



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



TESE DOUTORADO

*“Blendas de Biodiesel: Propriedades de Fluxo,
Estabilidade Térmica e Oxidativa e Monitoramento Durante Armazenamento”*

Manoel Barbosa Dantas

SAPIENTIA ÆDIFICAT

João Pessoa – PB - Brasil
Julho – 2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DOUTORADO

***“Blendas de Biodiesel: Propriedades de Fluxo,
Estabilidade Térmica e Oxidativa e Monitoramento Durante Armazenamento”***

Manoel Barbosa Dantas*

**Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação
em Química, do Centro de Ciências Exatas e da
Natureza, Universidade Federal da Paraíba, em
cumprimento às exigências para obtenção do
título de Doutor em Química.**

Orientadores: Prof^o. Dr. Antonio Gouveia de Souza

Dr. Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti

***Bolsista: CNPq**

SAPIENTIA ÆDIFICAT

**João Pessoa – PB – Brasil
Julho – 2010**

D192b Dantas, Manoel Barbosa.

Blendas de biodiesel: propriedades de fluxo, estabilidade térmica e oxidativa e monitoramento durante armazenamento / Manoel Barbosa Dantas.- João Pessoa, 2010.

115f.

Orientadores: Antonio Gouveia de Souza, Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti

Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN

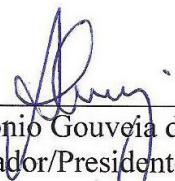
1. Química. 2. Biodiesel. 3. Estabilidade térmica. 4. Estabilidade oxidativa. 5. Armazenamento.

UFPB/BC

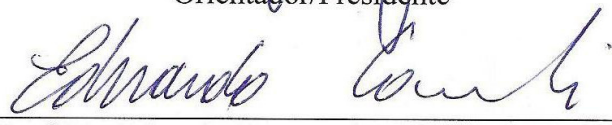
CDU: 54(043)

Blendas de Biodiesel: Propriedades de Fluxo Estabilidade Térmica e Oxidativa e Monitoramento Durante Armazenamento.


Aprovada pela banca examinadora:




Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
Orientador/Presidente



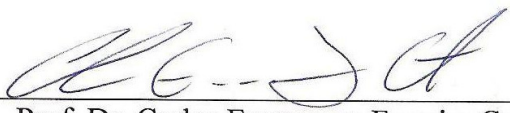
Prof. Dr. Eduardo Homem de Siqueira Cavacanti
2º. Orientador



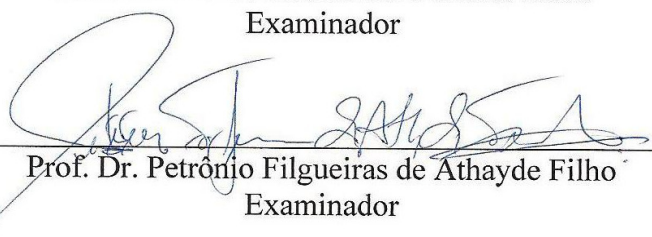
Profª. Drª. Marta Célia Dantas Silva
Examinadora



Profª. Drª. Neide Queiroz
Examinadora



Prof. Dr. Carlos Emmerson Ferreira Costa
Examinador



Prof. Dr. Petronio Filgueiras de Athayde Filho
Examinador

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese a Deus, fonte de toda a ciência e Sabedoria
Aos meus familiares, em especial aos meus pais Severino e Maria do Socorro
Pela esperança depositada em minha vida acadêmica e
Que por mim fizeram o possível do impossível, quando tudo parecia difícil
E por desculparem a minha ausência em valiosos momentos de nossas vidas.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço a Deus pai todo poderoso criador do céu e da terra, fonte de vida e salvação e esperança para todos que nele tem fé;
- Aos meus familiares, pelo apoio em todas as minhas decisões e pelo grande incentivo e encorajamento nos momentos mais difíceis;
- À Minha Calixta pela paciência, companheirismo e pelo incentivo nos momentos difíceis;
- As minhas sobrinhas Clediana e Clebiana pela ótima convivência e companheirismo, incentivo, troca de experiências e pelas inúmeras sugestões;
- Aos amigos Clécio, Acácia, Geane, Jamilton e Marcelo pela convivência agradável, companheirismo e incentivo nos momentos difíceis;
- Ao Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza, pela paciência e disponibilidade em todos os momentos, pelo seu potencial e grande experiência profissional, onde expresseo o mais sincero reconhecimento pela sua orientação, amizade, pois sua contribuição foi fundamental para conclusão deste trabalho;
- Ao Dr. Eduardo Homem de S. Cavalcanti pela sua orientação, amizade, pelas inúmeras sugestões, sua experiência compartilhada e por disponibilizar de modo muito cordial o seu Laboratório para a realização do nosso trabalho;
- À Prof^a Dra. Iêda, pela grande colaboração e orientação para com todos os alunos do LACOM;
- Aos Prof. Dr. José Régis de Botelho (*in memorian*), Prof. Dr. José Rodrigues Filho, Prof. Dr. Ari, às professoras Dra. Marta Célia e Dra. Antonia Lucia pelas inúmeras contribuições, troca de experiências e proveitosas discussões nas reuniões de biodiesel;
- Ao Prof. Dr. Soledade e ao Prof. Dr. Sávio pela troca de experiências, pelas proveitosas discussões e pelo convívio agradável;
- Aos membros da Banca: Profs. Dr. Petrônio, Dr. Carlos Emmerson, Dra. Marta Célia e Dra. Neide Queiroz pelo incentivo, amizade, troca de experiências, valiosas sugestões construtivas, fruto de suas experiências profissional

- A Juciana, Adriana, Dona Lourdinha e Alone pela simpatia com que me atenderam na Secretaria do LACOM e pelo convívio agradável;
- Aos técnicos do LACOM, Maria Lúcia, Rogério e a Dra. Evaneide pela realização das análises, troca de experiências e pelo companheirismo;
- Aos supervisores do LACOM Dr. Raul e a Msc. Nataly pelas proveitosas discussões, transmissão do grande conhecimento em instrumentação, troca de experiência e pelo companheirismo;
- Ao amigo Anderson Reis pelo convívio agradável, pelas inúmeras contribuições, pelas proveitosas discussões, por ter compartilhado seu conhecimento e por contribuir imensamente na elaboração deste trabalho. Amigo sua disponibilidade para comigo foi fundamental para conclusão desta Tese;
- Ao amigo Marco Aurélio pelo companheirismo, troca de experiências, pelas proveitosas discussões e pelo convívio agradável;
- Aos colegas do grupo de biodiesel, Prof^a Graça, Andrea Suame, Andréia Melo, Rosa, Gabriel, Lécia, Rebeca, Verônica, Anderson Peixe, Thiago, Pedro e Alan pelo companheirismo e convívio agradável;
- Aos colegas do grupo de cerâmica e do grupo de alimentos, funcionários e aos professores do LACOM, pela convivência e companheirismo;
- Aos amigos de São Luis – MA, Vascão, Nestor, minha irmã Luzenir, Hilton, Janyeid, Rogério, Vera, Odair, Alberto e Joelkson pela troca de experiências;
- A toda equipe do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), pela amizade e troca de experiências, bem como, pela produção, armazenamento e realização dos ensaios dos nossos biodiesel e blendas;
- Às professoras, Dra. Marta Maria, Dra. Marta Célia, e Dra. Tatiana e a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho;
- Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química, em especial a Prof^a Dra. Regiane, a Marcos Pequeno e a Glória pelo companheirismo e amizade;
- A FINEP pelo apoio concedido através do Convenio N^o 01.06.1021.00 – (Projeto REDE ARMAZBIODI) e ao CNPq pela bolsa concedida.

“Bendize, ó minha alma, ao senhor e todo o meu ser, seu santo nome!”

(SI 102, 1)

Título: “Blendas de Biodiesel: Propriedades de Fluxo, Estabilidade Térmica e Oxidativa e Monitoramento Durante Armazenamento”

Autor: Manoel Barbosa Dantas

Orientadores: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

Dr. Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti

Resumo

O biodiesel produzido no Brasil, qualquer que seja a fonte de sua matéria-prima, deve atender a alguns parâmetros físico-químicos que assegurem sua qualidade. Um dos principais problemas associados com o uso do biodiesel, especialmente o preparado com óleo de mamona, é sua alta viscosidade, encontrando-se fora do limite estabelecido pela ANP, tornando-se viável como combustível apenas quando usado como mistura ao Diesel ou a outro biodiesel de menor viscosidade. Já o biodiesel de soja por apresentar um elevado percentual de ésteres de ácidos graxos poli-insaturados é mais susceptível a oxidação quando comparado ao biodiesel de mamona. Inserido neste contexto, as blendas de biodiesel etílico de soja e de mamona (BSM_x) *in natura* e em diferentes condições de armazenamento, apresentam-se promissoras quanto à correção das propriedades de fluxo e estabilidade oxidativa. Os resultados de CG-EM confirmaram a presença de 42,45% do linoleato de etila e 85,83% do ricinoleato de etila para o biodiesel etílico de soja e mamona, como componentes majoritários, respectivamente. Os espectros de infravermelho mostraram acréscimo do teor de biodiesel de mamona na blenda através da absorção mais intensa em $3440,7\text{ cm}^{-1}$. A presença do ricinoleato de etila em maior concentração na blenda condicionou a uma melhor estabilidade oxidativa que, por conseguinte, ocorreu um decaimento no ponto de fluidez. Blendas com proporções de até 30 e 57% mostraram-se dentro do limite estabelecido pela ANP para viscosidade cinemática e densidade, respectivamente. As condições e o tempo de armazenamento de 120 dias provocaram variações decrescentes no período de indução e crescentes no índice de acidez, teor de água e viscosidade cinemática, sendo mais evidenciado para as amostras armazenadas na presença de luz. Durante o armazenamento de 120 dias, a densidade, o ponto de entupimento de filtro a frio, ponto de névoa e fluidez praticamente não foram afetados, havendo apenas um leve aumento mais acentuado para as amostras armazenadas na presença de luz. As blendas de biodiesel etílico de soja e mamona permitiram o aproveitamento deste na composição de um novo biodiesel (BSM) para ser utilizado em misturas com óleo Diesel respeitando os limites estabelecidos pela ANP para viscosidade.

Palavras-chave: Blendas de biodiesel, propriedades de fluxo, estabilidade térmica e oxidativa, armazenamento.

Title: “Biodiesel blends: flow properties, thermal and oxidative stability during storage and monitoring”

Author: Manoel Barbosa Dantas

Advisers: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

Dr. Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti

Abstract

The Brazilian biodiesel, whatever the source of their raw materials must meet some physical and chemical parameters that ensure their quality. A major problem associated with the use of biodiesel, especially prepared with castor oil, is its high viscosity that is outside the limit set by the ANP, becoming viable as fuel, only when used as a blend to diesel or other biodiesel with lower viscosity. The soybean biodiesel presents a high percentage of esters of polyunsaturated fatty acids being more susceptible to oxidation when compared to castor oil biodiesel. Within this context, the blends of ethylic biodiesel from soybean and castor oil (BsMx) *in natura* and in different storage conditions are promising in the correction of the flow properties and oxidative stability. The GC-MS results confirmed the presence of 42.45% of ethyl linoleate and 85.83% of ethyl ricinoleate for the ethylic biodiesel from soybean and castor oil, as major components, respectively. The infrared spectra showed increased content of castor oil biodiesel in the blend by more intense absorption at 3440.7 cm^{-1} . The presence of ethyl ricinoleate in higher concentration in the blend conditioned the better oxidative stability, therefore, there was a decline in the pour point. Blends with proportions of until 30 and 57% were within the limit established by the ANP for kinematic viscosity and density, respectively. The condition and storage time of 120 days caused changes decreasing induction period and increasing the acidity index, water content and kinematic viscosity, being more evident for samples stored under light. During storage of 120 days, the density, the cold filter plugging point, the cloud point and the pour point were barely affected, with only a slight increase more pronounced for samples stored under light. Blends of ethylic biodiesel from soybean and castor oil allowed the use of oil in the composition of a new biodiesel (BSM) to be blended with diesel oil within the limits established by ANP for viscosity.

Keywords: Biodiesel blends, flow properties, thermal and oxidative stability, storage.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Estruturas de ácidos graxos mais comuns presentes em óleos vegetais.	27
Figura 3.2 – Ligação de hidrogênio intramolecular (a) e intermolecular (b) para o ácido Ricinoléico.	29
Figura 3.3 – Esquema da reação de transesterificação de um triacilglicerídeo catalisada por base.	32
Figura 3.4 – Pontos reativos na molécula dos ésteres de ácidos graxos.	45
Figura 3.5 – Mecanismo de auto-oxidação. RH - ácido graxo insaturado; R [•] - radical livre; ROO [•] - radical peróxido e ROOH – hidroperóxidos.	45
Figura 3.6 – Mecanismo de auto-oxidação do linoleato de alquila.	46
Figura 3.7 – Esquema básico de funcionamento do equipamento Rancimat para o teste de oxidação acelerada.	49
Figura 4.1 – Reatores utilizados no processo da reação de transesterificação.....	57
Figura 4.2 – Mudança de coloração durante a reação de transesterificação do biodiesel etílico de mamona (a) e biodiesel etílico de soja (b).....	58
Figura 4.3 – Processo de lavagem.	58
Figura 4.4 – Separação glicerina (parte inferior) / biodiesel (parte superior).....	58
Figura 4.5 – Processo de secagem.....	59
Figura 4.6 – Fluxograma referente a produção do biodiesel etílico de soja e de mamona.....	59
Figura 4.7 – Recipientes com as amostras de BES, BEM e suas BSM _x (BSM ₁₀ , BSM ₂₀ , BSM ₃₀) armazenadas na presença de luz.	61
Figura 4.8 – Recipientes com as amostras de BES, BEM e suas BSM _x (BSM ₁₀ , BSM ₂₀ , BSM ₃₀) armazenadas na ausência de luz.	61
Figura 5.1 – Espectros de absorção na região do infravermelho do BES, BEM e suas BSM _x	68
Figura 5.2 – Espectros de absorção na região do infravermelho do BES, BEM e BSM ₅₀	70

Figura 5.3 – Cromatogramas do BES, BEM e suas BSM _x	72
Figura 5.4 – Perfil dos componentes majoritários para o BES, BEM e suas BSM _x	73
Figura 5.5 – Perfil do índice de iodo para o BES, BEM e suas BSM _x	75
Figura 5.6 – Perfil do índice de acidez para o BES, BEM e suas BSM _x	76
Figura 5.7 – Variação do teor de água em função da % de BEM na blenda.....	77
Figura 5.8 – Perfil da densidade para o BES, BEM e suas BSM _x	78
Figura 5.9 – Perfil da viscosidade cinemática para o BES, BEM e suas BSM _x	80
Figura 5.10 – Variação do ponto de névoa, fluidez e ponto de entupimento de filtro para BES, BEM e suas BSM _x	81
Figura 5.11 – Evolução da estabilidade oxidativa do BES, BEM e suas BSM _x determinada pelo método (EN 14112).	84
Figura 5.12 – Componentes majoritários do BES e BEM.....	84
Figura 5.13 – Período de indução versus índice de oxidação para o BES, BEM e suas BSM _x	86
Figura 5.14 – Curvas PDSC para o BES, BEM e suas BSM _x (BSM ₂₅ , BSM ₅₀ , BSM ₇₅), (a) dinâmica e (b) isoterma (110 °C).	88
Figura 5.15 – Evolução do teor de água com o tempo de armazenamento para o BES, BEM e suas BSM _x (BSM ₁₀ , BSM ₂₀ , BSM ₃₀) na ausência (SL) e presença (CL) de luz.....	93
Figura 5.16 – Evolução do teor de água com o tempo de armazenamento para o BES, BEM armazenados na ausência (SL) e presença (CL) de luz.....	95
Figura 5.17 – Efeito da concentração de água no período de indução com o tempo de armazenamento para o BES na ausência (a) e presença de luz (b).	96
Figura 5.18 – Efeito da concentração de água no período de indução com o tempo de armazenamento para o BEM na ausência (a) e presença de luz (b).....	96

Figura 5.19 – Variação da densidade (20 °C) com o tempo de armazenamento para o BES, BEM e suas BSM _x (BSM ₁₀ , BSM ₂₀ , BSM ₃₀) na ausência de luz.	97
Figura 5.20 – Variação da densidade (20 °C) com o tempo de armazenamento para o BES, BEM e suas BSM _x (BSM ₁₀ , BSM ₂₀ , BSM ₃₀) na presença de luz.	97
Figura 5.21 – Variação da viscosidade cinemática (40 °C) com o tempo de armazenamento para o BES, BEM e suas BSM _x (BSM ₁₀ , BSM ₂₀ , BSM ₃₀) na ausência de luz.....	99
Figura 5.22 – Variação da viscosidade cinemática (40 °C) com o tempo de armazenamento para o BES, BEM e suas BSM _x (BSM ₁₀ , BSM ₂₀ , BSM ₃₀) na presença de luz.	99
Figura 5.23 – Variação da estabilidade à oxidação com o tempo de armazenamento para o BEM e suas BSM _x (BSM ₁₀ , BSM ₂₀ , BSM ₃₀) na ausência e presença de luz.....	101
Figura 5.24 – Variação da estabilidade à oxidação com o tempo de armazenamento para o BES e suas BSM _x (BSM ₁₀ , BSM ₂₀ , BSM ₃₀) na ausência e presença de luz.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Propriedades físico-químicas de alguns óleos vegetais.	29
Tabela 3.2 – Especificações técnicas da ANP para o biodiesel (B100).	38
Tabela 4.1 – Condições de programação da temperatura do forno.	64
Tabela 5.1 – Composição das amostras de BES, BEM e suas BSM _x determinadas por CG/EM.	71
Tabela 5.2 – Especificações técnicas do biodiesel (B100).	73
Tabela 5.3 – Valores de índice de acidez e índice de iodo para o BES, BEM e suas BSM _x	74
Tabela 5.4 – Valores de teor de água para as amostras de BES, BEM e suas BSM _x	77
Tabela 5.5 – Valores de densidade e viscosidade cinemática para o BES, BEM e suas BSM _x	79
Tabela 5.6 – Ponto de névoa, fluidez e ponto de entupimento de filtro a frio para o BES, BEM e suas BSM _x	82
Tabela 5.7 – Estabilidade à oxidação para o BES, BEM e suas BSM _x	83
Tabela 5.8 – Cálculo do I.O para o BES, BEM e suas BSM _x	86
Tabela 5.9 – Resultados do ensaio determinado por PDSC para o BES, BEM e suas BSM _x (BSM ₂₅ , BSM ₅₀ , BSM ₇₅).	87
Tabela 5.10 – Resultados dos ensaios determinados por EN 14112 e PDSC para o BES, BEM e suas BSM _x (BSM ₂₅ , BSM ₅₀ , BSM ₇₅).	90
Tabela 5.11 – Índice de acidez para o BES, BEM e suas BSM _x (BSM ₁₀ , BSM ₂₀ , BSM ₃₀) armazenadas na ausência e presença de luz.	90
Tabela 5.12 – Ponto de névoa para o BES, BEM e suas BSM _x (BSM ₁₀ , BSM ₂₀ , BSM ₃₀) armazenadas na ausência e presença de luz.	91
Tabela 5.13 – Ponto de fluidez para o BES, BEM e suas BSM _x (BSM ₁₀ , BSM ₂₀ , BSM ₃₀) armazenadas na ausência e presença de luz.	92

Tabela 5.14 – Ponto de entupimento de filtro a frio para o BES, BEM e suas BSM _x (BSM ₁₀ , BSM ₂₀ , BSM ₃₀) armazenadas na ausência e presença de luz.	92
Tabela 5.15 – Teor de água para o BES, BEM e suas BSM _x (BSM ₁₀ , BSM ₂₀ , BSM ₃₀) armazenadas na ausência e presença de luz.	94
Tabela 5.16 – Densidade (20 °C) para o BES, BEM e suas BSM _x (BSM ₁₀ , BSM ₂₀ , BSM ₃₀) armazenadas na ausência e presença de luz.....	98
Tabela 5.17 – Viscosidade cinemática (40 °C) para o BES, BEM e suas BSM _x (BSM ₁₀ , BSM ₂₀ , BSM ₃₀) armazenadas na ausência e presença de luz.	100
Tabela 5.18 – Estabilidade à oxidação para o BES, BEM e suas BSM _x (BSM ₁₀ , BSM ₂₀ , BSM ₃₀) armazenadas na ausência e presença de luz.....	102
Tabela 5.19 – Valores de viscosidade cinemática para o BES, BEM e suas BSM _x (BSM ₁₀ , BSM ₂₀ , BSM ₃₀ , BSM ₅₀) com o Diesel.....	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis;
AOCS – American Oil Chemists' Society;
ASTM – American Society for Testing and Materials;
BES – Biodiesel Etílico de Soja;
BSM₅ – Blenda 95 % Biodiesel Etílico de Soja e 5 % Biodiesel Etílico de mamona;
BSM₁₀ – Blenda 90 % Biodiesel Etílico de soja e 10 % Biodiesel Etílico de Mamona;
BSM₁₅ – Blenda 85 % Biodiesel Etílico de soja e 15 % Biodiesel Etílico de Mamona;
BSM₂₀ – Blenda 80 % Biodiesel Etílico de soja e 20 % Biodiesel Etílico de Mamona;
BSM₂₅ – Blenda 75 % Biodiesel Etílico de soja e 25 % Biodiesel Etílico de Mamona;
BSM₃₀ – Blenda 70 % Biodiesel Etílico de soja e 30 % Biodiesel Etílico de Mamona;
BSM₅₀ – Blenda 50 % Biodiesel Etílico de soja e 50 % Biodiesel Etílico de Mamona;
BSM₇₅ – Blenda 25 % Biodiesel Etílico de soja e 75 % Biodiesel Etílico de Mamona;
BSM₈₀ – Blenda 20 % Biodiesel Etílico de soja e 80 % Biodiesel Etílico de Mamona;
BSM₈₅ – Blenda 15 % Biodiesel Etílico de soja e 85 % Biodiesel Etílico de Mamona;
BSM₉₀ – Blenda 10 % Biodiesel Etílico de soja e 90 % Biodiesel Etílico de Mamona;
BSM₉₅ – Blenda 5 % Biodiesel Etílico de soja e 95 % Biodiesel Etílico de Mamona;
BEM – Biodiesel Etílico de Mamona;
CG-EM – Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa;
INT – Instituto Nacional de Tecnologia;
OSI - Índice de Estabilidade à Oxidação;
PDSC – Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada;
OIT – Tempo de Indução Oxidativa;
OT– Temperatura de oxidação;
I.O - Índice de Oxidação;
PI – Período de Indução;
PEFF – Ponto de Entupimento de Filtro a Frio;
PN – Ponto de Névoa;
PF – Ponto de Fluidez
T0 – Tempo: 0 dias;
T30 – Tempo: 30 dias;
T60 – Tempo: 60 dias;
T90 – Tempo: 90 dias;
T120 – Tempo: 120 dias.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS GERAIS	23
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
3.1	Biodiesel.....	25
3.2	Composição e propriedades das matérias-primas empregadas na produção de biodiesel.....	26
3.2.1	Óleo de mamona como matéria-prima para produção de biodiesel	28
3.2.2	Óleo de soja como matéria-prima para produção de biodiesel.....	30
3.3	Reação de transesterificação	31
3.3.1	Emprego de catalisadores na produção do biodiesel.....	33
3.3.2	Obtenção do biodiesel: Processo industrial e alternativo.....	34
3.4	Produção de biodiesel no Brasil e no Mundo	36
3.5	As especificações do biodiesel.....	37
3.5.1	Métodos analíticos para avaliação das propriedades inerentes às estruturas.....	38
3.5.1.1	Densidade.....	39
3.5.1.2	Viscosidade cinemática a 40 °C	39
3.5.1.3	Índice de iodo	39
3.5.1.4	Ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de entupimento de filtro a frio	40
3.5.2	Métodos analíticos para monitoramento da qualidade do biodiesel durante armazenamento	41
3.5.2.1	Estabilidade à oxidação acelerada a 110 °C.....	41
3.5.2.2	Teor de água.....	42
3.5.2.3	Índice de acidez	42
3.6	Aspectos relacionados a degradação oxidativa do biodiesel.....	42
3.6.1	Degradação hidrolítica	43
3.6.2	Degradação oxidativa.....	44

3.6.2.1	Auto-oxidação.....	44
3.6.2.2	Foto-oxidação	47
3.6.3	Métodos de determinação da estabilidade oxidativa em óleos/gorduras e biodiesel.....	47
3.7	Estabilidade do biodiesel durante armazenamento.....	50
3.8	Blendas de biodiesel	54
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	57
4.1	Produção do biodiesel etílico de soja e de mamona.....	57
4.2	Preparação das blendas de biodiesel etílico de soja e de mamona	60
4.3	Preparação das misturas de BES, BEM e suas BSM _x (BSM ₁₀ , BSM ₂₀ , BSM ₃₀ , BSM ₅₀) com o Diesel	60
4.4	Armazenamento do biodiesel etílico de soja, mamona e suas blendas	60
4.5	Propriedades físico-químicas e de fluxo do biodiesel etílico de soja e de mamona e suas blendas	62
4.5.1	Índice de acidez	62
4.5.2	Índice de iodo	62
4.5.3	Teor de água (Karl Fischer)	63
4.5.4	Densidade a 20 °C.....	63
4.5.5	Viscosidade cinemática a 40 °C.....	63
4.5.6	Ponto de entupimento de filtro a frio.....	63
4.5.7	Ponto de névoa e fluidez	64
4.6	Composição química do biodiesel etílico de soja e de mamona e suas blendas.....	64
4.6.1	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	64
4.6.2	Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa – (CG/EM)	64
4.7	Ensaio de estabilidade à oxidação do biodiesel etílico de soja, mamona e suas blendas 65	
4.7.1	Determinação da estabilidade oxidativa (Oxidação Acelerada – Método EN 14112).....	65
4.7.2	Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC).....	65
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68

5.1	Composição química do biodiesel etílico de soja, mamona e suas blends como fabricados (tempo zero)	68
5.1.1	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	68
5.1.1.1	Bandas de absorção na região do infravermelho para o biodiesel etílico de mamona .69	
5.1.1.2	Bandas de absorção na região e infravermelho para o biodiesel etílico de soja.....	69
5.1.1.3	Bandas de absorção na região do infravermelho para o biodiesel etílico de soja, mamona e a blenda BSM ₅₀	70
5.1.2	Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa – (CG/EM)	71
	Figura 5.4 – Perfil dos componentes majoritários para o BES, BEM e suas BSM _x	73
5.2	Propriedades físico-químicas e de fluxo do biodiesel etílico de soja, mamona e suas blends como fabricados (tempo zero)	73
5.2.1	Índice de iodo e índice de acidez para o biodiesel etílico de soja, mamona e suas blends.	74
5.2.2	Determinação coulométrica do teor de água pelo método (Karl Fischer)	76
5.2.3	Densidade e viscosidade cinemática	77
5.2.4	Ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de entupimento de filtro a frio.....	80
5.3	Ensaio de estabilidade à oxidação do biodiesel etílico de soja (BES), biodiesel etílico de mamona (BEM) e suas blends (BSM _x) como fabricados (tempo zero)	82
5.3.1	Estabilidade oxidativa para as amostras de BES, BEM e suas BSM _x determinada através do método EN 14112.....	82
5.3.2	Estabilidade Térmica e oxidativa do biodiesel etílico de soja, mamona e suas blends através da PDSC	87
5.3.3	Correlação entre PDSC e Rancimat na determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel etílico de Soja, mamona e suas blends.....	89
5.4	Monitoramento dos parâmetros de qualidade do biodiesel etílico de soja, mamona e suas blends durante armazenamento	90
5.4.1	Índice de acidez para o BES, BEM e suas BSM _x (BSM ₁₀ , BSM ₂₀ , BSM ₃₀) armazenadas na presença e ausência de luz.....	90

5.4.2	Propriedades de fluxo para o BES, BEM e suas BSM _x (BSM ₁₀ , BSM ₂₀ , BSM ₃₀) armazenadas na presença e ausência de luz.....	91
5.4.3	Determinação coulométrica do teor de água pelo método (Karl Fischer) para o BES, BEM e suas BSM _x (BSM ₁₀ , BSM ₂₀ , BSM ₃₀) armazenadas na presença e ausência de luz.	92
5.4.4	Densidade para o BES, BEM e suas BSM _x (BSM ₁₀ , BSM ₂₀ , BSM ₃₀) armazenadas na presença e ausência de luz.....	96
5.4.5	Viscosidade cinemática para o BES, BEM e suas BSM _x (BSM ₁₀ , BSM ₂₀ , BSM ₃₀) armazenadas na presença e ausência de luz.....	98
5.4.6	Estabilidade à oxidação para o BES, BEM e suas BSM _x (BSM ₁₀ , BSM ₂₀ , BSM ₃₀) armazenadas na presença e ausência de luz.....	100
5.5	Viscosidade cinemática para o BES, BEM e suas BSM _x (BSM ₁₀ , BSM ₂₀ , BSM ₃₀ , BSM ₅₀) com o Diesel	103
6	CONCLUSÕES	105
7	REFERÊNCIAS.....	108

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O petróleo e seus derivados constituem as principais fontes energéticas não renováveis. A auto-suficiência brasileira na produção de petróleo não é suficiente para diminuir o custo dos combustíveis, pois sua extração em território brasileiro é complicada e seu custo-benefício tende a elevar-se, isso devido as novas bacias petrolíferas estarem situadas em locais de difícil acesso. O compromisso assumido pelos países industrializados com o Protocolo de Quioto, o qual determina a redução das emissões de gases tóxicos na atmosfera entre 2008 a 2012, fizeram a sociedade refletir sobre a necessidade de procurar fontes alternativas de energia não poluidoras do meio ambiente, e ao mesmo tempo reduzir as emissões de gases na atmosfera.

Dentre essas fontes alternativas merece destaque o biodiesel, combustível resultante de um processo químico denominado transesterificação, onde ésteres de ácidos graxos são obtidos pela reação dos óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool (em geral, metanol ou etanol), em meio ácido ou básico (CANDEIA, 2008).

O biodiesel pode ser usado, puro (B100) ou misturado ao diesel de petróleo em motores do ciclo diesel. A proporção de biodiesel misturado ao diesel é expressa através da nomenclatura aceita mundialmente, o BX onde X é a porcentagem do biodiesel na mistura com o diesel. Por exemplo, B2, B5, B20 e B50 representam uma concentração de 2, 5, 20 e 50% de biodiesel no diesel. Na mistura B2 e B5, 2 e 5% é considerado um aditivo de lubricidade para o diesel. O acréscimo de 1% a 2% de biodiesel no diesel restaura sua lubricidade (KNOTHE, 2005).

O biodiesel apresenta inúmeras vantagens sobre os combustíveis derivados de petróleo, tais como: redução da quantidade de óxidos de carbono e enxofre, causadores respectivamente do aquecimento global e da chuva ácida. O dióxido de carbono, liberado na queima completa do biodiesel está inserido no ciclo do carbono, sendo absorvido pela oleaginosa durante o seu crescimento. O biodiesel é biodegradável, e quando exposto ao ambiente degrada-se bem mais rápido que o diesel de petróleo (OLIVEIRA e COSTA, 2007).

A importância da produção e utilização do biodiesel como combustível veicular no Brasil é evidente, ao se considerar a redução dos gastos com importação de petróleo e os benefícios sociais. No aspecto social, o aumento da produção de oleaginosas destinadas ao biodiesel, possibilita a geração de empregos tanto na agricultura como na indústria, evitando o êxodo rural. Além disso, pequenas propriedades rurais e povoados de regiões remotas, onde não há transmissão de linhas de energia elétrica, também podem produzir biodiesel em pequena escala para geração de energia elétrica, isso porque o transporte do diesel para essas regiões tem um preço maior que o próprio combustível. Em tese, a produção de oleaginosas ligada à agricultura familiar, pode ser uma boa alternativa para a redução da pobreza no país.

Os óleos vegetais mais comumente usados para a obtenção do biodiesel são os óleos de soja, mamona, girassol, algodão, palma entre outros (DANTAS *et al.*, 2007; CONCEIÇÃO *et al.*, 2007; RODRIGUES FILHO *et al.*, 2009).

O biodiesel produzido no Brasil, independentemente da matéria-prima, deve atender alguns parâmetros físico-químicos que assegurem sua qualidade. As propriedades do biodiesel são fortemente influenciadas pelas características individuais dos ésteres graxos que formam esse combustível (KNOTHE, 2005). Ésteres de ácidos graxos saturados e/ou hidroxilados, como no biodiesel de mamona, apresentam alta densidade e viscosidade. Enquanto que os ésteres de ácidos graxos insaturados, como os que compõem o biodiesel de soja são menos viscosos (CANDEIA *et al.*, 2009).

O uso do óleo de mamona tido como promissor, passou a não ser mais recomendado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para se produzir biodiesel desde março de 2008. A alta viscosidade do biodiesel de mamona é prejudicial para os motores a diesel, tornando-o inadequado para ser utilizado nos tanques. Somente como mistura ao diesel fóssil ou a outro biodiesel menos viscoso, se enquadrará as exigências da especificação da ANP ($3,0-6,0 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) (MENEGETTI *et al.*, 2007; SERRA *et al.*, 2006; TEIXEIRA *et al.*, 2010) o que motivou o presente trabalho.

Por outro lado, uma das principais preocupações técnicas acerca do uso do biodiesel como combustível, diz respeito a susceptibilidade à oxidação. Ao contrário

dos combustíveis fósseis que são relativamente inertes e mantém as suas características essenciais pouco alteradas ao longo da estocagem, o biodiesel degrada com o tempo.

A sensibilidade à oxidação é um aspecto relevante dentro do ciclo de existência do biodiesel, uma vez que ésteres de ácidos graxos poli-insaturados (linoléico - C18:2 e linolênico - C18:3), presentes nos biodiesel de soja, algodão e girassol, apresentam sítios altamente susceptíveis à oxidação. Estes ésteres sob condições de calor, radiação UV, luz, umidade, ar atmosférico e metais, mesmo que por pouco tempo, são induzidos seqüencialmente a reações de formação de radicais livres, peroxidação, e posterior liberação de aldeídos, ácidos carboxílicos, polímeros e formação de depósitos causando corrosão nas peças do motor e obstrução nos filtros e sistema de injeção (FRANKEL, 1996; RAMALHO e JORGE, 2006; SUAREZ *et al.*, 2007; PARK *et al.*, 2008).

As cadeias alquílicas mono-insaturadas, como as dos ácidos oléico e palmitoléico são menos sensíveis à oxidação, sendo por isso sugerido como compostos de enriquecimento para o biodiesel, (KINNEY e CLEMENTE, 2005). Da mesma forma, tem-se verificado a alta estabilidade do biodiesel de mamona, rico em ésteres do ácido ricinoléico, (CONCEIÇÃO *et al.*, 2009). Deste modo, embora o biodiesel de mamona apresente valores de viscosidade e densidade fora da especificação da ANP, este apresenta excelente estabilidade oxidativa, podendo ser utilizado como aditivo antioxidante em misturas com outros de baixa estabilidade.

Baseado no fato de que o biodiesel é uma excelente fonte energética e com intuito de contribuir na resolução destes problemas, blends de biodiesel apresentam-se promissoras, quanto à correção das propriedades de fluxo, como redutoras da susceptibilidade à oxidação, durante sua produção, armazenamento e uso (ANP, 2009).

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS GERAIS

Tendo em vista a relevância do biodiesel como combustível, este trabalho teve como finalidade avaliar a eficiência de várias proporções de blendas de biodiesel etílico de soja e de mamona, em relação às propriedades de fluxo, estabilidade térmica e oxidativa.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os seguintes objetivos específicos fizeram-se necessários para o desenvolvimento deste estudo:

- i. Sintetizar o biodiesel etílico de soja e de mamona por meio da reação de transesterificação homogênea alcalina;
- ii. Preparar blendas (v/v) biodiesel etílico de soja e de mamona com composição intermediária a estes;
- iii. Confirmar a composição do biodiesel etílico de soja e de mamona e as alterações em suas blendas através da cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-EM);
- iv. Avaliar o perfil espectroscópico na região do infravermelho para o biodiesel etílico de soja, mamona e suas blendas;
- v. Avaliar as propriedades físico-químicas e de fluxo do biodiesel etílico de soja e de mamona e suas blendas;
- vi. Verificar a estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel etílico de soja e de mamona e suas blendas;
- vii. Determinar a correlação entre a estabilidade oxidativa obtida pelo método EN 14112 (Rancimat) e pela Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC);
- viii. Monitorar os parâmetros de qualidade do biodiesel etílico de soja e de mamona e suas blendas durante quatro meses de armazenamento;
- ix. Avaliar e comparar a viscosidade cinemática das misturas de biodiesel e das blendas com o óleo diesel.

CAPÍTULO 3

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Biodiesel

A primeira menção a respeito do emprego de óleos vegetais em motores diesel foi feita por Rudolf Diesel, antes de 1900. Contudo, a utilização direta de óleos vegetais ou da mistura óleo diesel/óleo vegetal nos motores Diesel possuía o inconveniente da queima incompleta e formação de depósitos no motor, bem como o do mau cheiro devido à formação de acroleína, nociva à saúde (PARENTE, 2003).

Algumas pesquisas foram desenvolvidas para realizar o craqueamento térmico-catalítico do óleo vegetal e produzir os hidrocarbonetos semelhantes aos que constituem o diesel, porém o processo era muito custoso e garantia rendimentos de no máximo 70%. Outra linha de pesquisa mostrou que os derivados de óleos vegetais apresentariam características muito próximas as do diesel quando submetidos a um processo de transesterificação.

A transesterificação tornou-se bastante viável e promissora, pois fornece altos rendimentos em ésteres de ácidos graxos, baixo investimento em equipamentos para o processo, tecnologia simples de fácil assimilação e podem ser utilizados diretamente nos motores do ciclo diesel. Quimicamente, o biodiesel pode ser definido como combustível alternativo constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, provenientes de fontes renováveis, como óleos vegetais ou gorduras animais (FUKUDA *et al.*, 2001; SILVA, 2005).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – (ANP) através da lei n° 11.097 de 13 de janeiro de 2005, definiu o biodiesel como:

“Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

O uso de 2% de biodiesel no diesel tornou-se obrigatório desde janeiro de 2008, assumindo no mercado total uma demanda de 1 bilhão (L/ano). Após julho de

2009, esse percentual passou para 4% com aumento da demanda para 1,8 bilhões (L/ano). Atualmente, com adição de 5% de biodiesel no diesel, há uma previsão de mercado de 2,4 bilhões (L/ano).

3.2 Composição e propriedades das matérias-primas empregadas na produção de biodiesel

É evidente que avanços tecnológicos significativos ainda precisam ser alcançados para transformar o biodiesel em um produto realmente sustentável e economicamente competitivo, a viabilidade econômica é mais comprometida pelos altos preços das matérias-primas, do que por limitações tecnológicas ou do processamento (DABDOUB *et al.*, 2009). É importante salientar que a maioria dos óleos vegetais usados como matérias-primas para biodiesel compete com a produção alimentícia e no setor químico, além da falta de experiência agrônoma com a maioria das oleaginosas, o que exigem investimentos em estudos de impactos sócio-econômicos e em pesquisas agrônomicas.

Alguns fatores importantes devem ser considerados na seleção da matéria-prima quando são oleaginosas, tais como: composição química do óleo extraído, percentual de óleo na semente, elevado rendimento energético por unidade de área, produção abundante de óleos a custos reduzidos, além do tipo e também sua disponibilidade em determinada região (PINTO *et al.*, 2005; GRIMALDI *et al.*, 2005; ABREU *et al.*, 2004).

As gorduras animais (sebo bovino, óleo de peixe, óleo de mocotó e a banha de porco) possuem estrutura química semelhantes aos óleos vegetais, diferenciando na distribuição e nos tipos dos ácidos graxos. A utilização de gordura animal e gordura residual é ampla e viável, visto que há grande produtividade e disponibilidade dessas matérias-primas no país (MOURA, 2008; RAMALHO, 2008). Além destas, há disponibilidade dos óleos de frituras e gordura de esgoto que podem solucionar problemas ambientais como resíduos e lixos urbanos (ROSENHAIM, 2009).

A composição química do óleo ou gordura é essencial, visto que influencia nas propriedades físicas do óleo, como a viscosidade, o ponto de fusão, a estabilidade térmica e oxidativa, o índice de cetano, entre outros. Esta também pode

servir de base para uma análise preliminar sobre a viabilidade ou não, da matéria-prima para a produção de um biocombustível que atenda completamente os parâmetros de qualidade da norma vigente (FELIZARDO *et al.*, 2006; MORETTO e FETT, 1998).

Aproximadamente 90% dos óleos vegetais produzidos são formados por triacilglicerídeos de ácidos graxos de cadeia longa, que varia de 16 a 20 átomos de carbono, tendo como principais constituintes os ácidos: esteárico (C18:0), oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3) (VIANI e BRAZ-FILHO, 1996), conforme ilustrado na Figura 3.1.

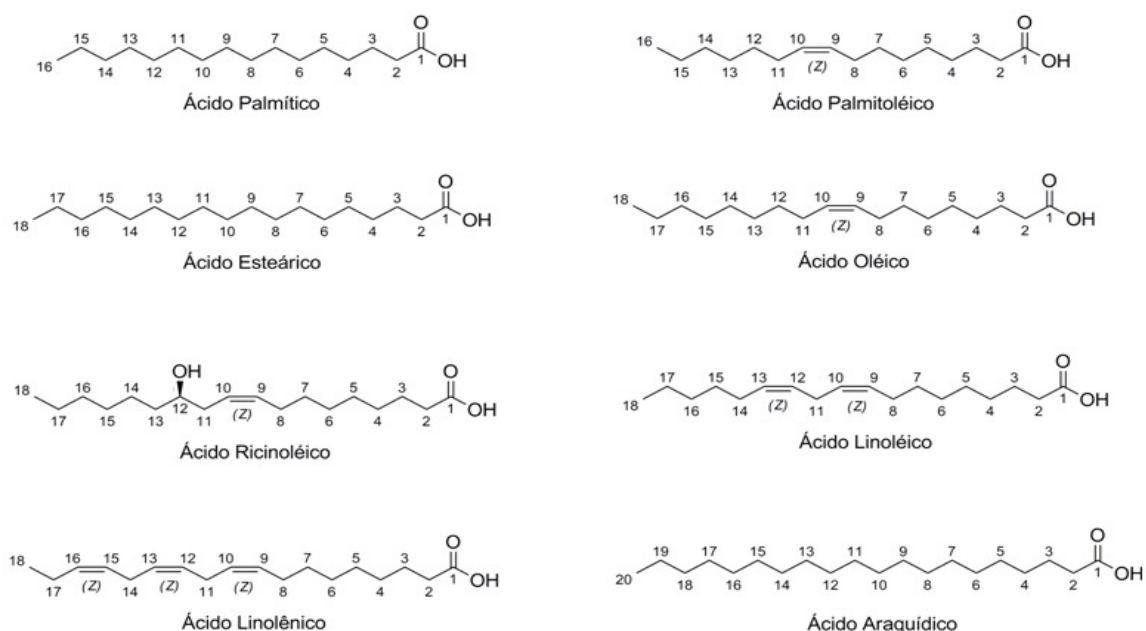


Figura 3.1 – Estruturas de ácidos graxos mais comuns presentes em óleos vegetais.

Algumas análises físico-químicas, como índice de acidez, viscosidade e densidade, são importantes e necessárias para determinar a qualidade do óleo a ser usado na produção do biodiesel. A acidez é uma propriedade que depende das condições do terreno em que foi plantado a oleaginosa, extração e das condições em que o produto foi armazenado. A viscosidade está diretamente relacionada às interações intermoleculares e intramoleculares, como as forças de Van der Waals, existente entre as moléculas, e o tamanho das cadeias carbônicas e ao número de

insaturações e das conformações presentes nos ácidos graxos, onde estes modificam a viscosidade.

As alterações na viscosidade e densidade, por exemplo, ocorrem por causa do aumento no número de insaturações e das conformações *cis* (*z*) nas cadeias dos ácidos graxos, como o ácido oléico, linoléico e linolênico.

No caso do ácido oléico, o empacotamento das moléculas dos ácidos e as interações de Van der Waals são dificultadas devido a conformação *cis* (*z*) diminuir a área de contato entre as moléculas e as interações de força de dispersão, diminuindo a agregação molecular e por consequência a viscosidade. O ácido linoléico, com duas insaturações *cis* (*z*) e o linolênico com três insaturações *cis* (*z*) diminuirão ainda mais a viscosidade, pois a força de dispersão e o empacotamento serão menores causadas pelo impedimento e pelas conformações que dificultam as interações.

Os ácidos graxos saturados por possuir uma cadeia linear têm uma maior área de contato para a interação das forças de Van der Waals, como a força de dispersão, aumenta a viscosidade, pois o agrupamento das cadeias são maiores por não possuir nenhum impedimento da conformação.

3.2.1 Óleo de mamona como matéria-prima para produção de biodiesel

A mamona (*Ricinus communis* L.) despontou como uma das mais importantes oleaginosas cultiváveis, sobretudo pela sua diversidade de aplicações industriais. A mamoneira é cultivada principalmente na Índia, Brasil e China com produção mundial de cerca de 0,5 milhões de toneladas de óleo. É bastante tolerante a diferentes climas e tipos de solos, além de ser disponível a baixo custo, pois cresce até mesmo sem cultivo (OGUNNIYI, 2006; NDIAYE *et al.*, 2006; GALVÃO, 2007).

Diferente dos demais óleos vegetais, o óleo extraído das sementes da mamona apresenta na composição do triacilglicerídeo o ácido ricinoléico (monoinsaturado), sendo este majoritário (80-90%). Os demais ácidos graxos são principalmente oléico e linoléico (CONCEIÇÃO *et al.*, 2007).

A viscosidade do óleo de mamona é a mais alta entre os outros óleos vegetais como mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Propriedades físico-químicas de alguns óleos vegetais.

Óleos Vegetais	Viscosidade cinemática 40 °C (mm ² .s ⁻¹)	Densidade (g.cm ⁻³)	Acidez (mg KOH.g ⁻¹)
Pinhão-manso	24,5	0,8900	17,3
Dendê	36,8	0,9118	4,9
Soja	36,8	0,9200	0,2
Mamona	285,0	0,9578	9,5

Fonte: NETO E ROSSI (2000); OLIVEIRA et al. (2008); RAMADHAS et al. (2005) e ABREU et al. (2004).

A maior viscosidade do óleo de mamona se deve a hidroxila presente no carbono 12 da cadeia carbônica, essa hidroxila induz a ligação de hidrogênio com o oxigênio da carboxila do ácido que pode ocorrer de forma intramolecular ou intermolecular, como mostrado na Figura 3.2a e 3.2b. Verifica-se também a interação das forças de London ou de dispersão, que pode ocorrer entre os outros ácidos graxos. Estas forças ocorrem e aumentam a viscosidade tanto no óleo quanto no biodiesel.

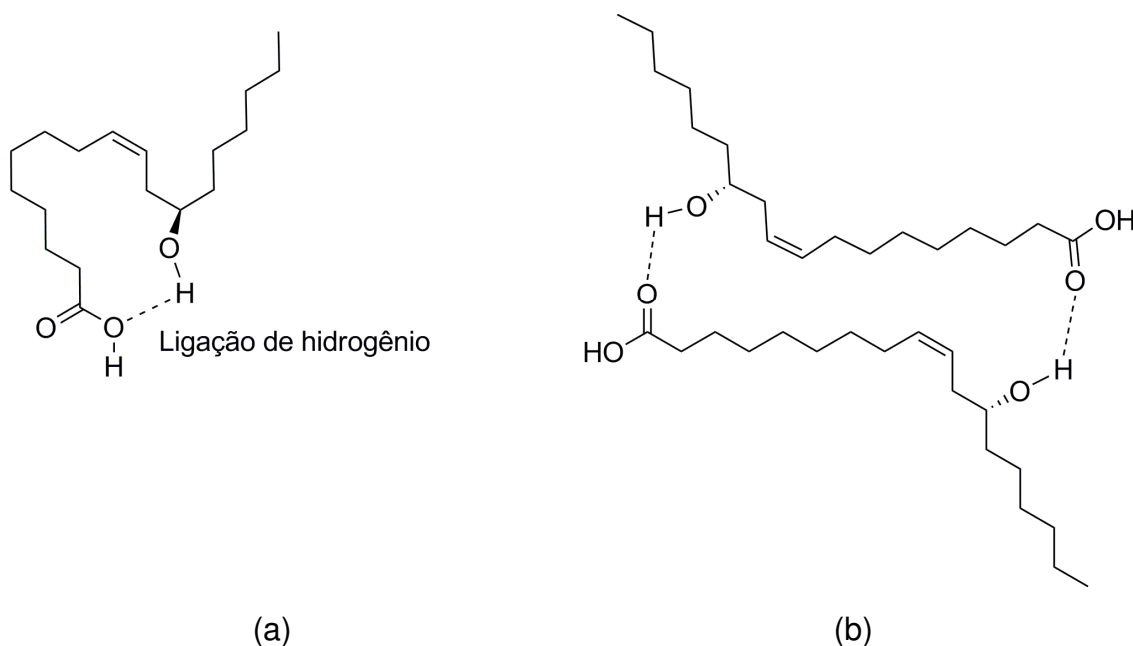


Figura 3.2 – Ligação de hidrogênio intramolecular (a) e intermolecular (b) para o ácido Ricinoléico.

Assim como a viscosidade, a densidade está relacionada, com o tamanho da cadeia carbônica, as insaturações e as conformações que interferem nas interações

intermoleculares e intramoleculares que dificultam a aproximação das interações de força de dispersão, diminuindo a agregação e dificultando o empacotamento das cadeias carbônicas, aumentando o espaçamento e o volume entre as moléculas e, por conseqüência, diminui a densidade.

A presença do grupamento hidroxila é responsável por uma série de desvantagens para o uso dos ésteres metílicos ou etílicos do ácido ricinoléico como biodiesel, dentre as quais pode ser citada a maior dificuldade de remoção da água que permanece dissolvida devido à formação de ligações de hidrogênios com o grupamento hidroxila presente no ácido ricinoléico (DABDOUB *et al.*, 2009).

Diante do exposto, a produção do biodiesel de mamona em escala laboratorial, não teria importância relevante, porém em escala industrial representará custos bem maiores de processamento, pois haverá maior consumo energético em relação a secagem de outro tipo de biodiesel não hidroxilado, uma vez que o volume de água dissolvida, no caso da mamona, pode ser até 5 vezes maior do que no biodiesel de soja ou outro tipo de biodiesel (DABDOUB *et al.*, 2009).

Outra desvantagem diz respeito a elevada viscosidade apresentada pelo biodiesel de mamona. PARENTE (2003) mencionou que o biodiesel proveniente do óleo de mamona também apresenta viscosidade elevada, estando fora dos limites estabelecidos pela ANP que é de 3,0 - 6,0 mm². s⁻¹ (ALBUQUERQUE *et al.*, 2009). No entanto, as demais características são inteiramente equivalentes aos outros biodiesel produzidos de outras matérias primas.

3.2.2 Óleo de soja como matéria-prima para produção de biodiesel

A soja (*Glycine max*) é uma oleaginosa de fácil cultivo podendo ser semeada duas vezes por ano (setembro-outubro e fevereiro-março). O grão possui textura macia, sabor pouco amargo, alto teor de ácido ascórbico e β-caroteno, baixas quantidades de fatores anti-nutricionais e fonte de óleo de boa qualidade na proporção de 18% (SIMONE *et al.*, 2000).

O óleo extraído das sementes da soja apresenta como constituintes o ácido palmítico (em média 11%, com variação entre 7-14%), ácido oléico (em média 23%, com variação entre 19-30%), ácido linoléico (em média 53%, com variação entre 44-

62%) e ácido linolênico (em média 7%, com variação entre 4-11%) (VASCONCELOS, 2009).

O Brasil, desde o ano de 2004, é o segundo maior produtor de soja do mundo, onde produziu aproximadamente 59,4 milhões de toneladas (safra 07/08), suprindo plenamente o mercado interno e contribuindo para o balanço positivo nas exportações. Devido ao uso para fins alimentícios e ao fato de sofrer variações de preços, economicamente a utilização do óleo de soja, para fins combustíveis, tem sido questionada (VASCONCELOS, 2009).

Ultimamente é admissível a utilização de diferentes sementes de soja, devido a grande variedade nas diversas regiões do país e por existir uma infraestrutura considerada adequada para a sua produção nos volumes exigidos à implementação da mistura biodiesel/diesel na matriz energética nacional (CANDEIA *et al.*, 2009).

O biodiesel de soja tem como componentes majoritários os ésteres dos ácidos graxos oléico (20-30%) e linoléico (50-60%), responsáveis pela sua susceptibilidade à oxidação (HERBINET *et al.*, 2008). CANDEIA *et al.*, (2009) referenciaram que o biodiesel de soja pode sofrer degradação oxidativa se for inadequadamente armazenado ou transportado, comprometendo o desempenho e funcionamento dos motores.

3.3 Reação de transesterificação

O uso de óleos vegetais e gorduras animais diretamente no motor, afeta a atomização do combustível durante sua injeção na câmara de combustão, acarretando inúmeros problemas como entupimento, formação de depósitos e diminuição do desempenho e tempo de vida útil. Com o intuito de diminuir a viscosidade e minimizar esses inconvenientes se faz a reação de transesterificação, reduzindo em dez vezes para grande parte dos óleos. Uma exceção é o biodiesel de mamona, aonde a viscosidade não se aproxima ao diesel (CONCEIÇÃO *et al.*, 2006).

Na reação de transesterificação, o triacilglicerídeo reage com um álcool na presença de catalisador ácido ou básico, resultando em moléculas menores de

ésteres de ácidos graxos e glicerol (SHIEH *et al.*, 2003). O processo geral é uma seqüência de três reações consecutivas: mono e diacilglicerídeos são formados como intermediários (KNOTHE *et al.*, 2006; CONCEIÇÃO *et al.*, 2007). A reação de transesterificação está representada pela equação química presente na Figura 3.3.

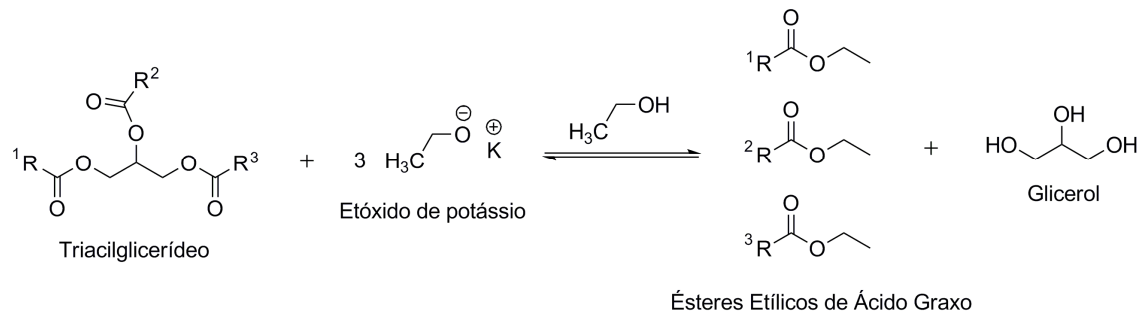


Figura 3.3 – Esquema da reação de transesterificação de um triacilglicerídeo catalisada por base.

O equilíbrio da reação de transesterificação depende da reatividade e da relação molar entre os reagentes. A velocidade da reação diminui na seguinte ordem: CH_3OH > álcool primário > álcool secundário > álcool terciário em presença de catalisadores alcalinos. A espécie química que de fato toma parte na reação não é o álcool, mas a sua base conjugada, a qual pode ser melhor solvatada e envolvida pelas moléculas de solvente quando apresentar menor impedimento espacial. A utilização de álcoois de cadeia longa favorece a solubilidade entre os ésteres formados e a glicerina, impedindo a separação de fases e diminuição do rendimento da reação.

Atualmente, o Brasil é um dos maiores produtores e exportadores de álcool do mundo. Na safra brasileira de 2007/2008, foram produzidos 22 bilhões de litros de álcool etílico (GOLDEMBERG *et al.*, 2008). Em 2006, dos 51 bilhões de litros de etanol produzidos no mundo, 35% foram produzidos no Brasil, 37% nos Estados Unidos, 8% na China, 4% na Índia e 16% em outros países (AMBROZIN *et al.*, 2009). Há uma tendência do aumento da produção brasileira de álcool, decorrente de alguns fatores tais como, o aumento da frota de carros bicombustível e do preço dos derivados do petróleo, assim como o estabelecimento do Protocolo de Quioto. Estima-se que a taxa de crescimento da produção brasileira de álcool seja de 7,4% ao ano. Até o final de 2010, espera-se que a produção de álcool atinja os 26 bilhões

de litros, dos quais 21 bilhões para o mercado interno e 5 bilhões para exportação (AMBROZIN *et al.*, 2009).

Em alguns países da Europa e nos Estados Unidos, por questões econômicas e por razões relacionadas com o processo, o metanol é o mais empregado na reação de transesterificação. O metanol apresenta vantagens sobre o etanol, pelo fato de apresentar menor teor de água, maior velocidade de reação e excelente rendimento na formação de ésteres graxos (BONDIOLI, 2004).

No Brasil, o uso do etanol é extremamente importante, uma vez que temos a maior produção mundial. A utilização de etanol é atrativa do ponto de vista ambiental e pode ser produzido a partir de fonte renovável como a cana de açúcar e, ao contrário do metanol, apresenta baixa toxicidade e torna o biodiesel do ponto de vista ecológico e mais adequado. Como desvantagem promove uma maior dispersão da glicerina no biodiesel (separação de fases é menos definida) e a reação de transesterificação é mais lenta, podendo formar emulsões durante o progresso da reação de transesterificação.

Para obtenção de maiores rendimentos se costuma utilizar excesso de álcool de 6:1 para o metanol, enquanto que para o etanol, é de 9:1 a 12:1 (VAN GERPEN, 2005; MEHER *et al.*, 2006).

3.3.1 Emprego de catalisadores na produção do biodiesel

Os óleos vegetais brutos normalmente apresentam um índice de acidez na faixa de 0,5 a 3% (FERRARI *et al.*, 2005). Para evitar reações paralelas, como a formação de sabão e obter uma reação completa na catálise alcalina, os teores de ácidos graxos devem ser inferiores a 0,5% (LEUNG e GUO, 2006).

A reação de transesterificação dos triacilglicerídeos conduzida em presença de catalisadores ácidos ou básicos pode ser homogênea ou heterogênea. Os catalisadores básicos (hidróxido de sódio ou de potássio) são os mais utilizados, por aumentar a velocidade da reação e permitir que o processo seja conduzido em condições moderadas de pressão e temperatura (PINTO *et al.*, 2005; SUAREZ *et al.*, 2007).

A catálise homogênea, a separação do catalisador e do produto é uma tarefa nem sempre fácil, problema que é minimizado com o uso de catálise

heterogênea. A transesterificação sob catálise heterogênea, normalmente ocorre a velocidades menores do que na homogênea, exigindo condições mais vigorosas de reação, com temperaturas e pressões altas. Óxidos de zinco e alumínio, por exemplo, usados em misturas, têm sido empregados na obtenção de biodiesel (KIM *et al.*, 2004).

O uso de catalisadores ácidos tais como: ácido sulfúrico, fosfórico, sulfônico e clorídrico na síntese do biodiesel requer condições extremas de reação, tem a vantagem de esterificar os ácidos graxos livres e de não formar sabões, facilita a separação e purificação das fases de biodiesel e glicerol o que aumenta o rendimento da reação, mas não superior ao processo alcalino (VICENTE *et al.*, 2004). A presença de resíduos do catalisador ácido no biodiesel pode causar problemas de corrosão no motor, além de ocasionar a degradação de ésteres graxos insaturados (SCHUCHARDT *et al.*, 1998; BONDIOLI, 2004).

3.3.2 Obtenção do biodiesel: Processo industrial e alternativo

Existem diferentes procedimentos industriais para obtenção do biodiesel, os quais podem ser conduzidos de forma contínua ou em batelada. A transesterificação alcalina homogênea de óleos e gorduras é a principal tecnologia para obtenção de biodiesel no Brasil e no mundo (SUAREZ *et al.*, 2009).

A relação estequiométrica entre o agente transesterificante e o triacilglicerídeo é de 3:1, porém o caráter reversível da reação exige um excesso molar de álcool. Uma relação de 6:1 tem sido satisfatória para deslocar o equilíbrio e obter melhores rendimentos. Entretanto um elevado excesso de álcool aumenta a solubilidade do éster no glicerol causando problemas na separação destas fases. Outro fator importante é a concentração do catalisador, sendo portanto indicada no processo catalítico alcalino, por exemplo, uma relação de hidróxido de sódio ou potássio de 0,4 a 2% da massa do óleo (PINTO *et al.*, 2005; MEHER *et al.*, 2006).

Para uma aplicação eficiente em escala industrial, faz-se necessário adotar a política da recuperação e reaproveitamento das substâncias químicas envolvidas na reação de transesterificação, tais como: o álcool que é empregado em excesso, a água usada na lavagem e o catalisador empregado permitindo transformá-los em produtos químicos reutilizáveis, evitando assim a formação de qualquer efluente

contaminante e diminuição nos custos de produção. Da mesma forma, deve ser dado um destino adequado à glicerina, caso contrário comprometerá a economicidade e viabilidade da produção do biodiesel. Atualmente ainda não se conhecem aplicações em larga escala que permitam a absorção de toda a glicerina gerada nas usinas de biodiesel.

A indústria de biodiesel será economicamente viável quando atender a alguns fatores principais, tais como: a eficiência energética de todo o processo industrial, o que envolve a recuperação de energia através do emprego de trocadores de calor e economizadores que permitam o aproveitamento total ou parcial do calor excedente de uma operação unitária (por exemplo, a etapa da secagem do biodiesel) em outra operação unitária como no aquecimento, antes ou durante a reação, ou ainda na recuperação do álcool. Estudos mostraram uma maior velocidade de reação na obtenção de ésteres metílicos, em temperaturas de 40 °C e 60 °C, sendo que em temperatura ambiente a velocidade da reação é suficiente para ocorrer reação de transesterificação. O uso de matérias-primas com características físico-químicas adequadas, disponíveis em larga escala, também possibilitará a redução de custos, uma vez que, atualmente o custo da matéria-prima é responsável por 70 a 88% do preço final do biodiesel (DABDOUB *et al.*, 2009).

SAKA e KUSDIANA (2001) desenvolveram um processo de produção de biodiesel que não é necessário a presença do catalisador. A transesterificação é realizada com metanol sob condições supercríticas de temperatura e pressão, como por exemplo, óleo de canola convertido em biodiesel numa razão molar óleo: metanol de 1:42 a 350 °C e sob pressão de 30 mPa. O processo é vantajoso, visto que a reação não é sensível a presença de ácidos graxos livres, não ocorre formação de emulsões ou sabões, o tempo reacional é relativamente curto (\pm 4 minutos) não havendo necessidade de neutralização ou lavagem, tornando simples a purificação do biodiesel.

Os responsáveis pelas desvantagens que inviabilizam industrialmente este processo são o alto teor de metanol, nos equipamentos de elevado custo, isso devido à alta pressão e temperatura empregada, além do alto consumo energético. Em função disso, um dos grandes desafios é conseguir diminuir as condições reacionais deste processo não-catalítico.

O uso de microondas aplicadas à obtenção de biodiesel é uma alternativa promissora, muitas vezes, acelera a reação e aumenta o rendimento, permitindo a execução de modo simples, eficiente e seguro (MAZZOCCHIA *et al.*, 2004). LEADBEATER e STENCEL (2006) conduziram a reação de transesterificação do óleo de soja em escalas de até 3 kg, utilizando 1% em massa de KOH a 50 °C em um forno de microondas de 600 W, alcançando excelente rendimento em apenas alguns minutos.

3.4 Produção de biodiesel no Brasil e no Mundo

A produção mundial de biodiesel em 2005 foi de 4,1 bilhões de litros, comparados aos 960 bilhões de litros de diesel. Já a produção brasileira de biodiesel passou de 404 milhões de litros em 2007 para 1 bilhão de litros em 2008, quando a utilização do biodiesel em mistura com o diesel se tornou obrigatória (ANP, 2009; AMBROZIN *et al.*, 2009).

Atualmente o óleo de soja responde por 78% da produção brasileira de biodiesel. Mesmo com o baixo teor de óleo de 18%, ela já tem a logística e o ciclo tecnológico desenvolvidos para atender a demanda do mercado (BIODIESELBR, 2009), ou seja, o biodiesel de soja é o mais fácil de ser introduzido no Brasil, pois possui uma auto-suficiência sendo um dos maiores produtores desse grão no mundo. Existem outras fontes oleaginosas que se adaptaram bem no solo brasileiro, tais como: a mamona (1% equivalente a 9 mil m³), o girassol, o amendoim, a palma, o algodão e até a canola, mais adaptada às regiões frias do sul. Além dessas, há disponibilidade do biodiesel obtido da gordura animal (gordura de frango e sebo bovino), que segundo a ANP, em junho de 2009 já respondeu por quase 15% da produção do biodiesel brasileiro (BIODIESELBR, 2009).

O Brasil vem investindo expressivamente na produção e viabilização comercial do biodiesel, já que o mesmo consome cerca de 35 milhões de toneladas/ano de diesel. No entanto, diante de toda diversidade de oleaginosas promissoras para a produção do biodiesel, faz-se necessárias avaliações perante as suas reais potencialidades tecnológicas, econômicas, agrícolas, levando em consideração as características da regionalização, como sazonalidade e escala

periódica, características físicas e químicas, por exemplo, teor de óleo, composição e outros.

3.5 As especificações do biodiesel

Com a grande diversidade de matérias-primas e variedade de técnicas referente a produção, se fez necessário estabelecer padrões de qualidade para o biodiesel. O principal objetivo foi a fixação de limites aos contaminantes, afim de não prejudicar as propriedades inerentes ao desempenho, obstrução dos filtros e a segurança no manuseio e transporte. Devem ser monitoradas também possíveis degradações, a fim de evitar alguns problemas durante o processo de estocagem (LÔBO *et al.*, 2009). Os contaminantes podem ser o próprio material de partida, tais como: o álcool, catalisador e ácidos graxos livres remanescentes, bem como glicerol e os intermediários de reação, mono e diacilglicerídeos (KNOTHE, 2006 b).

Para verificar a real qualidade do processo, é fundamental acompanhar as propriedades do produto final. No Brasil, o órgão responsável por estabelecer padrões de comercialização, distribuição, qualidade e fiscalização dos combustíveis é a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis através da Resolução nº 07/2008 da ANP. Enquanto na Europa as especificações físico-químicas de qualidade para o biodiesel estão agrupadas na norma EN14214. Nos Estados Unidos estas são regulamentadas pela norma ASTM 6751 D.

As características monitoradas e os limites estabelecidos pela ANP, bem como os métodos de análise segundo as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), American Society for Testing and Materials (ASTM) e International Organization for Standardization (ISO), são mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Especificações técnicas da ANP para o biodiesel (B100).

Parâmetros	Limite	Método		
		ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	Límp. isento de impurezas		-	-
Massa específica a 20 °C (kg m ⁻³)	850 – 900	7148, 14065	1298, 4052	3675, 12185
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² .s ⁻¹)	3,0 – 6,0	10441	445	3104
Teor de água (mg.kg ⁻¹), máx.	500	-	6304	12937
Contaminação Total (mg.kg ⁻¹), máx.	24	-	-	12662
Ponto de fulgor (°C), mín.	100,0	14598	93	3679
Teor de éster (% massa), mín.	96,5	15342	-	14103
Resíduo de carbono (% massa), máx.	0,050	-	4530	
Cinzas sulfatadas (% massa), máx.	0,020	6294	874	3987
Enxofre total (mg.kg ⁻¹), máx.	50	-	5453	20846, 20884
Sódio + Potássio (mg.kg ⁻¹), máx.	5	15554, 15555, 15553, 15556		14108, 14109, 14538
Cálcio + Magnésio (mg.kg ⁻¹), máx.	5	15553, 15556	-	14538
Fósforo (mg.kg ⁻¹), máx.	10	15553	4951	14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	1	14359	130	2160
Número de Cetano	Anotar	-	613, 6890	5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx (°C)	19	14747	6371	116
Índice de acidez (mg KOH.g ⁻¹), máx.	0,50	14448	664	14104
Glicerina livre (% massa), máx.	0,02	15341	6584	14105, 14106
Glicerina total (% massa), máx.	0,25	15344	6584	14105
Mono, di e triglicerídeos (% massa)	Anotar	15342, 15344	6584	14105
Metanol ou etanol (% massa), máx.	0,20	15343	-	14110
Índice de iodo (g/100 g)	Anotar	-	-	14111
Estabilidade à oxidação a 110°, mín. (h)	6	-	-	14112

3.5.1 Métodos analíticos para avaliação das propriedades inerentes às estruturas

As propriedades do biodiesel estão relacionadas as suas estruturas moleculares. Assim foram adotados parâmetros analíticos objetivando garantir o uso de um biocombustível aceito e acreditado pela norma vigente. Dentre estes estão a densidade, viscosidade cinemática, índice de iodo, ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de entupimento de filtro a frio (LÔBO *et al.*, 2009).

3.5.1.1 Densidade

A densidade do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura molecular. Assim quanto maior o comprimento da cadeia carbônica maior será a densidade, entretanto, este valor decrescerá com aumento de insaturações. A presença de impurezas também poderá influenciar como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes. Tanto para a resolução brasileira, como para a norma européia, os métodos de análise da densidade do biodiesel são os mesmos comumente aplicados aos derivados de petróleo. A norma européia estabelece valores de densidade entre 860 a 900 kg.m⁻³, com determinação através dos métodos EN ISO 3675, que utiliza hidrômetros de vidro, e EN ISO 12185, que emprega densímetros digitais (LÔBO *et al.*, 2009). A ANP fixa uma faixa de valores de densidade entre 850 a 900 kg.m⁻³.

3.5.1.2 Viscosidade cinemática a 40 °C

A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação (KNOTHE, 2005). A presença de sabões residuais, triacilglicerídeos e os produtos da degradação oxidativa no biodiesel, aumentam a viscosidade ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor (LÔBO *et al.*, 2009).

Estes contaminantes podem, portanto, ser monitorados indiretamente através da determinação da viscosidade cinemática a 40 °C. A norma EN 14214 (EN ISO 3104) estabelece um intervalo aceitável de 3,5 a 5,0 mm². s⁻¹, ASTM D6751 (D 445) permite um intervalo de 1,9 a 6,0 mm².s⁻¹ e a ANP com limite aceitável de 3,0 a 6,0 mm².s⁻¹. A ANP além dos métodos analíticos citados recomenda também o método ABNT NBR 10441.

3.5.1.3 Índice de iodo

A presença de insaturações no biodiesel não tem apenas efeito nos valores de densidade e de viscosidade, mas também na estabilidade Termoxidativa (LÔBO

et al., 2009). As normas EN 14214 e ANP 07/2008 adotaram o índice de iodo (método analítico EN ISO 1411) para determinar o número de insaturações. O método baseia-se no tratamento da amostra com halogênios em excesso, que se adicionarão às duplas ligações. Os halogênios não reagidos são então titulados com o tiosulfato de sódio e o resultado é expresso como gramas de iodo que reagem com as insaturações em 100 g de amostra. A ANP solicita o registro do resultado da análise.

3.5.1.4 Ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de entupimento de filtro a frio

A tendência à “solidificação” do combustível é medida através dos pontos de névoa e de fluidez (ou de entupimento), que devem ser o mais baixo possível. A redução no ponto de fluidez, muitas vezes pode ser realizado com o uso de inibidores de cristalização (STOURNAS *et al.*, 1995; KUCEK, 2005), que por sua vez minimizam as restrições do biocombustível às variações de temperatura, evitando problemas de estocagem e de utilização em regiões mais frias. Obviamente, esse problema não é exclusivo do biodiesel, pois o diesel de petróleo contém parafinas que apresentam tipicamente o mesmo comportamento.

O biodiesel a baixa temperatura, tende a solidificar-se parcialmente ou a perder sua fluidez, levando à interrupção do fluxo, ocasionando problemas na partida do motor. A partir deste comportamento, foram elaborados três ensaios referentes ao: ponto de névoa (cloud point - CP), que é a temperatura do combustível em um processo de resfriamento, onde se observa formação dos primeiros cristais (método ASTM D2500); ponto de entupimento de filtro a frio (cold-filter plugging point - CFPP), é a temperatura em que o combustível perde a filtrabilidade quando resfriado, ou seja, consiste no resfriamento do combustível até uma temperatura em que ele cesse de correr através do filtro dentro de 60 segundos ou pelo fato de não retornar ao frasco de teste; ponto de fluidez (pour point - PP), que é a temperatura em que o combustível perde sua fluidez quando sujeito a resfriamento sob determinadas condições de teste (método EN ISO 3016).

Estas informações são extremamente importantes para avaliar a aplicabilidade do combustível em regiões de clima frio. Quanto maior for o tamanho da cadeia e/ou o caráter saturado das moléculas do biodiesel, mais altos serão os valores destes parâmetros. Por exemplo, o biodiesel de origem animal, por apresentar alto teor de ácidos graxos saturados, tem valores mais elevados que o biodiesel proveniente de óleos vegetais.

No Brasil, a determinação do ponto de entupimento de filtro a frio é realizada conforme os métodos ABNT NBR 14747, EN ISO 116 e ASTM D6371. O limite máximo aceitável pela ANP é de 19 °C.

3.5.2 Métodos analíticos para monitoramento da qualidade do biodiesel durante armazenamento

O período de indução oxidativa (PI), a viscosidade e o índice de peróxido são parâmetros que podem ser utilizados para monitoramento da degradação oxidativa do biodiesel durante estocagem (LÔBO *et al.*, 2009).

3.5.2.1 Estabilidade à oxidação acelerada a 110 °C

A estabilidade oxidativa está diretamente relacionada com o número de insaturações no biodiesel que varia de acordo com cada matéria-prima, como também, com a posição das duplas ligações na cadeia carbônica (MEHER *et al.*, 2006; BOUAID *et al.*, 2007). Quanto mais insaturações presente na cadeia carbônica do éster, mais susceptível a degradação térmica e/ou oxidativa, resultando na formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível do motor. O biodiesel sofre variações em sua estabilidade quando exposto ao ar, a temperatura elevada e na presença de água, que ocasiona a oxidação hidrolítica.

O método Rancimat usado para determinação da estabilidade a oxidação acelerada do biodiesel é aceito como padrão na norma EN 14214 e na ANP 07/2008, (método EN 14112), com valor mínimo de período de indução (PI) de 6 horas (LÔBO *et al.*, 2009).

3.5.2.2 Teor de água

A água, além de promover a hidrólise do éster resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de microrganismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos. Como o biodiesel apresenta certo grau de higroscopicidade, o teor de água deverá ser monitorado durante o armazenamento.

A Resolução nº 07/2008 da ANP e a EN 14214 adotaram o método coloumétrico (Karl Fischer) EN ISO 12937 para determinar o teor de água no biodiesel, fixando a concentração máxima aceitável em 500 mg/kg. A norma brasileira também indica o método ASTM D6304 (LÔBO *et al.*, 2009).

3.5.2.3 Índice de acidez

O monitoramento do índice de acidez (I.A) no biodiesel durante a estocagem é extremamente importante, isto porque qualquer alteração dos valores neste período pode significar a presença de água. O método recomendado pela ANP é o EN 14104, que utiliza uma solução alcoólica de KOH como titulante e fenolftaleína como indicador. A ASTM recomenda o método potenciométrico D 664 (LÔBO *et al.*, 2009).

Os métodos adotados pela Resolução nº 07/2008 da ANP são os mesmos indicados pelas normas americana e européia, além do método de titulação potenciométrica ABNT NBR 14448. Todas as normas descritas acima estabeleceram limites máximos de acidez de 0,5 mg de KOH/g.

3.6 Aspectos relacionados a degradação oxidativa do biodiesel

O diesel combustível de origem fóssil é constituído por hidrocarbonetos saturados, sendo estável à temperatura de destilação, mesmo na presença de excesso de oxigênio. Ao contrário, nos triacilglicerídeos há predominância de estruturas insaturadas que exibem elevada reatividade com o oxigênio. A maior

parte dos diferentes tipos de biodiesel apresenta uma menor estabilidade oxidativa frente aos combustíveis fósseis (CANDEIA *et al.*, 2009; MCCORMICK *et al.*, 2007).

Na literatura são muitos registros dos inconvenientes em decorrência dos processos de oxidação. Alterações na qualidade do biodiesel e misturas, como elevação da sua acidez, da sua corrosividade e a formação de produtos indesejáveis (como polímeros e depósitos) foram observadas por BONDIOLI *et al.* (2003) ao longo do tempo de armazenamento. A oxidação de óleos e derivados, como os ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel), pode ocorrer por meio de processos hidrolíticos ou oxidativos.

3.6.1 Degradação hidrolítica

A degradação hidrolítica pode ser de caráter enzimático ou não-enzimático. A degradação enzimática ocorre pela ação de lipases presentes nas sementes de oleaginosas, ou de origem microbiana (processos fermentativos), que hidrolisam óleos e gorduras produzindo ácidos graxos livres. A oxidação hidrolítica não-enzimática ocorre na presença de água, que depende principalmente das condições de processamento e/ou estocagem do biodiesel.

No entanto, o processo mundialmente mais usado para purificação de biodiesel, produzido por meio de catálise alcalina homogênea, consiste na lavagem com água. Assim diante disso, como consequência, o biodiesel precisa ser submetido a uma etapa adicional de secagem, normalmente feita através de aquecimento sob vácuo (VIEIRA *et al.*, 2007).

O estudo da absorção de água pelo biodiesel reveste-se de grande importância, isso porque um biodiesel devidamente fabricado, dotado de certificado em concordância com a resolução ANP 07/2008, que limita a um máximo de 500 mg/kg o volume de água dissolvida no biodiesel, dada a sua higroscopicidade pode transformar-se em produto fora da especificação durante a estocagem, pois esse efeito depende da natureza do processo produtivo da matéria-prima, bem como das condições e do tempo de estocagem.

Estudos conduzidos por VIEIRA *et al.* (2006) revelaram que o biodiesel de mamona, por conter em sua composição o grupo hidroxila, apresenta sistematicamente uma maior capacidade de retenção de água do que o biodiesel de

soja. O estudo recomenda, por fim, que um bom acompanhamento da evolução do teor de água deva ser conduzido até momentos antes da adição do biodiesel ao diesel.

3.6.2 Degradação oxidativa

A ocorrência da degradação oxidativa está diretamente relacionada a disponibilidade de ar e a presença de compostos insaturados. O desencadeamento deste processo pode ocorrer via auto-oxidação ou foto-oxidação. Assim como a manteiga tende a sofrer a rancificação a temperatura ambiente, o biodiesel de uma forma geral tende a oxidar-se em maior ou menor grau. A oxidação dos triacilglicerídeos que estão presentes na manteiga, leva a formação de compostos com cheiros desagradáveis, enquanto que no biodiesel resulta na liberação de radicais livres e formação de hidroperóxidos que se decompõem ocasionando inúmeros problemas para os motores a diesel.

3.6.2.1 Auto-oxidação

A auto-oxidação é uma reação em cadeia envolvendo o oxigênio triplete ($^3\text{O}_2$) que ocorre em três estágios: iniciação, propagação e terminação. As razões para a auto-oxidação do biodiesel estão relacionadas a presença de ligações duplas nas cadeias de várias substâncias graxas. Deste modo as diferentes velocidades dependem do número e da posição das duplas ligações (FREEDMAN e BAGBY, 1989).

As posições alílicas, em relação às duplas ligações presentes nas cadeias dos ácidos graxos, são efetivamente susceptíveis à oxidação. No entanto, as posições bis-alílicas em ácidos graxos poli-insaturados de ocorrência natural, tais como os ácidos linoléico (duplas ligações em $\Delta 9$ e $\Delta 12$, gerando uma posição bis-alílica em C-11) e linolênico (duplas ligações em $\Delta 9$, $\Delta 12$ e $\Delta 15$, gerando duas posições bis-alílicas em C-11 e C-14) são ainda mais susceptíveis a auto-oxidação (KNOTHE *et al.*, 2006; MCCORMICK e WESTBROOK, 2010). As posições alílicas e bis-alílicas podem ser observadas na Figura 3.4.

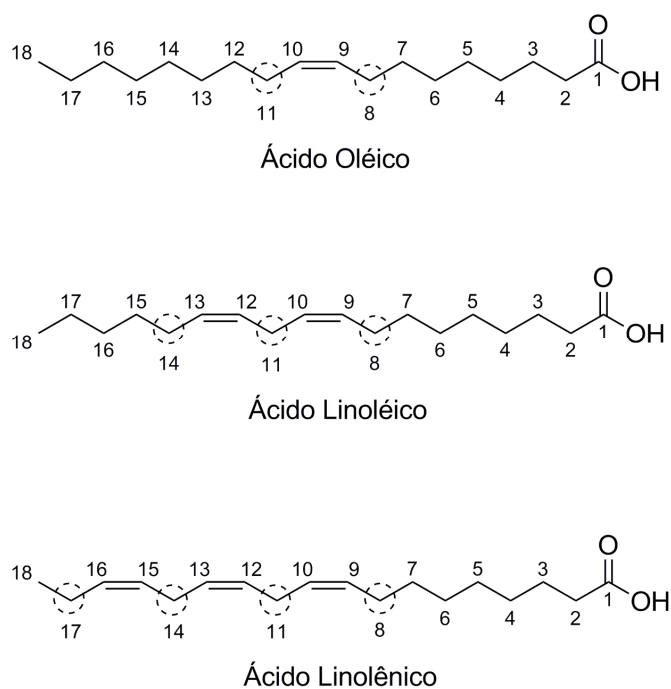


Figura 3.4 – Pontos reativos na molécula dos ésteres de ácidos graxos.

Assim a ocorrência da etapa de iniciação e propagação depende da facilidade que os hidrogênios alílicos e/ou bis-alílicos podem ser removidos das cadeias dos ácidos graxos. A Figura 3.5 mostra as etapas das reações de oxidação.

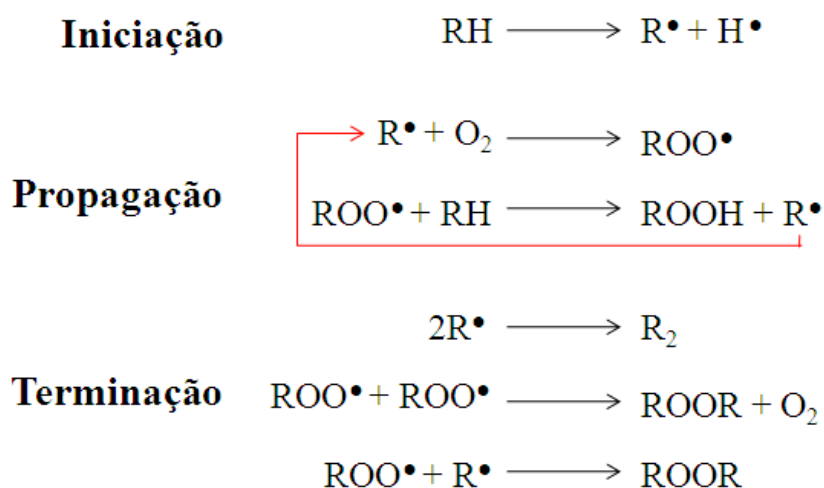


Figura 3.5 – Mecanismo de auto-oxidação. RH - ácido graxo insaturado; R[•] - radical livre; ROO[•] - radical peróxido e ROOH – hidroperóxidos.

Fonte: RAMALHO e JORGE, 2006.

Na etapa da iniciação ocorre a formação dos radicais livres, isso devido a retirada de um hidrogênio do carbono alílico na molécula do ácido graxo. A formação dos primeiros radicais livres pode ser explicada pela ação da luz sobre o hidrogênio alílico, pela catálise de cátions de metais e pelo ataque do oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) diretamente a dupla ligação (KNOTHE e DUNN, 2003; BOBBIO e BOBBIO, 2001).

Na propagação, os radicais livres que são espontaneamente susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, são transformados em outros radicais, resultando nos produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos). A quantidade de peróxidos e os produtos decorrentes da peroxidação aumentam rapidamente nesta fase, tornando assim a etapa mais importante do processo (BOBBIO e BOBBIO, 2001; OZAWA e GONÇALVES, 2006).

Na etapa de terminação dois radicais se combinam, ocorrendo a formação dos produtos secundários de oxidação obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis). A terminação caracteriza-se por odor e sabor fortes, alterações da cor, da viscosidade e da composição do óleo e gordura (BOBBIO e BOBBIO, 2001).

O mecanismo da auto-oxidação é descrito como uma reação em cadeia constituída por iniciação, propagação e terminação, Figura 3.6.

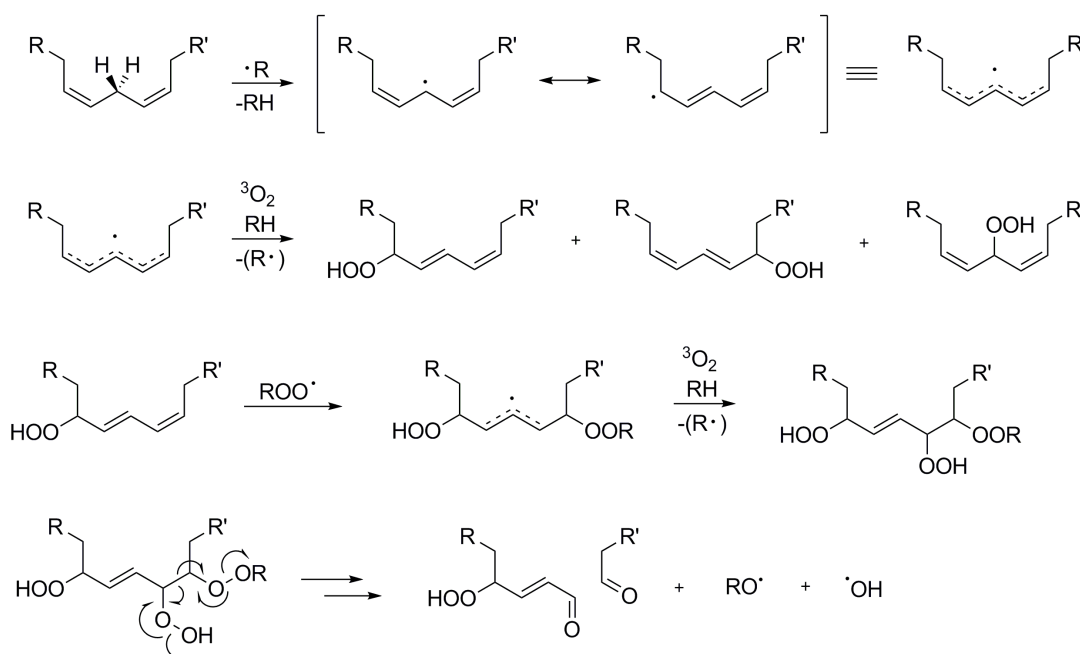


Figura 3.6 – Mecanismo de auto-oxidação do linoleato de alquila.

Fonte: SCHNEIDER et al. (2008); Modificado.

Considerando que o biodiesel é derivado de óleos e/ou gorduras, o processo de oxidação ocorrerá de forma semelhante. Inicialmente, são formados os peróxidos, que são relativamente instáveis e através de outras reações subseqüentes, formam os produtos secundários de oxidação, tais como: aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, etc. (FREEDMAN e BAGBY, 1989; FREIRE, 2009; JAIN e SHARMA, 2010). Entretanto, duplas ligações também podem ser orientadas a reações de polimerização, formando produtos de maior massa molar, que por sua vez aumentam a viscosidade do biodiesel, podendo ocasionar a formação de produtos que poderão entupir linhas e bombas de combustível.

3.6.2.2 Foto-oxidação

Como a reação de oxidação pode ser definida como o processo de adição de oxigênio ou remoção de hidrogênio, tal reação pode ser acelerada pelo calor, luz (foto-oxidação), traços de metais (Cu e Fe), etc. A foto-oxidação de óleos e/ou gorduras insaturadas é promovida essencialmente pela radiação UV em presença de fotossensibilizadores (clorofila, mioglobina, riboflavina e outros), que absorvem a energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível e a transferem para o oxigênio tripleto ($^3\text{O}_2$), gerando o estado singleto ($^1\text{O}_2$) altamente reativo. O oxigênio singleto reage diretamente com as ligações duplas por adição, formando hidroperóxidos diferentes dos que se observam na ausência de luz e de sensibilizadores, e que por degradação posterior originam aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos (TAVARES, 2009).

3.6.3 Métodos de determinação da estabilidade oxidativa em óleos/gorduras e biodiesel

O estado de oxidação de óleos e biodiesel pode ser monitorado por diversas técnicas químicas e físicas, dentre as quais os índices de iodo, peróxido e acidez, e viscosidade cinemática. Além dessas, análises espectroscópicas e cromatográficas podem revelar a formação de peróxidos, hidroperóxidos e produtos secundários voláteis e não-voláteis de oxidação. A grande desvantagem de todos esses métodos é que suas medidas são pontuais do estado de oxidação, necessitando de muito

tempo (dias ou meses) para o completo rastreamento e determinação da estabilidade oxidativa. Embora os métodos acelerados extrapolem condições inatingíveis em condições naturais, sua aplicação acarreta numa grande economia de tempo (horas ou minutos) e quantidade de amostra.

Dentre os métodos acelerados para determinação da estabilidade oxidativa estão os métodos Rancimat (EN 14112, 110 °C) (EN 14112, 2003), AOCS (Cd 12b-92, (AOCS, 1999), Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) (KNOTHE, 2006a) e outras técnicas que possibilitam a identificação destas degradações, tais como: Método de estufa e Active Oxygen Method (AOM), (KNOTHE, 2007; ANTONIASSI, 2001). A estabilidade oxidativa de ésteres de ácidos graxos também vem sendo acompanhada com sucesso por calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC) (LITWINIENKO, 2001; CONCEIÇÃO *et al.*, 2009).

O parâmetro de determinação da estabilidade à oxidação do biodiesel encontra-se descrita na norma EN 14112 que é indicada na Resolução nº 07/2008 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) como método recomendado para determinação da estabilidade à oxidação do biodiesel.

Neste método, uma amostra do biodiesel é mantida em um recipiente de reação, a temperatura de 110 °C e sob um fluxo de ar (10 L.h⁻¹). Durante a execução do ensaio são formados os peróxidos, produtos primários da oxidação do biodiesel, sendo os mesmos carregados para a célula de medição contendo água deionizada, cuja condutividade é monitorada continuamente. Com o processo de oxidação continuada, surgem compostos voláteis, dentre estes, ácidos orgânicos de baixa massa molecular, que são transportados pelo fluxo de ar para outro recipiente contendo água deionizada, sendo a presença dos ácidos orgânicos detectada pelo aumento da condutividade que é observado através do período de indução (PI) (LÔBO *et al.*, 2009). O PI é também conhecido com índice de estabilidade à oxidação (OSI) (*Oil Stability Index*). Trata-se de um parâmetro comparativo muito utilizado para controle de qualidade de matérias-primas e de processo para se avaliar diferentes tipos de óleos, alterações em ácidos graxos, biodiesel, eficiência de antioxidantes, entre outros (DEMAN e DeMAN, 1984; CAVALCANTI *et al.*, 2007).

Estudos demonstraram que o período de indução se correlaciona bem com a evolução de parâmetros de qualidade como índice de peróxido, índice de anisidina,

viscosidade cinemática, teor de ésteres, índice de acidez e teor de polímeros (LACOSTE e LAGARDERE, 2003). O esquema básico de funcionamento do equipamento Rancimat é ilustrado na Figura 3.7.

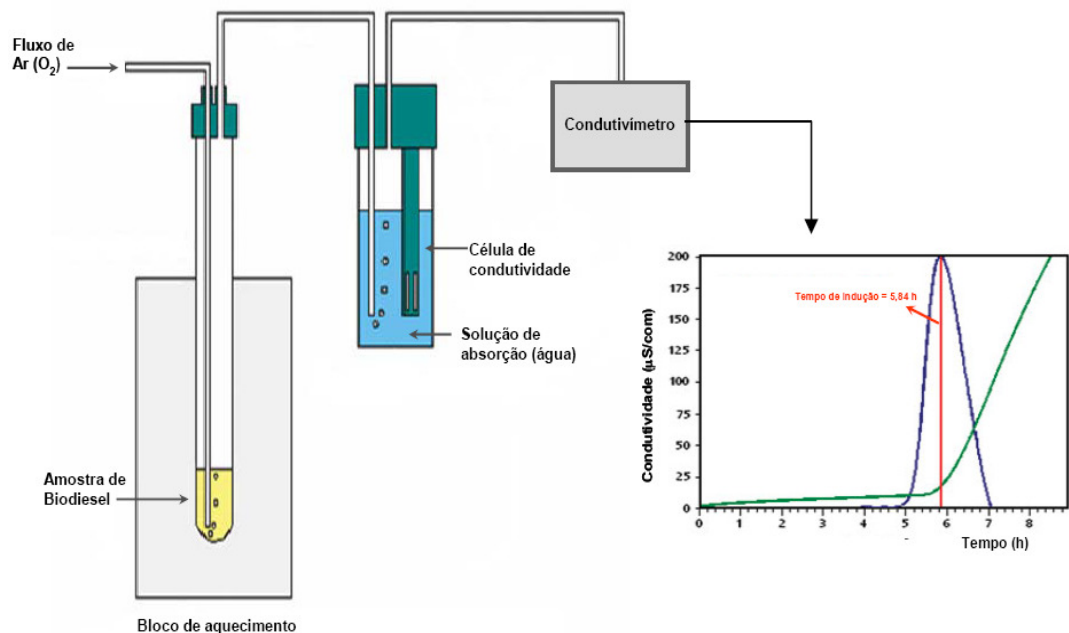


Figura 3.7 – Esquema básico de funcionamento do equipamento Rancimat para o teste de oxidação acelerada.

A Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) tem sido aplicada em análises de oxidação de derivados de petróleo, lubrificantes sintéticos e biodegradável tais como: óleo de turbina de avião e polímeros, bem como resinas de madeira e biodiesel (SHARMA e STIPANOVIC, 2003; GALVÃO, 2007; ROSENHAIM, 2009). Possivelmente o primeiro estudo a analisar a oxidação do biodiesel metílico tenha sido realizado por RAEMY et al. (1987), onde os resultados indicaram que aumentando a temperatura ou o índice de insaturação, ocorre diminuição no período de indução. STAVINOHA e KLINE (2001) também apontaram que a PDSC é adequada para verificação da atividade antioxidante na estabilidade oxidativa do biodiesel.

A PDSC mede a liberação de energia da reação de oxidação ao invés de qualquer produto químico específico de oxidação, pois a análise é realizada diretamente na amostra usando um fluxo de calor diferencial entre a amostra e o

termopar de referência sob variações de temperaturas e pressões (LEVY, 1970; DUNN, 2006).

A Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) se diferencia do Rancimat por ser mais rápida e conter a pressão como uma variável a mais, possibilitando a execução do ensaio em temperaturas baixas e com pouca quantidade da amostra (CANDEIA, 2008). Estes estudos mostraram que a PDSC tem a vantagem de aumentar o número total de mols de oxigênio presente na célula, permitindo a aceleração da reação (DUNN, 2006).

VELASCO et al. (2004) avaliaram os métodos Rancimat e PDSC no estudo da estabilidade oxidativa de óleos vegetais, e concluíram que os períodos de indução determinados a partir da PDSC, são menores que aqueles obtidos pelo método Rancimat. Os autores sugeriram que estas diferenças são atribuídas a uma maior razão superfície de contato da amostra com a atmosfera/volume de ar empregado.

No PDSC, o sinal de interesse na determinação da estabilidade oxidativa é a temperatura de oxidação OT (*Oxidation Temperature*), no modo dinâmico, ou o tempo de indução oxidativa OIT (*Oxidative Induction Time*), no modo isotérmico.

Trabalhos recentes têm investigado a relação entre as técnicas de Rancimat e PDSC (modo dinâmico) para FAMES (*Fatty Acid Methyl Esters*) puros (MOSER, 2009) onde foi observada uma boa correlação entre OT e OSI (EN 14112, 80 °C), mas baixa correlação entre OT e OSI (EN 14112, 110 °C). No entanto, até o momento não foram encontrados trabalhos relacionando o OSI (110 °C) com o OIT (110 °C) para biodiesel e blendas.

3.7 Estabilidade do biodiesel durante armazenamento

A estabilidade ao armazenamento de um determinado combustível é definida como a sua relativa resistência as mudanças físicas e químicas ocorridas devido a interação com o meio ambiente (CAVALCANTI *et al.*, 2009). Logo, para assegurar que o combustível chegue com qualidade até o consumidor, é necessário conhecer as condições ideais de armazenamento, garantindo que não haja degradação de suas propriedades.

Alguns autores empregam os termos estabilidade à oxidação e estabilidade ao armazenamento como sinônimo. No entanto existe a seguinte distinção: estabilidade ao armazenamento refere-se à estocagem por longos períodos em temperaturas baixas ou moderadas (0 a 49 °C), enquanto que a estabilidade oxidativa refere-se à situação na qual o combustível fica submetido a temperaturas mais elevadas (entre 60 °C e 70 °C), por períodos de tempos menores que os períodos normais de armazenamento, tal como acontece no sistema de combustível dos veículos. Logo a estabilidade térmica, refere-se às condições de operação dos motores, onde o combustível é submetido a temperaturas superiores a 100 °C, mas por curtos períodos de tempo.

MITTELBAACH e GANGL (2001) conduziram o armazenamento do biodiesel metílico de colza e de fritura (preparados a partir de óleos destilados e não destilados) durante 200 dias, em temperatura de 20 e 22 °C. As amostras foram armazenadas em recipientes de polietileno em seis condições diferentes: amostras em recipientes abertos e fechados ao ar, expostos e não expostos a luz do dia e em recipientes expostos e não expostos a metal. Os resultados mostraram uma diminuição semelhante no período de indução para todas as amostras de biodiesel, com exceção do biodiesel obtido do óleo de fritura destilado, que já apresentava valores baixos desde o início do armazenamento.

Os autores verificaram uma diminuição no período de indução, especialmente para as amostras armazenadas em frascos abertos. Para as amostras que estavam armazenadas em recipientes fechados, o período de indução só diminuiu significativamente após um tempo de armazenamento de 200 dias. Por outro lado, o biodiesel de óleo fritura destilado que foi armazenado em recipiente fechado, mostrou-se com uma estabilidade oxidativa e um período de indução constante ao longo do tempo.

INGENDOHO (2007) projetou um teste para simular as condições de armazenamento do biodiesel no tanque de um veículo automotor. O estudo consistiu em um biodiesel de semente de colza armazenado em um contêiner ventilado, agitando ocasionalmente a temperatura constante de 40 °C, sendo a estabilidade oxidativa monitorada através do teste Rancimat. O autor constatou que após 5 dias de estocagem o período de indução foi de 5,5 horas, abaixo do estabelecido pela

norma vigente, com 10 dias foi de apenas 4,2 horas. Seguindo as mesmas condições durante o ensaio, a estabilidade atingiu período de indução quase zero depois de 60 dias.

De acordo com este trabalho conclui-se que o biodiesel de semente de colza que sai da produção com um período de indução de 7 horas, deixa de cumprir o padrão após 5 dias. Isto significa que, se o biodiesel não for entregue ao consumidor final no posto de combustível dentro desses 5 dias, ele não mais atenderá ao limite estabelecido.

BOUAID et al. (2007) executaram o ensaio de estabilidade oxidativa dos biodiesel de girassol com 80% do éster do ácido oléico (C18:1) e 10% do éster do ácido linoléico (C18:2), de colza com alto teor 40,84% do éster do ácido erúico (C22:1), 32,75% do éster do ácido oléico (C18:1) e 9,29% do éster do ácido linoléico (C18:2) e colza com baixo teor 1,46% do éster do ácido erúico (C22:1), 59,39% do éster do ácido oléico (C18:1) e 21,95% do éster do ácido linoléico (C18:2) e fritura com 61,52% do éster do ácido oléico (C18:1) armazenados em vidros âmbar e translúcidos, em temperatura ambiente, por um período de 30 meses, monitorando os parâmetros referente ao número de acidez, número de peróxido, viscosidade, iodo e impurezas insolúveis.

Os resultados mostraram variações nos parâmetros relacionados ao número de peróxido ao longo do tempo, sendo mais significativos para as amostras armazenadas em vidro transparente. Segundo BOUAID et al. (2007) o biodiesel de girassol após seis meses armazenado em vidros âmbar e translúcidos, sofreram aumento aceleradamente em relação ao número de peróxido, isso provavelmente devido à presença de umidade que desencadeou indícios de oxidação. A mesma tendência foi observada para os outros biodiesel armazenados em vidro âmbar, mas em uma taxa mais lenta quando comparadas a outros biodiesel armazenados em vidro transparente. A exceção foi com o biodiesel de colza com baixo teor de ácido erúico, isso devido a composição de ésteres de ácidos graxos insaturados, tais como: ácido linoléico com teor de 21,9 em nível bastante elevado, favorecendo e acelerando o processo de oxidação.

Em relação ao número de acidez com o tempo, houve um aumento, excedendo o limite de 0,5 mg KOH/g após 12 meses de armazenamento para o biodiesel de colza (alto e baixo teor de ácido erúxico) e biodiesel de fritura.

Esses valores permaneceram constantes até o quarto mês, após o qual tiveram uma oxidação ascendente significativa com exceção do biodiesel de fritura, pois durante a fritura dos óleos vegetais, a maioria dos antioxidantes é consumida, sendo possível prever uma menor estabilidade oxidativa para o biodiesel produzido com esse óleo. Por outro lado, as amostras armazenadas em vidro translúcido aumentaram seu valor em uma taxa mais rápida do que as amostras armazenadas em vidro âmbar.

A viscosidade para todas as amostras de biodiesel mostraram aumento durante 30 meses de armazenamento. Os autores sugeriram que é devido a formação de compostos poliméricos produzidos pela oxidação.

A diminuição do índice de iodo verificada para todas as amostras armazenadas foi um indicativo que ocorreu o processo oxidativo. Neste caso uma auto-oxidação promovida pelas condições como temperatura, calor e presença de oxigênio. Como esperado, os valores mais baixos de índice de iodo para as amostras armazenadas em vidro translúcido. A exceção foi para as amostras de biodiesel de girassol, isso pode ser devido à presença de teor da água em torno de 0,69% de umidade, enquanto para o biodiesel de colza com baixo teor de ácido erúxico, um valor relativamente elevado de iodo em torno de 130 I₂/100g que conseqüentemente torna o biodiesel mais susceptível à oxidação em uma taxa mais rápida (BOUAID *et al.*, 2007).

O índice de impurezas insolúveis total para os biodiesel aumentou com o tempo de armazenamento, sendo esse valor mais acentuado para o biodiesel de fritura. Nesse estudo, as amostras que foram armazenadas em vidro transparente mostraram a mesma tendência que as amostras armazenadas em vidro âmbar. Durante armazenamento, o biodiesel de fritura, mostrou-se com um aumento rápido nas impurezas insolúveis, gomas e sedimentos em relação aos outros biodiesel citados anteriormente, isso provavelmente as características da matéria-prima que esteve aquecida mais de 300 °C durante as frituras (BOUAID *et al.*, 2007).

CANDEIA (2008) investigou possíveis alterações ocorridas nos biodiesel metílico e etílico de soja durante 3 meses de armazenamento. As amostras foram armazenadas em recipientes de aço-carbono com tampa de náilon, sob forma cilíndrica, com capacidade de aproximadamente de 1 litro e foram expostas as variações climáticas do meio ambiente, entre os meses de maio a agosto, na cidade de João Pessoa - PB. As amostras foram coletadas a cada 15 dias e analisadas pela Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC). Os resultados mostraram redução nas temperaturas iniciais, nos tempos de indução oxidativa (OIT) e nas energias entálpicas ao longo dos três meses de armazenamento. CANDEIA (2008) verificou em termos de estabilidade térmica e oxidativa que o biodiesel metílico de soja é menos estável do que biodiesel etílico.

ALMEIDA (2007) avaliou e fez referência a alguns parâmetros indicativos da oxidação do biodiesel etílico de milho armazenado em vidro âmbar durante 15 meses. Os resultados mostraram que as propriedades físico-químicas foram congruentes com as absorvâncias em 232 e 270 nm, sendo o mecanismo de auto-oxidação do biodiesel favorecido pelo número de insaturação presentes nos ésteres de ácidos graxos pertencentes ao biodiesel etílico de milho. Os biodiesel nos tempos correspondentes a 1 mês e 15 meses mostraram correlação entre estabilidade oxidativa por análise termogravimétrica (TG) e temperatura oxidativa por calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC). A calorimetria exploratória diferencial (DSC) apresentou maior número de etapas, sugerindo formação de compostos resultante da oxidação.

3.8 Blendas de biodiesel

A mamona foi largamente incentivada no Brasil para a produção de biodiesel. Porém, após ocorrer um grande estímulo para a produção desta oleaginosa, o que levou agricultores de todas as regiões do país a iniciar o cultivo, viu-se que tanto o processo de produção do biodiesel era difícil quanto a qualidade do combustível obtido não era adequada, isso porque o óleo de mamona apresenta cerca de 90% do ácido ricinoléico na composição da cadeia graxa (SUAREZ *et al.*, 2009). Tal característica química promove uma maior viscosidade e densidade ao

óleo e ao biodiesel. No entanto por não atender as propriedades desejadas, o seu uso foi praticamente abandonado no Brasil (SUAREZ *et al.*, 2006).

Por outro lado, óleos e gorduras com cadeias insaturadas (por exemplo, o óleo de soja) ou pouco insaturadas (por exemplo, o sebo de boi) também podem ocasionar variações na qualidade do biodiesel durante sua produção, uso e armazenamento. No primeiro caso, o excesso de duplas ligações pode levar a polimerização pelo contato com o ar ou, quando aquecidos. Já o excesso de cadeias completamente saturadas limita o seu uso em regiões de clima frio. Cabe destacar que estes problemas muitas vezes podem ser contornados com o uso de aditivos, por exemplo, antioxidantes, ou utilização de misturas de duas ou mais matérias-primas de forma a obter misturas com propriedades que melhorem seu processamento, tendo como resultado um biocombustível que atenda os requisitos estabelecidos pela ANP (MENEGETTI *et al.*, 2007; ANP, 2009).

MUNDSTEIN *et al.* (2007) verificaram que o biodiesel de mamona adicionado aos de palma e sebo, apresentou uma composição química mais eficiente em relação às propriedades sob baixas temperaturas, melhorando principalmente o comportamento do biodiesel de palma. As misturas destes apresentaram densidade e viscosidade cinemática dentro dos limites das especificações da ANP.

VASCONCELOS (2009) verificou possíveis flutuações na conformidade de misturas binárias de biodiesel etílicos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu e constatou que as blendas de algodão, milho e soja, com o biodiesel de babaçu apresentaram viscosidade menor que os seus biodiesel de origem, com exceção das blendas preparadas com biodiesel de mamona. O biodiesel de babaçu e mamona aumentaram a temperatura de oxidação dos demais biodiesel quando presentes nas misturas binárias. O biodiesel de mamona aumentou a estabilidade térmica do biodiesel etílico de soja, enquanto o biodiesel de algodão e de milho gerou pequena variação no perfil termogravimétrico do biodiesel de soja.

CAPÍTULO 4

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Produção do biodiesel etílico de soja e de mamona

A reação de transesterificação via catálise homogênea alcalina e rota etílica foi realizada no Instituto Nacional de Tecnologia (INT) em parceria com a UFRJ. As reações foram processadas separadamente em reatores de aço inox com capacidade de 200 litros (Figura 4.1).



Figura 4.1 – Reatores utilizados no processo da reação de transesterificação.

A reação de transesterificação foi conduzida usando 2% de KOH em relação a massa do óleo, com razão molar de 6:1 etanol/óleo de soja e 9:1 etanol/óleo de mamona. Inicialmente foi preparada a solução do etóxido de potássio (Hidróxido de potássio + etanol). Ambos foram adicionados ao reator, sob agitação de aproximadamente 850 rpm, sob temperatura de 25 °C. O tempo de reação foi de aproximadamente 2 horas, Figura 4.2.



(a) Biodiesel etílico de mamona



(b) Biodiesel etílico de soja

Figura 4.2 – Mudança de coloração durante a reação de transesterificação do biodiesel etílico de mamona (a) e biodiesel etílico de soja (b).

Ao final da reação foram adicionados 20% de água sob agitação por 5 minutos para facilitar a homogeneização da mistura e a separação do biodiesel da glicerina. A mistura foi deixada 24 horas em repouso e sem agitação, para uma melhor decantação das fases (Figura 4.3).

A separação das duas fases foi realizada pela decantação, resultando o biodiesel na parte superior e glicerina na parte inferior juntamente com sabões e excesso de catalisador (Figura 4.4). Em seguida três lavagens subseqüentes do éster foram feitas com a finalidade de retirar os excessos de catalisador e álcool. O tempo para os procedimentos de lavagem foi de 2-3 horas.



Figura 4.3 – Processo de lavagem.



Figura 4.4 – Separação glicerina (parte inferior) / biodiesel (parte superior).

Com a finalidade de evitar alterações na composição do biodiesel, o mesmo foi submetido à secagem no reator sob vácuo moderado em uma temperatura em torno de 80 °C, Figura 4.5.



Figura 4.5 – Processo de secagem

O processo de produção consistiu de quatro etapas: reação, separação, lavagem e secagem, conforme fluxograma mostrado na Figura 4.6.

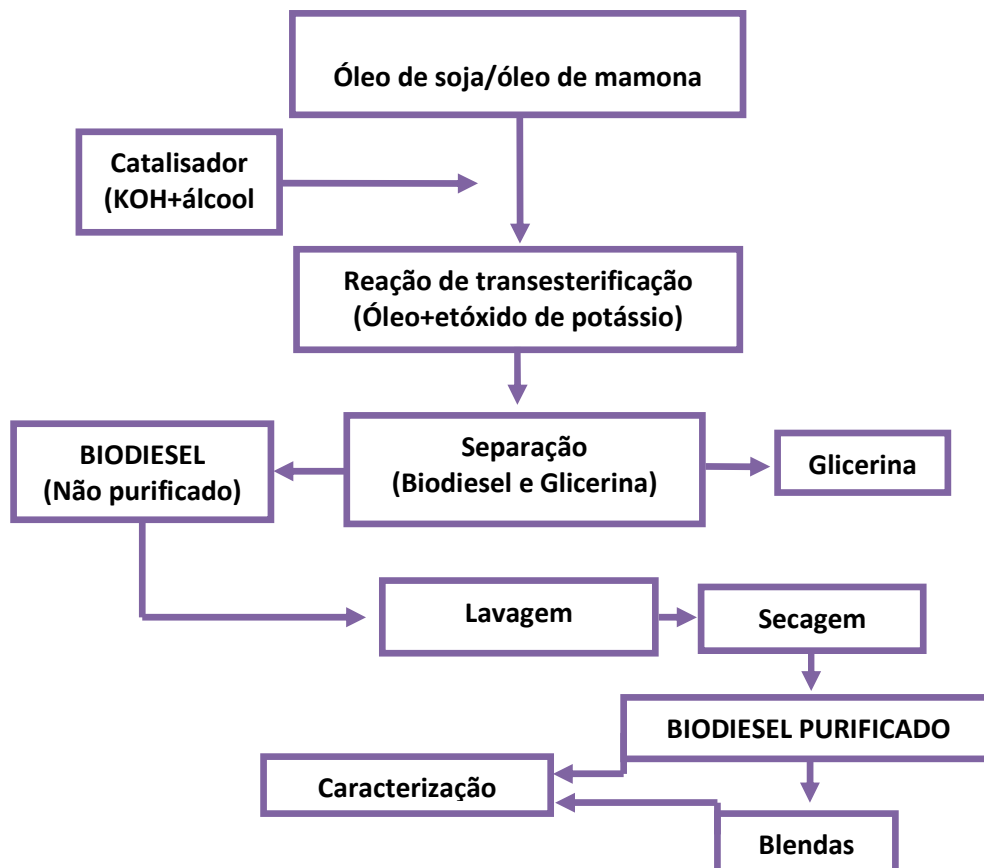


Figura 4.6 – Fluxograma referente a produção do biodiesel etílico de soja e de mamona.

O rendimento experimental de acordo com a estequiometria da reação de transesterificação foi de **63,20%** para o biodiesel etílico de mamona e **80,15%** para o biodiesel etílico de soja.

4.2 Preparação das blendas de biodiesel etílico de soja e de mamona

As blendas (**BSM_x**) de biodiesel etílico de soja (**BES**) e biodiesel etílico de mamona (**BEM**) foram preparadas pela adição de **5, 10, 15, 20, 25, 30, 50, 75, 80, 85, 90 e 95 % (v/v)** de **BEM** ao **BES**, sendo denominadas de **BSM₅, BSM₁₀, BSM₁₅, BSM₂₀, BSM₂₅, BSM₃₀, BSM₅₀, BSM₇₅, BSM₈₀, BSM₈₅, BSM₉₀ e BSM₉₅**, respectivamente. As blendas (**BSM_x** – onde X é a percentagem de BEM na blenda) utilizadas neste trabalho foram preparadas em proporções volumétricas utilizando vidrarias apropriadas.

4.3 Preparação das misturas de BES, BEM e suas BSM_x (BSM₁₀, BSM₂₀, BSM₃₀, BSM₅₀) com o Diesel

As misturas foram preparadas misturando-se diesel tipo “Diesel Interior” com BES, BEM e suas BSM_x nas percentagens de biodiesel de 5% (B5) e 20% (B20) em volume. Em seguida foi realizado o ensaio de viscosidade cinemática.

4.4 Armazenamento do biodiesel etílico de soja, mamona e suas blendas

Os estudos de armazenamento do biodiesel etílico de soja e de mamona e suas blendas foram realizados no Laboratório de Corrosão e Degradação do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) em parceria com o Laboratório de Combustíveis e Materiais da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). As amostras **BES, BSM₁₀, BSM₂₀, BSM₃₀** e **BEM** foram homogeneizadas e armazenadas em recipientes de vidro borossilicato translúcidos com capacidade de 1 litro, dotados de um espaço livre de 12,5% e fechados com tampa de polipropileno com uma pequena entrada de ar, sob duas condições diferentes: expostas e não expostas a luz visível, em uma sala climatizada com temperatura controlada de 25±2 °C (Figura 4.7 e 4.8). As blendas (**BSM₁₀, BSM₂₀, BSM₃₀**) foram escolhidas com base nas

novas especificações da ANP, onde limita o uso de no máximo 30% de mamona em mistura com outro tipo de biodiesel.

As amostras foram avaliadas mensalmente durante 120 dias através do ensaio de estabilidade oxidativa, densidade, viscosidade cinemática e teor de água. Os ensaios de índice de acidez, ponto de entupimento de filtro a frio, ponto de névoa e fluidez foram realizados somente no tempo inicial T0 (Biodiesel recentemente fabricado) até o tempo final T120 (120 dias de armazenamento).

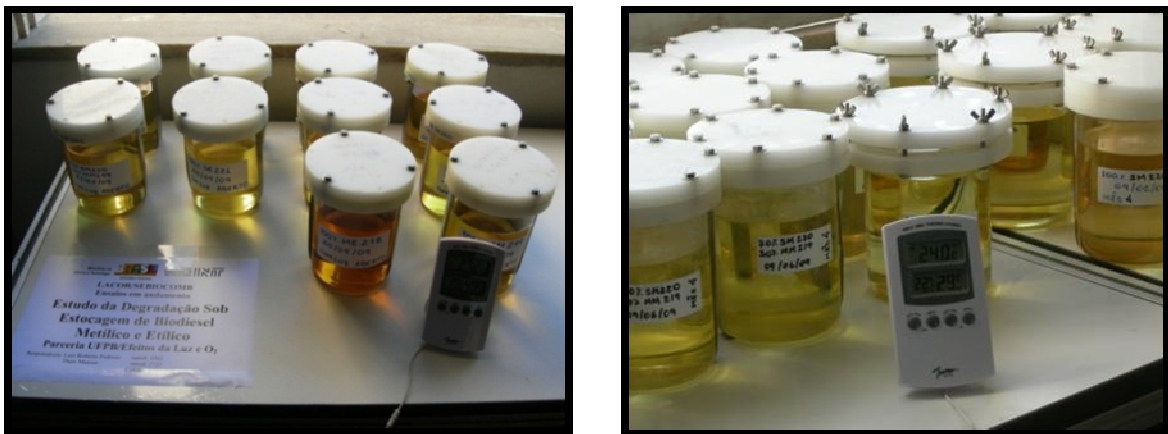


Figura 4.7 – Recipientes com as amostras de BES, BEM e suas BSM_x (BSM₁₀, BSM₂₀, BSM₃₀) armazenadas na presença de luz.



Figura 4.8 – Recipientes com as amostras de BES, BEM e suas BSM_x (BSM₁₀, BSM₂₀, BSM₃₀) armazenadas na ausência de luz.

4.5 Propriedades físico-químicas e de fluxo do biodiesel etílico de soja e de mamona e suas blendas

Inicialmente foi realizada a caracterização das amostras de biodiesel etílico de soja e de mamona e suas blendas utilizando os ensaios mencionados pela Resolução nº 07/2008 da ANP. Dentre estes podemos citar:

4.5.1 Índice de acidez

A conservação do óleo é indicada pelo índice de acidez, que é definida como a massa de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar os ácidos livres de 1 grama da amostra. Esse método consiste em analisar uma quantidade conhecida de óleo com uma mistura de etanol e éter etílico, seguido de titulação do ácido graxo livre com solução etanólica de KOH.

$$I.A = 56,1 \times V \times M \times f/m$$

Onde, IA é o índice de acidez; V é o volume, em mL, da solução de KOH; M é a molaridade da solução de KOH; f é o fator de correção da solução de KOH e m é a massa, em grama, da amostra.

4.5.2 Índice de iodo

Este método determina o grau de insaturação dos óleos vegetais, uma vez que está relacionada com a quantidade de ligações duplas presentes na amostra. A redução neste índice se deve à quebra de ligações duplas, que resulta de reações de polimerização, ciclização e oxidação, levando ao aumento do grau de saturação da amostra.

A determinação do índice de iodo foi feita por titulação com solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,1 M, conforme método de WIJS descrito no American Oil Chemists' Society, cd 1-25. O resultado é expresso em gramas de iodo absorvidos por 100 gramas de amostra e foi calculado de acordo com a Equação:

$$I.I = (B - A) \times f \times 1,27/m$$

B, é a quantidade em mL da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 M gasto na titulação do branco;
A, é a quantidade de mL de solução de tiosulfato de sódio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 M gasto na titulação da amostra; **f** é o fator de correção da solução de tiosulfato de sódio 0,1 M; **m** é a massa da amostra em gramas; e 1,27 é centiequivalente do Iodo.

4.5.3 Teor de água (Karl Fischer)

A determinação coulométrica do teor de água foi realizada de acordo com a norma ASTM D-6304.

4.5.4 Densidade a 20 °C

A densidade relativa (20 °C) das amostras foi determinada segundo a norma ASTM D-4052, utilizando-se um densímetro digital DA – 110M fabricado pela Mettler Toledo.

4.5.5 Viscosidade cinemática a 40 °C

A viscosidade cinemática foi realizada de acordo com a norma ASTM D-445 e o equipamento utilizado foi um viscosímetro da marca Julabo, modelo V18, utilizando um capilar de vidro calibrado do tipo Cannon Fenske em banho térmico a 40 °C. Para calcular a viscosidade das amostras utilizou-se a seguinte equação:

$$u = C \times t$$

Onde: u = viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); C = constante capilar do viscosímetro ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^2$); t = tempo (s).

4.5.6 Ponto de entupimento de filtro a frio

A determinação do ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) foi realizada em equipamento da marca TANAKA Scientific Limited, modelo AFP-102, de acordo com a norma ASTM D-6371-99.

4.5.7 Ponto de névoa e fluidez

A determinação do ponto de nevoa (PN) e ponto de fluidez (PF) foi realizada em equipamento, marca TANAKA, modelo MPC-102L, de acordo com a norma ASTM D-2500 e ASTM D-97, respectivamente.

4.6 Composição química do biodiesel etílico de soja e de mamona e suas blends

4.6.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro marca BOMEM, modelo MB-102, usando pastilhas de brometo de potássio (KBr), na faixa de 4000 – 400 cm^{-1} .

4.6.2 Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa – (CG/EM)

A identificação dos ésteres etílicos presentes nas amostras de biodiesel e nas blends foi realizada por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-EM), equipado com injetor split, SHIMADZU, modelo CGMS-QP2010, com amostrador automático. A coluna capilar utilizada foi a DB-23 (30 m; 0,25 mm; 0,25 μm). O gás de arraste utilizado foi o Hélio com vazão de 96 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, e o volume de injeção da amostra foi de 1,0 μL . A programação do forno para a realização das análises estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Condições de programação da temperatura do forno.

Rampa de aquecimento	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Patamar (minutos)
-	130	1
10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 200 $^{\circ}\text{C}$	200	1
3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 218 $^{\circ}\text{C}$	218	1
20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 230 $^{\circ}\text{C}$	230	1

4.7 Ensaios de estabilidade à oxidação do biodiesel etílico de soja, mamona e suas blends

4.7.1 Determinação da estabilidade oxidativa (Oxidação Acelerada – Método EN 14112)

Os ensaios de estabilidade oxidativa foram realizados em triplicata no Laboratório de Corrosão e Degradação do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), utilizando equipamento Rancimat (743), marca Metrohm com base na norma EN 14112:2008. Neste método, 3 gramas da amostra são envelhecidas a 110 °C, sob fluxo constante de ar (10 L.h⁻¹). O rápido aumento da taxa de oxidação é expresso pelo aumento de condutividade na água deionizada cujos voláteis são captados, sendo ocasionada pela formação de peróxido e de voláteis. Como resultado esperado determina-se o período de indução ou ponto de inflexão (PI), o qual segundo a Resolução nº 07/2008 deve ser superior a 6 horas. Os cálculos dos períodos de indução foram realizados com o auxílio do programa que acompanha o equipamento (Software 743 - Rancimat).

4.7.2 Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC)

O tempo de indução oxidativa (OIT) obtido por esta técnica representa o tempo para a ocorrência de um pico exotérmico, característico da reação de oxidação, quando a amostra é submetida a uma pressão elevada de oxigênio a uma temperatura específica.

As curvas PDSC foram obtidas através de um calorímetro exploratório diferencial acoplado a uma célula de pressão, marca TA Instruments, modelo DSC 2920, utilizando condições de análises dinâmicas e isotermas. As análises dinâmicas foram inicialmente realizadas para orientar a escolha das condições de isoterma (a fim de auxiliar na seleção da temperatura da isoterma), e a análise isoterma (com a finalidade de determinar o tempo de indução oxidativa - OIT).

As curvas dinâmicas foram obtidas utilizando cadinho de platina, com cerca de 10 mg da amostra, sob atmosfera de oxigênio e pressão de 203 psi (equivalente a 1400 kPa), com razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, no intervalo de temperatura de 25 a 600 °C. As isotermas foram realizadas nas mesmas condições de

atmosfera, pressão e quantidade de amostra, mas com temperatura de isoterma de 110 °C. Os valores do OIT foram determinados pela diferença do tempo onset e o tempo inicial (tempo em que a amostra atingiu a temperatura isoterma de 110 °C).

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo será apresentado e discutido os resultados referentes a composição química, caracterização físico-química, propriedades de fluxo, estabilidade térmica e oxidativa e o monitoramento ao armazenamento em diferentes condições durante o período de 4 meses.

5.1 Composição química do biodiesel etílico de soja, mamona e suas blendas como fabricados (tempo zero)

5.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho do biodiesel etílico de soja e de mamona e suas blendas são mostrados na Figura 5.1. As principais bandas de absorção atribuídas são apresentadas nos itens seguintes.

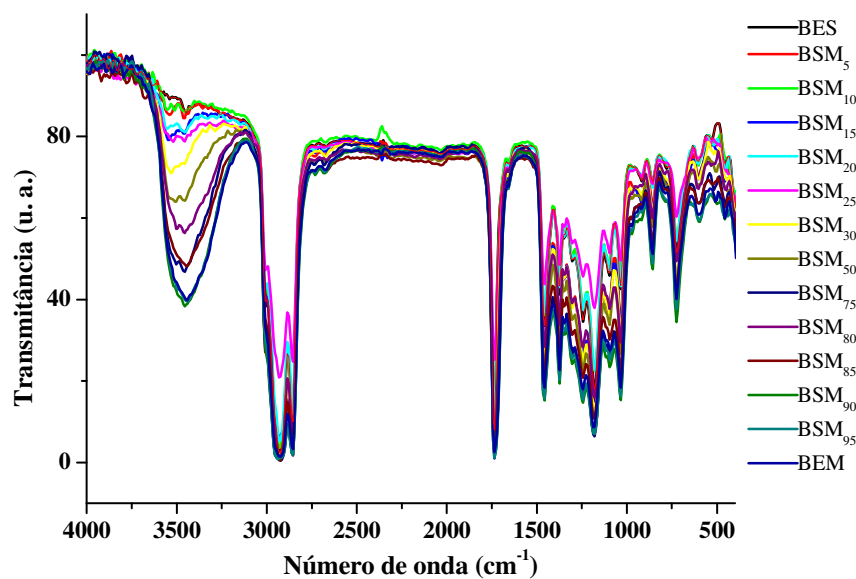


Figura 5.1 – Espectros de absorção na região do infravermelho do BES, BEM e suas BSM_x.

5.1.1.1 Bandas de absorção na região do infravermelho para o biodiesel etílico de mamona

- A banda em $3440,7\text{ cm}^{-1}$ é característica da vibração de estiramento da ligação (O-H);
- As bandas em $2923,8\text{ cm}^{-1}$ e $2851,7\text{ cm}^{-1}$ com forte intensidade referem-se, respectivamente, as vibrações de estiramentos assimétricos e simétricos do grupo metileno (CH_2);
- Na região de $1735,8\text{ cm}^{-1}$ aparece uma banda com forte intensidade atribuída a vibração de estiramento da carbonila (C=O), característica de ésteres;
- A banda de intensidade média que aparece em $1458,0\text{ cm}^{-1}$ é atribuída a deformação angular simétrica no plano do grupo metileno (CH_2);
- Na região de $1188,0\text{ cm}^{-1}$ aparece uma banda característica de C-O referente a deformação axial do grupo funcional dos ésteres;
- A banda com fraca intensidade na região $725,18\text{ cm}^{-1}$ foi atribuída a deformação angular assimétrica no plano (CH_2), característico de cadeias longas $(\text{CH}_2)_n$.

5.1.1.2 Bandas de absorção na região e infravermelho para o biodiesel etílico de soja

- A ausência da banda referente a vibração de estiramento da ligação (O-H) em $3400\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ para o biodiesel etílico de soja indicou baixo teor de água (umidade);
- Estiramento CH (sp^2) de alceno em 3001 cm^{-1} ;
- As bandas em $2923,8\text{ cm}^{-1}$ e $2851,7\text{ cm}^{-1}$ com forte intensidade referem-se, respectivamente, as vibrações de estiramentos assimétricos e simétricos do grupo metileno (CH_2);
- Na região de $1735,8\text{ cm}^{-1}$ aparece uma banda com forte intensidade atribuída a vibração de estiramento da carbonila (C=O), característica de ésteres;
- A banda de intensidade média que aparece em $1458,0\text{ cm}^{-1}$ é atribuída a deformação angular simétrica no plano do grupo metileno (CH_2);

- Na região de $1180,3\text{ cm}^{-1}$ aparece uma a banda característica de C-O referente a deformação axial do grupo funcional dos ésteres;
- A banda com fraca intensidade na região de $725,18\text{ cm}^{-1}$ é atribuída a deformação angular assimétrica no plano (CH_2), característico de cadeias longas $(\text{CH}_2)_n$.

As freqüências de absorção relativas as bandas nos espectros de infravermelho são consistentes com o preconizado pela literatura (SILVERSTEIN *et al.*, 2006; VASCONCELOS, 2009).

5.1.1.3 Bandas de absorção na região do infravermelho para o biodiesel etílico de soja, mamona e a blenda BSM₅₀

O acréscimo do teor de biodiesel de mamona na blenda (Figura 5.2) pode ser evidenciado e acompanhado pelo aumento da intensidade da banda em $3440,7\text{ cm}^{-1}$, característica da vibração de estiramento da ligação (O-H), presente no ricinoleato de etila, principal componente do biodiesel de mamona.

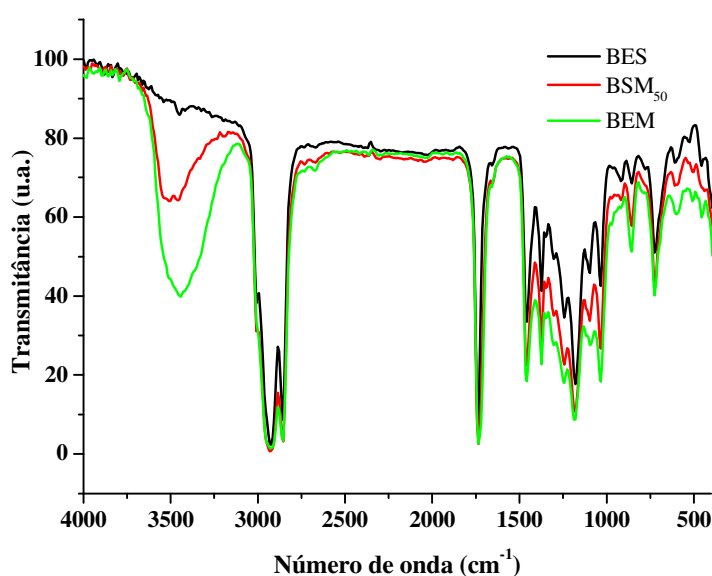


Figura 5.2 – Espectros de absorção na região do infravermelho do BES, BEM e BSM₅₀.

Por outro lado, sugere-se que as bandas de absorção na região $3440,7\text{ cm}^{-1}$, também podem ser resultado da sobreposição dos estiramentos de OH do

ricinoleato de etila com OH referentes a água/álcool remanescentes. Esses resultados corroboram com o ensaio de teor de água, uma vez que o conteúdo de umidade quantificado pelo método Karl Fischer excedeu o limite especificado pela norma vigente.

5.1.2 Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa – (CG/EM)

A Tabela 5.1 mostra a diferenciação entre o biodiesel etílico de soja, mamona e suas blendas, realizada através da identificação de seus componentes majoritários. O BES é composto principalmente por ésteres dos ácidos palmítico (C16:0), oléico (C18:1) e linoléico (C18:2), enquanto que o BEM é composto por cerca de 85,83% do éster monoinsaturado, como o ricinoleato de etila (C18:1, 12-OH).

O biodiesel de mamona pode ser identificado por ser o único a apresentar o ricinoleato de etila em sua composição, responsável pela elevada viscosidade. Para o biodiesel etílico de soja, há predominância de 42,45% do linoleato de etila responsável pela sua susceptibilidade ao processo de oxidação.

Tabela 5.1 – Composição das amostras de BES, BEM e suas BSM_x determinadas por CG/EM.

Composição percentual (%) do biodiesel e blendas										
Amostras	C16:0	C18:0	C18:1	C18:1(E)	C18:2	C18:3	C18:1 OH	C20:0	Outros	TOTAL
BES	13,64	5,67	25,27	1,97	42,45	7,13	0,00	0,60	3,28	100,00
BSM₅	12,90	5,33	23,99	1,87	40,64	6,72	5,15	0,55	2,85	100,00
BSM₁₀	12,29	5,10	22,93	1,83	38,78	6,39	9,44	0,53	2,73	100,00
BSM₁₅	11,68	4,88	21,87	1,78	36,92	6,06	13,73	0,50	2,60	100,00
BSM₂₀	11,07	4,65	20,80	1,73	35,06	5,73	18,02	0,47	2,47	100,00
BSM₂₅	10,46	4,42	19,74	1,68	33,21	5,40	22,32	0,44	2,34	100,00
BSM₃₀	9,85	4,20	18,67	1,63	31,35	5,07	26,61	0,41	2,22	100,00
BSM₅₀	7,14	3,06	13,99	1,36	24,00	3,58	45,49	0,27	1,12	100,00
BSM₇₅	4,36	2,17	9,10	1,20	14,63	2,11	65,23	0,14	1,07	100,00
BSM₈₀	3,75	1,95	8,04	1,15	12,77	1,78	69,52	0,11	0,94	100,00
BSM₈₅	3,14	1,72	6,97	1,10	10,91	1,45	73,82	0,08	0,82	100,00
BSM₉₀	2,53	1,49	5,91	1,05	9,05	1,12	78,11	0,05	0,69	100,00
BSM₉₅	1,92	1,27	4,84	1,01	7,19	0,79	82,40	0,02	0,56	100,00
BEM	1,44	1,16	3,99	1,00	5,29	0,55	85,83	0,00	0,73	100,00

Quando comparado ao biodiesel etílico de soja, pode se dizer que o biodiesel etílico de mamona apresenta alta estabilidade à oxidação e menor índice

de iodo, devido sobretudo a presença do ricinoleato de etila com um percentual em massa que supera os 85%. Assim o biodiesel de mamona é um dos ésteres mais viscosos em relação aos demais biodiesel, dotando influência nas propriedades a baixa temperatura.

Na Figura 5.3 e 5.4 pode ser visualizado um elevado aumento na quantidade de ricinoleato de etila e grande diminuição de palmitato, oleato e linoleato à medida que aumenta a percentagem de BEM na blenda. A modificação na composição química das blendas refletiu nos resultados de estabilidade oxidativa, propriedades físico-químicas e de fluxo.

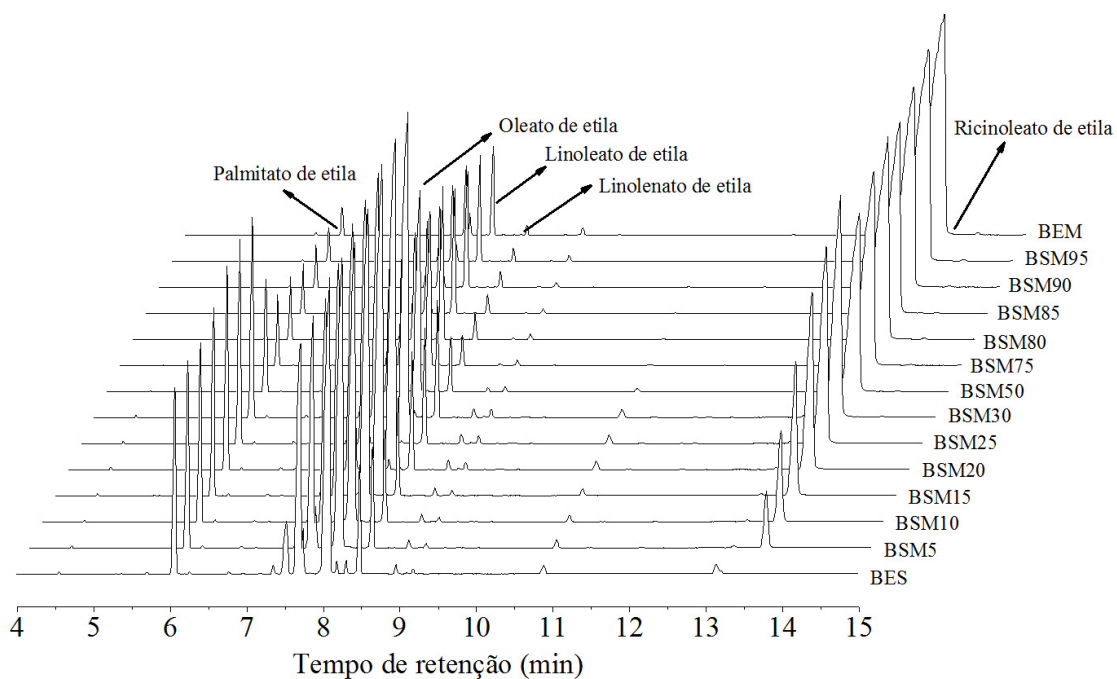


Figura 5.3 – Cromatogramas do BES, BEM e suas BSM_x.

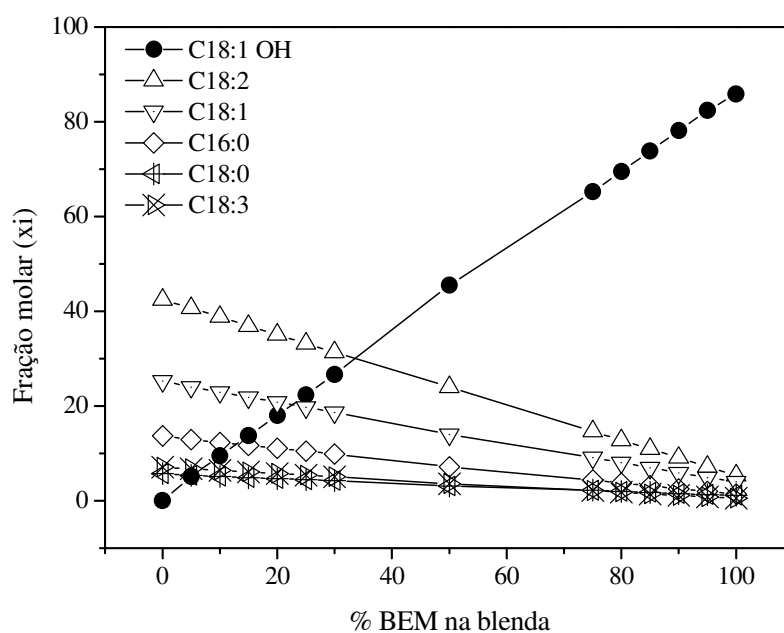


Figura 5.4 – Perfil dos componentes majoritários para o BES, BEM e suas BSM_x.

5.2 Propriedades físico-químicas e de fluxo do biodiesel etílico de soja, mamona e suas blendas como fabricados (tempo zero)

O biodiesel etílico de soja, mamona e suas blendas foram avaliadas por meio de alguns parâmetros ilustrados na Tabela 5.2, usando as normas estabelecidas pela Resolução nº 07/2008 da ANP.

Tabela 5.2 – Especificações técnicas do biodiesel (B100).

Parâmetros	Limite (ANP)	Métodos
Densidade a 20 °C	850 – 900 Kg.m ⁻³	ASTM D-4052
Viscosidade Cinemática a 40 °C	3,0 – 6,0 mm ² .s ⁻¹	ASTM D-445
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	19 °C	ASTM D-6371
Índice de acidez, máx.	0,50 mg KOH.g ⁻¹	ASTM D-664
Teor de água, máx.	500 mg.kg ⁻¹ g/100 g	ASTM D-6304
Índice de iodo	Anotar	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín	6 horas	EN 14112

Fonte: (ANP, 2009)

5.2.1 Índice de iodo e índice de acidez para o biodiesel etílico de soja, mamona e suas blendas

Conforme estudos já realizados por KNOTHE (2002), biodiesel com elevado grau de insaturação têm uma maior tendência para sofrer polimerização e formação de depósitos de “goma” nos motores, apresentando menor estabilidade oxidativa, comprometendo seu uso como combustível.

O índice de iodo para o biodiesel etílico de soja foi maior do que para o biodiesel etílico de mamona, o que está em concordância com os dados da composição química dos mesmos determinados por CG/EM, o qual apresenta 42,45% de linoleato de etila. Os valores do índice de acidez e índice de iodo para as amostras estão apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Valores de índice de acidez e índice de iodo para o BES, BEM e suas BSM_x.

Biodiesel e Blendas	Parâmetros	
	Índice de acidez (mg KOH/g)	Índice de iodo (mg I ₂ /100g)
BES	0,25	143,95
BSM₅	0,27	141,40
BSM₁₀	0,25	137,68
BSM₁₅	0,27	136,14
BSM₂₀	0,27	136,17
BSM₂₅	0,27	130,35
BSM₃₀	0,31	126,63
BSM₅₀	0,33	119,72
BSM₇₅	0,36	104,16
BSM₈₀	0,33	100,39
BSM₈₅	0,38	97,40
BSM₉₀	0,37	96,66
BSM₉₅	0,44	96,74
BEM	0,42	91,14

Assim, a medida que aumenta o percentual de biodiesel de mamona no biodiesel de soja, há redução no valor do índice de iodo (Figura 5.5). Isso devido a predominância em ésteres de ácidos graxos monoinsaturado (ricinoleato de etila (C18:1, 12-OH) presente no biodiesel etílico de mamona.

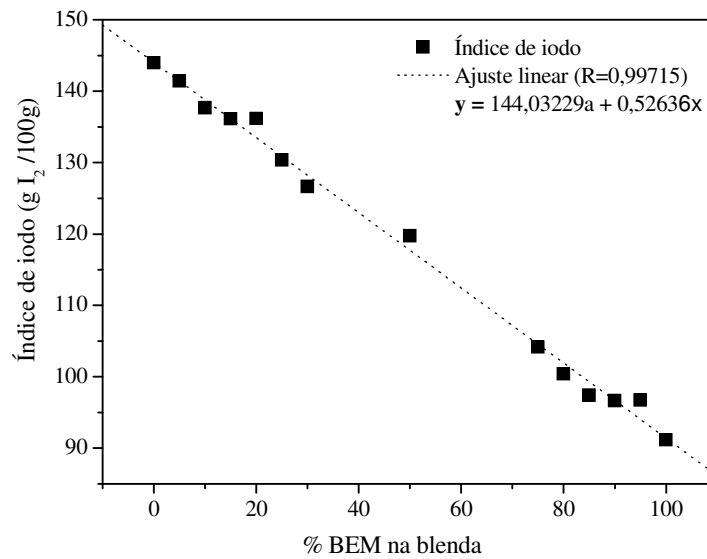


Figura 5.5 – Perfil do índice de iodo para o BES, BEM e suas BSM_x.

Conforme observado nos índices de iodo, o biodiesel de mamona tende a ser mais resistente à oxidação do que o biodiesel de soja. A redução do índice de iodo através do preparo das blendas satisfaz e contribui para o aumento da estabilidade oxidativa, sendo esta uma das propriedades requeridas mais importantes para o biodiesel ser usado como biocombustível. Para o índice de iodo, a ANP solicita apenas informar o resultado do ensaio.

Um aumento nos valores de acidez com o acréscimo do teor de biodiesel de mamona no biodiesel de soja foi observado, mas todas as amostras apresentaram valores dentro do limite estabelecido pela ANP (Figura 5.6).

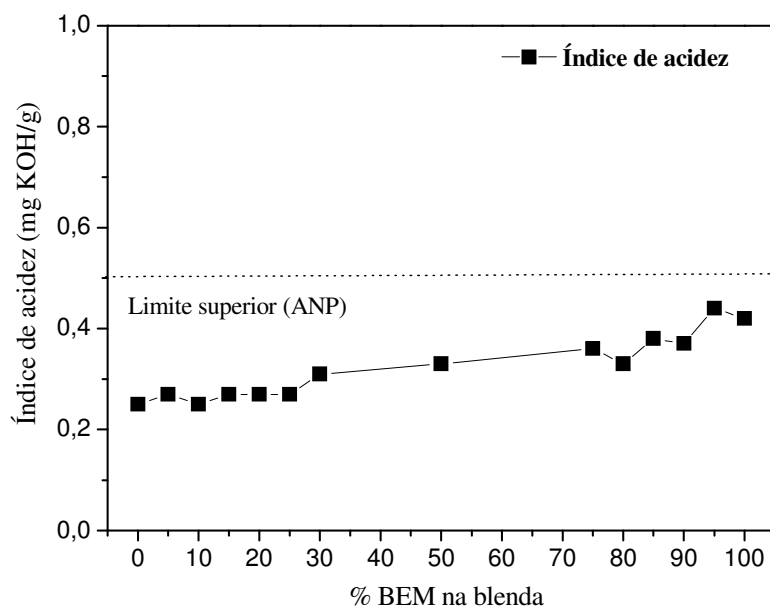


Figura 5.6 – Perfil do índice de acidez para o BES, BEM e suas BSM_x.

5.2.2 Determinação coulométrica do teor de água pelo método (Karl Fischer)

A secagem do biodiesel muitas vezes não é o suficiente para garantir que o produto seja entregue ao consumidor final com baixo teor de água. Isto ocorre porque a afinidade do biodiesel pela água torna o produto tão higroscópico que o simples contato com a umidade do ar pode elevar consideravelmente o seu teor de água. Esse comportamento é crítico de maneira especial para o biodiesel produzido do óleo de mamona. Esse fato é devido o biodiesel de mamona apresentar a hidroxila na estrutura do ricinoleato de etila, deixando-o com uma elevada higroscopicidade conforme mostrado na fundamentação teórica. Assim corrobora com o expressivo aumento da capacidade de absorver água que, neste caso, pode ter sido proveniente da umidade do ar e/ou da ineficiência do processo de secagem após a reação de transesterificação.

Segundo estudos de VIEIRA et al. (2007), o biodiesel de mamona também possui maior capacidade de retenção de excesso de álcool (etílico ou

metílico), o que também deve ser considerado durante o processo de secagem.

Os valores obtidos através do método Karl Fischer confirmaram que o acréscimo de biodiesel de mamona aumentou o teor de água na blenda, as quais até a BSM₂₀ se mantiveram dentro da faixa permitida pela ANP (máx. 500 ppm), como resumido na Tabela 5.4 e na Figura 5.7.

Tabela 5.4 – Valores de teor de água para as amostras de BES, BEM e suas BSM_x.

Biodiesel e Blendas	Parâmetro
	Teor de água (máx. 500 ppm)
BES	275,90
BSM₁₀	432,80
BSM₂₀	437,90
BSM₃₀	563,00
BEM	993,00

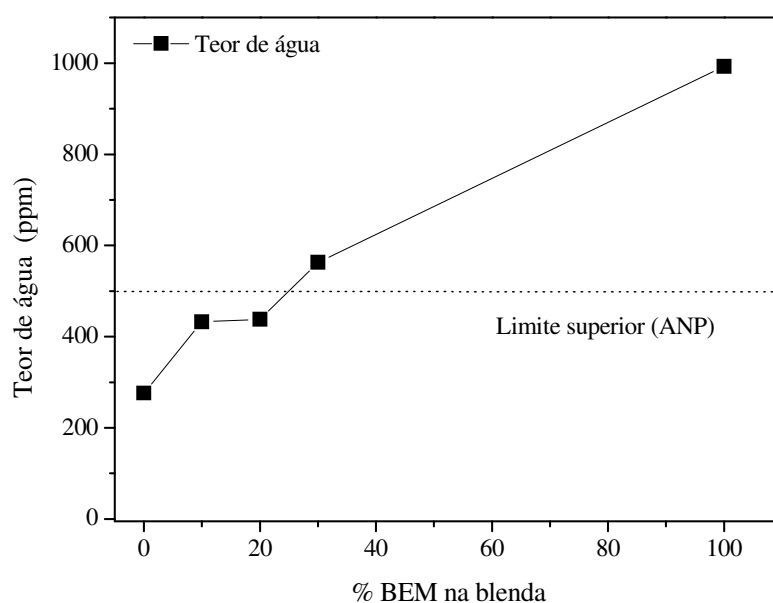


Figura 5.7 – Variação do teor de água em função da % de BEM na blenda.

5.2.3 Densidade e viscosidade cinemática

Os resultados indicaram uma alta correlação linear e um perfil crescente da densidade com a elevação da concentração de biodiesel etílico de mamona nas blendas (Figura 5.8). Este aumento está relacionado à maior concentração do

ricinoleato de etila nas blendas, sendo os valores ideais entre 850,0 a 900,0 kg.m⁻³. As densidades das blendas produzidas com até 50% de biodiesel etílico de mamona foram menores do que 900,0 kg.m⁻³ e maiores do que 850,0 kg.m⁻³, portanto neste requisito, enquadraram-se dentro do limite permitido pela Resolução N^o 7/2008 da ANP para uso como combustível.

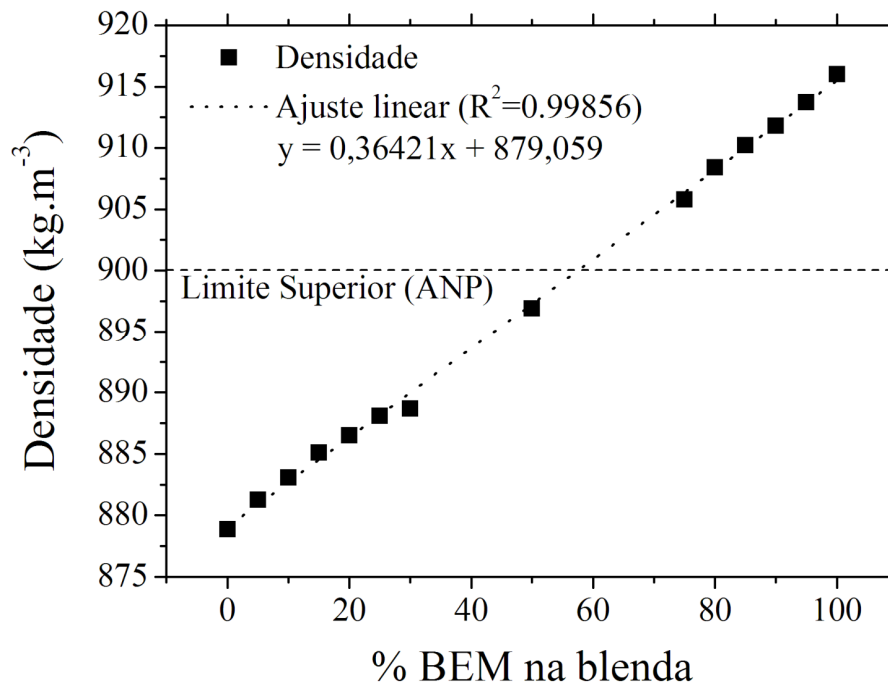


Figura 5.8 – Perfil da densidade para o BES, BEM e suas BSM_x.

Por outro lado, as blendas investigadas a partir de 75% de biodiesel de mamona ao biodiesel de soja, apresentaram valores superiores a 900,0 kg.m⁻³ (Tabela 5.5). A importância desse estudo foi mostrar que a formação de blendas de biodiesel etílico de soja/biodiesel etílico de mamona é um processo viável, já que o uso de uma composição correta de cada biodiesel possibilita o uso de blendas com valores de densidades adequadas para o melhor funcionamento do motor. Alteração nesta dosagem leva a ocorrência de combustões incompletas, podendo provocar variações na relação ar/combustível aumentando os teores de gases poluentes.

Tabela 5.5 – Valores de densidade e viscosidade cinemática para o BES, BEM e suas BSM_x.

Biodiesel e Blendas	Parâmetros	
	Densidade (20 °C) kg.m ⁻³	Viscosidade cinemática (40 °C) (mm ² .s ⁻¹)
BES	876,30	4,50
BSM₅	881,30	4,74
BSM₁₀	882,10	4,92
BSM₁₅	885,00	5,17
BSM₂₀	885,10	5,40
BSM₂₅	888,10	5,81
BSM₃₀	888,70	5,97
BSM₅₀	896,90	7,73
BSM₇₅	905,80	10,77
BSM₈₀	908,40	11,30
BSM₈₅	910,20	12,11
BSM₉₀	911,80	12,92
BSM₉₅	913,70	14,23
BEM	915,70	14,58

Segundo parâmetros da ANP, a viscosidade é um dos problemas mais evidentes do biodiesel de mamona, pois se trata de um dos ésteres de óleos vegetais mais viscosos. A viscosidade cinemática do biodiesel etílico de mamona foi 14,58 mm².s⁻¹ superior cerca de três vezes a do biodiesel etílico de soja (4,50 mm².s⁻¹), o que já era esperado, haja vista as ligações de hidrogênio existentes devido a presença do grupamento hidroxila na cadeia graxa ricinoléica. Esse comportamento foi estendido as blendas, cujas viscosidades aumentaram quadraticamente com a concentração de biodiesel etílico de mamona.

Este aumento é consistente com a mudança na composição química das blendas, o que é coerente com os resultados de cromatografia. Assim, um acréscimo da massa molar é verificado devido ao aumento do ricinoleato de etila e diminuição do linoleato e linolenato de etila oriundo do biodiesel etílico de soja (Figura 5.9).

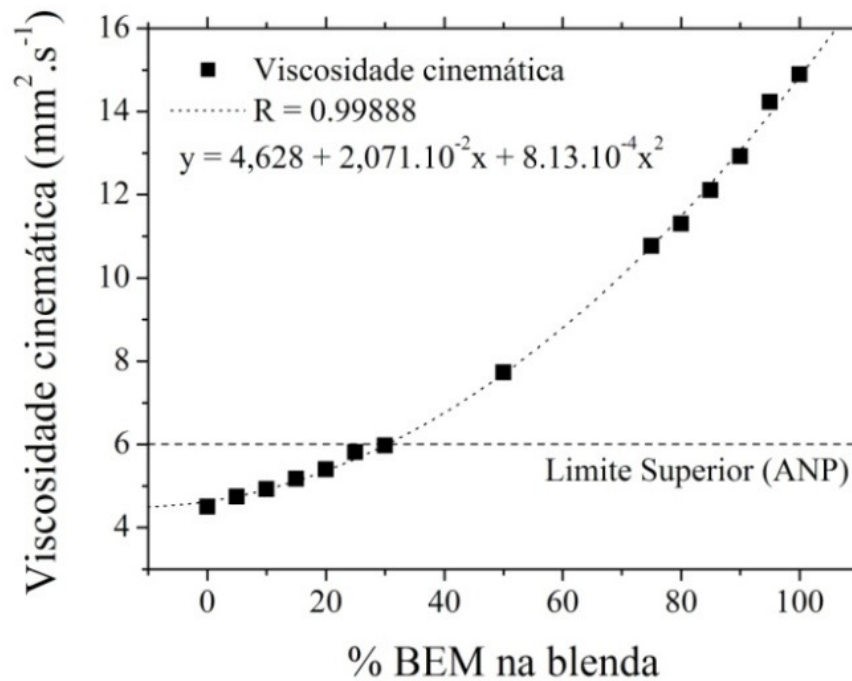


Figura 5.9 – Perfil da viscosidade cinemática para o BES, BEM e suas BSM_x.

Os valores de viscosidade cinemática das blendas com até 30% de BEM não foram superiores aos limites estabelecidos pela ANP ($3,0\text{-}6,0 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Esses resultados estão de acordo com os apresentados por DABDOUB et al. (2009), os quais verificaram que uma mistura de 30% de biodiesel de mamona (destilado) e 70% de biodiesel de soja (M30) apresentou viscosidade de $5,144 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e densidade de $0,888 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) dentro do limite especificado pela ANP.

5.2.4 Ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de entupimento de filtro a frio

A adição gradual de BEM reduziu o ponto de névoa (PN) e ponto de fluidez (PF) nas blendas, sendo os valores máximos para BES (PF= -4 e PN= -1) e os mínimos para o BEM (PF= -26 e PN= -14), Tabela 5.6. O PF e o PN correlacionaram até a proporção 20:80 (BES/BEM), quando então ocorre uma brusca diminuição do PF, Figura 5.10. Em relação as normas da ANP não há até o momento um limite estabelecido para o PN e PF.

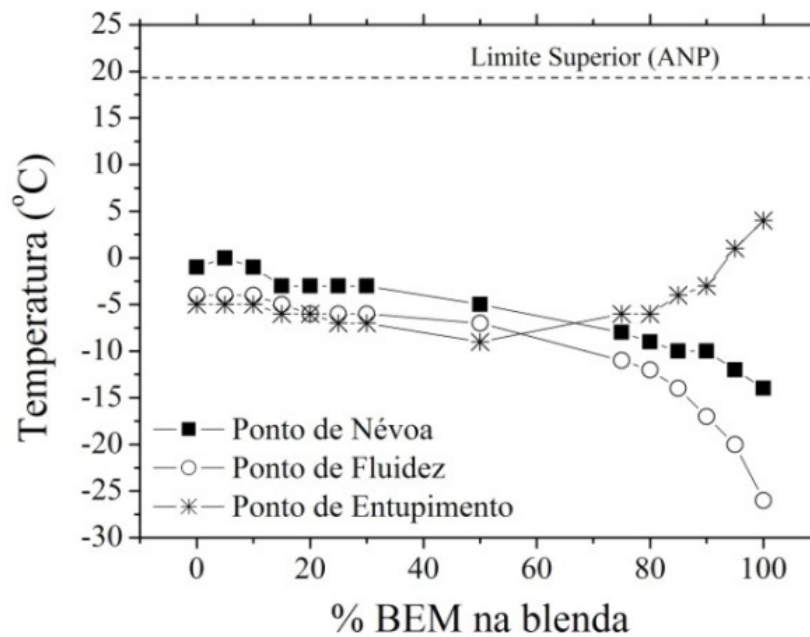


Figura 5.10 – Variação do ponto de névoa, fluidez e ponto de entupimento de filtro para BES, BEM e suas BSM_x.

Estes resultados estão de acordo com os resultados observados por VASCONCELOS (2009), no que diz respeito as blendas binárias de biodiesel de soja, milho, algodão, mamona e babaçu que apresentaram propriedades de fluxo a frio bem diferentes dos seus biodiesel de origem.

Um comportamento decrescente no ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) foi observado nas blendas com até 50% de BEM. As proporções de blendas na faixa 95:5 a 20:80 (BES/BEM) levaram a redução do PEFF em relação ao biodiesel etílico de soja e de mamona. Os valores de PEFF para todas as blendas, BES e BEM se encontram na Tabela 5.6, sendo que todos estão abaixo de 19 °C.

Tabela 5.6 – Ponto de névoa, fluidez e ponto de entupimento de filtro a frio para o BES, BEM e suas BSM_x.

Biodiesel e Blendas	Parâmetros		
	PEFF (°C)	PN (°C)	PF (°C)
BES	-5,0	-1,0	-4,0
BSM₅	-5,0	0,0	-4,0
BSM₁₀	-5,0	-1,0	-4,0
BSM₁₅	-6,0	-3,0	-5,0
BSM₂₀	-6,0	-3,0	-6,0
BSM₂₅	-7,0	-3,0	-6,0
BSM₃₀	-7,0	-3,0	-6,0
BSM₅₀	-9,0	-5,0	-7,0
BSM₇₅	-6,0	-8,0	-11,0
BSM₈₀	-6,0	-9,0	-12,0
BSM₈₅	-4,0	-10,0	-14,0
BSM₉₀	-3,0	-10,0	-17,0
BSM₉₅	1,0	-12,0	-20,0
BEM	4,0	-14,0	-26,0

Diante dos parâmetros analisados, foi possível mostrar que a formação de blendas de BSM₅ a BSM₉₅ é um processo viável, já que atende os requisitos quanto ao ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de entupimento de filtro a frio.

5.3 Ensaio de estabilidade à oxidação do biodiesel etílico de soja (BES), biodiesel etílico de mamona (BEM) e suas blendas (BSM_x) como fabricados (tempo zero)

5.3.1 Estabilidade oxidativa para as amostras de BES, BEM e suas BSM_x determinada através do método EN 14112.

O ensaio de estabilidade à oxidação pelo método EN 14112 foi realizado com intuito de estudar a estabilidade oxidativa do biodiesel e blendas, através da determinação do Período de Indução (PI). Desse modo, para avaliar a existência de um possível efeito sinérgico sobre a estabilidade de misturas de amostras de biodiesel com diferentes períodos de indução, uma amostra de biodiesel de soja de baixa estabilidade (**2,26 h**) foi avaliada em misturas com um biodiesel de mamona de elevado período de indução (**19,74 h**), conforme mostra a Tabela 5.7.

Tabela 5.7– Estabilidade à oxidação para o BES, BEM e suas BSM_x.

Biodiesel e Blendas	Parâmetro
	PI (h)
BES	2,26
BSM₅	2,60
BSM₁₀	2,94
BSM₁₅	3,14
BSM₂₀	3,35
BSM₂₅	3,60
BSM₃₀	3,87
BSM₅₀	9,30
BSM₇₅	*ND
BSM₈₀	*ND
BSM₈₅	*ND
BSM₉₀	*ND
BSM₉₅	*ND
BEM	19,74

*ND: Não determinado

A maior tendência à oxidação do BES é ocasionada pelo maior grau de insaturação existentes na cadeia, tendo em sua composição maior teor do linoleato de etila, o que se explica com um período de indução abaixo de 6 horas.

A Resolução nº 07/2008 da ANP estabelece que todo biodiesel a ser acrescentado ao diesel, tenha um período de indução mínimo de 6 horas. Levando em consideração os resultados obtidos, fica evidente que apenas os biodiesel produzidos a partir de óleos com alto teor de saturação, com exceção do óleo de mamona, atenderá as exigências da norma vigente. Assim, o biodiesel etílico de soja não atenderia a especificação e, num primeiro momento, não poderia ser utilizado como combustível veicular no Brasil. Entretanto o uso de mistura de diferentes biodiesel é uma boa alternativa, uma vez que o acréscimo de pequenas quantidades de um biodiesel altamente estável aumenta significativamente a resistência à oxidação do produto final, como nas blendas (BSM_x).

Entretanto, o biodiesel etílico de mamona por conter em sua composição, aproximadamente 85,83% do ricinoleato de etila (monoinsaturado) é bastante estável. Um ganho na estabilidade oxidativa à medida que aumenta o teor de biodiesel etílico de mamona no biodiesel de soja foi verificado nas blendas, isso

devido a redução significativa de ligações duplas, conforme delineado nas Figuras 5.11 e 5.12

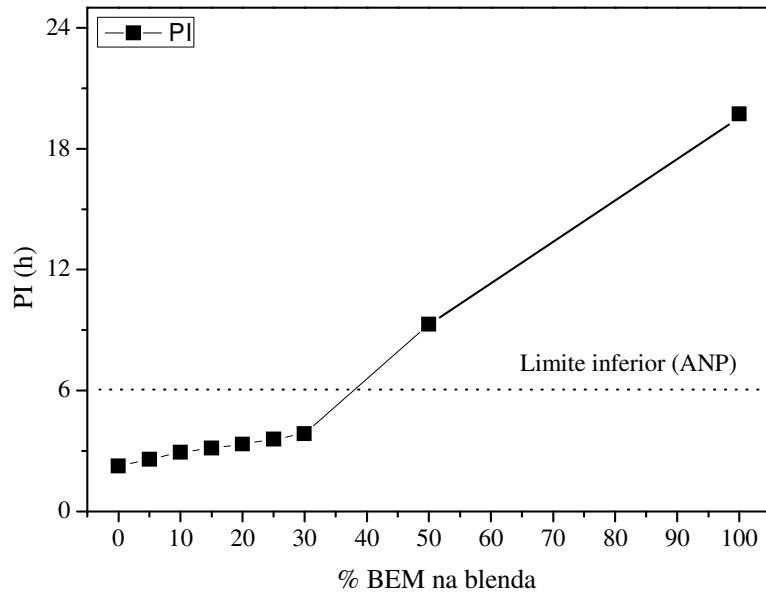


Figura 5.11 – Evolução da estabilidade oxidativa do BES, BEM e suas BSM_x determinada pelo método (EN 14112).

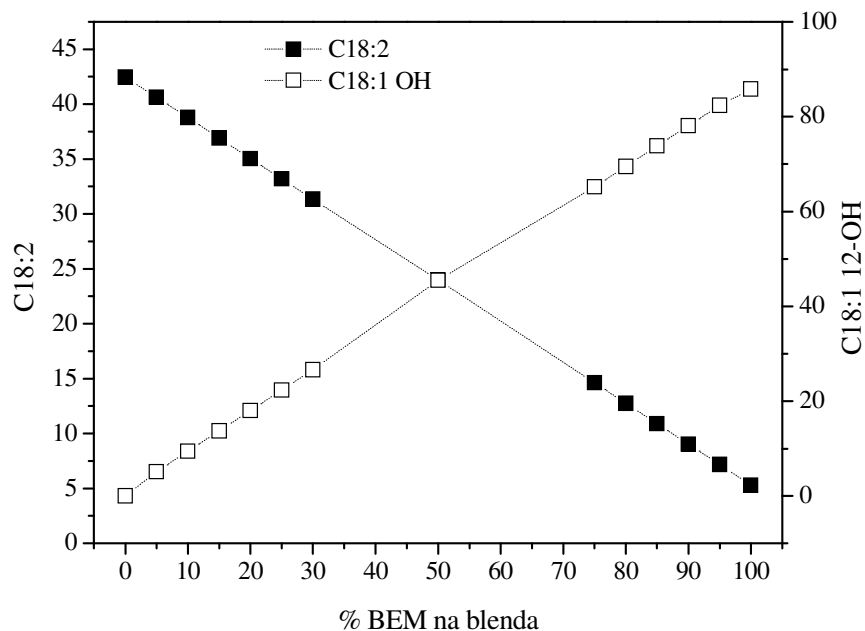


Figura 5.12 – Componentes majoritários do BES e BEM.

Vários estudos demonstram que o período de indução determinado pelo método EN 14112 se correlaciona bem com a evolução de parâmetros de qualidade resultantes da degradação do biodiesel como índice de peróxido, viscosidade cinemática, teor de ésteres, índice de acidez e teor de polímeros (PRANKL, 2003). Sendo assim, o conhecimento destes parâmetros é de fundamental importância para prever a estabilidade e manter a qualidade do biodiesel.

Cadeias graxas insaturadas são significativamente mais susceptíveis à oxidação que as cadeias graxas saturadas, assim os ésteres de ácidos graxos insaturados que predominam na composição do biodiesel de soja exibem taxas elevadíssimas de oxidação (WAYNICK, 2005; PARK *et al.*, 2008). Segundo FRANKEL *et al.* (1996), os ésteres de ácidos graxos linoléico e linolênico exibem respectivamente, taxas de oxidação 41 e 98 vezes mais intensas do que a do ácido oléico. Essa tendência à oxidação cresce na medida em que aumenta o grau de insaturação. Uma forma simples de avaliar este parâmetro através da composição de ácidos graxos é dado pelo índice de oxidação (I.O) (WAYNICK, 2005; NEFF *et al.*, 1992), conforme Equação abaixo:

$$\text{Índice de oxidação (I.O)} = [0,02(\% \text{oléico}) + 1(\% \text{linoléico}) + 2(\% \text{linolênico})]/100$$

Aplicando a Equação as composições do biodiesel etílico de soja, mamona e blendas determinadas por (CG/EM), obtêm-se os valores de índice de oxidação, Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Cálculo do I.O para o BES, BEM e suas BSM_x.

Biodiesel e Blendas	Composição percentual			(PI)	Índice de Oxidação
	C18:1	C18:2	C18:3	EN 14112 (h)	I.O
BES	25,27	42,45	7,13	2,26	0,5721
BSM₅	23,99	40,64	6,72	2,60	0,5456
BSM₁₀	22,93	38,78	6,39	2,94	0,5202
BSM₁₅	21,87	36,92	6,06	3,14	0,4948
BSM₂₀	20,80	35,06	5,73	3,35	0,4694
BSM₂₅	19,74	33,21	5,40	3,60	0,4440
BSM₃₀	18,67	31,35	5,07	3,87	0,4186
BSM₅₀	13,99	24,00	3,58	9,30	0,3144
BSM₇₅	9,10	14,63	2,11	*ND	0,1913
BSM₈₀	8,04	12,77	1,78	*ND	0,1649
BSM₈₅	6,97	10,91	1,45	*ND	0,1395
BSM₉₀	5,91	9,05	1,12	*ND	0,1141
BSM₉₅	4,84	7,19	0,79	*ND	0,0886
BEM	3,99	5,29	0,55	19,74	0,0647

*ND: Não determinado.

De acordo com estes dados, pode-se observar que o biodiesel etílico de soja (BES) é bastante susceptível a oxidação, por conter 49,58% de ésteres de ácidos graxos poli-insaturados em sua cadeia graxa, enquanto que o biodiesel etílico de mamona (BEM) se mostra muito estável, pois possui apenas 5,84%. O índice de oxidação mostrou uma boa correlação com a estabilidade oxidativa determinada pelo método padrão (EN 14112), Figura 5.13.

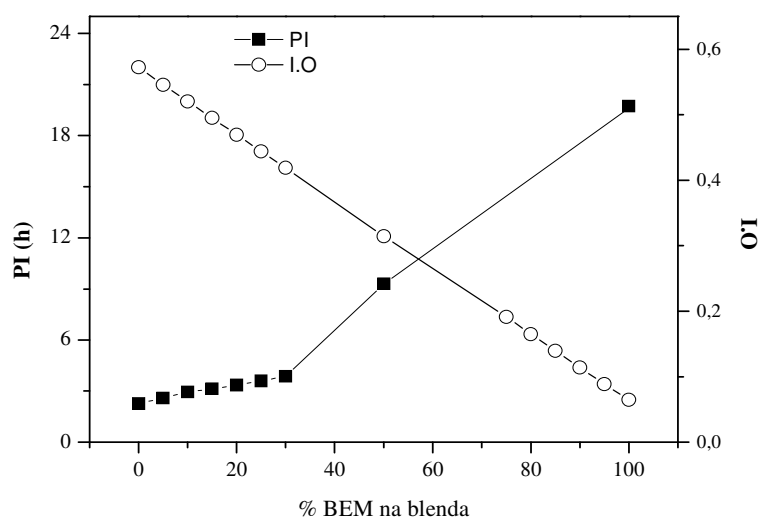


Figura 5.13 – Período de indução versus índice de oxidação para o BES, BEM e suas BSM_x.

5.3.2 Estabilidade Térmica e oxidativa do biodiesel etílico de soja, mamona e suas blendas através da PDSC

O uso da Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) também mostrou que amostras com maior grau de insaturações são mais susceptíveis ao processo de oxidação. Dentre todas as amostras, o BEM foi o que apresentou maior tempo de indução oxidativa (OIT) e maior temperatura de oxidação (OT), conforme mostrado na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Resultados do ensaio determinado por PDSC para o BES, BEM e suas BSM_x (BSM₂₅, BSM₅₀, BSM₇₅).

Biodiesel e blendas	Estabilidade à oxidação por PDSC	
	OIT (h)	OT (°C)
BES	0,38	161,43
BSM₂₅	0,71	161,53
BSM₅₀	1,23	169,47
BSM₇₅	3,35	173,37
BEM	7,01	192,85

As blendas apresentaram OIT e OT crescente (BES < BSM₂₅ < BSM₅₀ < BSM₇₅ < BEM), com aumento do teor de BEM na blenda. As curvas PDSC referentes a temperatura e ao tempo de indução oxidativa para o BES, BEM e suas blendas estão apresentadas na Figura 5.14 a e b.

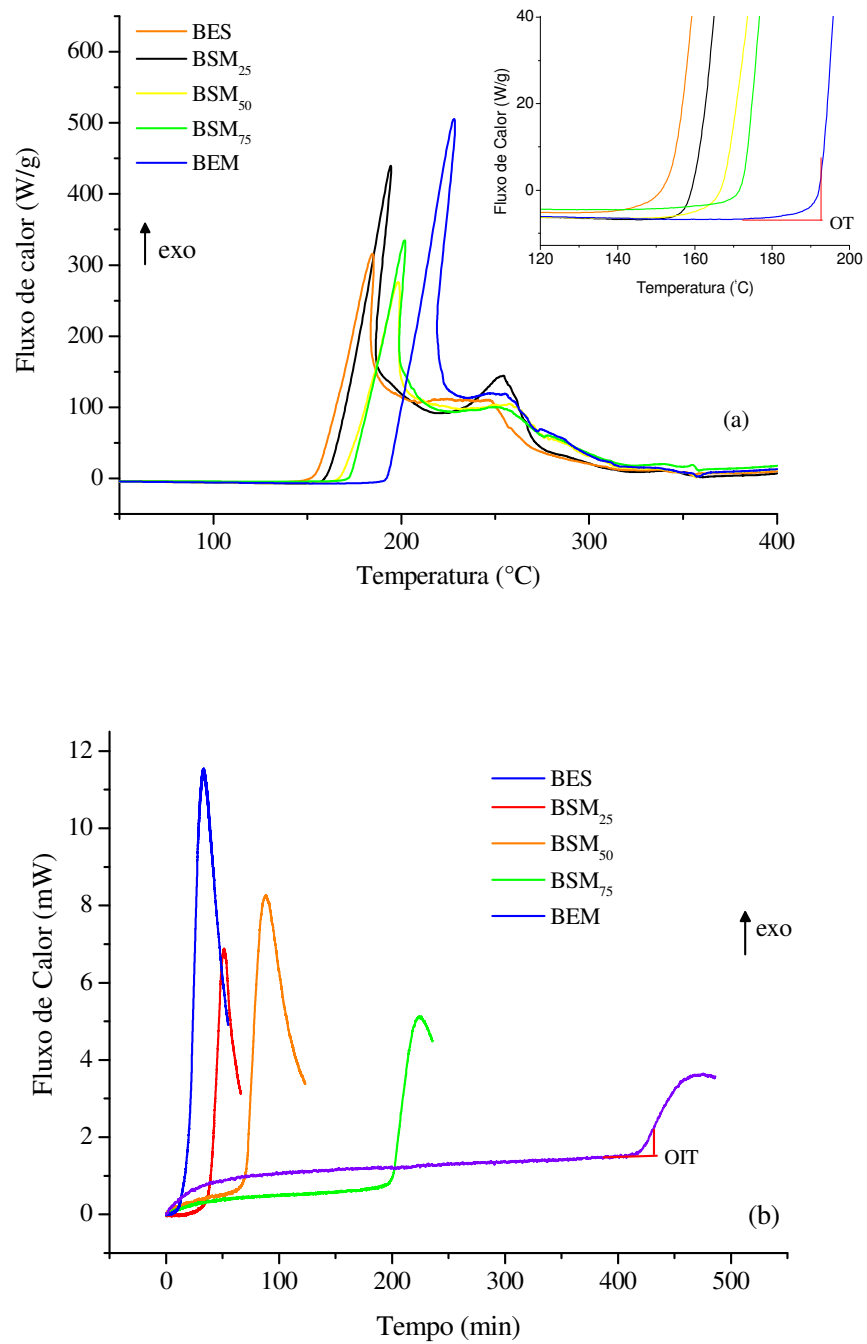


Figura 5.14 – Curvas PDSC para o BES, BEM e suas BSM_x (BSM₂₅, BSM₅₀, BSM₇₅), (a) dinâmica e (b) isoterma (110 °C).

5.3.3 Correlação entre PDSC e Rancimat na determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel etílico de Soja, mamona e suas blends

A maior tendência à oxidação do BES é ocasionada pela maior quantidade de cadeias graxas poli-insaturadas, em torno de 50%, acarretando um período de indução de 2,26 h (abaixo do limite inferior de 6 h estabelecido pela norma EN 14112). MOSER (2009) determinou a estabilidade de ésteres etílicos de ácidos graxos, por Rancimat e PDSC dinâmico, encontrando PI de > 40, 3,5, 1,1 e 0,2 h e OT de 195,9, 176,8, 142,2 e 129,2 °C para o estearato, oleato, linoleato e linolenato, respectivamente. Embora não seja encontrado na literatura PI e OT para o ricinoleato de etila, estudos na literatura mostraram que o seu éster metílico é um pouco menos estável que o oleato de metila, porém mais estável que os demais ésteres poli-insaturados.

O BEM, por conter na sua composição aproximadamente 86% do ricinoleato de etila e apenas cerca de 6% de ésteres poli-insaturados, mostrou-se bastante estável, com PI igual a 19,74 h. A estabilidade desse biodiesel também é evidenciada pelo seu baixo valor de índice de iodo em relação ao BES, que é mais susceptível em testes acelerados quanto *in natura*.

As blends apresentaram PI, OT e OIT intermediários aos BES e BEM. O BES apresentou menor OIT, enquanto que o BEM apresentou OIT 18,5 vezes maior. Valores de OIT para ésteres etílicos de ácidos graxos puros não foram encontrados na literatura, mas da mesma forma que no OT, as cadeias poli-insaturadas tornam os biodiesel mais instáveis.

A Tabela 5.10 mostrou a mesma tendência entre o PI e o OIT e entre o PI e o OT, embora a medição do sinal nas técnicas de Rancimat e PDSC seja concentrada em etapas diferentes da oxidação. No Rancimat as condições são aeradas e as temperaturas são medianas, mas não cobre as condições sob "stress térmico" que culmina com a formação de polímeros insolúveis (borras). Na PDSC as condições são desaeradas e as temperaturas são elevadas (stress térmico). A diferença quanto ao intervalo de análise e à ordem de estabilidade das amostras mostra que as condições nas quais essas metodologias foram empregadas promoveram indução oxidativa por diferentes mecanismos, considerando que a análise por PDSC ocorreu sob pressão de 1400 KPa enquanto teste Rancimat foi

conduzido sob pressão atmosférica. A Tabela 5.10 mostra os resultados de estabilidade oxidativa pelo método EN 14112 e estabilidade térmica e oxidativa por PDSC.

Tabela 5.10 – Resultados dos ensaios determinados por EN 14112 e PDSC para o BES, BEM e suas BSM_x (BSM₂₅, BSM₅₀, BSM₇₅).

Biodiesel e blendas	Estabilidade à oxidação (EN 14112 e PDSC)		
	OIT (h)	OT (°C)	PI (h)
BES	0,38	161,43	2,26
BSM ₂₅	0,71	161,53	3,60
BSM ₅₀	1,23	169,47	9,30
BSM ₇₅	3,35	173,37	*ND
BEM	7,01	192,85	19,74

*ND: Não determinado

5.4 Monitoramento dos parâmetros de qualidade do biodiesel etílico de soja, mamona e suas blendas durante armazenamento

5.4.1 Índice de acidez para o BES, BEM e suas BSM_x (BSM₁₀, BSM₂₀, BSM₃₀) armazenadas na presença e ausência de luz.

A Tabela 5.11 mostra que o BES, BEM e suas BSM_x após 120 dias em ambas as condições de armazenamento não se enquadraram a norma vigente para o índice de acidez.

Tabela 5.11 – Índice de acidez para o BES, BEM e suas BSM_x (BSM₁₀, BSM₂₀, BSM₃₀) armazenadas na ausência e presença de luz.

Índice de Acidez (mg KOH/g)						
Dias de Armazenamento	BES	BSM ₁₀	BSM ₂₀	BSM ₃₀	BEM	Limite (ANP)
T0	0,25	0,25	0,27	0,31	0,42	máx. 0,5
T120 SL	0,56	0,55	0,56	0,52	0,62	
T120 CL	1,40	1,10	1,47	1,12	0,95	

SL: Sem luz.

CL: Com luz.

O aumento do I.A torna-se mais evidenciado para as amostras que foram armazenadas na presença de luz. Na ausência de luz o BES no T120 apresentou I.A 2,24 vezes maior que no T0, enquanto que o BEM foi 1,5 vezes maior que no T0. Já

na presença de luz o I.A para o BES no T120 foi 5,26 vezes maior que no T0, enquanto no BEM foi 2,3 vezes maior que no T0.

Estes resultados corroboram com os ensaios de estabilidade oxidativa e com os ensaios de teor de água, isto porque houve redução significativa do período de indução e aumentos significativos no teor de água em função do tempo e condições de armazenamento. Neste contexto, o monitoramento da acidez no biodiesel é extremamente importante durante seu armazenamento, visto que alteração nesses valores pode significar a presença de água resultante da umidade pré-existente e absorvida. Neste estudo, sugere-se que a umidade tenha provocado a hidrólise dos ésteres e hidroperóxidos, e conseqüentemente formação de ácidos.

5.4.2 Propriedades de fluxo para o BES, BEM e suas BSM_x (BSM₁₀, BSM₂₀, BSM₃₀) armazenadas na presença e ausência de luz.

O Ponto de névoa permaneceu praticamente constante durante 120 dias de armazenamento nas diferentes condições de armazenamento para todas as amostras com exceção do BEM que variou 4 °C, Tabela 5.12. Para as amostras armazenadas na ausência de luz, com exceção da blenda BSM₂₀, foi observada uma diminuição com uma diferença de 1 °C . Enquanto na presença de luz, essa diferença convergiu apenas para o BSM₁₀, BSM₃₀ e BEM, sendo que para o BEM a diferença foi de 4 °C.

Tabela 5.12 – Ponto de névoa para o BES, BEM e suas BSM_x (BSM₁₀, BSM₂₀, BSM₃₀) armazenadas na ausência e presença de luz.

Ponto de Névoa (°C)						
Dias de Armazenamento	BES	BSM ₁₀	BSM ₂₀	BSM ₃₀	BEM	Limite (ANP)
T0	-1,0	-1,0	-3,0	-3,0	-14,0	
T120 SL	-2,0	-2,0	-3,0	-4,0	-15,0	-
T120 CL	-1,0	-2,0	-3,0	-4,0	-18,0	

SL: Sem luz.

CL: Com luz.

As condições e o tempo de armazenamento aumentaram o ponto de fluidez (PF) nas amostras armazenadas na ausência e presença de luz, exceto no BSM₁₀ e BEM armazenados na ausência de radiação, Tabelas 5.13.

Tabela 5.13 – Ponto de fluidez para o BES, BEM e suas BSM_x (BSM₁₀, BSM₂₀, BSM₃₀) armazenadas na ausência e presença de luz.

Ponto de Fluidez (°C)						
Dias de Armazenamento	BES	BSM ₁₀	BSM ₂₀	BSM ₃₀	BEM	Limite (ANP)
T0	-4,0	-4,0	-6,0	-6,0	-26,0	-
T120 SL	-1,0	-4,0	-4,0	-4,0	-28,0	
T120 CL	-1,0	-1,0	-4,0	-3,0	-25,0	

SL: Sem luz.

CL: Com luz.

Um comportamento constante nos valores de ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) foi observado no BES, BEM e suas BSM_x, quando armazenados na ausência de luz. Já a presença da radiação ocasionou variações no BES, BSM₂₀ e BSM₃₀, sendo que todos ficaram abaixo de 19 °C, Tabela 5.14.

Tabela 5.14 – Ponto de entupimento de filtro a frio para o BES, BEM e suas BSM_x (BSM₁₀, BSM₂₀, BSM₃₀) armazenadas na ausência e presença de luz.

Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (°C)						
Dias de Armazenamento	BES	BSM ₁₀	BSM ₂₀	BSM ₃₀	BEM	Limite (ANP)
T0	-5,0	-5,0	-6,0	-7,0	4,0	(máx. 19 °C)
T120 SL	-5,0	-5,0	-6,0	-6,0	4,0	
T120 CL	-4,0	-5,0	-3,0	-4,0	4,0	

SL: Sem luz.

CL: Com luz.

5.4.3 Determinação coulométrica do teor de água pelo método (Karl Fischer) para o BES, BEM e suas BSM_x (BSM₁₀, BSM₂₀, BSM₃₀) armazenadas na presença e ausência de luz.

A Figura 5.15 mostra que houve aumentos significativos do teor de água no BES, BEM e suas BSM_x em função do tempo e condições de armazenamento.

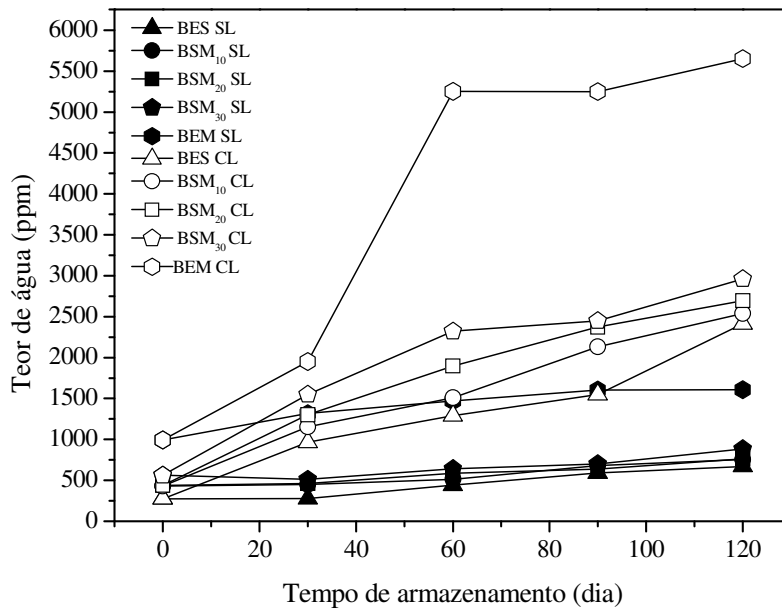


Figura 5.15 – Evolução do teor de água com o tempo de armazenamento para o BES, BEM e suas BSM_x (BSM₁₀, BSM₂₀, BSM₃₀) na ausência (SL) e presença (CL) de luz.

As amostras de BES e BEM armazenadas na ausência de luz alcançaram patamares próximos 672,39 a 1607,40 ppm de teor de água, respectivamente). Enquanto que na presença de luz o teor de água para o BES e BEM foram 2412,80 a 5650,70 ppm, respectivamente. Com 60 dias de armazenamento na ausência de luz, o BES apresentou teor de água próximo a 500 ppm, limite máximo estabelecido pela norma vigente. Enquanto que na presença de luz, convergiu a partir do T30, conforme mostra a Tabela 5.15.

Tabela 5.15 – Teor de água para o BES, BEM e suas BSM_x (BSM₁₀, BSM₂₀, BSM₃₀) armazenadas na ausência e presença de luz.

Teor de Água (ppm)						
Dias de Armazenamento	BES	BSM ₁₀	BSM ₂₀	BSM ₃₀	BEM	Limite (ANP)
T0	275,90	432,80	437,90	563,00	993,00	máx. 500
T30 SL	279,50	448,40	465,70	510,80	1317,10	
T60 SL	440,80	516,80	587,60	642,83	1469,40	
T90 SL	592,90	680,76	637,29	700,26	1603,30	
T120 SL	672,39	754,78	763,36	886,19	1607,40	
T30 CL	964,20	1154,50	1302,60	1547,80	1950,00	
T60 CL	1291,70	1507,85	1898,60	2319,90	5251,30	
T90 CL	1547,15	2132,00	2372,15	2446,86	5248,90	
T120 CL	2412,80	2537,50	2694,40	2958,90	5650,70	

SL: Sem luz.

CL: Com luz.

Os valores de teor de água obtidos através do método Karl Fischer confirmaram que as BSM_x com maior teor de BEM estão mais propícias a absorver água do meio ambiente durante o armazenamento. Desse modo, até T30 as blendas BSM₁₀ e BSM₂₀ armazenadas na ausência de luz mantiveram-se dentro do limite estabelecido pela ANP. Por outro lado, quando armazenadas na presença de luz ficam fora da especificação antes de atingir o T30.

A grande diferença entre as capacidades de absorção de umidade, observada entre o BES e o BEM (Figura 5.16) sinaliza que os cuidados com a secagem antes do armazenamento e transporte para o BEM devem ser ainda maiores que o recomendado para o biodiesel procedente de outras oleaginosas.

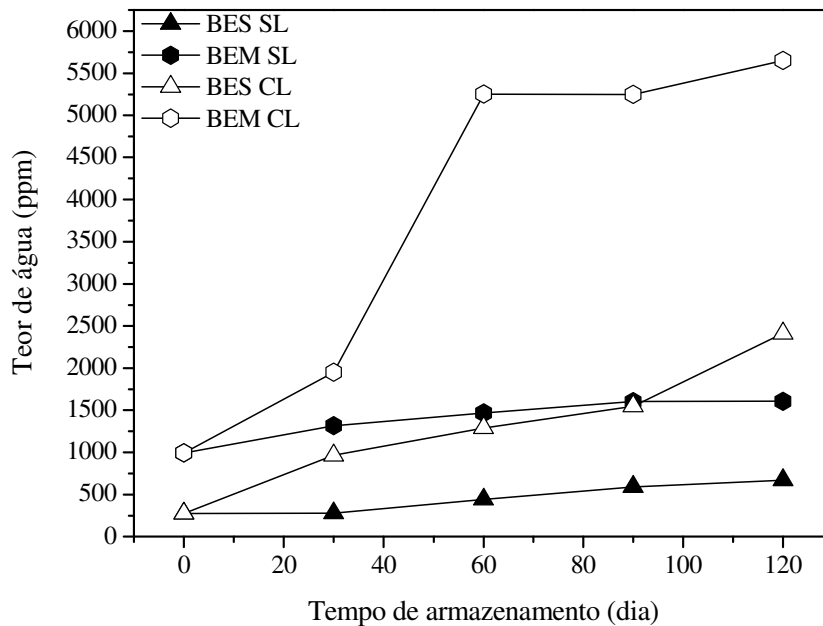


Figura 5.16 – Evolução do teor de água com o tempo de armazenamento para o BES, BEM armazenados na ausência (SL) e presença (CL) de luz.

A correlação entre o efeito do teor de água e o período de indução (determinado pelo método EN 14112) foi avaliada no BES e BEM armazenados na presença e ausência de luz. As Figuras 5.17 e 5.18 mostram que o PI diminui com o aumento do teor de água durante o armazenamento de T120 dias. Para o BES armazenado na ausência de luz essa diminuição foi de 2,15 vezes menor com teor de água entre 275 e 592,90 ppm e 3,90 vezes menor quando armazenado na presença de luz com teor de água entre 275 e 2412,80 ppm. Para o BEM armazenado na ausência de luz essa diminuição foi apenas 1,61 vezes menor com teor de água entre 993 e 1607,40 ppm e 7,05 vezes menor quando armazenado na presença de luz com teor de água entre 993 e 5650,70 ppm.

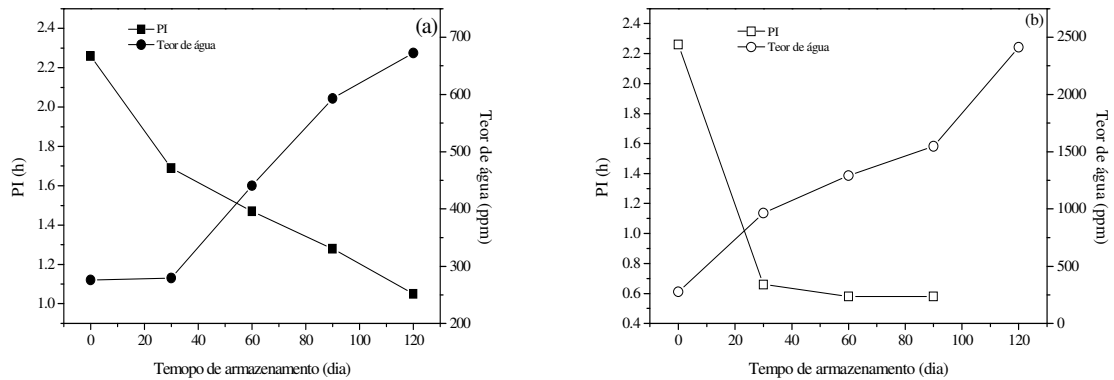


Figura 5.17 – Efeito da concentração de água no período de indução com o tempo de armazenamento para o BES na ausência (a) e presença de luz (b).

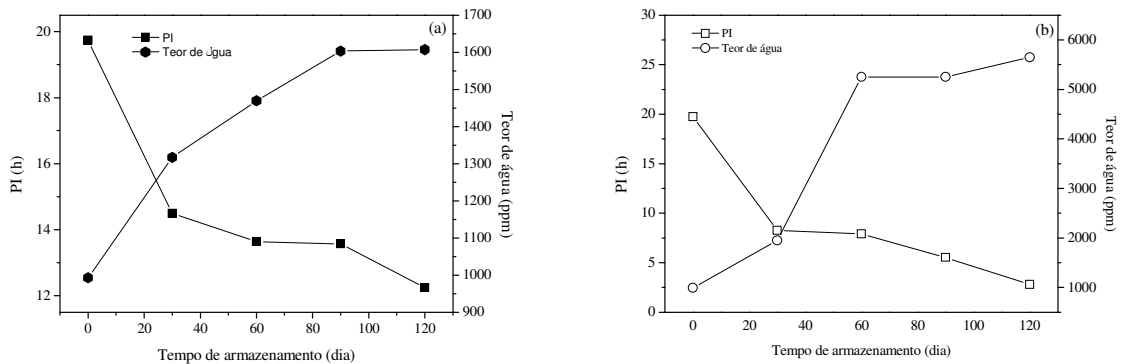


Figura 5.18 – Efeito da concentração de água no período de indução com o tempo de armazenamento para o BEM na ausência (a) e presença de luz (b).

5.4.4 Densidade para o BES, BEM e suas BSM_x (BSM₁₀, BSM₂₀, BSM₃₀) armazenadas na presença e ausência de luz.

Os resultados mostraram que a densidade praticamente não foi alterada, havendo apenas um leve aumento mais acentuado para as amostras armazenadas na presença de luz, Figuras 5.19 e 5.20. Estes resultados sugerem que apesar de ocorrer a oxidação, o empacotamento das moléculas dificulta a variação da densidade.

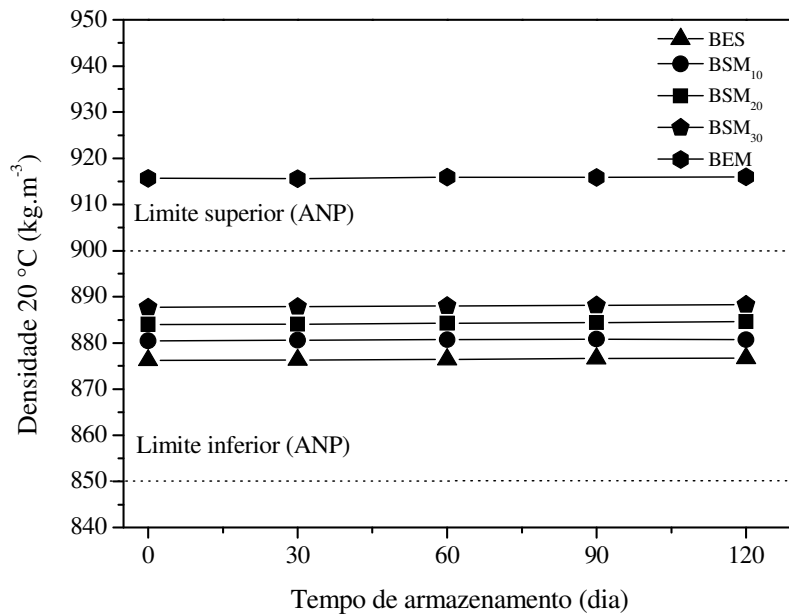


Figura 5.19 – Variação da densidade (20 °C) com o tempo de armazenamento para o BES, BEM e suas BSM_x (BSM₁₀, BSM₂₀, BSM₃₀) na ausência de luz.

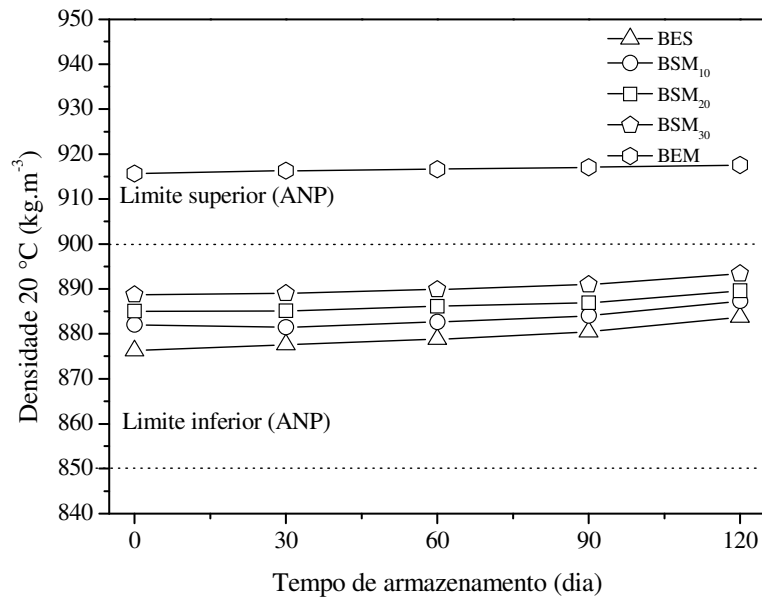


Figura 5.20 – Variação da densidade (20 °C) com o tempo de armazenamento para o BES, BEM e suas BSM_x (BSM₁₀, BSM₂₀, BSM₃₀) na presença de luz.

Os resultados da Tabela 5.16 mostram que houve pouca variação das densidades durante o tempo de armazenamento, as quais se mantiveram dentro da

faixa permitida pela ANP (850 – 900 kg.m⁻³), com exceção do BEM que antes do armazenamento já tinha o valor de densidade acima do limite estabelecido pela ANP. A maior variação foi observada para as amostras armazenadas na presença de luz.

Tabela 5.16 – Densidade (20 °C) para o BES, BEM e suas BSM_x (BSM₁₀, BSM₂₀, BSM₃₀) armazenadas na ausência e presença de luz.

Densidade a 20 °C (kg.m ⁻³)						
Dias de Armazenamento	BES	BSM ₁₀	BSM ₂₀	BSM ₃₀	BEM	Limite (ANP)
T0	876,21	880,43	884,01	887,75	915,69	850 – 900
T30 SL	876,32	880,55	884,12	887,86	915,62	
T60 SL	876,44	880,69	884,30	888,02	915,91	
T90 SL	876,65	880,81	884,44	888,17	915,89	
T120 SL	876,70	880,70	884,60	888,30	916,00	
T30 CL	877,56	881,45	885,10	888,98	916,34	
T60 CL	878,80	882,59	886,10	889,90	916,66	
T90 CL	880,44	884,04	886,90	891,00	917,10	
T120 CL	883,70	887,30	889,60	893,40	917,60	

SL: Sem luz.

CL: Com luz.

5.4.5 Viscosidade cinemática para o BES, BEM e suas BSM_x (BSM₁₀, BSM₂₀, BSM₃₀) armazenadas na presença e ausência de luz.

Os resultados da Figura 5.21 e 5.22 mostram que as viscosidades do BES, BEM e suas BSM_x nas duas condições de armazenamento variaram ao longo do tempo com uma leve tendência de aumento.

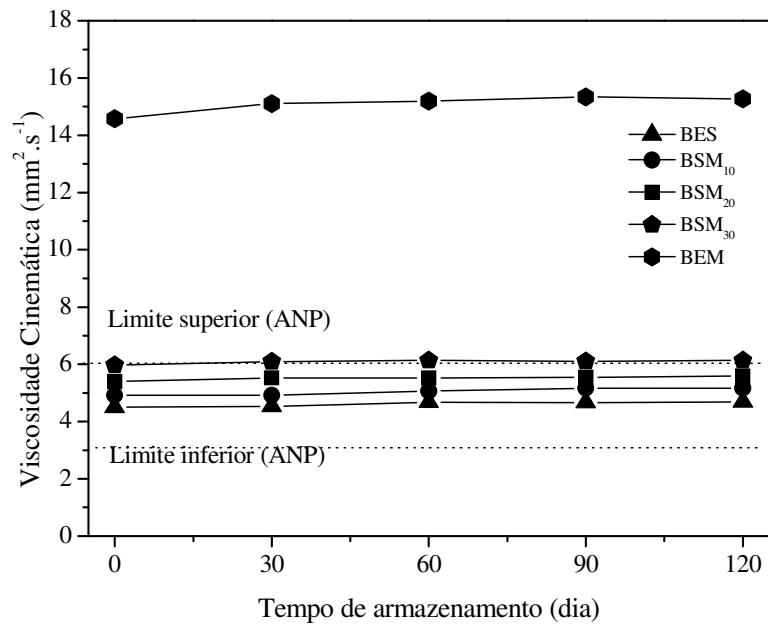


Figura 5.21 – Variação da viscosidade cinemática (40 °C) com o tempo de armazenamento para o BES, BEM e suas BSM_x (BSM₁₀, BSM₂₀, BSM₃₀) na ausência de luz.

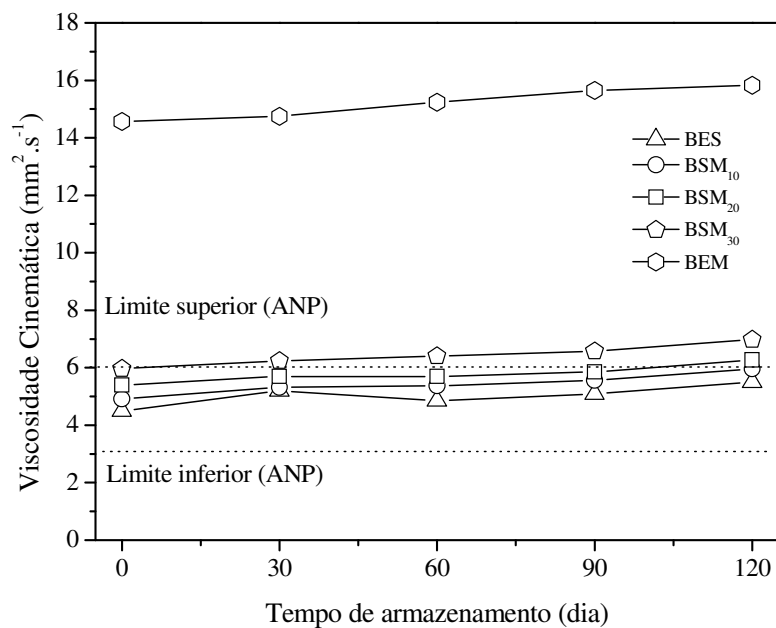


Figura 5.22 – Variação da viscosidade cinemática (40 °C) com o tempo de armazenamento para o BES, BEM e suas BSM_x (BSM₁₀, BSM₂₀, BSM₃₀) na presença de luz.

Este aumento se deve, provavelmente, aos processos de auto-oxidação e foto-oxidação. Vale ressaltar que ambas as condições de armazenamento, a BSM₃₀

no T30 teve seus valores de viscosidade fora da especificação da ANP, enquanto que na BSM₂₀ armazenada na presença de luz esse resultado convergiu a partir do T120. A maior variação ao longo do tempo foi observada para as amostras armazenadas na presença de luz, (Tabela 5.17).

Tabela 5.17 – Viscosidade cinemática (40 °C) para o BES, BEM e suas BSM_x (BSM₁₀, BSM₂₀, BSM₃₀) armazenadas na ausência e presença de luz.

Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² . s ⁻¹)						
Dias de Armazenamento	BES	BSM ₁₀	BSM ₂₀	BSM ₃₀	BEM	Limite (ANP)
T0	4,50	4,92	5,40	5,97	14,58	3,0 - 6,0
T30 SL	4,53	4,92	5,52	6,10	15,11	
T60 SL	4,68	5,06	5,52	6,14	15,19	
T90 SL	4,67	5,17	5,54	6,11	15,34	
T120 SL	4,69	5,17	5,59	6,14	15,28	
T30 CL	5,20	5,32	5,70	6,24	14,75	
T60 CL	4,85	5,38	5,70	6,41	15,24	
T90 CL	5,10	5,57	5,86	6,58	15,65	
T120 CL	5,50	5,96	6,28	6,98	15,83	

SL: Sem luz.

CL: Com luz.

5.4.6 Estabilidade à oxidação para o BES, BEM e suas BSM_x (BSM₁₀, BSM₂₀, BSM₃₀) armazenadas na presença e ausência de luz.

Para todas as amostras armazenadas na presença de luz foi observada uma aceleração do processo oxidativo, como esperado, enquanto na ausência de luz o processo ocorreu lentamente (auto-oxidação). No primeiro mês de armazenamento foi detectado um aumento no valor de peróxido provavelmente atribuído a foto-oxidação, Figuras 5.23 e 5.24.

O BEM apresentou boa estabilidade oxidativa em ambas as condições de armazenamento. Somente no T90 e T120 em exposição à luz apresentou limite inferior a 6 horas, Figura 5.23.

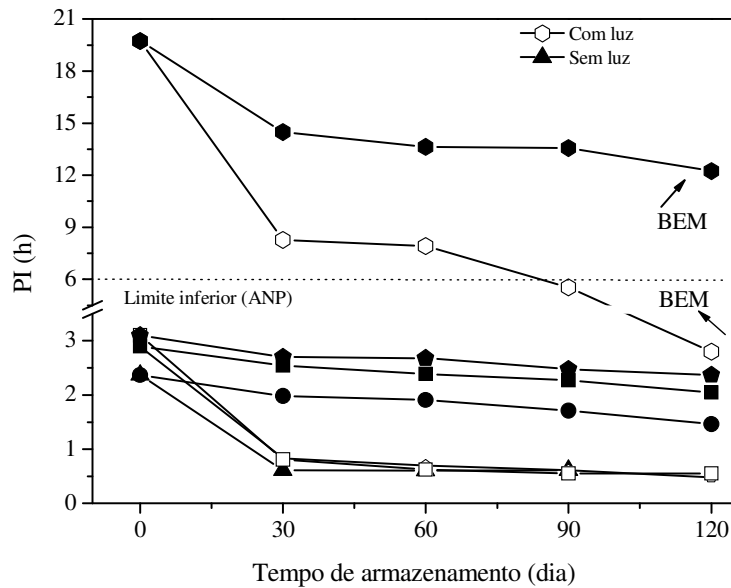


Figura 5.23 – Variação da estabilidade à oxidação com o tempo de armazenamento para o BEM e suas BSM_x (BSM₁₀, BSM₂₀, BSM₃₀) na ausência e presença de luz.

O BES e as blendas (BSM_x) com maior proporção de BEM mostraram menor estabilidade oxidativa em ambas as condições, e em todos os períodos de armazenamento. O PI para essas amostras não se enquadraram ao limite estabelecido pela ANP, Figura 5.24.

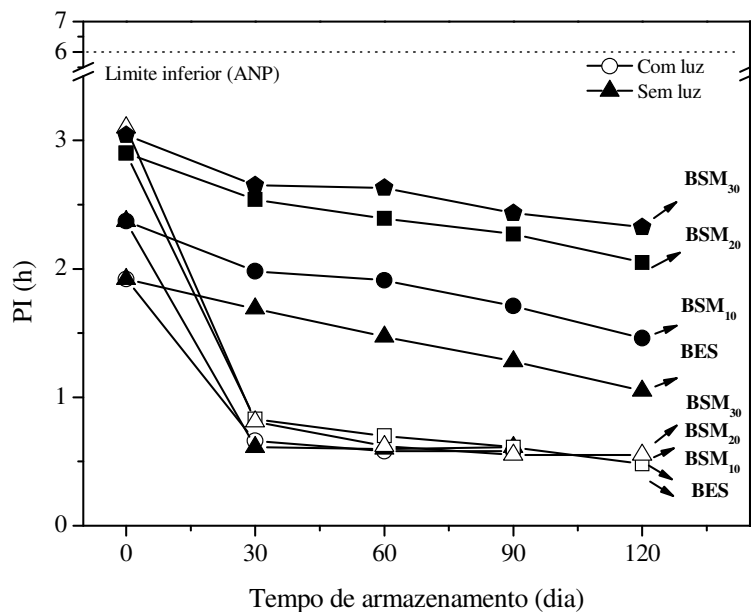


Figura 5.24 – Variação da estabilidade à oxidação com o tempo de armazenamento para o BES e suas BSM_x (BSM₁₀, BSM₂₀, BSM₃₀) na ausência e presença de luz.

Para o biodiesel etílico de soja e blendas a tendência à oxidação decresce a medida que aumenta a quantidade de biodiesel etílico de mamona, e cresce com o tempo de armazenamento. Entretanto esse incremento torna-se mais evidenciado para as amostras armazenadas na ausência de luz, enquanto que na presença de radiação a estabilidade oxidativa converge a partir do T30. Os dados de estabilidade à oxidação do biodiesel etílico de soja e mamona e blendas armazenadas na presença e ausência de luz, são mostrados na Tabela 5.18.

Tabela 5.18 – Estabilidade à oxidação para o BES, BEM e suas BSM_x (BSM₁₀, BSM₂₀, BSM₃₀) armazenadas na ausência e presença de luz.

Período de Indução (h)						
Dias de Armazenamento	BES	BSM ₁₀	BSM ₂₀	BSM ₃₀	BEM	Limite (ANP)
T0	2,26	2,37	2,90	3,10	19,74	(mín. 6 h)
T30 SL	1,69	1,98	2,54	2,70	14,49	
T60 SL	1,47	1,91	2,39	2,68	13,64	
T90 SL	1,28	1,71	2,27	2,48	13,57	
T120 SL	1,05	1,46	2,05	2,37	12,24	
T30 CL	0,66	0,61	0,83	0,81	8,27	
T60 CL	0,58	0,60	0,70	0,62	7,92	
T90 CL	0,58	0,61	0,61	0,55	5,54	
T120 CL	ND**	ND**	0,48	0,55	2,80	

ND**: Abaixo do limite de detecção

SL: Sem luz.

CL: Com luz.

O comportamento de todas as amostras frente à oxidação pode ser explicado pela composição das amostras em termos de cadeias poli-insaturadas no T0: 42,45% para o BES; 38,78% para o BSM10; 35,06% para o BSM20; 31,35% para o BSM30; e 5,29% para o BEM. Enquanto que a velocidade de oxidação pode ser atribuída aos fenômenos de auto-oxidação e foto-oxidação. Na prática os resultados mostram que um biodiesel de mamona que sai da produção com um valor ótimo de período de indução oxidativa (19,74 h) deixa de cumprir o padrão após 90 dias (PI < 6 horas), se armazenado na presença de radiação no visível e com disponibilidade de O₂. Pode-se concluir que diluições em até 30% de biodiesel de mamona no biodiesel de soja são ineficientes para a correção da instabilidade.

5.5 Viscosidade cinemática para o BES, BEM e suas BSM_x (BSM₁₀, BSM₂₀, BSM₃₀, BSM₅₀) com o Diesel

Como visto anteriormente, a viscosidade cinemática BEM (14,58 mm².s⁻¹) foi superior cerca de três vezes a do biodiesel etílico de soja (4,50 mm².s⁻¹). Para as BSM_x, somente até a proporção de 30% de biodiesel de mamona no biodiesel de soja ficou dentro do limite especificado pela norma vigente. Para proporções superiores a 50%, a viscosidade cinemática aumentou com a concentração de biodiesel etílico de mamona, excedendo o limite (3,0-6,0 mm².s⁻¹). Esse problema foi minimizado com a preparação das misturas (biodiesel e blendas com Diesel), uma vez que para o diesel utilizado foi medida uma viscosidade igual a 3,31 mm².s⁻¹, como mostra os dados presentes na Tabela 5.19.

Tabela 5.19 – Valores de viscosidade cinemática para o BES, BEM e suas BSM_x (BSM₁₀, BSM₂₀, BSM₃₀, BSM₅₀) com o Diesel.

Biodiesel e Blendas com Diesel	Viscosidade cinemática mm ² .s ⁻¹ (40 °C)	
	B5	B20
BES	3,40	3,54
BSM₁₀	3,45	3,55
BSM₂₀	3,45	3,67
BSM₃₀	3,46	3,77
BSM₅₀	3,48	3,89
BEM	3,60	4,43
DIESEL	3,31	

A Tabela 5.19 ilustra o efeito da adição do BES, BEM e BSM_x sobre a viscosidade cinemática do Diesel. Observou-se que adição de biodiesel e blendas com maior teor de mamona provocou um leve aumento na viscosidade cinemática do Diesel, mas não excedendo o limite especificado pela norma vigente.

Esse resultado demonstra que as blendas são eficientes para serem comercializadas até B20, no requisito de viscosidade cinemática. Entretanto essas blendas não mostraram estabilidade suficiente.

Capítulo 6
CONCLUSÕES

6 CONCLUSÕES

- A técnica de CG-EM identificou eficientemente a composição do teor de ésteres de ácidos graxos monoinsaturados, referentes a presença de 85,83% do ricinoleato de etila, componente majoritário do biodiesel de mamona e dos ésteres de ácidos graxos poli-insaturados referentes a 42,45% do linoleato de etila, componente majoritário do biodiesel etílico de soja;
- Os espectros de infravermelho revelaram bandas de absorção que foram atribuídas as ligações e grupos funcionais e mostraram que o acréscimo do teor de biodiesel de mamona na blenda, deixou a banda de absorção a $3440,7\text{ cm}^{-1}$ mais intensa, isto devido a vibração de estiramento da ligação (O-H), grupo característico do ricinoleato de etila, principal componente do biodiesel de mamona;
- Os resultados obtidos comprovaram que esta interação produz resultados positivos, chegando a alterar e melhorar significativamente o valor da estabilidade à oxidação da soja quando adicionado 50% de biodiesel etílico de mamona, agindo como um possível antioxidante para biodiesel etílico de soja, que apresentou valores muito baixos de período de indução oxidativa (PI) a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- Blendas com até 30% de biodiesel etílico de mamona atendem aos parâmetros de viscosidade cinemática estabelecidos pela ANP, mas por outro lado são ineficientes para a correção da instabilidade. As blendas nas proporções de 5 à 95% de biodiesel de mamona ao biodiesel de soja é um processo viável, já que atende o requisito quanto ao ponto de entupimento de filtro a frio;
- Considerando as propriedades dos fluidos foi observado que à medida que aumenta o teor de biodiesel etílico de mamona ao biodiesel etílico de soja, ocorreu um decaimento dos pontos de névoa e de fluidez, sugerindo que a adição de biodiesel etílico de mamona tende a melhorar as propriedades de fluxo a frio do biodiesel etílico de soja agindo como um possível componente anti-congelante;
- Os resultados mostraram a mesma tendência entre OIT, OT determinado a $1400\text{ kPa}/110\text{ }^{\circ}\text{C}$ por PDSC e PI determinado a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ por Rancimat para o BES, BEM e blendas (BSM_{25} , BSM_{50} , BSM_{75});

- As condições e o tempo de armazenamento de 120 dias provocaram variações significativas decrescentes na atividade de estabilidade oxidativa e crescentes no índice de acidez, teor de água e viscosidade cinemática, sendo mais evidenciado para as amostras armazenadas na presença de luz;
- Os resultados de índice de acidez e teor de água corroboraram com os ensaios de estabilidade oxidativa, isto porque houve redução significativa do período de indução e aumentos significativos do teor de água e acidez em função do tempo e condições de armazenamento;
- Durante o armazenamento de 120 dias, a densidade, o ponto de entupimento de filtro a frio, ponto de névoa e fluidez praticamente não foram afetados, havendo apenas um leve aumento mais acentuado para as amostras armazenadas na presença de luz;
- Durante o armazenamento de 90 dias, o biodiesel de mamona mesmo com o período de indução acima do limite estabelecido (19,74 horas), perde esta qualidade quando armazenado em presença de luz;
- Os resultados comprovaram que, embora o biodiesel etílico de mamona e blendas apresente viscosidade acima do limite, proporções destes podem ser adicionadas ao diesel, mantendo o mesmo dentro da especificação da ANP.

Capítulo 7
REFERÊNCIAS

7 REFERÊNCIAS

- ABREU, F. R.; LIMA, D.G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of brazilian vegetable oils with different alcohols. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 209(4): 29-33, 2004.
- ALBUQUERQUE, M. C. G.; MACHADO, Y. L.; TORRES, A. E. B.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR, C. L.; FIRMIANO, L. R.; PARENTE JR, E. J. S. Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends. *Renewable Energy*, 34: 857– 859, 2009.
- ALMEIDA, A. A. F. *Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicas espectroscópicas*. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba. Dissertação de Mestrado, 2007.
- AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E.; MONTEIRO, M. R. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. *Química Nova*, 32(7): 1910-1916, 2009.
- ANP (2009) - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Disponível em: <http://www.anp.gov.br>, Acessado em 15 de maio de 2009.
- ANTONIASSI, R., *Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras*. *Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA)*, 19: 353-380, 2001.
- AOCS. Oil stability index. In: Firestone D (ed) *Official methods and recommended practices of the American oil chemists' society*, 5th edn. AOCS Press, Champaign, Method Cd 12b-92, 1999.
- BIODIESELBR. B20 um horizonte mais limpo. Ano 3. Nº 13. Out/Nov 2009.
- BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. *Química do processamento de alimentos*. São Paulo, Livraria Varela, p.143, 2001.
- BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; DELLA BELLA, L.; TAGLIABUE, S.; LACOSTE, F.; LAGARDERE, L. Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 105: 735-741, 2003.
- BONDIOLI, P. The preparation of fatty acid esters by means of catalytic reactions. *Topics in Catalysis*, 27: 77- 82, 2004.
- BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. *Fuel*, 86(16): 2596-2602, 2007.
- CANDEIA, R. A. *Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias*. João Pessoa - PB. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB. Tese de Doutorado, 2008.

CANDEIA, R. A.; SILVA, M. C. D.; CARVALHO FILHO, J. R.; BRASILINO, M. G. A.; BICUDO, T. C.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel diesel blends. *Fuel*, 88: 738-743, 2009.

CAVALCANTI, E.; TOMACHUK, C. R.; ARAÚJO, F. DEL VALLE L.; FERRAZ, O., MARQUES, L. G. C. Controle da estabilidade oxidativa de biodiesel de soja através de mistura de aditivos antioxidantes. In: II CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2007.

CAVALCANTI, E.; LORETTA, K.; JIMÉNEZ, H.; FIGUEIREDO, E.; FONSECA, T.; RESENDE, V.; Estabilidade ao armazenamento de biodiesel metílico de soja, uma análise laboratorial na ausência de choque térmico-Parte 1. Congresso de Analítica, 2009.

CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A., SILVA, F. C., BEZERRA, A. F., FERNANDES Jr., V. J.; SOUZA, A. G. Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 11(5): 964-975, 2007.

CONCEIÇÃO, M. M.; SILVA, M. C. D.; FERNANDES Jr., V. J.; SANTOS, I. M. G.; BEZERRA, A. F.; SILVA, F. C.; SOUZA, A. G. Caracterização e Comportamento Térmico de Misturas de Biodiesel de Mamona Metílico e Etílico. In: I CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2006.

CONCEIÇÃO, M. M.; DANTAS, M. B.; ROSENHAIM, R.; FERNANDES, VALTER J. JR; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Evaluation of the oxidative induction time of the ethylic castor biodiesel. *Journal Thermal Analysis and Calorimetry*, 97: 643-646, 2009.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Química Nova*, 32(3): 776-792, 2009.

DANTAS, M. B.; CONCEIÇÃO, M. M.; FERNANDES JR., V. J.; SANTOS, N. A.; ROSENHAIM, R.; MARQUES, A. L. B.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Thermal and kinetic study of corn biodiesel obtained by the methanol and ethanol routes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87(3): 835–839, 2007.

DeMAN, J.M.; DeMAN, L. Automated AOM test for fat stability. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 61(3): 534-536, 1984.

DUNN, R. O. Oxidative Stability of Biodiesel by Dynamic Mode Pressurized–Differential Scanning Calorimetry (PDSC). *Am. Soc. of Agric. and Biol. Eng.*, 49(5): 1633-1641, 2006.

EN 14112. Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME)- Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), 2003.

FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N.; RAPOSO, I.; MENDES, J. F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J. M. Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste management*, 26: 487- 494, 2006.

- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etilícos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Geradores de Energia. *Química Nova*, 28(1): 19-23, 2005.
- FRANKEL, E. N.; Trends Food Sci. & Technol. 1993, 4, 220; BERSET, C.; CUVELIER, M.-E.; *Sciences des Aliments*, 16, 219, 1996.
- FREEDMAN, B. E; BAGBY, M. O. Heat of combustion of Fatty Esters and Triglycerides. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 1601-1605, 1989.
- FREIRE, L. M. da Silva. *Otimização da síntese etanólica do biodiesel de pinhão manso (Jatropha curcas L.) e determinação de seus parâmetros fluidodinâmicos*. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba. Dissertação de Mestrado, 2009.
- FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H.; J. Review: Biodiesel Fuel Production By Transesterification Of Oils. *Journal Of Bioscience And Bioengineering*, 92(5): 405-416, 2001.
- GALVÃO, L. P. F. C. *Avaliação Termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona*. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN. Dissertação de Mestrado, 2007.
- GOLDEMBERG, J.; NIGRO, F. E. B.; COELHO, S. T.; Bioenergia no Estado de São Paulo. Situação atual, perspectivas, barreiras e propostas, Imprensa Oficial do Estado de São Paulo: São Paulo, 2008.
- GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; ANDO, M. Y.; Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. *Química Nova*, 28(4): 633-636, 2005.
- HERBINET, O.; PITZ, W. J., WESTBROOK, C. K. Detailed chemical kinetic oxidation mechanism for a biodiesel surrogate. *Combustion and Flame*, 154: 507–528, 2008.
- INGENDOH, A. Aumento da Estabilidade na Armazenagem do Biodiesel com Baynox e Baynox Plus. *Revista Biodiesel*, 11:14-17, 2007.
- JAIN, S.; SHARMA, M.P. Stability of biodiesel and its blends: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14: 667–678, 2010.
- KIM, H. J.; KANG, B. S.; KIM, M. J.; PARK, Y. M.; KIM, D. K.; LEE. K. Y.; Transesterification of vegetable oils to biodiesel using heterogeneous base catalysts. *Catalysis Today*, 93-95: 315-320, 2004.
- KINNEY, A. J.; CLEMENTE, T. E.; Modifying soybean oil for enhanced performance in biodiesel blends. *Fuel Processing Technology*, 86(10):1137-1147, 2005.
- KNOTHE, G.; *Journal of the American Oil Chemists Society*, 79(9): 847-854, 2002.

- KNOTHE, G.; DUNN, R. O. Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 80(10): 1021-1026, 2003.
- KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology*, 86: 1059-1070, 2005.
- KNOTHE, G. Analysis of oxidized biodiesel by ¹H-NMR and effect of contact area with air. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108: 493–500, 2006 (a).
- KNOTHE, G. Analyzing Biodiesel: Standards and other methods. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 83: 823-833, 2006 (b).
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual do Biodiesel. Traduzido do original "The Biodiesel Handbook" por Luiz Pereira Ramos. Editora Edgard Blücher, São Paulo – SP, 2006.
- KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*, 88: 669-677, 2007.
- KUCEK, K. T. *Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino*. Curitiba – PR. Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. Dissertação de mestrado, 2005.
- LACOSTE, F.; LAGARDERE, L. Quality parameters evolution during biodiesel oxidation using Rancimat test. *European Journal of Lipid, Science and Technology*, 105: 149-155, 2003.
- LEADBEATER, N. E.; STENCEL, L. M. Fast, easy preparation of biodiesel using microwave heating. *Energy e Fuels*, 20: 2281-2283, 2006.
- LEUNG, D. Y. C.; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, 87: 883-890, 2006.
- LEVY, P. Pressure Differential Scanning Calorimetry. *Thermochimica Acta*, 1: 429-439, 1970.
- LITWINIENKO G. Autoxidation of Unsaturated Fatty Acids and Their Esters. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 65: 639-646, 2001.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, 32(6): 1596-1608, 2009.
- MAZZOCCHIA, C.; MODICA, G.; KADDOURI, A.; NANNICINI, R.; Fatty acid methyl esters synthesis from triglycerides over heterogeneous catalysts in the presence of microwaves. *Comptes Rendus Chimie*, 7: 601–605, 2004.

- MCCORMICK, R. L.; RATCLIFF, M.; MOENS, L.; LAWRENCE, R. Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. *Fuel Processing Technology*, 88: 651–657, 2007.
- MCCORMICK, R. L.; WESTBROOK, S. R. Storage Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends. *Energy Fuels*, 24: 690–698, 2010.
- MEHER, L. C., SAGAR, D. V., NAIK, S. N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10: 248-268, 2006.
- MENEGHETTI, S. M. P., MENEGHETTI, M. R., SERRA, T. M., BARBOSA, D. C.; WOLF, C. R. Biodiesel Production from Vegetable Oil Mixtures: Cottonseed, Soybean, and Castor Oils. *Energy e Fuels*, 21(6): 3746-3747, 2007.
- MITTELBAACH, M.; GANGL, S. Long Storage Stability of Biodiesel Made from Rapeseed and Used Frying Oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 78: 573-577, 2001.
- MORETTO, E.; FETT, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo: Livraria Varela, 1998.
- MOSER, BR. Comparative Oxidative Stability of Fatty Acid Alkyl Esters by Accelerated Methods. *Journal Of The American Oil Chemists Society*, 86: 699-706, 2009.
- MOURA, K. R. M. *Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando um delineamento composto central rotacional (dccb) e a avaliação da estabilidade térmica*. João Pessoa - PB. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB. Tese de Doutorado, 2008.
- MUNDSTEIN, LUCIANE. V. R., GONÇALVES, VALTER. L. C., MOTA, CLAUDIO. J. A. Misturas de Biodiesel – Melhoria das Propriedades Térmicas e Dinâmicas de Biodiesel de Mamona, Sebo e Palma. II Congresso Brasileiro da Rede de Biodiesel, Brasília, DF, 2007.
- NDIAYE, P. M.; FRANCESCHI, E.; OLIVEIRA, D.; DARIVA, C.; TAVARES, F. W.; OLIVEIRA, J. V. Phase Behavior of Soybean Oil, Castor Oil and their Fatty Acid Ethyl Esters in Carbon Dioxide at High Pressures. *Journal of Supercritical Fluids*, 37: 29-37, 2006.
- NEFF, W. E., SELKE, E., MOUNTS, T. L., RINSCH, E. N., ZEITOUN, M. A. M.. Effect of Triacylglycerol Composition and Structures on Oxidative Stability of Oils from Selected Soybean Germplasm. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 69(2): 111-118, 1992.
- NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; *Química Nova*, 23(4): 2000.

- OGUNNIYI, D.S. Castor oil: A Vital Industrial Raw Material. *Bioresource Technology*, 97: 1086-1091, 2006.
- OLIVEIRA, J. S.; LEITE, P. M.; SOUZA, L. B.; MELLO, V. M.; SILVA, E. C.; RUBIM, J. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; SUAREZ, P. A. Z.; *Biomass and Bioenergy*, 1-5, 2008.
- OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O. Biodiesel: uma experiência de desenvolvimento sustentável. Disponível em: < <http://www.ivig.coppe.ufrj.br/doc/biodiesel.pdf>>. Acesso em: dez / 2007
- OZAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G. Oxidación lipídica y nuevos métodos analíticos de detección. *Aceites e grasas*, 2: 330-338, 2006.
- PARENTE, E. J. S. Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado. Fortaleza: Unigráfica, Brasil, 2003.
- PARK, J. Y.; KIM, D. K.; LEE, J. P.; PARK, S. C.; KIM, Y. J.; LEE, J. S. Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties. *Bioresource Technology*, 99: 1196-1203, 2008.
- PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B. "Biodiesel: an overview". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, (6B): 1313-1330, 2005.
- PRANKL, H. Stability of biodiesel used as a fuel for diesel engines and heating systems. Presentation of the BIOSTAB Project Results. Austria: BLT. *Wieselbur*, 2003.
- RAEMY, A.; FROELICHER, I.; LOELIGER, J. Oxidation of lipids studied by isothermal heat flux calorimetry. *Thermochemica Acta*, 114:159,1987.
- RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C.; *Fuel*, 84: 335-340, 2005.
- RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Química Nova*, 29 (4): 755-760, 2006.
- RAMALHO, E. F. S. M. *Biodiesel de gordura de frango: Propriedades de Fluxo, Estabilidade Térmica e Oxidativa*. João Pessoa - PB. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB. Tese de Doutorado, 2008.
- RODRIGUES FILHO, M. G.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G.; BICUDO, T. C.; SILVA, M. C. D.; SINFRÔNIO, F. S. M.; VASCONCELOS, A. F. F. Antioxidative Properties of Hydrogenated Cardanol for Cotton Biodiesel by PDSC and UV/VIS. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 97: 605-609, 2009.
- ROSENHAIM, R. "Avaliação das Propriedades Fluído-Dinâmicas e Estudo Cinético por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) do Biodiesel Derivado de Óleo de Fritura Usado". João Pessoa - PB. Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB. Tese de Doutorado, 2009.

- SAKA, S.; KUSDIANA, D.; Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*, 80: 225-231, 2001.
- SCHNEIDER, C; PORTER, N. A.; BRASH, A. R. Routes to 4-hydroxynonenal: fundamental issues in the mechanisms of lipid peroxidation. *J Biol Chem*; 283:155, 39-43, 2008.
- SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M.; Tranesterification of vegetables oils: a review. *J. Braz. Chem. Soc.*, 9(1): 199-210, 1998.
- SERRA, T. M.; LIMA, G. E. S.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; CAUDURO, F.; OLIVEIRA de, L. G.; WOLF, C. R. Obtenção de Biodiesel a Partir de Misturas: Óleo de Mamona / Óleo de Soja e Óleo de Mamona / Óleo de Algodão. *Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Química Nova*, 2006.
- SHARMA, B. K.; STIPANOVIC, A. J. Development of a new oxidation stability test method for lubricating oils using high-pressure differential scanning calorimetry, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 402: 1, 2003.
- SHIEH, C.-J.; LIAO, H.-F.; LEE, C.-C. Optimization of lipase-catalyzed biodiesel by response surface methodology. *Bioresource Technology*, 88: 103–106, 2003.
- SILVA, C. L. M da. *Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol Biodiesel*. Campinas – SP. Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP. Dissertação de Mestrado, 2005.
- SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos 7a ed. LTC, Rio de Janeiro, 2006.
- SIMONNE, A. H.; SMITH, M.; WEAVER, D. B.; VAIL, T.; BARNES, S.; WEI, C. I. Retention and changes of soy isoflavones and carotenoids in immature soybean seeds (Edamame), during processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48: 6061 – 6069, 2000.
- STAVINOHA, L. L.; KLINE, K. S. Em Report, Oxidation Stability of Methyl Soyates-Modified ASTM D 5304 and D 6186 for Biodiesel B100; U.S. Army, TACOM, TARDEC, National Automotive Center: Warren, 2001.
- STOURNAS, S.; LOIS, E.; SERDARI, A. Effects of fatty acid derivatives on the ignition quality and cold flow of diesel fuel. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 72(4): 436-437, 1995.
- SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; FERREIRA, V. F. O biodiesel e a política de C e T brasileira. *Química Nova*, 29(6): 1157, 2006.
- SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova*, 30(3): 667-676, 2007.

- SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Química Nova*, 32(3): 768-775, 2009.
- TAVARES, M. L. A. *Análise Termoxidativa do biodiesel de girassol (helianthus annuus)*. João Pessoa - PB. Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB. Tese de Doutorado, 2009.
- TEIXEIRA, L. S. G.; COUTO, M. B.; SOUZA, G. S.; ANDADE FILHO, M.; ASSIS, J. C. R.; GUIMARÃES, P. R. B.; PONTES L. A. M.; ALMEIDA, S. Q.; TEIXEIRA, J. S. R.; Characterization of beef tallow biodiesel and their mixtures with soybean biodiesel and mineral diesel fuel. *Biomass and Bioenergy*, 34: 438-441, 2010.
- VAN GERPEN, J. H. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, 86: 1097-1107, 2005.
- VASCONCELOS, A. F. F. *Conformidade de Misturas de Biodiesel Etílico quanto aos Parâmetros Reológicos, Fluidodinâmicos, Oxidativos e Carburantes*. João Pessoa - PB. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB. Tese de Doutorado, 2009.
- VELASCO, J.; ANDERSEN, M. L.; SKIBSTED, L. H. Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry. *Food Chemistry*, 85: 623-632, 2004.
- VIANI, R.; BRAZ-FILHO, R. Ácidos graxos naturais: importância e ocorrência em alimentos. *Química Nova*, 19: 400-407, 1996.
- VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J.; Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysis systems. *Bioresource Technology*, 92: 297-305, 2004.
- VIEIRA, J. A. V.; DIAS, B. S.; LIMA, M. S. DA SILVA. Estudo de higroscopicidade do biodiesel. *Petro e Química*, 64-68, 2006.
- VIEIRA, J. A. V.; PORTILHO, B. D.; LIMA, M. S. DA SILVA. Remoção e Reabsorção de Água em Biodiesel de Mamona e Soja. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília-DF, 2007.
- WAYNICK, J. A. Characterization of Biodiesel Oxidation and Oxidation Products. Technical Literature Review – National Renewable Energy Laboratory (NREL)/TP-540-39096, 2005.

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](#)