18 ^a	A38	5,69	*	*	75	1a	860,17	90,58	0,61	**
19 ^a	A39	5,48	297,4	344,8	76	1a	860,67	95,08	0,82	48,57
20 ^a	A40	5,69	*	*	78	1a	860,73	93,16	0,91	**
21 ^a	A41	5,66	*	*	77	1a	860,73	88,09	0,76	**
22 ^a	A42	5,69	296,9	344,7	78	1a	861,40	90,22	1,10	48,68
23 ^a	A43	5,71	297,5	344,7	78	1a	862,03	94,46	1,13	48,44
24 ^a	A44	5,67	*	*	78	1a	861,20	94,12	0,96	**
25 ^a	A45	5,74	297,3	344,8	***	1a	861,47	95,68	0,95	48,32
26 ^a	A46	6,00	295,3	342,7	***	1a	861,57	82,08	1,01	47,16
27 ^a	A47	5,87	297,9	345,6	***	1a	861,63	81,32	0,78	48,09
Especificação		2,5 – 5,5	245,0- 310,0	370,0 (máx)	38 (mín)	1	820-880	-	0,25	42

* As amostras não puderam ser destiladas.

** Os valores não foram calculados em razão da ausência dos valores da destilação.

*** Teste não realizado em razão de falha no equipamento.

**** Amostra descartada.

Tabela 3 Resultados das análises físico-químicas de amostras do tanque verde de aço carbono sem revestimento

Semanas	Amostra	Viscosidade 40 °C (mm ² /s)	Destilação automática		Ponto de fulgor (°C)	Corrosão ao cobre	Densidade 20 °C (Kg/m ³)	Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	Resíduo de carbono (%)	Índice de Cetano
			50%	85%						
1 ^a	V01	4,57	282,0	336,0	32	1a	851,87	93,28	1,26	44,69
	V02	4,53	283,7	337,4	32	1a	851,37	93,69	1,76	45,11
	V03	4,33	282,9	338,0	30	1a	851,40	88,12	2,09	43,91
	V04	4,22	278,3	333,1	29	1a	851,87	81,75	1,76	42,37
	V05	4,34	282,8	337,0	32	1a	852,37	82,18	1,22	43,53
	V06	4,35	284,0	333,6	30	1a	851,90	81,04	1,08	45,00
	V07	4,30	281,5	336,6	32	1a	852,07	87,24	2,41	43,54
	V08	4,33	281,2	332,3	32	1a	850,97	88,06	1,32	47,30
	V09	4,22	276,8	333,6	30	1a	851,70	86,70	1,42	41,88
2 ^a	V10	4,38	293,9	333,7	32	1a	853,10	80,51	1,46	48,28
	V11	4,20	283,6	336,6	29	1a	852,63	87,15	1,36	44,77
	V12	4,36	282,6	337,3	32	1a	851,83	86,67	1,06	45,24
	V13	4,23	281,0	337,5	32	1a	852,57	86,25	1,14	42,98
3 ^a	V14	4,23	281,7	332,9	32	1a	852,50	80,75	2,45	44,70
	V15	4,35	281,0	332,9	32	1b	851,70	91,28	2,31	44,64
	V16	4,34	*	*	32	1a	852,27	91,75	1,89	**
4 ^a	V17	4,26	283,7	337,7	32	1a	851,93	89,52	1,55	45,93
	V18	4,25	281,2	332,8	32	1a	852,23	90,65	1,10	44,35
	V19	4,31	279,9	335,9	34	1a	853,00	90,30	2,16	43,34
	V20	4,32	277,9	330,9	32	1a	853,17	89,41	1,57	41,68
5 ^a	V21	4,24	278,4	332,9	32	1a	852,43	84,77	2,42	42,34
	V22	4,30	278,5	333,9	32	1a	853,40	86,25	1,66	41,98
6 ^a	V23	4,39	281,2	333,3	32	1a	852,57	92,86	1,32	44,36
	V24	****	****	****	****	****	****	****	****	****
7 ^a	V25	4,44	283,3	339,0	32	1a	853,60	91,87	0,63	42,38
	V26	4,47	283,1	337,5	31	1a	852,40	89,82	1,37	44,00
8 ^a	V27	4,40	277,2	331,2	40	1a	853,17	94,83	0,74	42,44
	V28	4,40	285,1	339,0	38	1a	853,87	87,04	0,85	45,92
9 ^a	V29	4,35	284,9	338,9	34	1a	853,27	87,01	0,77	45,01
10 ^a	V30	4,47	284,3	339,7	34	1a	853,77	86,87	0,92	44,24
11 ^a	V31	4,47	282,8	337,7	34	1a	855,70	95,74	0,95	41,28
12 ^a	V32	4,45	285,2	339,6	34	1a	853,47	86,30	1,63	44,76
13 ^a	V33	4,45	285,4	336,6	36	1a	860,17	85,53	0,94	42,15
14 ^a	V34	4,61	284,9	337,2	36	1a	857,90	90,72	0,81	43,35
15 ^a	V35	4,56	281,8	334,7	37	1a	854,67	91,83	1,14	42,44
16 ^a	V36	4,62	285,0	336,2	34	1a	855,17	106,94	1,11	43,84

17 ^a	V37	4,56	285,8	355,7	36	1a	854,90	101,96	0,94	45,47
18 ^a	V38	4,64	287,0	333,8	34	1a	856,83	103,78	0,99	44,86
19 ^a	V39	4,77	285,1	332,9	39	1a	856,20	93,21	0,94	44,40
20 ^a	V40	4,56	286,9	335,6	37	1a	856,77	91,92	1,30	45,67
21 ^a	V41	4,61	286,8	333,8	38	1a	856,40	93,05	1,24	45,64
22 ^a	V42	4,58	287,3	333,7	37	1a	857,30	97,06	1,05	45,83
23 ^a	V43	4,73	*	*	***	1a	856,97	96,71	1,42	**
24 ^a	V44	4,79	*	*	***	1a	857,13	81,52	1,22	**
25 ^a	V45	4,72	287,1	328,6	***	1a	857,17	84,03	1,67	46,42
26 ^a	V46	4,75	285,9	326,3	***	1a	857,30	88,95	2,14	46,31
Especificação		2,5 – 5,5	245,0- 310,0	370,0 (máx)	38 (mín)	1	820-880	-	0,25	42

* As amostras não puderam ser destiladas.

** Os valores não foram calculados em razão da ausência dos valores da destilação.

*** Teste não realizado em razão de falha no equipamento.

**** Amostra descartada.

O monitoramento de propriedades como viscosidade e densidade é de grande importância, pois elas exercem significativa influência na circulação e injeção do combustível em motores de injeção por combustão como já foi mencionado anteriormente. Os resultados obtidos para essas duas propriedades estão ilustrados nos gráficos da Figura 21.

A viscosidade das amostras dos três tanques variou no decorrer do tempo apresentando uma leve tendência de crescimento, como pode ser observado no gráfico (Figura 21a). Entretanto, nota-se que nos vinte e cinco primeiros dias a variação é maior, decrescendo inicialmente para somente depois aumentar ligeiramente. Comportamento esse, notado nas amostras de todos os tanques.

Esse comportamento inicial pode ser atribuído à chamada autoxidação, na qual o óleo é degradado pela ação do oxigênio atmosférico, formando peróxidos e hidroperóxidos ²². Com isso, há a formação de radicais, que podem ter contribuído para uma diminuição da viscosidade do bio-óleo. Ao longo do tempo, esses radicais podem sofrer reações de polimerização, aumentando as cadeias dos hidrocarbonetos e conseqüentemente a viscosidade.

Embora, tenha sido observado um ligeiro aumento da viscosidade no período de armazenamento, a maior parte das amostras apresentou viscosidade dentro da faixa especificada para o diesel de petróleo, com exceção das amostras do tanque azul que, por volta dos cinquenta dias de estocagem, ficam com viscosidades acima do limite especificado pela norma, entretanto os valores obtidos permaneceram muito próximos desse limite.

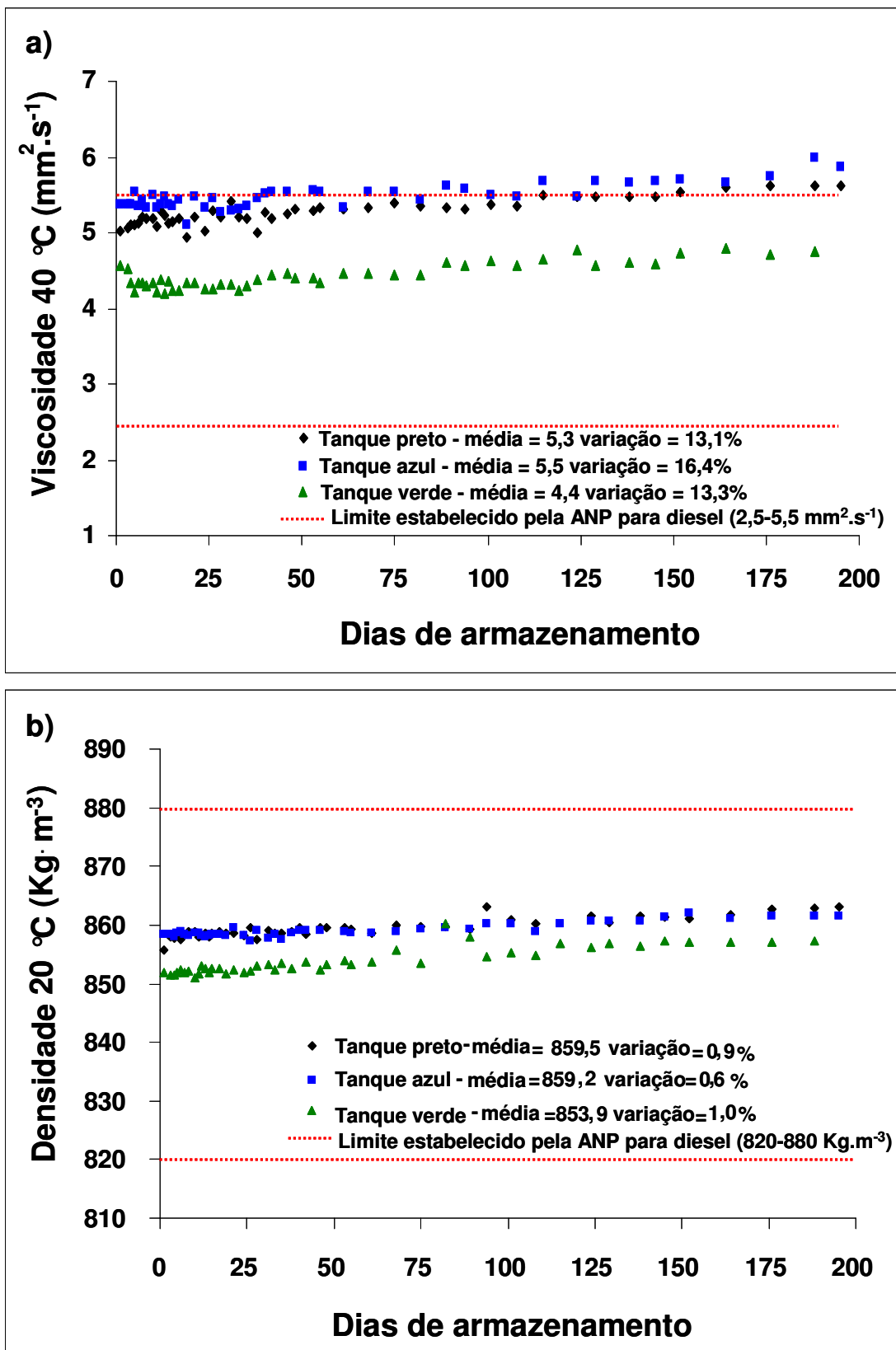


Figura 21 Gráficos da variação da viscosidade (a) e da densidade (b) para os três tanques durante as vinte e seis semanas de armazenamento.

Os resultados mostram que a densidade praticamente não é afetada pela degradação oxidativa, havendo uma leve tendência de aumento como pode ser observado na Figura 21b, a qual é bem sutil para as amostras dos três tanques. Isso sugere que a polimerização oxidativa leva a produtos ramificados que, mesmo ocorrendo o aumento em massa das moléculas, possuem um empacotamento dificultado e, dessa forma, a variação da densidade é pequena permanecendo assim dentro do especificado pela ANP. Este resultado é esperado tendo em vista que a posição das duplas ligações é no meio das cadeias alquílicas.

Deve-se destacar que o comportamento das amostras de bio-óleo armazenado nos três tanques durante o período de estocagem para a viscosidade e densidade é bem semelhante, não sendo detectada interferência do tipo de material que compõe os recipientes.

As temperaturas de destilação do bio-óleo também foram monitoradas durante essas vinte e seis semanas. A Figura 22 traz os gráficos que ilustram os valores das tabelas de resultados para esse teste.

Para a temperatura em que 50 % do volume da amostra foi destilado, os resultados também são semelhantes para os três tanques, tendo sido observado um ligeiro aumento da temperatura com o tempo. Já para a temperatura correspondente aos 85 % de volume recuperado, os valores oscilaram um pouco mais, mas em todos os casos permaneceram dentro do especificado.

Vale ressaltar que o aumento na temperatura de destilação com o tempo de armazenamento sugere a ocorrência de polimerização oxidativa do óleo. Principalmente pelo fato de que algumas amostras, tanto do tanque azul quanto do preto, não puderam ser destiladas, como mostram os resultados das Tabelas 1 e 2, sugerindo a polimerização das amostras e tornando-as mais pesadas.

Também pode ter ocorrido uma má homogeneização dos produtos dentro do tanque, visto que a mesma foi realizada manualmente, podendo assim, serem coletadas alíquotas com frações diferentes dos produtos.

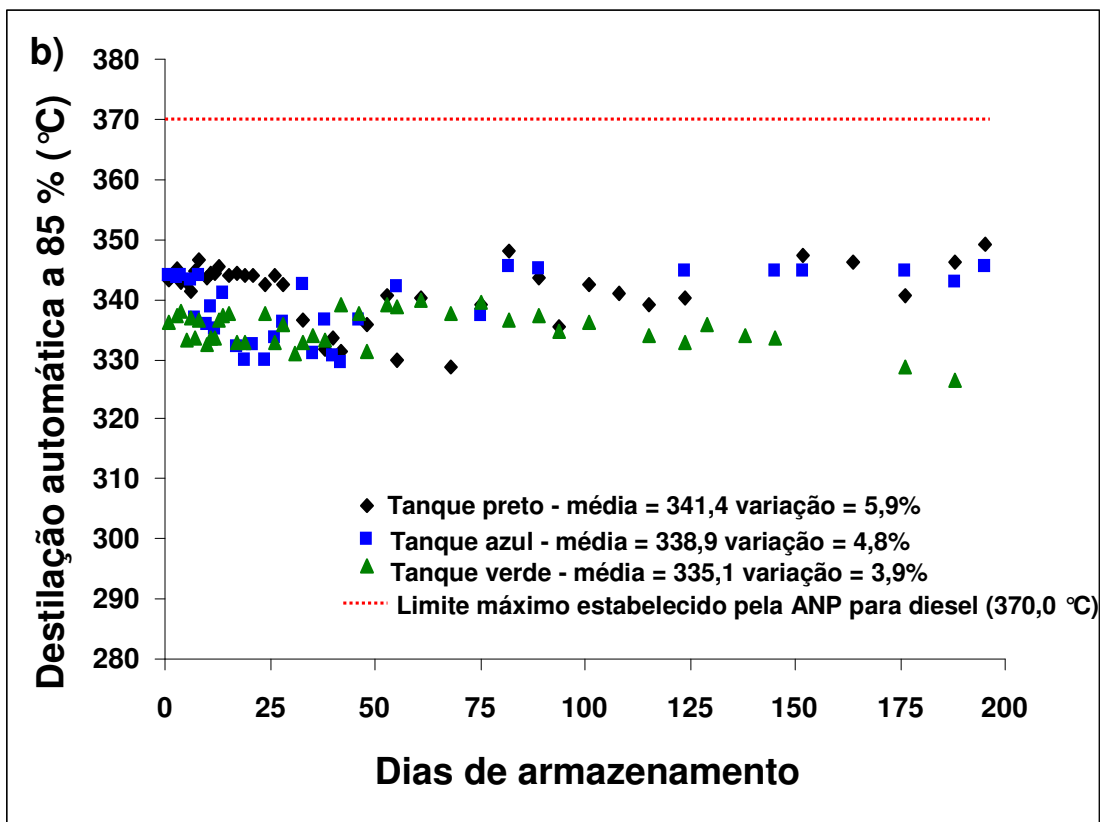
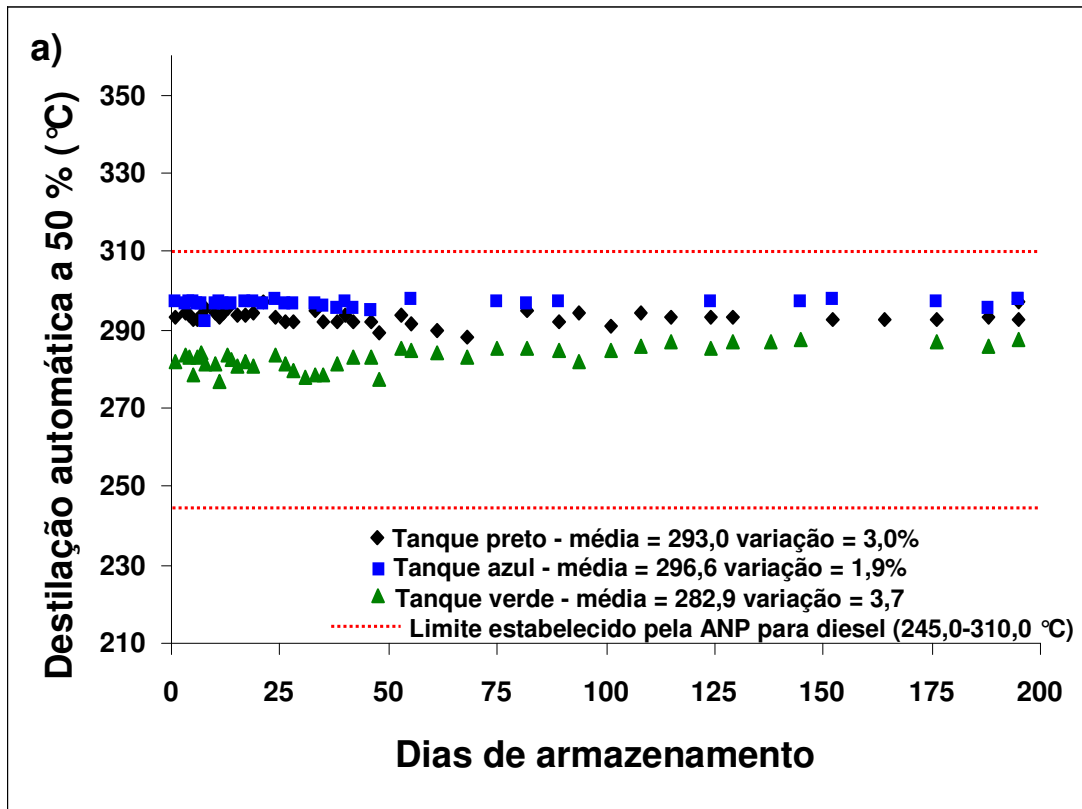


Figura 22 Gráficos da variação das temperaturas de destilações automáticas em (a) 50 % do volume destilado e em (b) 85 % do volume destilado durante as vinte e seis semanas de armazenamento.

Os dados relativos à variação do ponto de fulgor durante o tempo de armazenamento são apresentados na Figura 23a. Os resultados mostram que as amostras armazenadas nos tanques azul e preto apresentaram valores dentro dos limites estabelecidos pela ANP, enquanto as amostras armazenadas no tanque verde apresentaram valores abaixo do limite estabelecido pela ANP. No entanto, para os três tanques, observa-se que o ponto de fulgor aumentou consideravelmente com o tempo de armazenamento, com variações de até 42 %.

O aumento nos valores do ponto de fulgor com o tempo de armazenamento pode também ser explicado pela diminuição das frações leves, tornando o bio-óleo mais pesado. A polimerização oxidativa é uma das razões pela qual o produto pode ter ficado mais pesado, o que confirma os resultados de destilação.

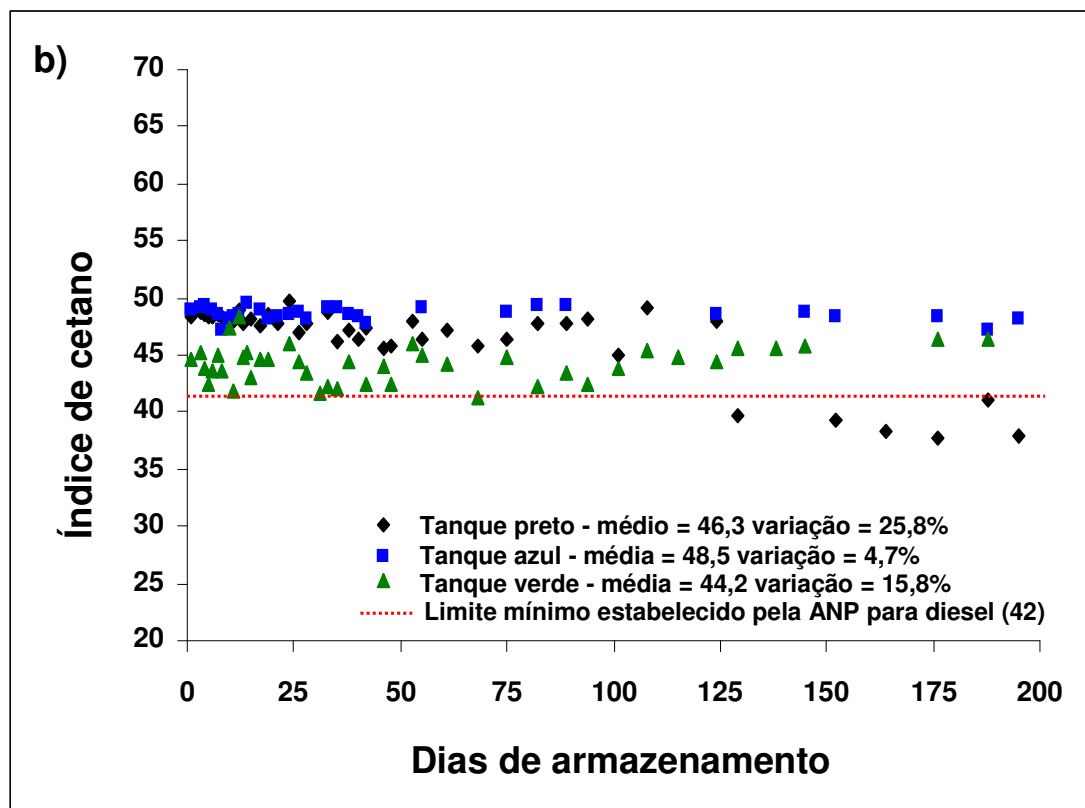
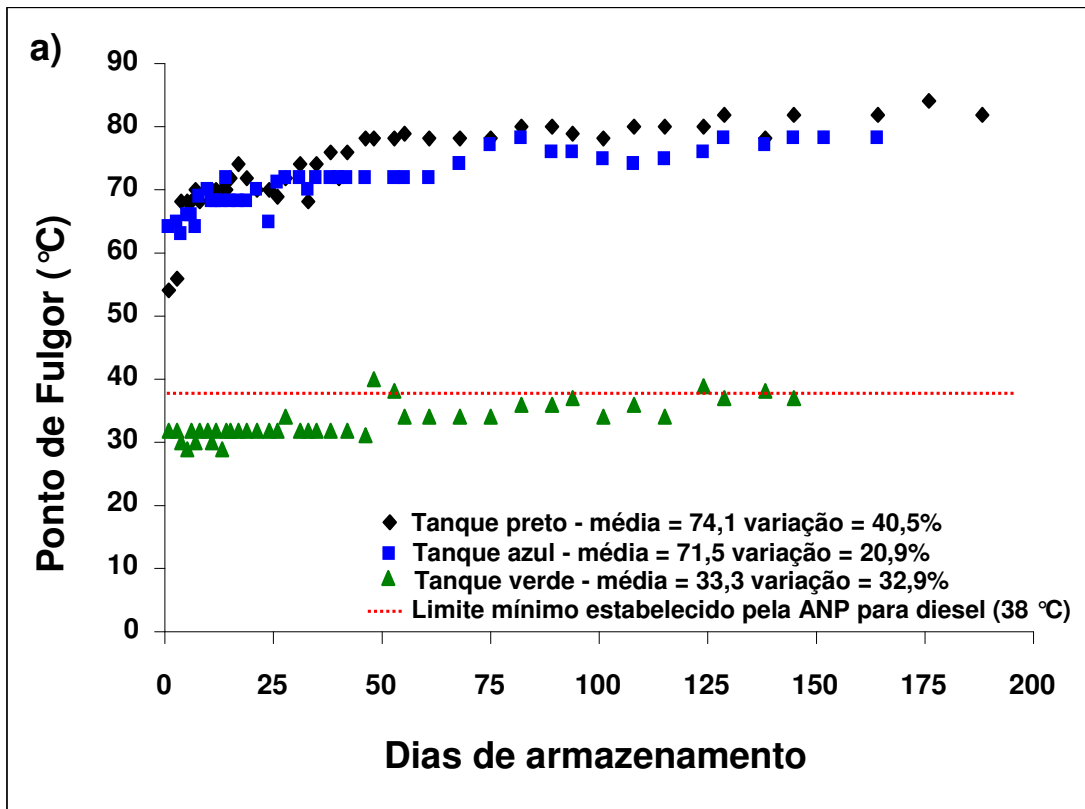


Figura 23 Gráficos da variação do ponto de fulgor (a) e índice de cetano (b) para os três tanques durante as vinte e seis semanas de armazenamento.

Os resultados da Figura 23a mostram que os valores para amostras coletadas do tanque verde apresentam pontos de fulgor mais baixos do que as amostras dos outros tanques. Esta diferença se deve ao fato de a contribuição dos pratos da torre de destilação ter sido diferente, o que ocasionou a produção de um bio-óleo com um teor mais elevado de frações mais leves. Note-se que as temperaturas para os 50 % recuperados na destilação (Figura 22a) para as amostras do tanque verde são menores do que as dos outros dois tanques. Destaque-se que devido ao elevado teor de frações leves, algumas amostras coletadas do tanque verde nem puderam ser destiladas.

Devido a uma falha do equipamento, valores de ponto de fulgor para o final do período de armazenamento não puderam ser obtidos.

O índice de cetano foi calculado utilizando os valores de densidade a 15 °C, e as temperaturas para 10 %, 50 % e 90 % do volume recuperados na destilação. Por essa razão não foi possível realizar o cálculo para todas as amostras, pois em alguns casos elas não puderam ser destiladas como já foi mencionado. Os resultados para o índice de cetano extraídos das Tabelas 1 a 3 são apresentados na Figura 23b.

Para a maioria das medidas realizadas ao longo do tempo de armazenamento, o índice de cetano se manteve acima do mínimo especificado pela ANP, o que é de grande importância, pois valores baixos de índice de cetano acarretam dificuldades para partida a frio, depósitos nos pistões e mau funcionamento do motor.

As amostras dos três tanques apresentaram uma variação do índice de cetano tendendo a queda desses valores. Esse comportamento não é tão evidente, mas pode ser explicado devido ao fato de que com o aumento da densidade e da viscosidade torna-se mais difícil a atomização do óleo, conseqüentemente o valor do índice de cetano diminui. Vale ressaltar que essa fórmula está destinada ao cálculo de índice de cetano para o diesel, que apresenta apenas hidrocarbonetos em sua composição. Muito diferente do bio-óleo que possui compostos oxigenados desde a produção.

Os resultados para o índice de acidez são apresentados na Figura 24a. Neste caso nota-se um aumento dos valores do índice de acidez com o tempo de armazenamento para as amostras dos três tipos de tanque. Este aumento da acidez pode ser explicado pela degradação oxidativa, que causa um aumento do teor de ácidos carboxílicos já presentes no bio-óleo, produtos originários da reação de craqueamento térmico.

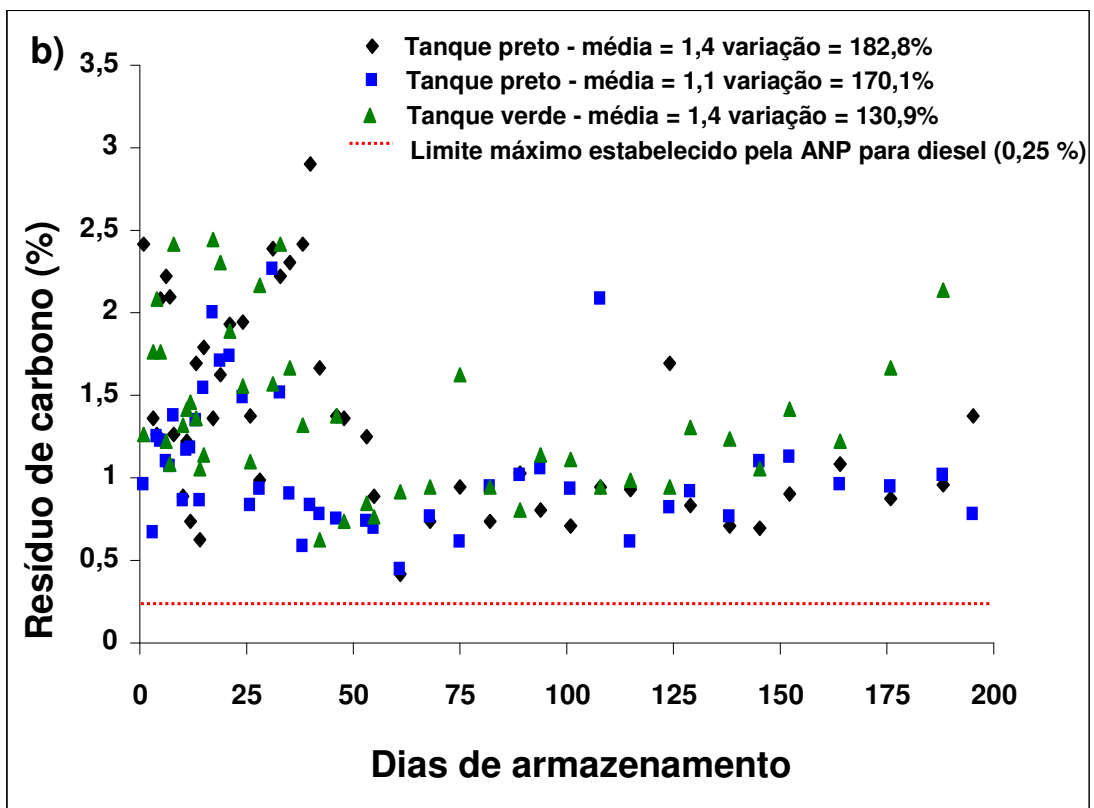
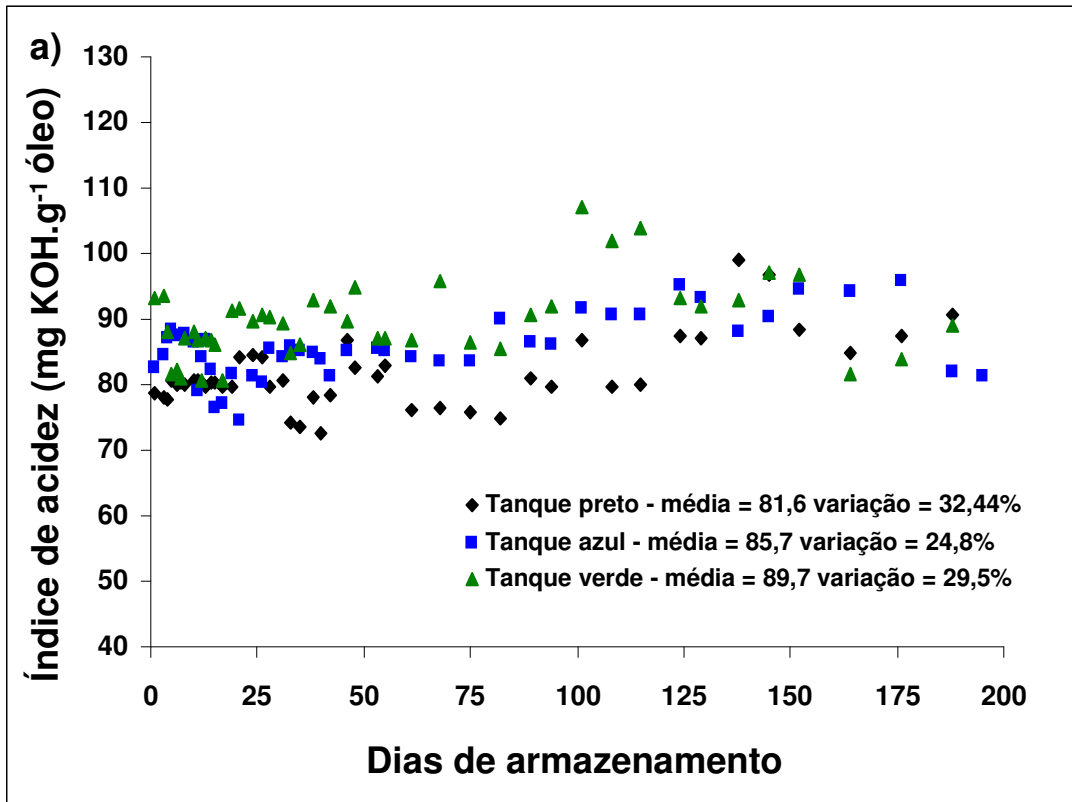


Figura 24 Gráficos da variação do índice de acidez (a) e resíduo de carbono (b) para os três tanques durante as vinte e seis semanas de armazenamento.

Os resultados para resíduo de carbono são apresentados na Figura 24b. Nota-se que os valores obtidos apresentam variações significativas, não podendo ser estabelecida nenhuma tendência. Apenas pode-se concluir que os valores obtidos estão acima do limite estabelecido pela ANP, mesmo para as amostras recém coletadas. No entanto, não temos uma explicação adequada até o momento para esta observação experimental, serão necessários outros estudos para isso.

Os resultados obtidos para o teste de corrosão ao cobre se mantiveram dentro do especificado para todas as amostras durante todo o período de armazenamento como pode ser observado nas tabelas de resultados já apresentadas. Com isso, nota-se que o grau de corrosividade do produto é baixo, visto que ele também apresenta um teor de enxofre muito baixo devido à origem do produto.

Uma vez que o bio-óleo apresenta ácidos carboxílicos em sua composição, decidiu-se por realizar testes de corrosão por perda de massa, em que peças de aço inox ficaram submersas em amostras de bio-óleo que possuíam apenas um dia de armazenamento. Em intervalos de tempo regulares eram realizadas as medidas de massa da peça exposta ao bio-óleo. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 Valores de perda de massa das amostras de bio-óleo com variação do tempo de exposição.

Tempo (h)	Perda de massa (10^{-4})		
	Tanque preto	Tanque azul	Tanque verde
1	0,0	0,4	0,2
2	0,4	0,4	1,4
4	1,9	0,9	0,7
8	1,4	0,0	3,3
16	4,4	4,2	4,9
32	5,6	5,6	6,3
64	10,3	9,4	10,3
128	14,2	16,8	11,7

Esse teste confirma que o óleo possui um baixo poder corrosivo, pois foi verificada uma variação muito pequena da massa (escala de 10^{-4}) que se manifestou unicamente nas primeiras quatro horas de contato com o combustível e que se estabilizou após esse período, como mostra o gráfico da Figura 25. Essa variação inicial da massa pode indicar que ocorreu apenas uma limpeza da superfície metálica, o que é

de se esperar tendo em vista a dissolução de óxidos facilitada pela presença de compostos oxigenados.

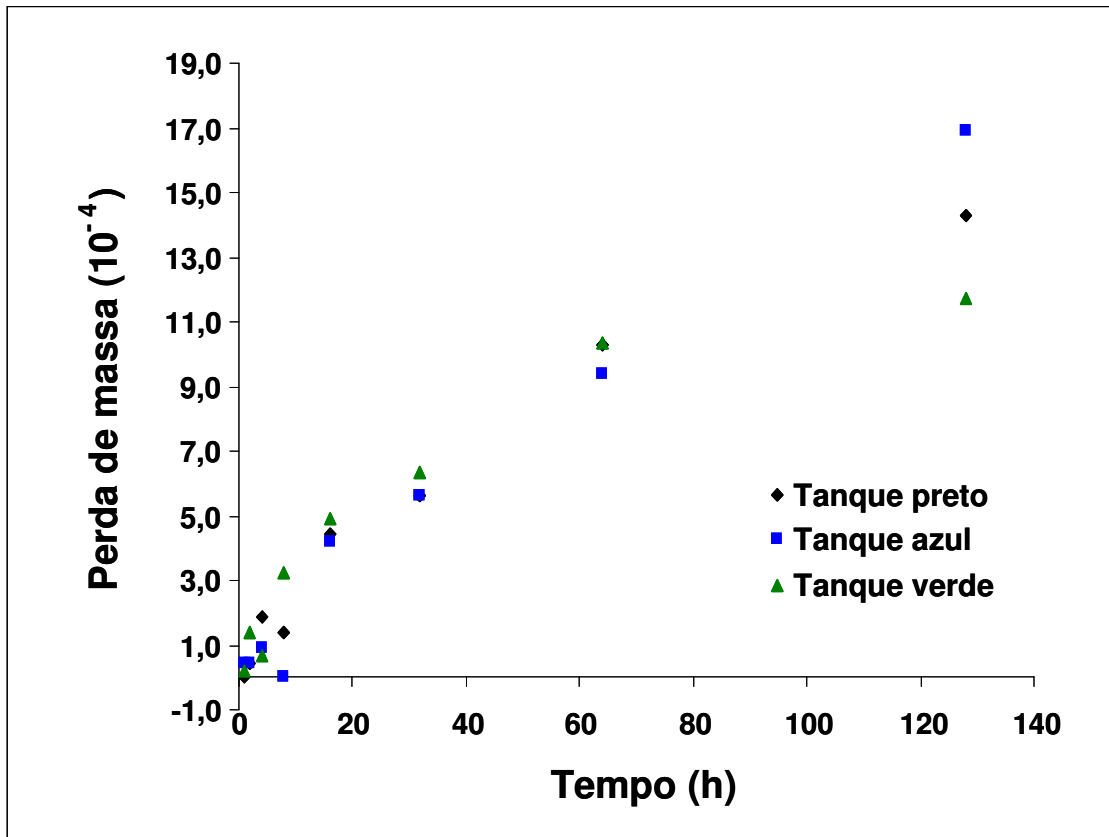


Figura 25 Gráfico da perda de massa pelo tempo.

Também foram realizados testes de estabilidade oxidativa pelo método Rancimat de todas as amostras para obter o PI. Os resultados foram surpreendentes, pois todas as amostras de bio-óleo dos três tanques, e em qualquer tempo de armazenamento, apresentaram PI igual a zero, como mostram os gráficos da Figura 26, que trazem a curva de condutividade das primeiras e das últimas amostras de cada tanque.

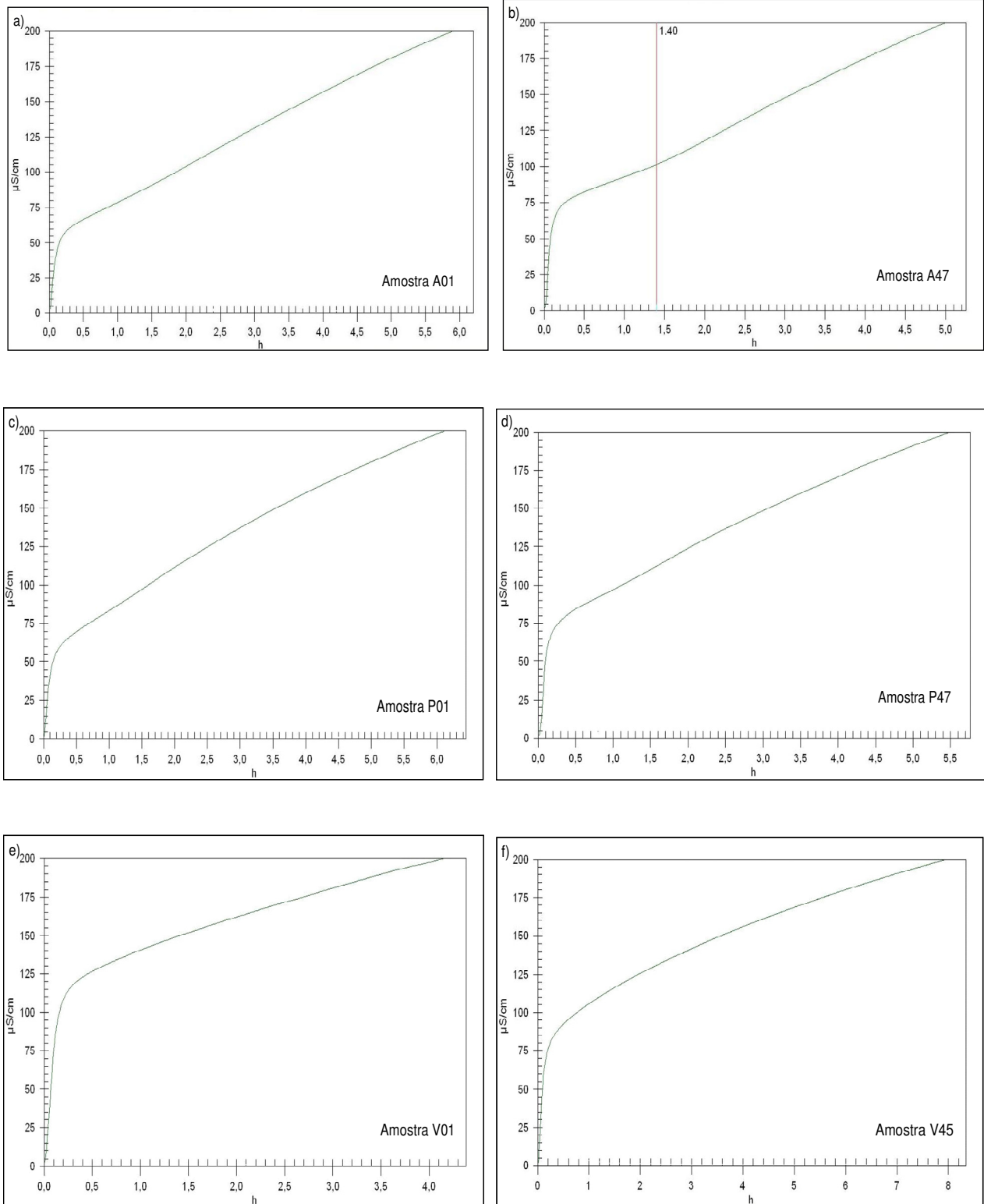


Figura 26 Gráficos do período de indução das primeiras amostras de bio-óleo armazenado no tanque azul (a), preto (c) e verde (e) e das últimas amostras coletadas da vigésima sexta semana (b), (d) e (f).

Esses resultados sugerem a presença de ácidos carboxílicos voláteis presentes no bio-óleo desde a produção, resultado da reação de craqueamento e não gerados por degradação oxidativa da amostra. Cabe ressaltar que esse método foi desenvolvido para determinar o PI do biodiesel e de amostras de óleos e gorduras, os quais não apresentam compostos facilmente ionizáveis e voláteis como é o caso do bio-óleo. Assim, pode-se concluir que o Rancimat não é um método que possa ser usado para avaliar a estabilidade oxidativa do bio-óleo por este possuir compostos voláteis e facilmente ionizáveis.

A título de comparação, o mesmo teste foi realizado para um biodiesel de soja. Essa amostra estava sob refrigeração a 40 dias. E o resultado de PI obtido foi de 1,74 h, como mostra o gráfico da Figura 27, o que parece estar bastante em acordo com o esperado com uma amostra de biodiesel de soja sem o uso de anti-oxidantes e já envelhecida. De fato, valores publicados na literatura para biodiesel de soja pouco envelhecidos situam-se abaixo de 1 hora ^{58,68}, sendo necessário sempre adicionar antioxidantes para que o biodiesel comercial de soja atinja o valor especificado pela ANP ⁶⁹, que é de 6 horas.

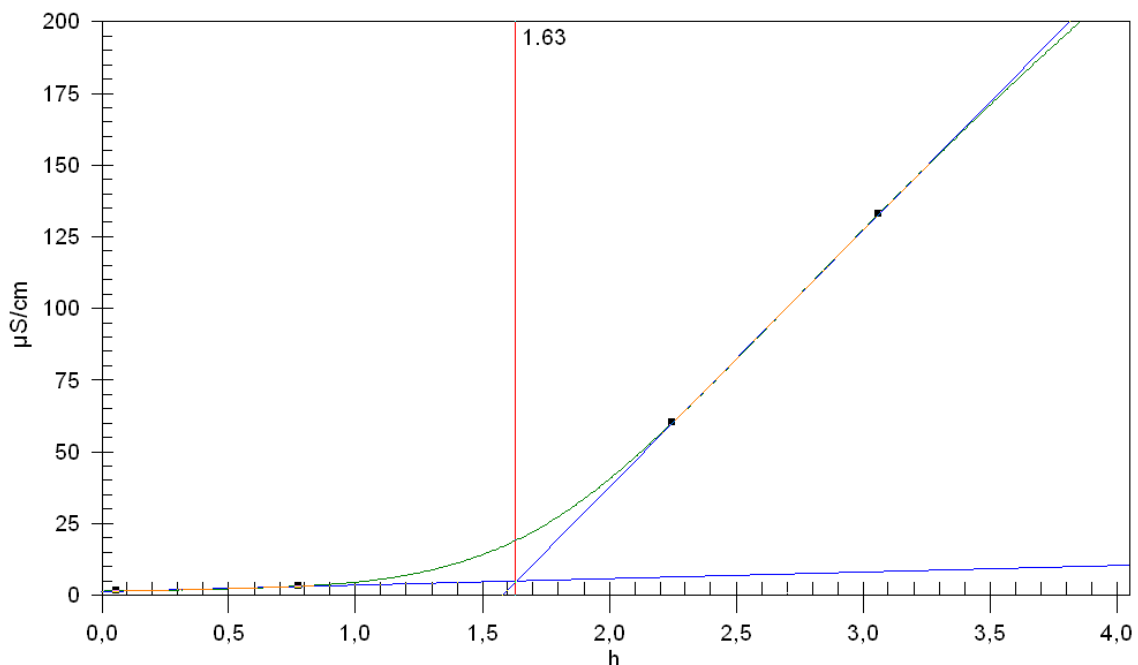


Figura 27 Gráfico do período de indução para uma amostra de biodiesel de soja.

Como não foi possível monitorar a degradação do bio-óleo utilizando o Rancimat, foi desenvolvido outro método para acompanhar essa oxidação. Essa nova metodologia consistiu em se avaliar o consumo de oxigênio de amostras sendo expostas a O₂ a uma pressão de 30 bar e temperatura de 100 °C em um reator sob agitação.

O experimento foi realizado para a amostra de bio-óleo do tanque verde armazenada por apenas um dia e a mesma amostra de biodiesel testada no Rancimat. Não foram utilizadas frações dos outros tanques em razão da falta de volume. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 Tabela com os valores de pressão e tempo para o teste de oxidação do biodiesel e bioóleo.

Biodiesel		Bio-óleo	
Tempo (min.)	Pressão (bar)	Tempo (min.)	Pressão (bar)
0	29,8	0,46	38,2
0,50	36,3	1,08	37,7
0,75	35,6	1,25	37,3
1,00	34,9	1,42	37,0
1,25	34,3	1,58	36,7
1,50	33,7	1,75	36,4
1,75	33,3	1,92	36,2
2,00	32,9	2,08	36,0
2,25	32,5	2,25	35,7
2,50	32,2	2,75	35,2
2,75	31,8	3,25	34,7
5,75	29,4	4,25	34,3
6,00	29,3	5,25	33,6
6,50	29,0	6,25	33,0
7,00	28,8	7,25	32,8
7,50	28,5	9,00	31,8
8,00	28,3	10,52	27,0
17,75	23,9	12,33	25,3
18,25	23,9	14,82	24,1
19,25	23,7	17,82	23,2
21,75	23,2	35,73	19,7
39,25	20,4		
40,25	20,3		

Antes de buscar uma interpretação para os resultados apresentados, é muito importante ressaltar que esse teste ainda está em desenvolvimento e ainda não foi validado. A discussão apresentada é apenas uma sugestão do que pode estar

ocorrendo durante o processo oxidativo. Novos testes serão realizados para a validação do método.

O gráfico da Figura 28 mostra a curva dos valores da Tabela 5. Nesse gráfico é interessante observar que o consumo de oxigênio pelo biodiesel é maior do que pelo bio-óleo em até 10 horas de reação. Depois desse momento, ambos tendem a estabilizar por volta de 20 bar até 45 horas de reação. Esses resultados podem indicar maior estabilidade do bio-óleo de soja em comparação ao biodiesel de mesma matéria prima, entretanto novos testes serão realizados para uma melhor conclusão desses resultados.

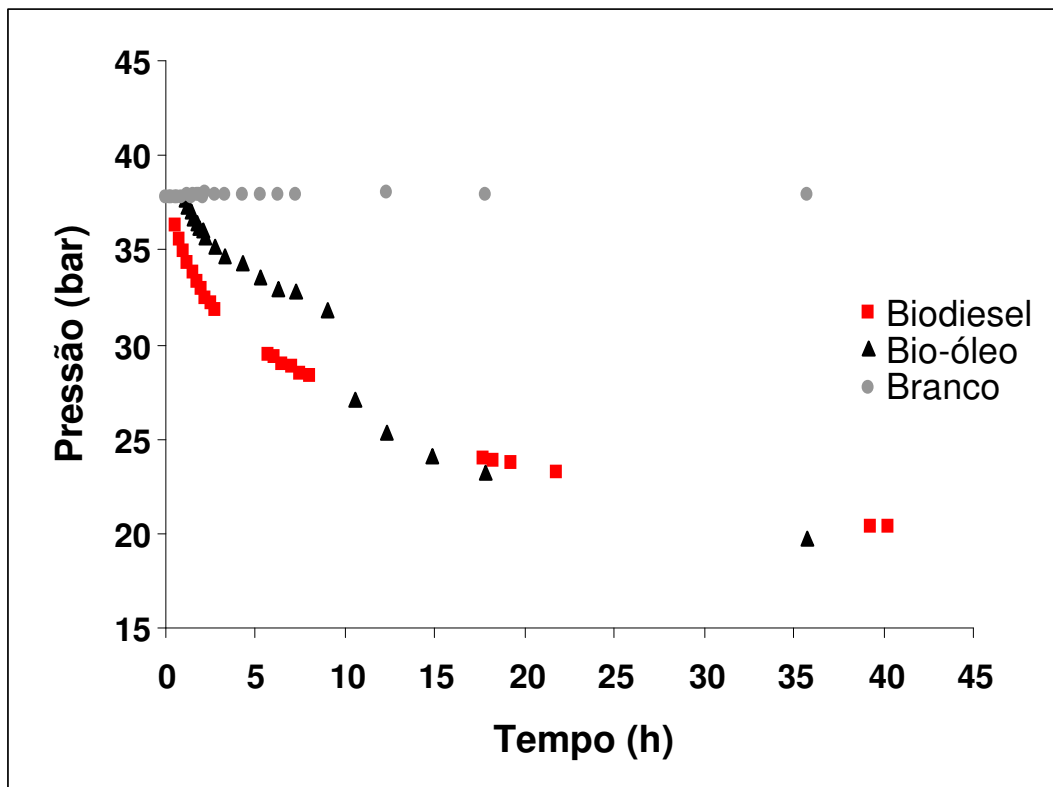


Figura 28 Gráfico de estabilidade oxidativa com perda de pressão por tempo de reação para o biodiesel e o bio-óleo de soja.

4.2 Análises dos cromatogramas.

Os cromatogramas obtidos para as amostras de bio-óleo ao longo do armazenamento apresentam vários picos, indicando um número elevado de substâncias presentes em cada uma como mostram as Figuras de 29 a 31. Elas ilustram os

cromatogramas obtidos para amostras no início da estocagem e no período final. Nelas é possível observar que os picos além de inúmeros também se encontram muito próximos, o que dificulta a identificação dos mesmos.

A Tabela do Anexo 1 mostra os picos que puderam ser identificados de acordo com o banco de dados do *software*. Em razão dessa dificuldade não é possível fazer uma análise quantitativa dos produtos, sendo esta apenas qualitativa. Por esse motivo, os picos identificados em cada amostra não compreendem todos aqueles observados nos cromatogramas, permitindo apenas a identificação de um número reduzido dos compostos presentes.

O resultado dos cromatogramas confirma a presença de ácidos carboxílicos e outros compostos oxigenados, como grupos carbonila e/ou hidroxila, além de diversos hidrocarbonetos saturados, olefinas e aromáticos. Comparando os cromatogramas que aparecem nas Figuras 29 a 31 é possível observar que os picos correspondentes aos produtos mais leves, com tempos de retenção menores, estão em maior quantidade na primeira semana do que na última. Este resultado corrobora os resultados dos testes físico-químicos, pois indicam que após 6 meses de estocagem as amostras apresentam compostos mais pesados.

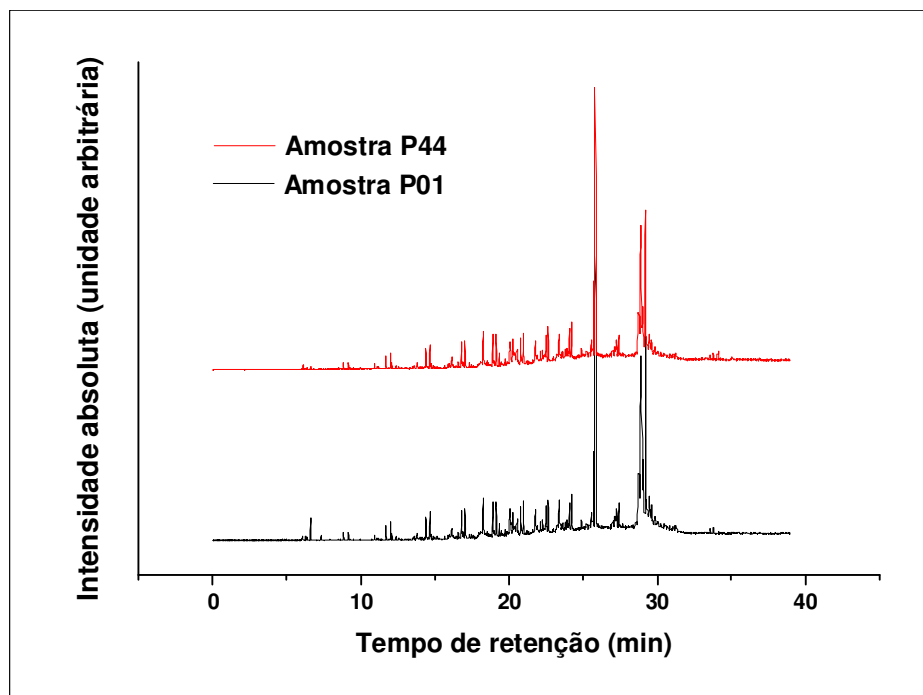


Figura 29 Cromatogramas das amostras do tanque preto em tempos diferentes de armazenamento.

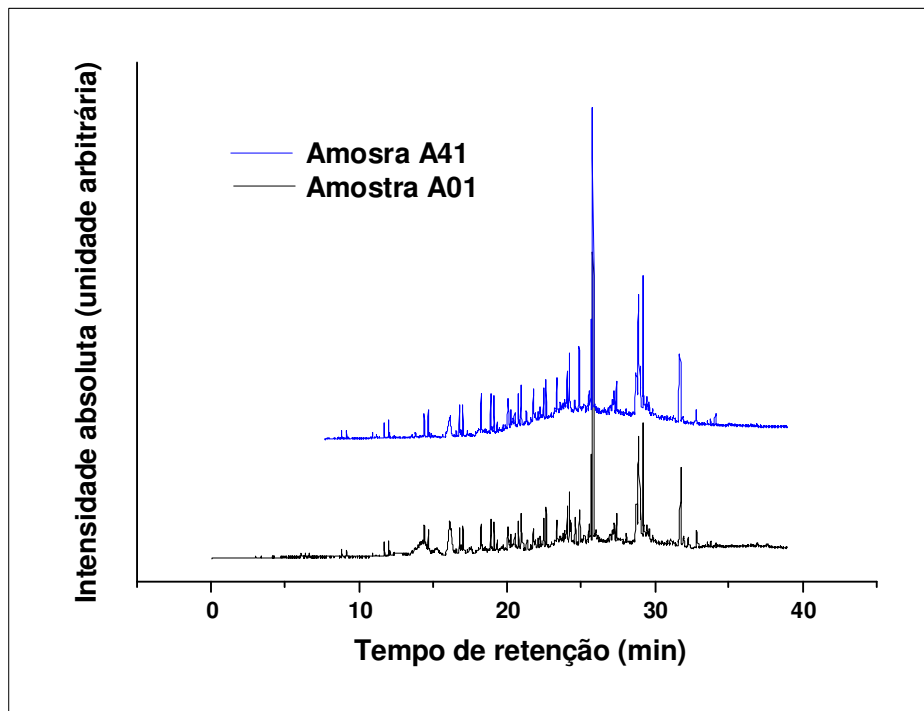


Figura 30 Cromatogramas das amostras do tanque azul em tempos diferentes de armazenamento.

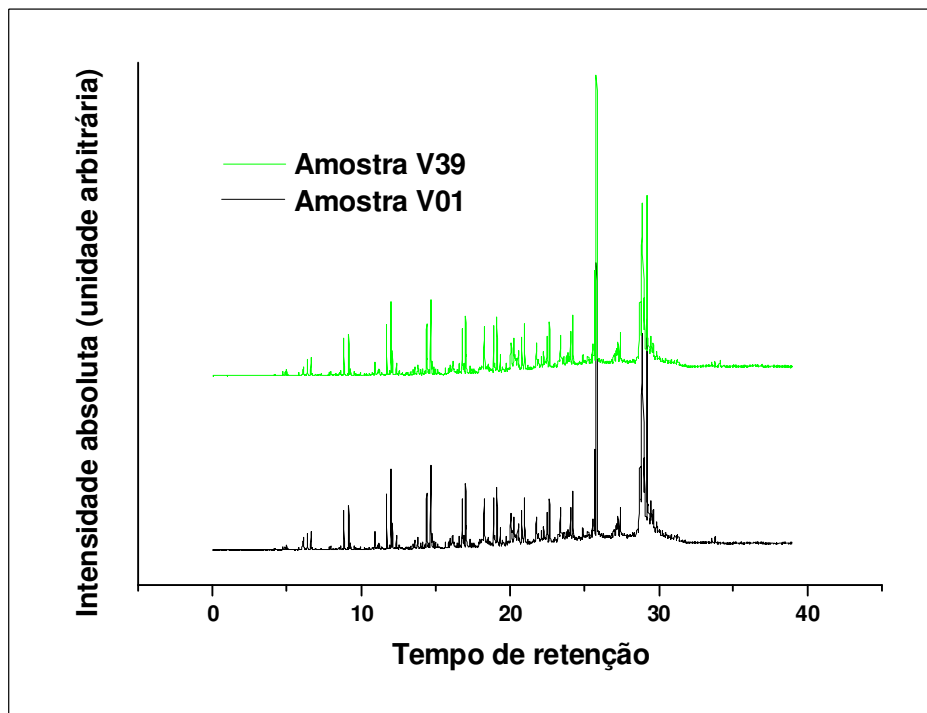


Figura 31 Cromatogramas das amostras do tanque verde em tempos diferentes de armazenamento.

4.3 Espectros no infravermelho.

A Figura 32 apresenta os espectros FT-IR para um conjunto de 6 amostras utilizadas neste trabalho:

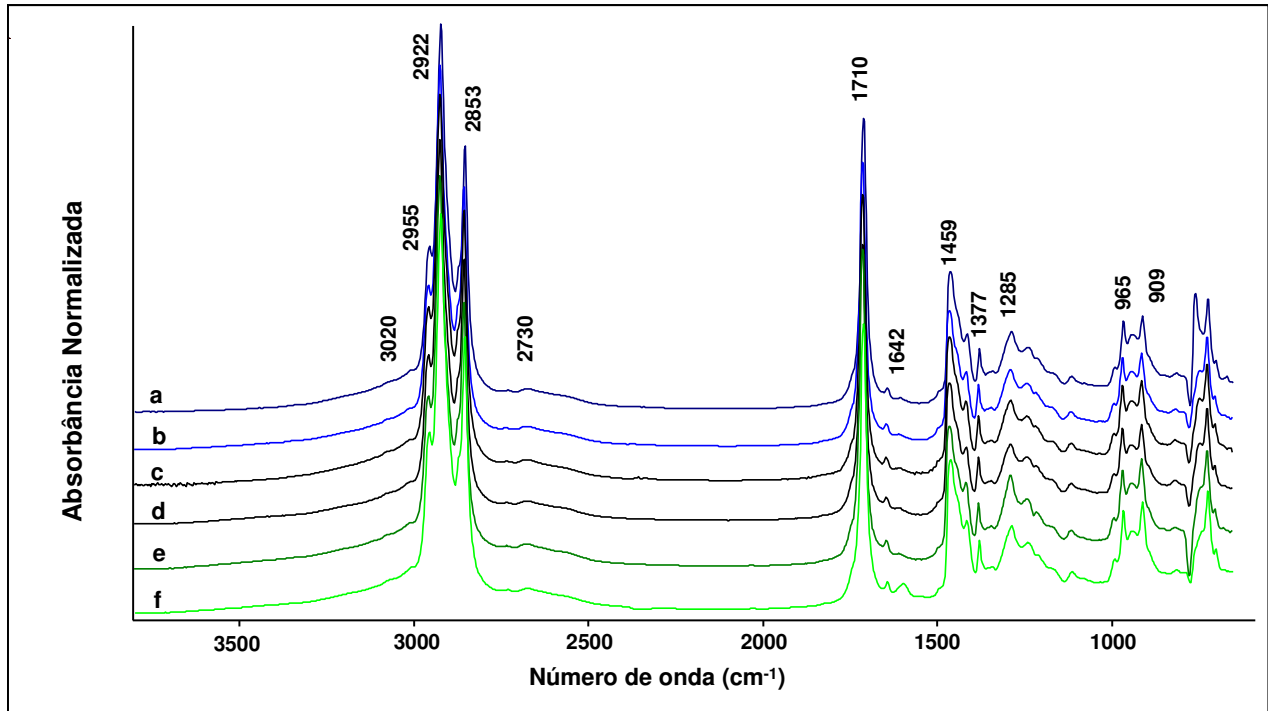


Figura 32 Espectros FT-NIR de seis amostras, duas do tanque azul a) A01 e b) A41, duas do tanque preto c) P01 e d) P44 e duas do tanque verde e) V01 e f) V39. Os espectros foram deslocados no eixo y para melhor visualização.

Os espectros obtidos para todas as amostras foram normalizados pela intensidade da banda de absorção centrada em 2922 cm^{-1} , correspondente ao modo de estiramento C – H de carbono sp^3 .

Os espectros das amostras armazenadas nos diferentes tanques apresentam modos vibracionais característicos de produtos de craqueamento seguindo o mesmo padrão, como pode ser observado na Figura 32.

Neles podem ser observados picos semelhantes aos de ácido carboxílico, mostrando a banda correspondente ao estiramento da ligação O – H que vai de 3700 a 2500 cm^{-1} devido à formação de ligação de hidrogênio, os modos de estiramento C – H em 2955 , 2922 e 2853 cm^{-1} , superpostos à banda correspondente ao modo de estiramento O – H. Há também o modo correspondente ao estiramento da ligação C = O

de ácido carboxílico que aparece em 1710 cm^{-1} , o modo de deformação angular C – O – H observado em 1459 cm^{-1} e o modo correspondente ao estiramento da ligação C – O, observado em 1285 cm^{-1} ⁷⁰.

Também é possível verificar a presença de modos vibracionais que evidenciam a presença de alcanos e alcenos. Além dos modos correspondentes aos estiramentos C – H já identificados, há evidência da presença de alcenos caracterizada pelas bandas em 1642 cm^{-1} (estiramento C=C) e 965 e 909 cm^{-1} (deformações angulares C – H fora do plano), além de uma banda fraca em aproximadamente 3020 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento da ligação C-H de carbono sp^2 ⁷⁰.

Foi observada uma banda entre 1500 e 1640 cm^{-1} no espectro da amostra V39 que não ocorre no espectro da amostra do mesmo tanque V01, nem nos das outras amostras. Um dos compostos identificados por CG que poderia dar uma banda de absorção nessa região é o 3-octeno-1-ol⁷¹, o qual não foi identificado em nenhum dos cromatogramas das amostras armazenadas nos outros tanques. No entanto, com base nos dados obtidos até o presente não é possível explicar a razão do aumento na concentração dessa espécie com o tempo de armazenamento no caso do tanque verde.

Conforme demonstram os dados de CG dos produtos obtidos no craqueamento, o craqueado pode conter ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, ésteres, todos compostos que apresentam o modo de estiramento C=O na região entre 1700 e 1760 cm^{-1} . Para avaliar a contribuição de cada componente químico para a intensidade das bandas observadas nessa região, os espectros da Figura 32 foram processados matematicamente usando o algoritmo inserido no software Grams, usando funções do tipo Gaussiana e Lorenziana para o ajuste das curvas. O ajuste das curvas foi feito apenas para a região espectral onde aparece o estiramento da ligação C=O. Esses espectros são apresentados nas Figuras 33 a 35.

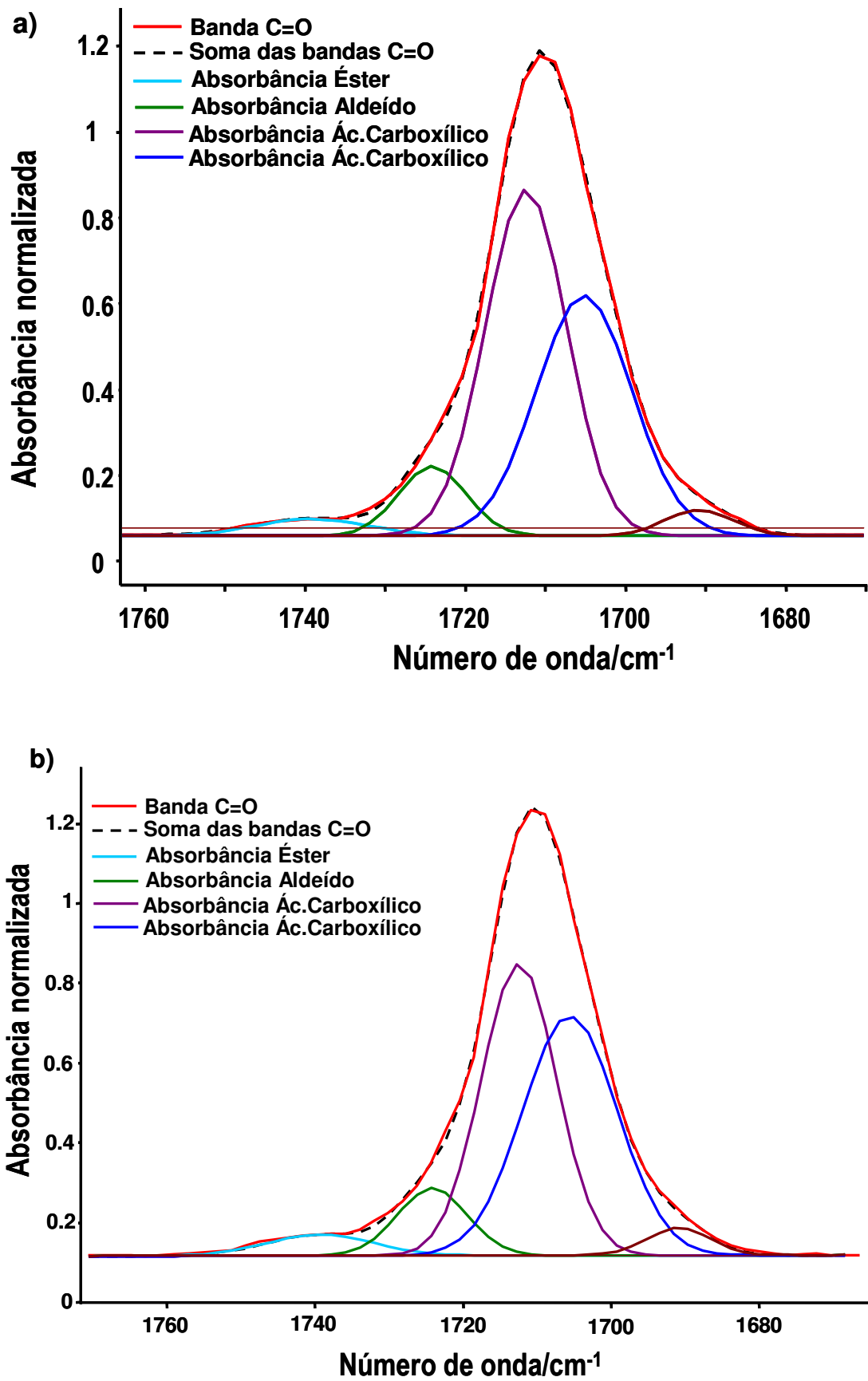


Figura 33 Desconvolução das curvas dos espectros das amostras a) A01 e b) A41 do tanque azul.

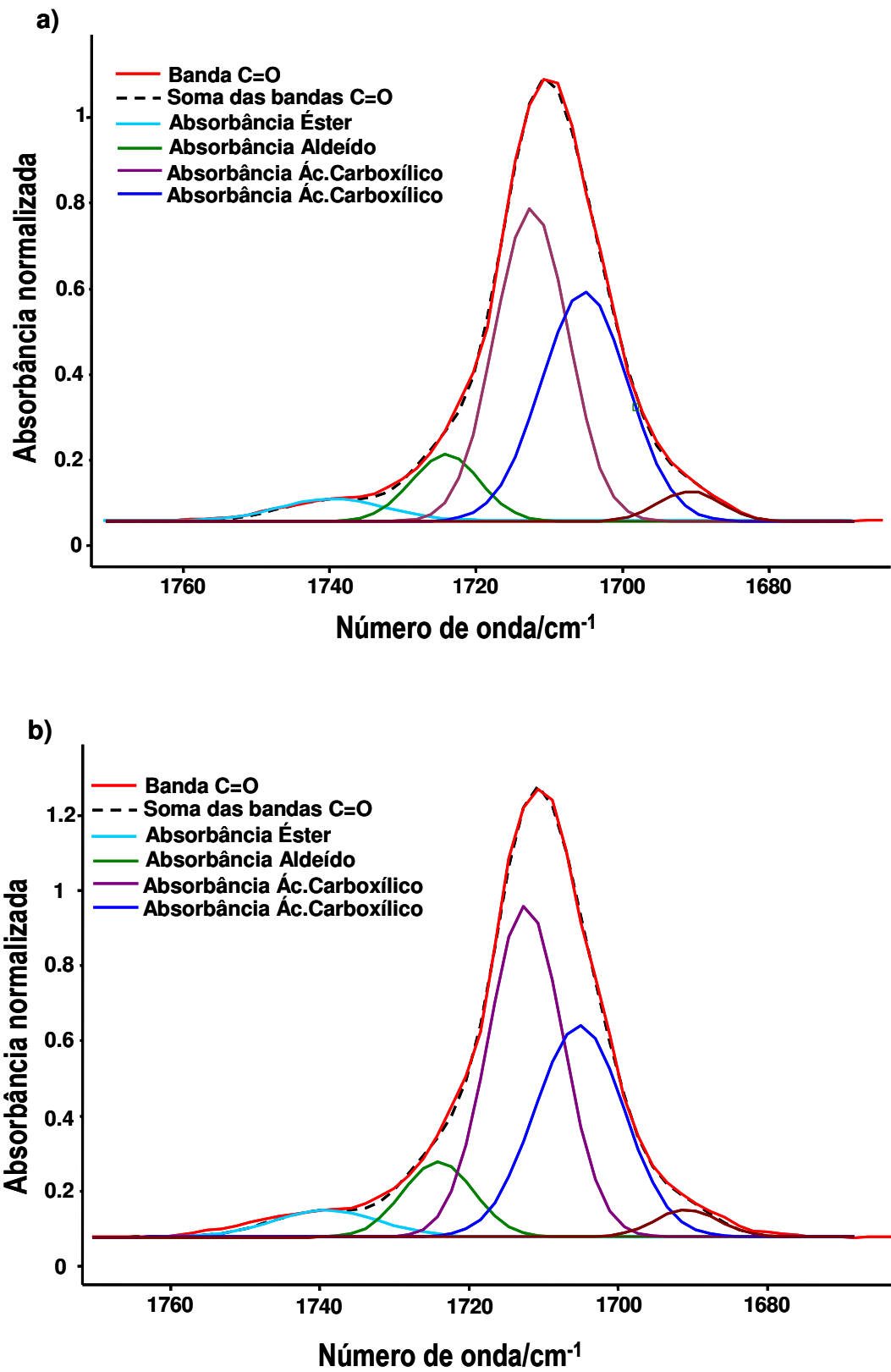


Figura 34 Desconvolução das curvas dos espectros das amostras a) P01 e b) P44 do tanque preto.

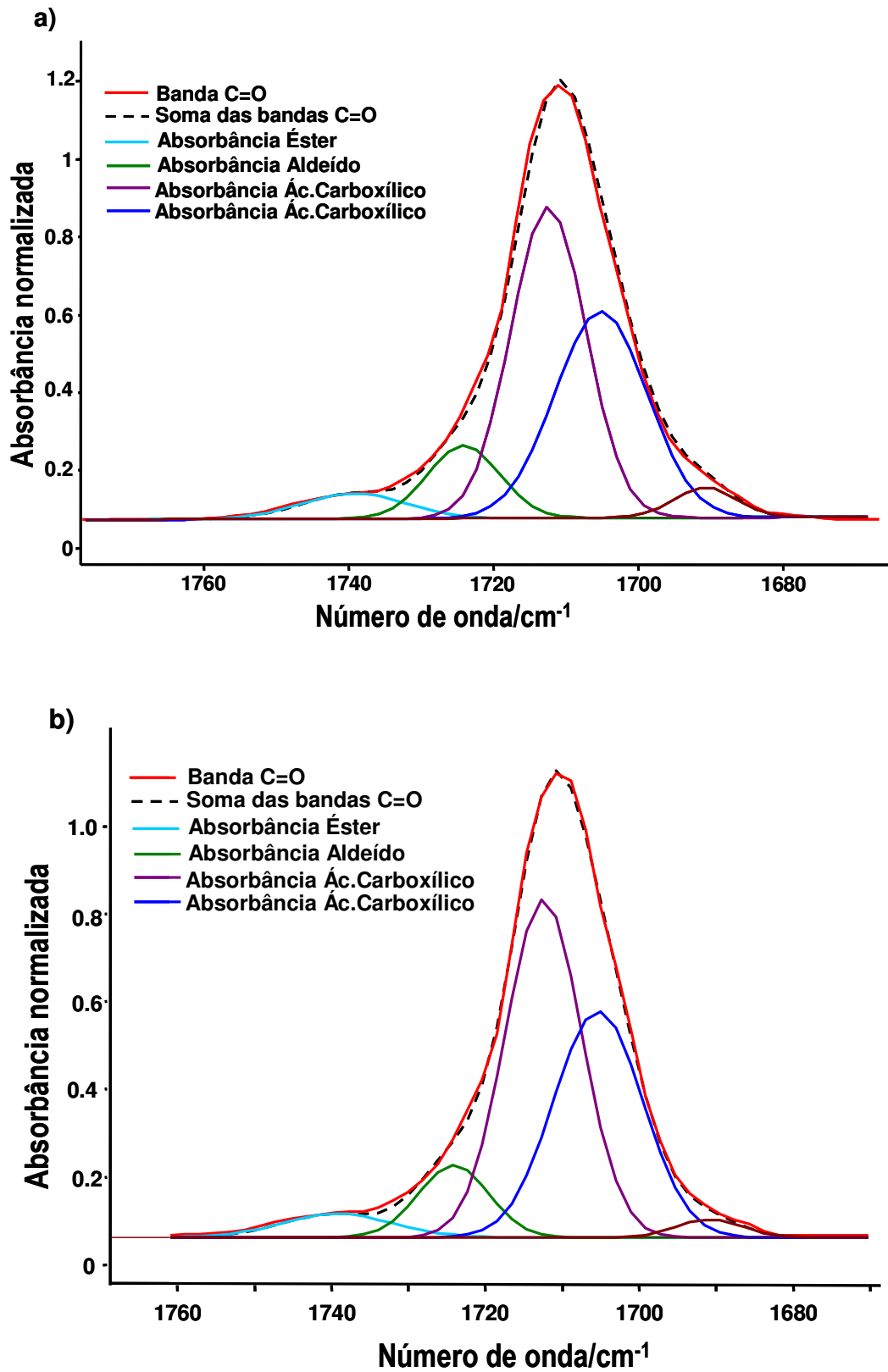


Figura 35 Desconvolução das curvas dos espectros das amostras a) V01 e b) V39 do tanque verde.

Como pode ser observado nas Figuras de 33 a 35 da desconvolução dos espectros, há a separação de cinco picos de absorção da carbonila.

Dois deles podem ser atribuídos aos ácidos carboxílicos, pois em solução os ácidos se agregam via ligação de hidrogênio dando dois modos de estiramento C=O, um simétrico, de número de onda menor, aqui atribuído ao pico em 1705 cm^{-1} e outro anti-simétrico, atribuído ao pico em 1712 cm^{-1} . Para o pico em 1691 cm^{-1} não temos uma atribuição definida, podendo ser uma banda de combinação ou harmônicas de modos de vibração abaixo de 1000 cm^{-1} .

O pico em 1724 cm^{-1} pode ser atribuído à presença de aldeídos uma vez que em 2730 cm^{-1} observa-se um sinal característico do estiramento da ligação C-H na carbonila do aldeído. No entanto, a intensidade desse pico é muito fraca, sugerindo que a concentração relativa de aldeídos é bem menor do que a de ácidos carboxílicos. Já o pico em 1739 cm^{-1} pode ser atribuído à presença de ésteres alquílicos uma vez que a presença deste tipo de substância foi detectada por CG.

Como os espectros usados no ajuste foram normalizados, é possível fazer uma comparação das intensidades relativas dos diferentes picos observados com a quantidade relativa de cada composto contendo o grupo funcional C=O.

As intensidades para cada um dos picos ajustados que aparecem nas Figuras 33 a 35 foi obtida no processo de ajuste e corresponde à altura de pico medida da linha base até o ponto máximo do pico. As intensidades assim medidas para cada um dos picos ajustados são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 6 Valores da altura dos picos resultantes da desconvolução da banda de deformação axial da carbonila C = O em 1710 cm^{-1} para todas as amostras.

Número de onda/ cm^{-1}	Espécie química	Altura dos picos					
		A01	A41	P01	P44	V01	V39
1739	Ésteres	0,039	0,054	0,053	0,051	0,071	0,065
1724	Aldeídos	0,162	0,165	0,170	0,156	0,201	0,187
1712	Ácidos carboxílicos	0,808	0,789	0,774	0,731	0,882	0,799
1705	Ácidos carboxílicos	0,562	0,513	0,585	0,536	0,562	0,529
1691	?	0,059	0,042	0,071	0,070	0,072	0,077

Como as intensidades das bandas em 1739, 1724 e 1691 são fracas quando comparadas com as intensidades das bandas em 1712 e 1705 cm^{-1} , para melhor avaliar as variações de intensidade em função do tempo de armazenamento serão considerados apenas os picos mais intensos. No caso dos dois picos considerados, a Tabela 10 mostra que ocorre uma diminuição nas intensidades desses dois picos com o aumento do tempo de armazenamento, independentemente do tipo de material do tanque. Estes dados sugerem que durante o armazenamento ocorre uma diminuição no teor de ácidos carboxílicos.

CONCLUSÕES

5 Conclusões

Após as análises realizadas durante todo o período de armazenamento com as amostras de bio-óleo acondicionadas em três tanques diferentes, observou-se que o material do qual os tanques eram fabricados não interferiram no processo de degradação do combustível. Isso porque, as alíquotas coletadas ao longo do tempo, demonstram comportamento semelhante frente à degradação do produto de craqueamento.

Além disso, mesmo sendo constatada a degradação do biocombustível, a maioria dos parâmetros físico-químicos avaliados permaneceu dentro do especificado pelas normas da ANP para diesel de petróleo durante os seis meses de armazenamento. A exceção foi o resíduo de carbono, que apresentou valores acima do especificado com grande variação, não sendo possível detectar nenhuma tendência.

Os testes de estabilidade oxidativa realizados por meio do equipamento Rancimat mostraram que esse método não é aplicável ao bio-óleo. Esse método consiste em detectar a presença de ácidos carboxílicos voláteis como produto da degradação oxidativa. Como essas substâncias já estão presentes no bio-óleo como produtos do craqueamento térmico, os resultados encontrados para o PI foram de zero hora, mesmo para as amostras no início do armazenamento. Por essa razão, foi introduzido um outro teste na tentativa de avaliar o processo de degradação oxidativa do bio-óleo. Neste ensaio foi observando o consumo de O_2 durante um período sob aquecimento. Nesse caso, o teste também foi realizado com o biodiesel de soja, e os resultados mostraram que o bio-óleo de soja é mais estável que o biodiesel. É importante lembrar que esse teste ainda está em desenvolvimento e ainda não foi validado.

Os resultados dos cromatogramas e da espectroscopia confirmam a presença de muitos compostos oxigenados, que seriam responsáveis pela elevada acidez desse produto, o que não impediu que o produto, mesmo depois de longo tempo de armazenamento fosse aprovado no ensaio da corrosão ao cobre e apresentasse valores desprezíveis de perda de massa nos ensaios de corrosão de aço.

Diante dos resultados obtidos, seria interessante continuar os estudos de estabilidade do bio-óleo tendo em vista o desenvolvimento de um método que possa

avaliar sua estabilidade oxidativa de forma quantitativa e assim poder determinar com maior precisão o tempo de prateleira do bio-óleo.

Finalmente, cabe destacar que os resultados apresentados neste trabalho indicam fortemente que o bio-óleo pode ser uma alternativa viável para suprir energeticamente comunidades isoladas no Brasil, uma vez que as propriedades físico-químicas do bio-óleo se mantêm em níveis adequados, mesmo depois de alguns dias de armazenamento, portanto, podendo ser usado em grupos geradores baseados em motores do ciclo Diesel.

REFERÊNCIAS

6 REFERÊNCIAS

- 1 - Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R.; *Química Nova*: **2007**, p 667-676.
- 2 - http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_par2_cap4.pdf: **2008**; acessado em 21/03/2009.
- 3 - http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/noticias/2008/09_setembro/Plano.pdf; acessado em 11/08/**2009**.
- 4 - Pousa, G.; Santos, A. L. F.; Suarez, P. A. Z. *Energy Policy* **2007**, *35*, 5393-5398.
- 5 - Demirbas, A. *Energy Conversion and Management* **2009**, *50*, 14-34.
- 6 - Façanha, C.; <http://www.ipef.br/tecprodutos/biocombustivel.asp>: **2004**; acessado em 09/03/2009.
- 7 - <http://www.semarnh.rn.gov.br/detalhe.asp?IdPublicacao=7453>: **2007**; acessado em 09/03/2009.
- 8 - Rodrigues, J. P. Dissertação, Universidade de Brasília, **2007**.
- 9 - http://www.etanolverde.com.br/upload/arquivos/cartilha_etanol.pdf; acessado em 23/03/**2009**.
- 10 - Muniyappa, P. R.; Brammer, S. C.; Nouredini, H. *Bioresource Technology* **1996**, *56*, 19-24.
- 11 - Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P. *Química Nova* **2007**, *30*, 2068-2071.
- 12 - Ma, F. R.; Hanna, M. A. *Bioresource Technology* **1999**, *70*, 1-15.
- 13 - Holanda, A. *Biodiesel e Inclusão Social*; Centro de Documentação e Informação - Coordenação de Publicações - Câmara dos Deputados: Brasília, **2004**.
- 14 - Parente, E. J. d. S.; PI BR 8007957.: **1980**.
- 15 - Chavanne, G.; BE 422,877, **1937** (CA 1938, 32, 4313).
- 16 - Keim, G. I.; US 2,383-601; **1945** (CA 1946, 40, 4671).
- 17 - Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R. *Química Nova* **2007**, 667-676.
- 18 - Garcia, C. C.; Costa, B. J.; Vechiatto, W. W. D.; Zagonel, G. F.; Suchek, E. M.; Antoniosi Filho, N. R.; Leles, M. I. G.; <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Caracterizacao/EstudoComparativo7.pdf>: **2006**; 21/03/2009.
- 19 - Zullaikah, S.; Lai, C. C.; Vali, S. R.; Ju, Y. H. *Bioresource Technology* **2005**, *96*, 1889-1896.
- 20 - Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P. *Química Nova* **2007**, *30*, 2068-2071.
- 21 - Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A. *Química Nova* **2005**, *28*, 19-23.
- 22 - Carvalho, M. S. Dissertação, Universidade de Brasília, **2008**.
- 23 - Soriano, N. U.; Venditti, R.; Argyropoulos, D. S. *Fuel* **2009**, *88*, 560-565.

- 24 - Barros, A. J. M.; Dantas, M. B.; Morais, R. S.; Firmino, P. T.; Silva, A. C.; Souza, A. G.; Stragevitch, L.; <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/caracterizacao/30.pdf>: **2007**; acessado em 11/03/2009.
- 25 - Xin, J. Y.; Imahara, H.; Saka, S. *Fuel* **2009**, *88*, 282-286.
- 26 - Suarez, P. A. Z.; Santos, A. L. F.; Rodrigues, J. P.; Alves, M. B. *Química Nova* **2009**, *32*, 768-775.
- 27 - Encinar, J. M.; González, J. F.; Rodríguez-Reinares, A. *Fuel Processing Technology* **2007**, *88*, 513-522.
- 28 - Neto Costa, P. R.; Rossi, L. F. S.; Zagonel, G. F.; Ramos, L. P. *Química Nova* **2000**, *24*, 531-537.
- 29 - Tiritan, M. G.; Ferreira, E. S.; <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/49.pdf> **2007**; acessado em 09/03/2009.
- 30 - Bouaid, A.; Martinez, M.; Aracil, J. *Fuel* **2007**, *86*, 2596-2602.
- 31 - Caynak, S.; Guru, M.; Bicer, A.; Keskin, A.; Icingur, Y. *Fuel* **2009**, *88*, 534-538.
- 32 - Guan, G.; Kusakabe, K.; Sakurai, N.; Moriyama, K. *Fuel* **2009**, *88*, 81-86.
- 33 - Demirbas, A. *Biomass & Bioenergy* **2009**, *33*, 113-118.
- 34 - Oliveira, J. S.; Montalvao, R.; Daher, L.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C. *Talanta* **2006**, *69*, 1278-1284.
- 35 - Oliveira, F. C. C. Dissertação, Universidade de Brasília, **2006**.
- 36 - Maher, K. D.; Bressler, D. C. *Bioresource Technology* **2007**, *98*, 2351-2368.
- 37 - Chang, C. C.; Wan, S. W. *Industrial and Engineering Chemistry* **1947**, *39*, 1543-1548.
- 38 - Lima, D. G.; Soares, V. C. D.; Ribeiro, E. B.; Carvalho, D. A.; Cardoso, E. C. V.; Rassi, F. C.; Mundim, K. C.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2004**, *71*, 987-996.
- 39 - De Oliveira, E.; Quirino, R. L.; Suarez, P. A. Z.; Prado, A. G. S. *Elsevier B.V.* **2006**, 87-90.
- 40 - Doll, K. A.; Sharma, B. K.; Suarez, P. A. Z.; Erhan, S. Z. *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 2061-2066.
- 41 - Alencar, J. W.; Alves, P. B.; Craveiro, A. A. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1983**, *31*, 1268-1270.
- 42 - Idem, R. O.; Katikaneni, S. P. R.; Bakhshi, N. N. *Energy & Fuels* **1996**, *10*, 1150-1162.
- 43 - Dupain, X.; Costa, D. J.; Schaverien, C. J.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. *Applied Catalysis B-Environmental* **2007**, *72*, 44-61.
- 44 - Ozbay, N.; Apaydin-Varol, E.; Uzun, B. B.; Putun, A. E. *Energy* **2008**, *33*, 1233-1240.
- 45 - Adebajo, A. O.; Dalai, A. K.; Bakhshi, N. N. *Energy & Fuels* **2005**, *19*, 1735-1741.
- 46 - dos Santos, A. L. F. Dissertação, Universidade de Brasília, **2007**.

- 47 - Quirino, R. L. Dissertação, Universidade de Brasília, **2006**.
- 48 - Resolução ANP N° 42; 24 novembro, **2004**.
- 49 - ANP; Portaria da ANP N° 310; 27 dezembro, **2001**.
- 50 - Norma ASTM D445, **2003**.
- 51 - <http://www.revistaelo.com.br/downloads/diesel.pdf>; acessado em 11/08/**2009**.
- 52 - Norma ASTM D86, **2003**.
- 53 - Norma ASTM D93, **2000**.
- 54 - Norma ASTM D4737, **2003**.
- 55 - Norma ASTM D 130, **2000**.
- 56 - Moretto, E.; Fett, R. *Tecnologia de óleos e gorduras na indústria de alimentos*; Varela: São Paulo, **1998**.
- 57 - Ferrari, R. A.; Souza, W. L. *Química Nova* **2009**, 32, 106-111.
- 58 - Cavalcanti, E.; Tomachuk, C. R.; Araújo, F.; del Valle, L.; Ferraz, O.; Marques, L. G. C.; <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/armazenamento/11.pdf>: **2007**; acessado em 11/03/2009.
- 59 - Garcia, C. C.; Costa, B. J.; Vechiatto, W. W. D.; Zagonel, G. F.; Suchek, E. M.; Antoniosi Filho, N. R.; Leles, M. I. G.; <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Caracterizacao/EstudoComparativo7.pdf>: **2006**; acessado em 21/03/2009.
- 60 - Lutterbach, M.; Barreto, A.; Tomachuk, C. R.; Ferraz, O. B.; Cavalcanti, E.; <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Armazenamento/AvaliacaoTendencia8.pdf> **2006**; acessado em 28/03/2009.
- 61 - Silva, K. M.; Cassela, A. R.; Rocha, M. I.; <http://www.aea.org.br/twiki/pub/AEA/PAPERS/PAP0019-17.09-14h10-AuditriolPE.pdf>; acessado em 22/03/**2009**.
- 62 - Ferrari, R. A.; Oliveira, V. D.; Scabio, A. *Scientia Agricola* **2005**, 62, 291-295.
- 63 - Pahgova, J.; Jorikova, L.; Cvengros, J. *Energy & Fuels* **2008**, 22, 1991-1996.
- 64 - Mittelbach, M.; Gangl, S. *Journal of the American Oil Chemists Society* **2001**, 78, 573-577.
- 65 - Loh, S.-K.; Chew, S.-M.; Choo, Y.-M. *JAOCS* **2006**, 83, 947-952.
- 66 - Liang, Y. C.; May, C. Y.; Foon, C. S.; Ngan, M. A.; Hock, C. C.; Basiron, Y. *Fuel* **2006**, 85, 867-870.
- 67 - Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C.; Mundim, K. C.; 0204019-0, P. B., Ed. **2002**.
- 68 - Domingos, A. K.; Saad, E. B.; Vechiatto, W. W. D.; Wilhelm, H. M.; Ramos, L. P. *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, 18, 416-423.
- 69 - ANP; Resolução ANP N° 42; 24 novembro, **2004**.
- 70 - Silverstein, R. M.; Webster, F. X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*; 6th ed ed.; LTC: Rio de Janeiro, **2000**.
- 71 - <http://webbook.nist.gov/chemistry/>; acessado em 06/07/**2009**.

Anexos

Tabela 1: Principais picos identificados nos cromatogramas dos produtos obtidos no craqueamento e armazenados nos três tanques durante 26 semanas.

Nome do Composto	Fórmula Molecular	Tempo de Retenção					
		P1	P44	A1	A41	V1	V39
Ácido Fórmico, etenil ester	C ₃ H ₄ O ₂			4,724			
2-propanona						4,725	4,724
Ciclobutanol	C ₄ H ₈ O			4,867			
1- penteno						4,866	4,875
n-Pentano						4,991	4,991
Ciclopenteno	C ₅ H ₈	5,791				5,792	5,791
3-Metil-Butanal	C ₅ H ₁₀ O		6,008	4,991			
Ác. Acético	C ₂ H ₄ O ₂	6,066	6,100	6,083	6,175	6,149	6,125
3-Metil Pentano	C ₆ H ₁₄	6,300					
N-Pentanal	C ₅ H ₁₀ O		6,283				
N-Hexanal	C ₆ H ₁₂ O		6,383				6,292
1-Hexeno	C ₆ H ₁₂	6,391		6,383	6,383	6,391	6,392
3-metil-butanal	C ₅ H ₁₀ O				6,608		
N-Hexano	C ₆ H ₁₄	6,616		6,625		6,616	6,616
3-Hexeno	C ₆ H ₁₂	6,700				6,700	
3-Metil, 1-Pentanol	C ₆ H ₁₄ O	7,325				7,325	
4,4,6-Trimetil Delta-Velerolactona	C ₈ H ₁₄ O ₂						7,333
Metilenciclopentano	C ₆ H ₁₀	7,858				7,858	
3-Metil, 1,3-Pentadieno	C ₆ H ₁₀						7,858
1,3-Hexadien-5-Ino	C ₆ H ₆	7,966				7,966	7,967

N-Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	8,107				8,107	
1,3,5-Hexatrieno, (Z)	C ₆ H ₈	8,265				8,265	
3-Metil-Butanal	C ₅ H ₁₀ O	8,299				8,299	
1-Hepteno	C ₇ H ₁₄	8,841	8,833		8,833	8,841	8,841
Ác. Propanóico	C ₃ H ₆ O ₂	8,532				8,532	8,550
n-hexanal	C ₆ H ₁₂ O				8,617		
5-Hexen-1-Ol	C ₆ H ₁₂ O						8,625
Etenil, Ciclobutano	C ₆ H ₁₀	8,632				8,632	
N-Heptano	C ₇ H ₁₆	9,158	9,150		9,150	9,157	9,158
2-Hepteno						9,275	9,275
4-Octen-3-Ona	C ₈ H ₁₄ O		9,275				
3-Decino	C ₁₀ H ₁₈	9,666				9,666	
1,2-Heptadieno	C ₇ H ₁₂						9,675
Metil Ciclohexano	C ₇ H ₁₄						9,950
Ác. Noninóico	C ₉ H ₁₄ O ₂	9,725				9,725	
3-Etil Ciclopenteno	C ₇ H ₁₂	9,800				9,800	
N-Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	9,816				9,816	
3-Nonino	C ₉ H ₁₆	9,874				9,874	
Metil-Ciclohexano	C ₇ H ₁₄	9,950				9,950	
4-Octen-3-Ona	C ₈ H ₁₄ O ₂						10,225
Ác. Nonionóico	C ₉ H ₁₄ O ₂						10,341
E,E, 3-Metil-2,4-Hexadieno	C ₇ H ₁₀						10,416
Ácido 2-Ciclopenteno 1-Undecanóico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂						10,758

Ácido 2-Noninóico	C ₉ H ₁₄ O ₂						10,800
Metil-Benzeno	C ₇ H ₈	10,924	10,917	10,925	10,916	10,924	10,924
Ác. Butanóico	C ₄ H ₈ O ₂	11,100					
Ác. Hexanóico	C ₆ H ₁₂ O ₂	11,133	11,133			11,133	
3-hidroxi-ciclohexanona	C ₆ H ₁₀ O ₂				11,200		
1-Metil Ciclohexeno	C ₇ H ₁₂					11,207	
Ácido Heptanóico	C ₇ H ₁₄ O ₂						11,141
Ácido Butanóico	C ₄ H ₈ O ₂						11,158
3-Hepten-2-Ol	C ₇ H ₁₄ O						11,208
Spiro 2-Butil Pentano	C ₉ H ₁₆					11,383	
2,4-Heptadien-1-Ol	C ₇ H ₁₂ O					11,425	
1-Octeno	C ₈ H ₁₆	11,700	11,700		11,700	11,708	11,708
N-Octano	C ₈ H ₁₈	12,025	12,017		12,017	12,025	12,025
4-octeno, (Z)	C ₈ H ₁₆				12,100	12,108	12,108
2-Octeno, (E)	C ₈ H ₁₆	12,108	12,108			12,375	12,370
1,2,3-trimetil ciclohexano	C ₉ H ₁₈			12,108			
4-Octeno, (Z)	C ₈ H ₁₆		12,367				
4-octen-3-ona	C ₈ H ₁₄ O				12,367		
3-decen-1-ol	C ₁₀ H ₂₀ O			12,375			
9,12-octadienal	C ₁₈ H ₃₂ O			12,566			
5-Decino	C ₁₀ H ₁₈					12,566	
Spiro[2,4]Heptan-5-Ona	C ₇ H ₁₀ O						12,567
Hexildieno Ciclopropano	C ₉ H ₁₆					12,733	

Cis 6-Nonen-1-Ol	C ₉ H ₁₀ O					12,792	
Propil Ciclopentano	C ₈ H ₁₆					13,033	
Etil Ciclohexano	C ₈ H ₁₆					13,133	
Ác. 2-Noninóico	C ₉ H ₁₄ O ₂					13,217	
3-Metil-1,4-Heptadieno	C ₈ H ₁₄					13,308	
4-Octino	C ₈ H ₁₄					13,341	
2,4-Heptadienal,(E,E)	C ₇ H ₁₀ O					13,507	13,508
Etil Benzeno	C ₈ H ₁₀		13,600		13,591	13,600	13,600
3-decin-2-ol	C ₁₀ H ₁₈ O			13,600			
9-octadecenal	C ₁₈ H ₃₄ O			13,700			
Ácido Octanóico	C ₈ H ₁₆ O ₂						13,825
Ác. Hexanóico	C ₆ H ₁₂ O ₂	13,808	13,833		13,833	13,816	
3-Nonin-2-Ol	C ₉ H ₁₆ O					13,991	
Ácido 2-Noninóico	C ₉ H ₁₄ O ₂						13,992
3-Octen-1-Ol	C ₈ H ₁₆ O						14,116
9-octadecen-1-ol, (Z)	C ₁₈ H ₃₆ O			14,125			
Ácido 2- Noninóico	C ₉ H ₁₄ O ₂						14,208
2-Octin-1-Ol	C ₈ H ₁₄ O					14,216	
Etenil Benzeno	C ₈ H ₈					14,316	
1-Nonanol	C ₉ H ₂₀ O ₂		14,416		14,417		
2-Undeceno,(Z)	C ₁₁ H ₂₂			14,416			
2-Deceno, (Z)	C ₁₀ H ₂₀	14,417					14,425
N-Undeceno,(Z)	C ₁₁ H ₂₂			14,424		14,533	14,758

Trans Noneno-3	C ₉ H ₁₈					14,566	
N-Nonano	C ₉ H ₂₀	14,700	14,692		14,692	14,700	14,700
2-Butil-1-Octanol	C ₁₂ H ₂₆ O			14,700			
4-octen-3-ona	C ₈ H ₁₄ O				14,750		
1-Nonanol	C ₉ H ₂₀ O	14,758				14,425	14,758
4-dodeceno, (E)	C ₁₂ H ₂₄			14,758			
9,12-octadienal	C ₁₈ H ₃₂ O				14,891		
1,7-Octadieno	C ₈ H ₁₄		14,892				
Cicloocteno	C ₈ H ₁₄	14,900				14,981	14,900
1-dodecino	C ₁₂ H ₂₂			14,900			
2-Undeceno, (E)	C ₁₁ H ₂₂	14,999				14,758	14,999
4-Octen-3-Ono	C ₈ H ₁₄ O		15,000				
1-hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O			15,000			
4-Undeceno,(Z)	C ₁₁ H ₂₂					15,000	
1,3-Nonadieno, (E)	C ₉ H ₁₆		15,166			15,167	
2-Metilpropilidieno Ciclopentano	C ₉ H ₁₆					15,299	
3-Decin-2-Ol	C ₁₀ H ₁₈ O					15,457	
N-Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O					15,574	
3-Decyn-2-Ol	C ₁₀ H ₁₈ O		15,650				
3-Nonin-2-Ol	C ₉ H ₁₆ O	15,658				15,383	
3-Nonen-1-Ol	C ₉ H ₁₈ O					15,658	15,658
4-octen-3-ona	C ₈ H ₁₄ O				15,658		
N-Nonanol	C ₉ H ₁₈ O						15,825

2-Metilpropilideno Ciclopentano	C ₉ H ₁₆						15,900
1-Butil-2-Etil Ciclopropeno	C ₉ H ₁₆					15,908	
Ácido 1- Undeconóico2ciclope nteno	C ₁₆ H ₂₈ O ₂		15,975				
Propilbenzeno	C ₉ H ₁₂					15,983	
Biciclo[6.1.0]Nona- 5,8-Dien-4-Ona	C ₉ H ₁₀ O						15,983
Ácido 2-Noninóico	C ₉ H ₁₄ O ₂						16,025
7-Metil, 3,4- Octadieno	C ₉ H ₁₆					16,025	
Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆			16,124			
2-butil-1-octanol	C ₁₂ H ₂₆ O			16,150			
Ác. Hexanóico	C ₆ H ₁₂ O ₂	16,190	16,183			16,142	16,190
Ácido octanóico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂				16,183		
n-heptadecano	C ₁₇ H ₃₆			16,233			
3-Nonin-2-Ol	C ₉ H ₁₆ O						16,250
3hidróxiciclohexanon a	C ₆ H ₁₀ O ₂		16,458				
6-Metil, 2-Heptanona	C ₈ H ₁₆ O						16,466
n-pentanal	C ₅ H ₁₀ O				16,458		
1-Etil-2-Metil Benzeno	C ₉ H ₁₂	16,599	16,591			16,599	16,599
1,2,4-trimetileno, ciclohexano	C ₉ H ₁₂			16,592			
1-metiletetil benzeno	C ₉ H ₁₂				16,592		
3-Decen-1-Ol	C ₁₀ H ₂₀ O	16,675					
1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	16,808	16,800	16,807	16,799	16,807	16,808
Cicloheptadieno, [S- (Z)]	C ₁₁ H ₁₆				16,917		
Ácido 4-fenilvalerico	C ₁₁ H ₁₄ O ₂			16,925			

1,2,3-Trimetil Ciclohexano	C ₉ H ₁₈						16,925
N-Decano	C ₁₀ H ₂₂	17,050	17,042	17,050	17,042	17,049	17,050
2-Deceno, (E,Z)	C ₁₀ H ₂₀	17,091	17,083			17,091	17,091
2-nonenal, (E)	C ₉ H ₁₆ O			17,092			
3-decin-2-ol	C ₁₀ H ₁₈ O				17,317		
2-Deceno, (E)	C ₁₀ H ₂₀		17,316			17,324	
4-Dodeceno, (E)	C ₁₂ H ₂₄	17,325					17,325
3-decin-2-ol	C ₁₀ H ₁₈ O			17,325			
5-Decino	C ₁₀ H ₁₈		17,458				
1,4-Undecadieno	C ₁₁ H ₂₀	17,466					
2-Metil-4,5- Nonadieno	C ₁₀ H ₁₈	17,467					17,467
3-Decin-2-Ol	C ₁₀ H ₁₈ O		17,508				
1-Dodecieno	C ₁₂ H ₂₂	17,516					
6,6-dimetil biciclo[3.1.1]-2- hepteno-2-etil acetato	C ₁₃ H ₂₀ O ₂			17,592			
3-Nonin-2-Ol	C ₉ H ₁₆ O	17,600					
3-Octin-2-Ol	C ₈ H ₁₄ O		17,642				
Spiro[4,4]Nonan-1- Ona	C ₉ H ₁₄ O	17,650					
3-Decin-2-Ol	C ₁₀ H ₁₈ O		17,983				
8- Oxobiciclo[5,1,0]Octa no	C ₇ H ₁₂ O	17,991					
3-Nonyn-2-Ol	C ₉ H ₁₆ O	18,025					
Ácido Ciclopentanoneudeca nóico	C ₁₆ H ₃₀ O ₂		18,042				
3-nonin-2-ol	C ₉ H ₁₆ O			18,091			
Ácido Heptanóico	C ₇ H ₁₄ O ₂		18,269	18,300	18,275		18,283

3-Nonin-2-Ol	C ₉ H ₁₆ O		18,466				
Deei=Hidro Naftaleno	C ₁₀ H ₁₈	18,467					
Trans-2-fenil-1,3-dionolano-4-metil octadec9,12,15-trienoato	C ₂₈ H ₄₀ O ₄			18,533			
Alfa-Metilbenzenocetaldeido	C ₉ H ₁₀ O	18,533					
2-Fenilpropanal	C ₉ H ₁₀ O		18,533				
3-Hidroxi Ciclohexanona	C ₆ H ₁₀ O ₂		18,642				
3-Decin-2-Ol	C ₁₀ H ₁₈ O		18,700				
Hi-Oleic Safflower Oil	C ₂₁ H ₂₂ O ₁₁	18,708					
Ácido 2-Ciclopenteno-1-Undecanóico	C ₁₆ H ₂₈ O ₂		18,750				
3-Decin-2-Ol	C ₁₀ H ₁₈ O		18,800				
Ácido 2-Noninóico	C ₉ H ₁₄ O ₂		18,803				
3-decin-2-ol, (Z)	C ₁₀ H ₁₈ O			18,808			
n-Undeceno (isômeros)	C ₁₁ H ₂₂			18,900			
2-Undeceno, (Z)	C ₁₀ H ₂₂		18,908			18,916	18,991
4-undeceno, (Z)	C ₁₁ H ₂₂			18,991			
Isooctano	C ₁₀ H ₂₀ O		19,117				
2,3,5,8-tetrametil decano	C ₁₄ H ₃₀				19,117	19,125	
Etililoxi, isooctano	C ₁₀ H ₂₀ O			19,125			
2-Butil-1 Octanol	C ₁₂ H ₂₆ O	19,125					19,125
2-Undeceno(Z,E)	C ₁₁ H ₂₂	19,375	19,366		19,367	19,375	19,375
3-decen-1-ol, (Z)	C ₁₀ H ₂₀ O			19,367			
1-Dodecino	C ₁₂ H ₂₂		19,500				

9,12-octadienal	$C_{18}H_{32}O$				19,500		
1-Epoxi-5-,9-Ciclododecadieno	$C_{12}H_{18}O$						19,508
7-hexadecino	$C_{16}H_{30}$			19,508			
1-Undecino	$C_{11}H_{20}$	19,558					
3-dodecino	$C_{12}H_{22}$		19,750	19,750	19,742		
5,7-Dodecadieno, (E,Z)	$C_{12}H_{22}$	19,758				19,758	19,758
2-Butil-Octanol	$C_{12}H_{26}O$			19,815			
Ac. Octanóico	$C_8H_{16}O_2$	20,108	20,100	20,100	20,100	20,091	20,108
Pentil Benzeno	$C_{11}H_{16}$		20,283	20,283	20,283	20,291	20,291
3-Decen-1-Ol, (Z)	$C_{10}H_{20}O$	20,349					20,349
Ácido 8,11,14-Eicosotrienóico (Z,Z,Z)	$C_{20}H_{34}O_2$	20,391					
3-decin-2-ol	$C_{10}H_{18}O$				20,424		
1-Undecino	$C_{11}H_{20}$	20,433					20,433
1-Metil-4-Isobutil Benzeno	$C_{11}H_{16}$	20,508	20,500			20,508	20,508
Ácido 4-fenilvalerico	$C_{11}H_{14}O_2$			20,508	20,499		
3-nonin-2-ol	$C_9H_{16}O$				20,600		
9-Octadecen-1-Ol	$C_{18}H_{36}O$	20,716					
1-Dodeceno	$C_{12}H_{24}$	20,800	20,792		20,792	20,800	20,800
Ác. 9-Octadecenóico, (Z)	$C_{18}H_{34}O_2$					20,849	
Trans-2-Tridecenal	$C_{13}H_{24}O$	20,850					
Dodecano	$C_{12}H_{26}$	20,983	20,974		20,975	20,982	20,983
2-butil, 1-octanol	$C_{12}H_{26}O$			20,983			
3-Decin-2-Ol	$C_{10}H_{18}O$		21,216	21,225			21,408

N-Nonenal	C ₉ H ₁₆ O						21,225
9-Octadecen-1-Ol, (Z)	C ₁₈ H ₃₆ O	21,225					
9,12-Octadienal	C ₁₈ H ₃₂ O		21,317				
Undecanal	C ₁₁ H ₂₂ O				21,325		
1-Dodecino	C ₁₂ H ₂₂						21,333
Ciclodecanol	C ₁₀ H ₂₀ O	21,333					
n-dodecanal	C ₁₂ H ₂₄ O			21,383			
Ácido 9-octadecenoico (Z)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂				21,617		
Ácido 9,12-Octadecadienoico (Z,Z)	C ₁₈ H ₃₂ O	21,625					
3-Nonin-2-Ol	C ₉ H ₁₆ O		21,625				
3-Decen-1-Ol, (Z)	C ₁₀ H ₂₀ O		21,650				
Ác. Nonanóico	C ₉ H ₁₈ O ₂	21,808	21,800	21,800	21,800	21,800	21,808
Ácido 9-Octadecenoico, (Z)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	21,916					21,942
Trans-2-fenil-1,3-dioxilano-4-metil-octadec-9,12,15-trionoato	C ₂₈ H ₄₀ O ₄			21,942	22,124		
Hexil Benzeno	C ₁₂ H ₁₈	22,125	22,125				22,133
8-metil-9-oxatetraciclo [5.4.0.0(3,10).0.(4,8)] undec-5-eno	C ₁₁ H ₁₄ O			22,133			
Ácido 4-fenilvalerico	C ₁₁ H ₁₄ O ₂			22,266			
6,6-Dimetil Bíciclo[3.1.1] Hept-2-Eno-2-Etanol	C ₁₁ H ₁₈ O						22,275
Bíciclo[3,1,1]Hept-2-Eno-2-Etanol, 6,6-Dimetil	C ₁₁ H ₁₈ O	22,267					
N-Trideceno	C ₁₃ H ₂₆	22,516	22,508		22,508	22,516	22,516
2-butil-1-octanol	C ₁₂ H ₂₆ O				22,667		

N-Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	22,683	22,675			22,683	22,683
3-Nonin-2-Ol	C ₉ H ₁₆ O		23,008				
3-decin-2-ol	C ₁₀ H ₁₈ O			23,016			
Ácido decanóico	C ₁₀ H ₂₀ O ₂			23,400			
Ácido 9-octadecenóico, (Z)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂				23,400	23,408	
Ác. 9-Octadecenóico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	23,416			23,916		23,416
3-Decin-2-Ol	C ₁₀ H ₁₈ O		23,133				
1-epoxi-, cis+trans 5,9 ciclododecadieno	C ₁₂ H ₁₈ O			23,925			
Octadecen-1-ol, (Z)	C ₁₈ H ₃₆ O			24,022			
Ácido 9-octadecenóico (Z)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂				24,033		
Ácido 9-octadecenóico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂				24,091		24,925
1- Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	24,108	24,100			24,108	24,108
N-Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	24,250	24,250	24,250	24,241	24,258	24,250
2L,4L-dihidroieicosano	C ₂₀ H ₄₂ O ₂			24,333			
n-undecanal	C ₁₁ H ₂₂ O				24,575		
2-butil-1-octanol	C ₁₂ H ₂₆ O			24,625			
Ácido 12-metil-metil éster tetradecanóico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂				24,916		
Ác. 9-Octadecenóico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	24,925					
Ácido 9-octacenóico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂			25,241			
3-decen-1-ol, (Z)	C ₁₀ H ₂₀ O			25,450			
Ácido 9-octadecenóico, (Z)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂			25,575	25,575		
Ácido 9-octadecenóico (Z)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂				25,585		
1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	25,666	25,658		25,658	25,666	25,666

N-Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	25,817	25,808		25,808	25,816	25,817
9-octadecen-1-ol, (Z)	C ₁₂ H ₂₂ O			26,992			
13-oxabicyclo[10,1,0]tridecano	C ₁₈ H ₃₆ O			27,033			
Ácido 9-octadecenóico (Z)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂				27,167		
9-octadecen-1-ol, (Z)	C ₁₉ H ₃₈			27,175			
Ácido 9-octadecenóico, (Z)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂				27,266		
1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	27,283	27,275	27,275			
1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈					27,283	27,283
2-butyl-1-octanol	C ₁₂ H ₂₆ O				27,424		
2-Butil, 1-Octanol	C ₁₂ H ₂₆ O		27,425				
N-Tetratetracontano	C ₄₄ H ₉₀					27,433	
2,3,5,8-Tetrametil Decano	C ₁₄ H ₃₀	27,433					27,433
n-nonadecanol	C ₁₉ H ₄₀ O			28,100			
1,12-Tridecadieno	C ₁₃ H ₂₄	28,758	28,742	28,758	28,741	28,757	28,758
Heptadec-8-Eno	C ₁₇ H ₃₄		28,917		28,908		
5-Octadeceno, (E)	C ₁₈ H ₃₆	28,925				28,923	28,925
Ácido octadecenóico, (Z)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂				29,041		
5-Eicoseno, (E)	C ₂₀ H ₄₀					29,058	
1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	29,057	29,050	29,058			29,057
N-Pentacosano	C ₂₅ H ₅₂	29,225	29,216		29,216		29,225
N-Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆					29,233	
Ácido octadecanóico	C ₂₈ H ₄₆ O ₄			29,491			
Ácido 4-Fenilvolirico	C ₁₁ H ₁₄ O ₂		29,475				

4-Fenil-4-Metil Octano	$C_{15}H_{24}$					29,491	
6,6-Dimetil, Biciclo [3.1.1] Hept-2-Eno-2-Etanol Acetato	$C_{13}H_{20}O_2$						29,650
Biciclo[3,1.1]Hept-2-Eno-2-Etamol, 6,6-Diemtil Acetato	$C_{13}H_{20}O_2$		29,641	29,650			
Ácido octadecenóico, metil ester	$C_{19}H_{36}O_2$					31,692	
Ácido 9-octadecenóico (Z)	$C_{18}H_{34}O_2$					31,900	
2L,4L-dihidroieicosano	$C_{20}H_{42}O_2$				31,975		
1-etiloxi octadecano	$C_{20}H_{40}O$				32,283		
Ácido tetradecenóico, 12-metil, metil ester	$C_{16}H_{32}O_2$					32,799	
Ácido 1,2-metil-tetradecanóico metil ester	$C_{16}H_{32}O_2$				32,850		
2L,4L-dihidroieicosano	$C_{20}H_{42}O_2$	33,583				33,591	33,575
N-Nonadecanol	$C_{19}H_{40}O$		33,800			33,816	33,800
n-dodecanal	$C_{12}H_{24}O$				33,800		
n-decanal	$C_{10}H_{20}O$	33,817					
Cis, Metil Ester, 3-Pentil, Ácido Oxiraneudecnóico	$C_{19}H_{36}O_3$						34,100
Ácido 12-Metil, Metil Ester Tetradecanóico	$C_{16}H_{32}O_2$		34,100			34,100	

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)