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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO BIODIESEL DE SOJA OBTIDO DA MISTURA DE ÓLEOS E GORDURAS EM DIFERENTES FORMULAÇÕES

Ana Flávia Felix Farias

João Pessoa – PB - Brasil
Setembro/2011

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO BIODIESEL DE SOJA OBTIDO DA MISTURA DE ÓLEOS E GORDURAS EM DIFERENTES FORMULAÇÕES

Ana Flávia Felix Farias*

Dissertação 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 Mestre em Química.

Orientadores: Prof[a]. Dra. Marta Maria da Conceição
Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

* Bolsista: CAPES

João Pessoa – PB - Brasil
Setembro/2011

F224a *Farias, Ana Flávia Felix.*
Avaliação da estabilidade do biodiesel de soja obtido da mistura de óleos e gorduras em diferentes formulações / Ana Flávia Felix Farias.-- João Pessoa, 2011.
109f. : il.

Orientadores: Marta Maria da Conceição, Antonio Gouveia de Souza
Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN
1. Química. 2. Biodiesel de soja. 3. Misturas de óleos. 4. Estabilidade oxidativa.

UFPB/BC *CDU: 54(043)*

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO BIODIESEL DE SOJA OBTIDO DA MISTURA DE ÓLEOS E GORDURAS EM DIFERENTES FORMULAÇÕES

Ana Flávia Felix Farias

APROVADA EM 02 / 09 / 2011

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Marta Maria da Conceição
Orientadora/Presidente
CES/UFCG

Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
2º. Orientador
CCEN/UFPB

Prof. Dr. Manoel Barbosa Dantas
Examinador
IFPB/Campus Souza

Prof. Dr. José Rodrigues de Carvalho Filho
Examinador
CCEN/UFPB

DEDICATÓRIA

As mulheres da minha vida: à minha avó, Maria Anunciada (*in memorian),* representação da minha essência; e minha mãe, Rizalva Maria de Farias, minha heroína, exemplo de fé, força, determinação, humildade, amizade e companheirismo. Por compreender, aceitar e desculpar a minha ausência em valiosos momentos de nossas vidas e principalmente por toda dedicação e amor incondicional a mim dado. Ao meu tio Raimundo Nogueira, exemplo de amizade, força e determinação. Pelo carinho e esperança depositada em mim. Obrigada por fazerem da minha vida melhor.

AGRADECIMENTOS

À Deus, que diariamente me dá a certeza de sua existência e está comigo em todos os instantes da minha vida, me dando força para chegar até aqui e esperança para ir mais adiante;

À minha Família:

Aos meus 13 irmãos, que tem estado sempre comigo mesmo que a longa distância, em especial a João, Vera, Dodora, Anunciada, Máxima, Rita, Paizinha e D'arck, pela torcida constante, demonstração de carinho, confiança e apoio em todas as minhas decisões e principalmente pelas orações e encorajamento na corrida em busca do meu crescimento pessoal e profissional;

A todos os meus sobrinhos, cunhados, tios, primos e amigos (aqueles que deixei em minha terra – Irecê, e aqueles conquistei na Paraíba), obrigada pelo carinho e grande torcida. Em especial: A minha sobrinha Amanda Carla, pelo carinho, confiança e linda amizade que construímos juntas durante essa corrida. Obrigada por dividir comigo sorrisos e lágrimas e principalmente pela paciência em ouvir os meus desabafos e reclamações que tantas vezes reprimir para não preocupar minha mãe e acabei lançando aos seus ouvidos. Obrigada por me dar o prazer de conhecê-la melhor me deixar fazer parte de sua vida. E aos meus primos (Safira, Rafael, Rominho e Samile), pelas demonstrações de carinho, incentivo ao meu crescimento profissional e pessoal, críticas, encorajamento e em especial, por estar sempre comigo, me dando exemplo de determinação e me mostrando a realidade de viver, ensinando que todos os dias é possível escolher um novo caminho. Obrigada por fazer do meu dia a dia mais feliz;

A meu namorado Adriano Ferreira, por toda dedicação, cuidados, incentivo e paciência, nos momentos mais difíceis da realização deste trabalho e em muitos momentos das nossas vidas. Obrigada por me motivar e confiar em minha capacidade e principalmente por estar presente em mais uma parte da minha história;

À grande família que Deus me deu a oportunidade de escolher: Aos pais e irmãos - amigos: Marta Cristina, Débora Kelly e Gutemberg; Jakeline Daniela e Tércio Maurício; Adi e Lucília, Nercionildo (Nildo) e Sallet, Fláviana e Pedro Jaime, D. Iracema, Ivaneide e Hebert (Binho). Obrigada pela demonstração de carinho, amizade, companheirismo, incentivo e apoio ao longo da caminhada e em momentos essenciais para a realização deste trabalho. Não poderia me esquecer das minhas irmãs negra (Nana e nara) que estão sempre comigo, mesmo que a longa distância, amigas inseparáveis de longas datas que passaram a fazer parte da minha família;

À Prof^{a}. Dr^{a}. Marta Maria da Conceição, pela sua orientação, paciência, amizade, disponibilidade em momentos muito importante e suas valiosas sugestões, fruto do seu potencial e experiência profissional, sua contribuição foi fundamental para conclusão deste;

Ao Coordenador do LACOM, Prof^{o} Dr. Antonio Gouveia de Souza, pela orientação, apoio, paciência e por disponibilizar recurso e pela total liberdade a mim dada para o desenvolvimento deste trabalho;

Aos Professores que participaram da pré-banca e banca examinadoras: o Prof. Dr. Petrônio Filgeiras de Athayde Filho, o Prof. Dr. Manoel Barbosa Dantas e em especial ao Prof. Dr. José Rodrigues Filho, pelo grande incentivo, atenção e essencial colaboração na realização deste trabalho e principalmente pelo seu olhar amigo que derruba barreiras e nos encoraja a persistir, que contribuiu significativamente com seu conhecimento para meu crescimento profissional;

À Profª Dra Iêda e Prof. Dr. Ary Maia, pelas dicas, instruções, colaboração e convívio agradável para com todos os alunos do LACOM;

Ao secretário da coordenação de pós-graduação em química, Marcos Pequeno pela amizade, presteza e carinho com que sempre me atendeu;

À grande Família de amigos e colegas construídas no Lacom. Obrigada pela convivência tão agradável, troca de experiências, dedicada amizade e contribuições meu ao trabalho;

Aos amigos e irmãos do grupo de biodiesel, Lécia, Andreas (Suame e Melo), Luzenir, Clediana, Sarah, Geuza, Marco Aurélio, Maria Lins (Teta - maizinha), Andreson Alcantara, Ielena, Rebeca e Petrúcio;

Aos amigos grupos de Alimentos, Materiais e Catálise, Jaqueline, Kassandra, Ângela, Jandilson, João Jarlys, Herbet, Suelânio, Jeferson (Chefinho), Christiano e Poliana, Rosa, Márcia, Anderson Reis, Guilherme, e Augusto;

Aos Alunos e pesquisadores de Iniciação Científica, Pedro, Iago, Maurílio, Adervando (Kiko), Rodrigo, Analine, Thiago, Verônica, Alex, Arnayra, Ana Rosa.

À D. Lourdinha, Alony e Lais, pela amizade, presteza e carinho com que sempre me atendem na Secretaria do LACOM;

Aos técnicos e supervisores do LACOM: Dra Evaneide e Lúcia, Dr. Raul e Nataly pela realização das análises, troca de experiência, atenção, carinho e presteza em seus atendimentos;

A todos os amigos e familiares, professores, funcionários, colegas do LACOM e colegas de curso, que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho. A aqueles que compartilhando comigo sorrisos, lagrimas, angustias, ansiedades, por todas as discussões proveitosas e convívio agradável, Muito Obrigada.

...

A alegria está na luta, na tentativa, no sofrimento envolvido. Não na vitória propriamente dita. (Gandhi)

Título: “AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO BIODIESEL DE SOJA OBTIDO DA MISTURA DE ÓLEOS E GORDURAS EM DIFERENTES FORMULAÇÕES”

Autor: Ana Flávia Felix Farias

Orientadores: Profa. Dra. Marta Maria da Conceição

Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

RESUMO

Atualmente a oleaginosa mais utilizada na produção do biodiesel é a soja, devido sua elevada produção. Porém o biodiesel obtido a partir desta matéria prima apresenta baixa estabilidade oxidativa. Neste sentido, objetivou-se avaliar a estabilidade do biodiesel etílico de soja obtido da mistura de óleo de soja com mamona, babaçu e sebo bovino em diferentes formulações. O biodiesel foi obtido pela reação de transesterificação da mistura binária de óleo de soja com óleo de babaçu, óleo de mamona e óleo de sebo bovino em diferentes proporções (2 e 4%), além da mistura ternária de óleo de soja com óleo de babaçu e óleo de mamona. A caracterização foi realizada pelas técnicas de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho, Cromatografia em fase Gasosa, Termogravimetria, Rancimat e PetroOxy. O teor de ésteres, determinado por cromatografia em fase gasosa, atendeu às normas estabelecidas pela ANP, com exceção do biodiesel de soja com 2% de sebo que apresentou conversão de apenas 87,20%. Nas propriedades fluidodinâmicas à medida que aumentou o teor de sebo no óleo de soja na síntese do biodiesel, ocorreu um aumento dos pontos de névoa, fluidez e viscosidade, indicando que o biodiesel de soja com 4% de sebo não atendeu as normas da ANP. Em relação a estabilidade térmica do biodiesel a mistura ternária 4% foi mais estável. Quanto a estabilidade oxidativa do biodiesel, pelo Rancimat, os mais estáveis foram biodiesel de soja com 2 e 4% de sebo e mistura ternária 4%. Pelo PetroOxy foram mais estáveis biodiesel de soja com 2% de sebo e mistura ternária 4%. Levando em consideração as propriedades térmicas, oxidativas e fluidodinâmicas sugere-se que a mistura ternária de soja com babaçu e mamona 4% seja a formulação mais adequada para o biodiesel de soja.

Palavras Chave: Misturas de óleos, biodiesel de soja, estabilidade oxidativa.

Title: “EVALUATION OF THE STABILITY OF SOYBEAN BIODIESEL OBTAINED FROM A MIXTURE OF OILS AND FATS WITH DIFFERENT FORMULATIONS”

Author: Ana Flávia Felix Farias

Advisors: Profa. Dra. Marta Maria da Conceição

Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

ABSTRACT

Actually, the most used oilseed for biodiesel production is the soybean one due its high production. In spite of this, the biodiesel obtained from this raw material has a low oxidative stability. In this sense, this work aimed at evaluating the stability of the soybean ethylic biodiesel obtained from a mixture among soybean oil with castor, babassu and beef tallow in different formulations. The biodiesel was obtained by the transesterification reaction of the binary mixture of soybean oil with castor oil, babassu oil or beef tallow under different proportions (2 and 4%), besides the ternary mixture of soybean oil with babassu and castor oils. Characterization was done by Infrared Spectroscopy, Gas Chromatography, Thermogravimetry, Rancimat and PetroOxy. The ester amount, determined by gas chromatography, was in agreement to the limits established by ANP, except for the soybean biodiesel with 2% of beef tallow that had only 87.20% of conversion. In relation to the fluid properties, the increase of the beef tallow amount in soybean oil for biodiesel synthesis led to an increase in the cloud point, pour point and viscosity, indicating that soybean biodiesel with 4% of beef tallow did not meet the ANP requirements. In relation to thermal stability, the 4 % ternary mixture was the most stable one. In relation to the oxidative stability of biodiesel, Rancimat data indicated that soybean biodiesel with 2 and 4% of beef tallow and the 4% ternary mixture were the most stable ones. PetroOxy data indicated that soybean biodiesel with 2% of beef tallow and the 4% ternary mixture were the most stable ones. Considering the thermal, oxidative and fluid properties, it could be suggested that the 4% ternary mixture of soybean, babassu and castor oils was the best one for soybean biodiesel production.

Keywords: Oil mixture, soybean biodiesel, oxidative stability

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Distribuição da Matriz Energética 28

Figura 3.2 Cadeia Produtiva do Biodiesel 30

Figura 3.3 Grão de Soja 31

Figura 3.4 Área das Principais Cultivares no Brasil 32

Figura 3.5 Sebo na Forma In Natura (a) e na Forma Industrial - Tratado (b) 33

Figura 3.6 Planta e Fruto do Babaçu 35

Figura 3.7 Fruto da Mamoneira 37

Figura 3.8 Estrutura Química do Ácido Ricinoléico 37

Figura 3.9 Reação Transesterificação 39

Figura 3.10 Vantagens e Desvantagens da Utilização do Metanol na Produção de Biodiesel 40

Figura 3.11 Vantagens e Desvantagens da Utilização do Etanol na Produção de Biodiesel 41

Figura 3.12 Estrutura dos Ácidos Palmítico (16:0) (1), Esteárico (18:0) (2), Oléico (18:1) (3) e Linoléico (18:2) (4) 42

Figura 3.13 Mecanismo de Auto-oxidação. RH - Ácido Graxo Insaturado; R˙ - Radical Livre; ROO˙- Radical Peróxido e ROOH – Hidroperóxidos 43

Figura 3.14 Os Pontos mais Propensos a Oxidação nos Ácidos Graxos Insaturados 45

Figura 4.1 Representação dos Óleos de Soja, Mamona, Babaçu e Sebo Bovino.....53

Figura 4.2 Representação das Misturas Binárias: (a) Percentual de 2% e (b) Percentual de 4% 54

Figura 4.3 Representação das Misturas Ternárias: (a) Percentual de 1% e (b) Percentual de 2% 54

Figura 5.1 Viscosidade das Amostras Binárias em Relação a Viscosidade do Óleo de Soja 65

Figura 5.2 Viscosidade das Amostras Binárias e Ternárias em Relação a Viscosidade do Óleo de Soja 66

Figura 5.3 Espectros de Absorção na Região do Infravermelho dos Óleos de Soja, Mamona, Babaçu e Bebo Bovino 70

Figura 5.4 Espectros de Absorção na Região do Infravermelho dos Óleos de Soja, Mamona, Babaçu e Sebo Bovino na Região de Absorção Característica de Vibrações Fora do Plano do Isômero cis (RCH=CHR) 71

Figura 5.5 Espectros de Absorção na Região do Infravermelho dos Óleos de Soja com Adição dos Óleos de Mamona, Babaçu e Sebo Bovino e do Óleo de Soja Puro 72

Figura 5.6 Curvas:(a)TG e b)DTA dos Óleos de Soja, Mamona, Babaçu e Sebo Bovino 74

Figura 5.7 Curvas TG e DTA dos Óleos de Soja com Adição de Óleo de Mamona, Babaçu e Sebo Bovino. (a)TG – Mistura Binária; (b) TG – Mistura Ternária; (c) DTA - Mistura Binária e (d) DTA - Mistura Ternária 75

Figura 5.8 Perfil da Estabilidade Oxidativa dos Óleos de Soja, Mamona, Babaçu e Sebo Bovino: (a) Rancimat; (b) PetroOxy 78

Figura 5.9 Perfil da Estabilidade Oxidativa dos Óleos de Soja com Adição de Óleo de Babaçu, Mamona e Sebo Bovino: (a) Rancimat – Mistura Binária; (b) Rancimat – Mistura Ternária (c) PetroOxy – Mistura Binária; (d) PetroOxy – Mistura Ternária 80

Figura 5.10 Lavagem do Biodiesel Obtido da Formulação: Óleo de Soja com 4% Sebo Bovino 81

Figura 5.11 Sistema de Filtração e Secagem a Vácuo 81

Figura 5.12 Espectros de Absorção na Região do Infravermelho do Biodiesel de Soja e suas Diferentes Formulações 87

Figura 5.13 Viscosidade do Biodiesel Etílico de Soja Puro e dos Biodieseis Obtidos da Adição Óleo de Babaçu, Mamona e Sebo Bovino ao Óleo de Soja – Misturas Binárias e Ternárias 89

Figura 5.14 Curvas TG e DTA do Biodiesel de Soja e Biodieseis Obtidos das Formulações dos Óleos de Mamona, Babaçu e Sebo com Óleo de Soja. (a) Curva TG – Mistura Binária; (b) Curva TG – Mistura Ternária; (c) Curva DTA – Mistura Binária; (d) Curva DTA – Mistura Ternária 91

Figura 5.15 Perfil de Estabilidade Oxidativa do Biodiesel Etílico de Soja e suas Formulações, Determinados pelo Rancimat: (a) Misturas Binárias; (b) Misturas Ternárias.....95

Figura 5.16 Perfil das Curvas de Estabilidade Oxidativa do Biodiesel Etílico de Soja Puro e de suas Diferentes Formulações, Determinados pelo PetroOxy: (a) Misturas Binárias; (b) Misturas Ternárias 96

Figura 5.17 Relação entre a Estabilidade Oxidativa Obtida pelas Técnicas Rancimat e PetroOxy 97

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Ácidos Graxos e suas Fórmulas 46

Tabela 4.1 Condições de Programação da Temperatura do Forno 58

Tabela 5.1 Parâmetros Físico-químicos dos Óleos 62

Tabela 5.2 Parâmetros Físico-químicos das Amostras de O. SjB_2, O. SjB_4, O. SjM_2, O. SjM_4, O. $SjSb_2$ e O. $SjSb_4$ 63

Tabela 5.3 Parâmetros Físico-químicos das Misturas Ternárias O. $Sj(BM)_1$, e O. $Sj(BM)_2$ 64

Tabela 5.4 Composição de Ésteres Metílicos de Ácidos Gaxos dos Óleos 67

Tabela 5.5 Composição de Ésteres Metílicos de Ácidos Gaxos dos Óleos de Soja com Adição de 2 e 4% de Óleo de Babaçu, Mamona e Sebo Bovino – Misturas Binárias 68

Tabela 5.6 Composição de Ésteres Metílicos de Ácidos Gaxos dos Óleos de Soja com Adição de 1 e 2% de óleo de Babaçu e Mamona - Misturas Ternárias 68

Tabela 5.7 Dados Termogravimétricos dos Óleos de Soja, Mamona, Babaçu e Sebo Bovino 73

Tabela 5.8 Temperaturas de Pico dos Óleos de Soja, Mamona, Babaçu e Sebo Bovino 74

Tabela 5.9 Dados Termogravimétricos dos Óleos de Soja com Adição de Óleo de Babaçu, Mamona e Sebo Bovino 76

Tabela 5.10 Temperatura de Pico dos Óleos de Soja com Adição de Óleos de Mamona, Babaçu e Sebo Bovino 77

Tabela 5.11 Período de Indução Oxidativa dos Óleos de Soja, Mamona, Babaçu e Sebo Bovino 78

Tabela 5.12 Período de Indução Oxidativa dos Óleos de Soja com Adição de 2 e 4% de Óleo de Babaçu, Mamona e Sebo Bovino 79

Tabela 5.13 Período de Indução Oxidativa dos Óleos de Soja com Adição de 1 e 2% de Babaçu e Mamona 79

Tabela 5.14 Rendimentos do Biodiesel de Soja e de suas Diferentes Formulações.....82

Tabela 5.15 Parâmetros Físico-químicos do Biodiesel de Soja 83

Tabela 5.16 Parâmetros Físico-químicos das Diferentes Formulações do Biodiesel de Soja – Misturas Binárias 83

Tabela 5.17 Parâmetros Físico-químicos das Diferentes Formulações do Biodiesel de Soja – Misturas Ternárias 83

Tabela 5.18 Composição de Ésteres do Biodiesel Etílico de Soja 84

Tabela 5.19 Composição de Ésteres dos Biodieseis Obtidos das Diferentes Formulações do Óleo de Soja com Óleo de Babaçu e Mamona – Misturas Ternárias 84

Tabela 5.20 Composição de Ésteres dos Biodieseis Obtidos das Diferentes Formulações do Óleo de Soja com Óleo de Babaçu e Mamona e Sebo Bovino – Misturas Binárias 85

Tabela 5.21 Parâmetros de Fluxo a Frio do Biodiesel Etílico de Soja Puro e dos Biodieseis Obtidos da Adição Óleo de Babaçu, Mamona e Sebo Bovino ao Óleo de Soja – Misturas Binárias e Ternárias 90

Tabela 5.22 Dados Termogravimétricos do Biodiesel de Soja Puro e dos Biodieseis Obtidos das Diferentes Formulações dos Óleos de Mamona, Babaçu e Sebo Bovino com Óleo de Soja 92

Tabela 5.23 Temperaturas de Pico do Biodiesel de Soja Puro e dos Biodieseis Obtidos das Diferentes Formulações dos Óleos de Mamona, Babaçu e Sebo Bovino com Óleo de Soja 93

Tabela 5.24 Período de Indução do Biodiesel de Soja e suas Formulações, Determinados pelo Rancimat 94

Tabela 5.25 Período de Indução do Biodiesel de Soja e suas Formulações, Determinados pelo PetroOxy 96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;

$B.Sj_{100}$ – Biodiesel de soja;

$B.SjB_2$ – Biodiesel obtido da mistura de óleo de soja com 2% óleo de babaçu;

$B.SjB_4$ – Biodiesel obtido da mistura de óleo de soja com 4% óleo de babaçu;

$B.Sj(BM)_1$ – Biodiesel obtido da mistura de óleo de soja com 1% de óleo de babaçu e 1% de óleo de mamona;

$B.Sj(BM)_2$ – Biodiesel obtido da mistura de óleo de soja com 2% de óleo de babaçu e 2% de óleo de mamona;

$B.SjM_2$ – Biodiesel obtido da mistura de óleo de soja com 2% de óleo de mamona;

$B.SjM_4$ – Biodiesel obtido da mistura de óleo de soja com 4% de óleo de mamona;

$B.SjSb_2$ – Biodiesel obtido da mistura de óleo de soja com 2% de óleo de sebo bovino;

$B.SjSb_4$ – Biodiesel obtido da mistura de óleo de soja com 4% de óleo de sebo bovino;

CG – Cromatografia em Fase Gasosa;

CG-ES - Cromatografia em Fase Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa;

DTA – Análise Térmica Diferencial;

IA – Índice de Acidez;

$O.B_{100}$ – Óleo de babaçu;

$O.M_{100}$ – Óleo de mamona;

$O.Sb_{100}$ – Óleo de Sebo bovino;

$O.Sj_{100}$ – Óleo de soja;

$O.SjB_2$ – Óleo soja com 2% óleo de babaçu;

$O.SjB_4$ – Óleo soja com 4% óleo de babaçu;

$O.Sj(BM)_1$ – Óleo soja com 1% óleo de babaçu e 1% de óleo de mamona;

$O.Sj(BM)_2$ – Óleo soja com 2% óleo de babaçu e 2% de óleo de mamona;

$O.SjM_2$ – Óleo soja com 2% de óleo de mamona;

$O.SjM_4$ – Óleo soja com 4% de óleo de mamona;

$O.SjSb_2$ – Óleo soja com 2% de óleo de sebo;

$O.SjSb_4$ – Óleo soja com 4% de óleo de sebo;

PF – Ponto de Fluidez;

PI – Período de Indução;

PN – Ponto de Névoa;

TG – Termogravimetria;

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 21

2 OBJETIVOS 25

2.1 Objetivo Geral 25

2.2 Objetivos Específicos 25

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 27

3.1 Matriz Energética Mundial 27

3.2 Matriz Energética Brasileira 29

3.3 Matérias-Primas 30

3.3.1 Óleo de Soja 30

3.3.1.1 **Introdução e importância do cultivo da soja no Brasil** 31

3.3.2 Sebo bovino 33

3.3.3 Óleo de Babaçu 35

3.3.4 Óleo de Mamona 36

3.4 Processo de Síntese do Biodiesel 38

3.5 Processos de oxidação 42

3.6 Propriedades de fluxo 47

3.7 Propriedades Físico-químicas 48

3.7.1 Índice de Acidez 48

3.7.2 Índice de Iodo 49

3.8 Estabilidade Térmica e Oxidativa 49

3.8.1 Estabilidade Térmica – Termogravimetria 49

3.8.2 Estabilidade Oxidativa 50

3.8.2.1 Rancimat 50

3.8.2.2 PetroOxy 50

3.9 Aditivos 50

4 METODOLOGIA 53

4.1 Matéria-Prima 53

4.1.1 Óleos de soja, mamona, babaçu e sebo bovino 53

4.1.2 Misturas binárias e ternárias do óleo de soja com óleos de mamona, babaçu e sebo bovino 53

4.2 Parâmetros Físico-Químicos 54
4.2.1 Índice de Acidez 55
4.2.2 Índice de Iodo 55
4.3 Caracterização dos óleos e biodieseis 55
4.3.1 Composição de ácidos graxos por Cromatografia em Fase Gasosa 56
4.3.1.1 **Método de esterificação dos óleos** 56
4.3.2 Síntese dos biodieseis 57
4.3.3 Teor de Ésteres por Cromatografia em Fase Gasosa 57
4.3.4Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho 58
4.4 Estabilidade Térmica 58
4.5 Estabilidade Oxidativa 59
4.5.1 Rancimat 59
4.5.2 PetroOXY 59
4.6 Propriedades de Fluxo 59
4.6.1 Viscosidade cinemática 59
4.6.2 Ponto de Nevoa e Fluidez 60
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 62
5.1 Caracterização físico-química dos óleos 62
5.1.1 Viscosidade cinemática dos óleos 64
5.2 Descrição dos constituintes dos óleos 66
5.2.1 Cromatografia em fase gasosa dos óleos 66
5.2.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho 69
5.2.1.1 **Constituintes do óleo de soja, mamona, babaçu e sebo bovino** 69
5.2.1.2 **Constituintes dos óleos de soja com a adição dos óleos de mamona, babaçu e sebo bovino** 71
5.3 Estabilidade Térmica dos óleos 72
5.3.1 Óleos – Misturas binárias e ternárias 74
5.4 Estabilidade Oxidativa dos Óleos 77
5.4.1 Óleos – Misturas Binárias e Ternárias 78
5.5 Síntese de biodiesel 80
5.6 Rendimento 81
5.7 Caracterização Físico-Química do biodiesel 82

5.7.1 Caracterização do biodiesel etílico de soja e dos biodieseis obtidos das formulações do óleo de soja com óleo de Mamona, Babaçu e sebo 82
5.8 Teor de ésteres do biodiesel 84
5.9 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho dos biodieseis 86
5.9.1 Deslocamento das bandas do biodiesel em relação ao óleo 87
5.10 Propriedades Fluidodinâmicas dos Biodieseis 88
5.10.1 Viscosidade Cinemática 88
5.10.2 Ponto de Névoa e Fluidez 90
5.11 Estabilidade térmica dos biodieseis 90
5.11.1 Termogravimetria (TG) 90
5.12 Estabilidade Oxidativa dos Biodieseis 93
5.12.1 Estabilidade oxidativa determinada por Rancimat 94
5.12.2 Estabilidade oxidativa determinada por PetroOxy 95
6 CONCLUSÕES 96
7 REFERÊNCIAS 102

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação das indústrias petroquímicas com a melhoria do desempenho de seus produtos vem gerando um grande incentivo e desafio aos diversos grupos de pesquisa, no sentido do desenvolvimento e aperfeiçoamento de aditivos que possam atender às necessidades do exigente e competitivo mercado industrial. Outro fator relevante é a crescente preocupação dos setores industriais, no sentido de minimizar o impacto da atividade química ao ambiente, buscando fontes alternativas (naturais e renováveis) para o desenvolvimento de novos produtos “quimicamente limpos” (RIOS *et.al*, 2005).

Nesse contexto, os biocombustíveis surgem como uma alternativa que almeja atender a necessidade global, focalizando três eixos importantes dessa conjuntura, que são os setores: econômico, ambiental e social. Devido serem combustíveis provenientes de óleos vegetais e/ou gorduras animais, sendo fontes renováveis de energia, biodegradáveis e assim, ambientalmente correto. Uma alternativa que pode contribuir para que os países industrializados possam cumprir com o compromisso feito com o Protocolo de Quioto, o qual determina a redução das emissões de gases tóxicos na atmosfera entre 2008 a 2012, que fizeram a sociedade refletir sobre a necessidade de procurar fontes alternativas de energia, não poluidoras do meio ambiente.

Existem dezenas de espécies vegetais no país que podem ser utilizadas para produção do biodiesel, tais como mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso, soja, dentre outras (DANTAS *et al.,* 2007; CONCEIÇÃO *et al.,* 2007; RODRIGUES FILHO *et al.,* 2009). Esta diversidade de matérias-primas e rotas tecnológicas empregadas na produção do biodiesel, tem resultado em produtos com propriedades, desempenhos e composições químicas diferentes, podendo trazer implicações à qualidade do combustível final devido ao seu armazenamento. O conhecimento do grau de impactação na composição de um tipo de biodiesel quando aditivado com outro assume um significado relevante para o planejamento do modelo de distribuição desse biocombustível dentro da logística envolvida em toda a sua cadeia produtiva (VASCONCELOS, 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 quando comparado a outras oleaginosas (DABDOUB e BRONZEL, 2009). Enquanto que os ésteres de ácidos graxos insaturados, como os que compõem o biodiesel de soja são menos viscosos (CANDEIA *et al.,* 2009), a significativa quantidade de gorduras saturadas na composição do biodiesel de Babaçu e Sebo, indica um baixo desempenho frente a testes sobre as propriedades de fluxo (CUNHA, 2008).

Ao contrário dos combustíveis fósseis que 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), tais como os presentes no biodiesel de soja, apresentam sítios altamente susceptíveis à oxidação. Estes ésteres expostos a calor, radiação UV, luz, umidade, ar atmosférico e metais, mesmo que por pouco tempo, são induzidos sequencialmente 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 sugeridos 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 estudado como antioxidante em misturas com biodieseis de baixa estabilidade.

Em relação ao óleo de babaçu a ausência de insaturações no ácido láurico eleva seu ponto de fusão, o que pode causar problemas nas propriedades de fluxo. No entanto, o biodiesel obtido a partir de ácidos graxos saturados apresenta boa estabilidade oxidativa.

O sebo bovino é um co-produto gorduroso constituído por triacilglicerídeos. Zheng e Hanna (2002) confirmaram os ácidos palmítico (30%), esteárico (20-25%) e oléico (45%) como seus constituintes majoritários, através da cromatografia em fase gasosa. O biodiesel obtido a partir de sebo bovino no Brasil e analisado pela Petrobrás apresentaram características físico-químicas dentro dos limites estabelecidos pela ANP. Entretanto tem a desvantagem de cristalizar a uma temperatura de 5 ºC, em comparação ao biodiesel de soja que cristaliza a 0 ºC (BIODIESELBR, 2006).

Atualmente algumas matérias primas são utilizadas na síntese do biodiesel, destacando-se o óleo de soja (cerca de 80-85%) e o sebo bovino (cerca de 12-17%) devido sua produção. No entanto, o óleo de soja apresenta algumas desvantagens quanto a sua estabilidade oxidativa e o sebo quanto as suas propriedades de fluxo, sendo necessário adequá-las as normas para garantir a qualidade do biodiesel. Dentre as inúmeras pesquisas no campo científico que buscam novos produtos e processos ambientalmente corretos para um desenvolvimento sustentável está também as inúmeras pesquisas sobre biodiesel que se enquadra perfeitamente nas opções viáveis a essa sustentabilidade. Onde, já foram estudadas várias possibilidades de aplicação de óleo de diferentes matérias-prima ao óleo de soja, variando também as concentrações para na obtenção de biodiesel com a intenção de melhorar suas propriedades oxidativas e fuidodinamicas, mas sem obtenção de melhoras significativas.

As concentrações de misturas já estudadas e vistas na literatura são superiores a 5%. Neste sentido este trabalho visa avaliar a aplicação do óleo de mamona, babaçu e sebo bovino em concentrações inferiores a 5% no óleo de soja com o intuito de melhorar a estabilidade do biodiesel etílico de soja obtido a partir destas formulações.

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a estabilidade de biodiesel etílico de soja obtido da mistura de óleo de soja com óleo de mamona, babaçu e sebo bovino em diferentes formulações.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar os óleos de soja, babaçu, mamona e o sebo bovino;
- Aplicar os óleos de mamona, babaçu e sebo ao óleo de soja em diferentes concentrações (2 e 4%) e caracterizá-los;
- Sintetizar o biodiesel etílico de soja utilizando as formulações do óleo de soja em diferentes concentrações (2 e 4% de óleos de mamona, babaçu e sebo);
- Caracterizar os biodieseis obtidos das formulações, através de técnicas cromatográficas, espectroscópicas e térmicas;
- Analisar a influência da aplicação dos óleos de mamona, babaçu e sebo ao óleo de soja em diferentes concentrações e seus respectivos biodieseis, de acordo com propriedades físico-químicas;
- Determinar a estabilidade oxidativa dos biodieseis através das técnicas de Rancimat e PetroOxy;
- Determinar propriedades fluidodinâmicas dos biodieseis;
- Determinar qual a melhor formulação de óleo e a melhor concentração.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Matriz Energética Mundial

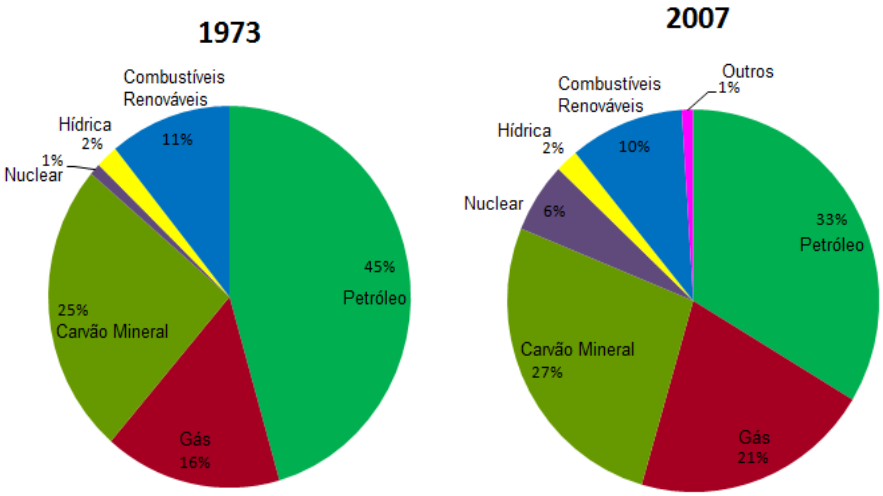
Historicamente, o sistema energético global tem sido dominado pelos combustíveis que emitem altos níveis de gases de efeito estufa. Atualmente, o sistema energético global é muito mais complexo, com muitas fontes competitivas de energia de alta qualidade.

Os óleos vegetais foram testados e utilizados como combustíveis nos motores do ciclo diesel. Por razões tanto econômicas quanto técnicas, estes deram lugar ao diesel fóssil. O baixo preço e a oferta dos derivados do petróleo influenciaram decisivamente na escolha pelo diesel fóssil (GALVÃO, 2007). O uso do petróleo como fonte energética representa uma das maiores causas da poluição do ar, e sua queima contribui para o efeito estufa. A energia renovável é uma alternativa para reduzir o efeito estufa e a dependência do combustível fóssil.

Nos últimos 35 anos, o gás natural aumentou sua participação de mercado para mais de um quinto (Figura 3.1), pois é abundante, eficiente, tem múltiplas aplicações e as emissões de gases de efeito estufa são muito inferiores aos do carvão. As energias renováveis têm visto um aumento semelhante (5%) da quota de mercado durante esse período. Contudo, o carvão também aumentou, apesar de ser um combustível altamente poluente, sua procura poderá fazer a tecnologia de carvão limpo amadurecer.

A Figura 3.1 também indica que a quota de óleo em fontes de energia total caiu 10% por mais de três décadas (1973-2007), mas novos dados sobre a demanda mundial de energia entre 1990 e 2007 revelam que grande parte dessa redução foi entre 1973 e 1990, e foi, portanto, muito provável devido às duas crises do petróleo. De fato, a queda na participação do petróleo na demanda de energia global ao longo do período 1990-2007 foi de apenas 2,6%, de 36,7 para 34,1 % (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2009).

Figura 3.1 Distribuição da Matriz Energética



Fonte: Conferência das nações unidas sobre comercio e desenvolvimento.

Segundo a ANP cerca de 5% de toda a energia produzida no planeta é de fonte renovável e estima-se que em 2060, quando a população do planeta deverá ser de 12 bilhões de pessoas, 70% de toda a energia produzida será renovável. Oito países possuem 81% de toda a reserva mundial de petróleo; seis países detêm 70% de todas as reservas de gás natural; e oito países possuem 89% da reserva total de carvão mineral. As previsões mais otimistas estimam que, em 50 anos haverá dificuldade para se manter funcionando motores à base de derivados de petróleo. Por outro lado, Ásia, África e América Latina importam metade da energia para uso comercial. Estes países, em geral, vendem produtos agrícolas a um preço baixo e compram energia a preços cada vez mais elevados, gerando resultados bastante desfavoráveis em suas balanças comerciais. Os estudos atuais têm demonstrado que a produção mundial de petróleo chegou ao seu ápice, devendo declinar ao longo dos próximos 50 anos, até o seu desaparecimento como fonte de energia, restando apenas para fins industriais (NASCIMENTO, 2010).

Etanol, biomassa, energia eólica, energia solar e o biodiesel são algumas fontes de energia ambientalmente correta e que precisam ser melhor aproveitadas para construção de um desenvolvimento com sustentabilidade. Estudos atuais apontam que a utilização da biomassa para fins energéticos vem tendo uma participação crescente perante a matriz energética mundial, permitindo estimar que, até o ano de 2050, o uso mundial de biomassa disponível deverá ser duas vezes maior do que a atual (NASCIMENTO, 2010).

3.2 Matriz Energética Brasileira

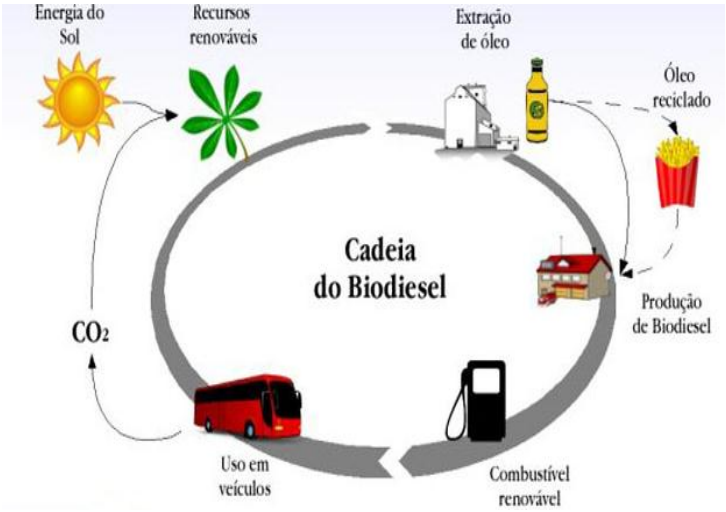
O Brasil é um dos poucos países do mundo que possui uma expectativa de aumento da produção de petróleo nos próximos 15 anos, essencialmente com a confirmação de novas reservas obtidas na região do pré-sal, o que deixará o país em uma posição confortável na conjuntura mundial referente às reservas de petróleo e seus derivados. O País tem capacidade para liderar o mercado de energia renovável do mundo, porque existe matéria prima renovável em abundância para produzir o biocombustível (CAIXETA, 2009). Além da elevada produção de oleaginosas devido a seu extenso solo fértil, que propicia o cultivo dessas plantas (Marcos L. G. *et al*, 2009).

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) fixou a adição de 5% de biodiesel ao diesel fóssil desde janeiro de 2010. Esse mesmo órgão destaca que a demanda atual de diesel fóssil aproxima-se de 48.000.000 m^3. Assim, fazendo-se uma análise de utilização de óleo vegetal de soja na geração de biodiesel, onde 10% deste combustível seja adicionado ao diesel, diagnostica-se a necessidade de 4.800.000 m^3, o que se traduziria no comprometimento de 32,98% da atual produção brasileira de soja (ANP, 2010).

A introdução gradual do biodiesel na matriz energética brasileira vem criando um cenário em que possibilita aos fabricantes o desenvolvimento de novas tecnologias para o uso deste combustível, de forma a otimizar o desempenho, diminuir o consumo e proporcionar um maior controle das emissões residuais (SALA, 2008).

Pressupõe-se que, apesar do biodiesel apresentar características semelhantes as do diesel, o mesmo possui diferenças que podem influenciar no funcionamento do motor, principalmente a viscosidade, o número de cetano, o poder calorífico e a densidade. Todavia, estas pequenas diferenças criam uma situação favorável ao uso deste biocombustível, em mistura ao diesel, sem alterações nos motores que atualmente equipam boa parte dos veículos pesados e máquinas agrícolas em uso no país (ANP, 2010). A Figura 3.2 demonstra a cadeia produtiva do biodiesel.

Figura 3.2 Cadeia Produtiva do Biodiesel



Fonte: http://www.biobrasdiesel.com.br

3.3 Matérias-Primas

A biomassa compreende todo material orgânico, não-fóssil, que tenha conteúdo de energia química no seu interior, o que inclui todas as vegetações aquáticas ou terrestres, árvores, lixo orgânico, resíduo de agricultura, esterco de animais e outros tipos de restos industriais (OMACHI *et al*., 2004). Dentre as fontes de biomassa consideradas adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, os óleos vegetais têm sido priorizados por representarem alternativa para a geração descentralizada de energia, atuando como forte apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de infra-estrutura em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas a problemas econômicos e sócio-ambientais (DEMIRBAS, 2003; RAMOS, 2003; KUCEK , 2004).

3.3.1 Óleo de Soja

A soja é um dos produtos agrícolas mais antigos que o homem conhece, seu cultivo originou-se na região leste da China, o qual passou por evolução entre duas espécies de soja selvagem, que foram domesticadas e melhoradas por cientistas da antiga China. A soja (Figura 3.3), pertencente à classe Dicotyledoneae, família Leguminosae, e à espécie *Glycine max (L.) Merrill*.

Figura 3.3 Grão de soja

Fonte: http://www.portaldoagronegocio.com.br

A soja possui excelente capacidade de adaptação, semelhante ao cultivo de feijão, preferindo terras sílico-argilosas férteis, nunca úmidas e nem ácidas, podendo ainda ser semeada duas vezes ao ano (fevereiro-março e setembro-outubro). O grão possui textura macia, sabor pouco amargo, elevados teores de ácido ascórbico e β-Caroteno e baixas quantidades de fatores antinutricionais, com 17-19% de proteínas e 35-40% de gordura (SIMONNE *et al*., 2000; MARQUES, 2006; EMBRAPA SOJA, 2007). Em relação ao óleo de soja cerca de 99% dos triacilglicerídeos presentes são compostos pelos ácidos graxos: esteárico, linolênico, palmítico, oléico e linoléico (MA e HANNA, 1999; NETO *et al*., 2000).

3.3.1.1 Introdução e importância do cultivo da soja no Brasil

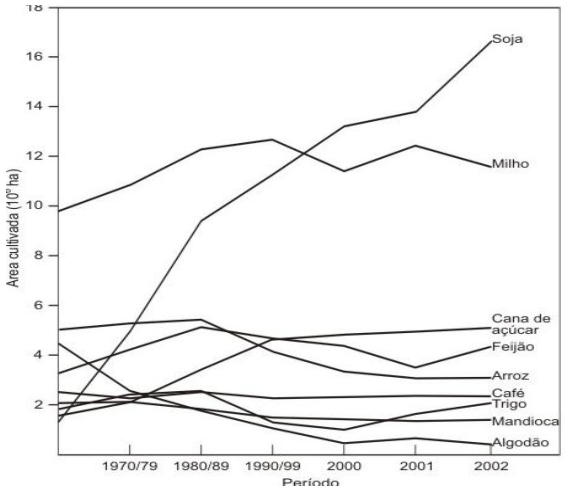
A soja chegou ao Brasil via Estados Unidos, em 1882. Gustavo Dutra, então professor da Escola de Agronomia da Bahia, realizou os primeiros estudos de avaliação de cultivares daquele país. Em 1891, testes de adaptação de cultivares semelhantes aos conduzidos por Dutra na Bahia foram realizados no Instituto Agronômico de Campinas, Estado de São Paulo (SP). Assim como nos EUA, a soja no Brasil era estudada mais como cultura forrageira - eventualmente também produzindo grãos para consumo de animais da propriedade - do que como planta produtora de grãos para a indústria de farelos e óleos vegetais (SISTEMA DE PRODUÇÃO DE SOJA, 2010).

Em 1900 e 1901, o Instituto Agronômico de Campinas, SP, promoveu a primeira distribuição de sementes de soja para produtores paulistas e, nessa mesma data, têm-se registro do primeiro cultivo de soja no Rio Grande do Sul (RS), onde a cultura encontrou efetivas condições para se desenvolver e expandir, dadas as

semelhanças climáticas do ecossistema de origem (sul dos EUA) dos materiais genéticos existentes no País, com as condições climáticas predominantes no extremo sul do Brasil (SISTEMA DE PRODUÇÃO DE SOJA, 2010).

Nas décadas de 1980 e 1990 repetiu-se, na região tropical do Brasil, o explosivo crescimento da produção ocorrido nas duas décadas anteriores na Região Sul. Em 1970, menos de 2% da produção nacional de soja era colhida no centro-oeste. Em 1980, esse percentual passou para 20%, em 1990 já era superior a 40% e em 2003 está próximo dos 60%, com tendências a ocupar maior espaço a cada nova safra. Essa transformação promoveu o Mato Grosso, de produtor marginal a líder nacional de produção e de produtividade de soja, com boas perspectivas de consolidar-se nessa posição (Figura 3.4). A soja foi à única cultura a ter um crescimento expressivo na sua área cultivada ao longo das últimas três décadas (SISTEMA DE PRODUÇÃO SOJA, 2010).

Figura 3.4 Área das Principais Cultivares no Brasil



Fonte: www.noticiasagricolas.com.br

A produção de soja do Brasil em 2009/10 foi estimada em um recorde de 68 milhões de toneladas pela consultoria Agroconsult após a realização do Rally da Safra, ante previsão de 65,1 milhões de toneladas feita em janeiro. A produtividade média da soja no Brasil atingiu um recorde de 48,8 sacas por hectare, ante 43,6 sacas na safra anterior, segundo a Agroconsult, que notou um percentual maior de plantações rendendo mais de 60 sacas por hectare na atual temporada (EMBRAPA SOJA, 2010).

A soja é a matéria-prima mais viável para a utilização imediata na produção de biodiesel. Segundo uma pesquisa realizada na Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (Esalq), em Piracicaba (SP), a estrutura da produção, distribuição e esmagamento dos grãos torna seu uso vantajoso (BIODIESEL DE SOJA É MAIS BARATO, 2006).

3.3.2 Sebo bovino

A pecuária brasileira está entre as maiores do mundo (MARTINS, *et.al*, 2011). Segundo IBGE (2010), o efetivo de bovinos para corte e leite, em 2009, foi de 205,3 milhões de cabeças, sendo que a região Centro--Oeste abrigou 34,4% desse total, seguida pela Norte (19,7%), Sudeste (18,5%), Nordeste (13,8%) e Sul (13,6%). Em relação às Unidades da Federação, Mato Grosso responde por 13,3% do efetivo de bovinos, Goiás com 10,2%, seguidos por Pará (8,2%), Rio Grande do Sul (7,0%), Rondônia (5,6%), São Paulo (5,5%), Bahia (5%) e Paraná com 4,7%.

A carne é considerada o principal produto do abate bovino. Seus subprodutos, porém, são insumos para outros processos, dentre eles podendo-se destacar: a pele que, tratada, transforma-se em couro, destinado principalmente à indústria calçadista; o osso do qual se produz a farinha, utilizada na ração animal; o colágeno vinculado à produção alimentícia; e o sebo (Figura 3.5) utilizado pela indústria de limpeza e higiene, bem como na produção de biodiesel. Todos esses elos, em linhas gerais, podem ser simplificados em três grandes etapas: produção pecuária, abate e processamento, e mercado consumidor (ZUCCHI; CAIXETA-FILHO, 2010).

Figura 3.5 Sebo na Forma In Natura (a) e na Forma Industrial - Tratado (b)

(a) (b)

Fonte: http://www.cpt.com.br/noticias/energia-sustentavel-sebo-bovino-biocombustivel

Na busca por alternativas energéticas abre-se espaço para o sebo bovino, a segunda matéria-prima mais usada na produção brasileira de biodiesel, que responde por cerca de 17% do total produzido **(**MARTINS, R. *et al, 2011***)**. O Biodiesel proveniente do sebo contém ácidos graxos livres e ácidos graxos saturados, insaponificáveis, requerendo cuidados na exportação, no que se refere às propriedades de fluxo, tendo por isto, a necessidade de aditivação (PENTEADO 2005 apud ARANDA, 2005).

As gorduras podem ser armazenadas em tanques de aço inox, mas o contato com bronze ou cobre deve ser evitado, pois acelera a oxidação das gorduras. Calor, umidade e presença de insolúveis também aceleram a oxidação. A oxidação e conseqüente rancidez podem ser diminuídas pela presença de antioxidantes colocados no processamento. A presença de ar nos tanques de armazenagem deve ser evitada ao máximo (vácuo, encanamentos sem entrada de ar/borbulhamento, gás inerte na superfície dos tanques) (BELLAVER & ZANOTTO, 2004).

O uso do sebo bovino na produção de biodiesel favorece o Decreto nº 7.404, que regulamenta a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Aumentar a oferta de energia no país com o aproveitamento de biomassa, matéria orgânica de animais e vegetais, é uma das ações previstas no mesmo. No ano de 2010, a gordura bovina correspondeu a cerca de 15% do biocombustível fabricado no Brasil. O que consolidou a gordura bovina como uma das principais matérias-primas foi sua viabilidade econômica. O sebo é mais barato do que o óleo de soja. Pesquisas da Universidade Federal do Rio de Janeiro indicam que são retirados 20 quilos de sebo de cada boi abatido. O Brasil é um dos maiores exportadores de carne e detém o maior rebanho de gado de corte do mundo, com cerca de 200 milhões de cabeças (EFETIVO NACIONAL DE BOVINO CRESCE, 2011).

A gordura animal difere de alguns óleos vegetais como o de soja e o de canola, com respeito as suas propriedades químicas. Estes óleos vegetais apresentam em sua composição uma grande quantidade de ácidos graxos insaturados, entretanto nas gorduras animais, como o sebo, ocorre o contrário, apresentam uma quantidade maior de ácidos graxos saturados. A presença de grande concentração de compostos saturados influencia diretamente na estabilidade à oxidação e nas propriedades de fluxo dos biodieseis (MORAIS, 2008).

3.3.3 Óleo de Babaçu

O Nordeste brasileiro possui uma área de cerca de 12 milhões de hectares plantados com babaçu *(Orbignya phalerata, Mart.)* (Figura 3.6), sendo que a maior parte está concentrada no estado do Maranhão. Mensalmente, são extraídas em torno de 140.000 toneladas de amêndoas destes babaçuais. Institutos de pesquisa e empreendedores do setor da agroenergia passaram a apostar mais alto em investigações sobre o potencial de várias oleaginosas para a produção de biodiesel, em especial aquelas que poderiam representar alternativas mais adequadas a especificidades geoclimáticas regionais (LIMA *et al*. 2007).

Figura 3.6 Planta e Fruto do Babaçu

Na esteira dos resultados econômicos do agronegócio do dendê na Amazônia, várias palmeiras e outras espécies nativas do bioma, como babaçu, copaíba, açaí, cupuaçu, bacuri, tucumã, uricuri e murumuru, foram aventadas como possíveis matérias-primas de biocombustíveis, mas, no plano concreto, apenas os estudos sobre o uso do babaçu receberam investimentos mais significativos (O BRASIL DOS AGROCOMBUSTÍVEIS, 2008).

O primeiro projeta de aproveitamento do babaçu para produção de biodiesel foi criado em 2004 pelo governo do Maranhão, que detém cerca de 80% dos babaçuais da Amazônia Legal. Inicialmente, o governo instituiu um grupo de trabalho com o objetivo de estudar a viabilidade e competitividade técnica, econômica, social e ambiental do biocombustível de babaçu, e planejou uma planta piloto de biodiesel com apoio do Fundo Setorial de Energia do Ministério da Ciência e Tecnologia. Problemas internos do governo, porém, acabaram paralisando os trabalhos, que

pouco avançaram em termos de resultados conclusivos (O BRASIL DOS AGROCOMBUSTÍVEIS, 2008).

O coco de babaçu, apesar de rico em óleo (em média 62%), não pode ser considerado uma oleaginosa, já que possui 8% de amêndoa, resultando somente em 4% de óleo. Para viabilizar seu uso como matéria-prima de biodiesel, a saída é o aproveitamento integral do coco, incluindo a casca, que pode ser utilizada como combustível para fornos e caldeiras; o mesocarpo, já consumido popularmente com fins farmacêuticos e que pode gerar álcool etílico de boa qualidade e também para fins alimentícios e de perfumaria.

O endocarpo tem poder calorífico elevado, podendo ser usado para geração de energia. As amêndoas são a parte do babaçu mais utilizado comercialmente, delas é extraído o óleo, valioso na fabricação de sabões e sabonetes. Também pode ser empregado na produção de biodiesel de excelente qualidade (BABAÇU, 2008).

No sistema de aproveitamento integral do uso do babaçu, novos produtos com maior valor agregado podem ser introduzidos, como carvão ativado, derivados de óleo e aglomerados celulósicos. Todo esse processo de aproveitamento envolve a introdução do babaçu em micro usinas, rede de quebradeiras de coco, usina de óleo, usina de biodiesel, usina de ração, central de energia e fruticultura em sistema familiar. O abastecimento é feito com matérias-primas do extrativismo do babaçu.

Para fins de produção de biodiesel, o óleo de babaçu por ser constituído por ácidos graxos saturados e insaturados com composição predominante de triacilglicerídeos de ácidos láuricos que possuem cadeias carbônicas curtas apresenta excelentes qualidades para a transesterificação que permite uma interação mais efetiva com o agente transesterificante, obtendo-se um biodiesel com excelentes características físico-químicas (LIMA et al., 2007).

3.3.4 Óleo de Mamona

A mamona (*Ricinus communis L.*) é uma planta originária de clima tropical, possivelmente da Etiópia (África), com elevada capacidade de resistência à seca, com potencial de produção de mais de 10,00t de bagas (sementes)/hectare (Figura 3.7).

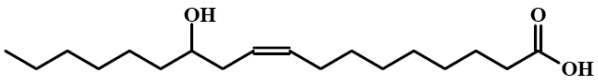
Figura 3.7 Fruto da Mamoneira.

Fonte: http://www.logweb.com.br/novo/conteudo/materia/24614/brasil-vai-ganhar-guerra-que-envolve-biocombustiveis/

A mamoneira tornou-se importante para ser cultivada no semi-árido, no entanto seu cultivo não se dá apenas nesta região, sendo plantada em diversas regiões do país. O Brasil é um dos maiores produtores com potencial para aumentar a produção e participação no mercado. A mamona foi uma das culturas eleitas pelos programas Federais e Estaduais para fornecer matéria-prima para a produção do biodiesel, um biocombustível renovável e menos poluente que o seu concorrente fóssil (GONÇALVES e EVANGELISTA, 2008). Sob o ponto de vista técnico, a mamona passou a ser considerada imprópria para a produção de biodiesel pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), que em 2008 constatou seu elevado índice de viscosidade (CIÊNCIA E CULTURA, 2010).

O óleo da mamona é singular, conhecido como óleo de rícino e, internacionalmente, como *castor oil*; por possuir propriedades químicas e físicas únicas, diferencia-se dos demais óleos vegetais pela grande presença do ácido graxo ricinoléico (Figura 3.8), 90% em média, que apresenta em sua estrutura três grupos altamente reativos, que permitem obter-se grandes números de reações químicas: a presença do grupo carboxila no carbono 1, uma dupla ligação no carbono 9 e a hidroxila no carbono 12 que, juntas, permitem qualidades específicas à produção de uma infinidade de produtos industriais. O grupo hidroxila proporciona a esse composto densidade, estabilidade e alta viscosidade, explicada pela formação de ligações de hidrogênio intramoleculares (COSTA, 2006).

Figura 3.8 Estrutura Química do Ácido Ricinoléico.



Fonte: Rampin, 2007

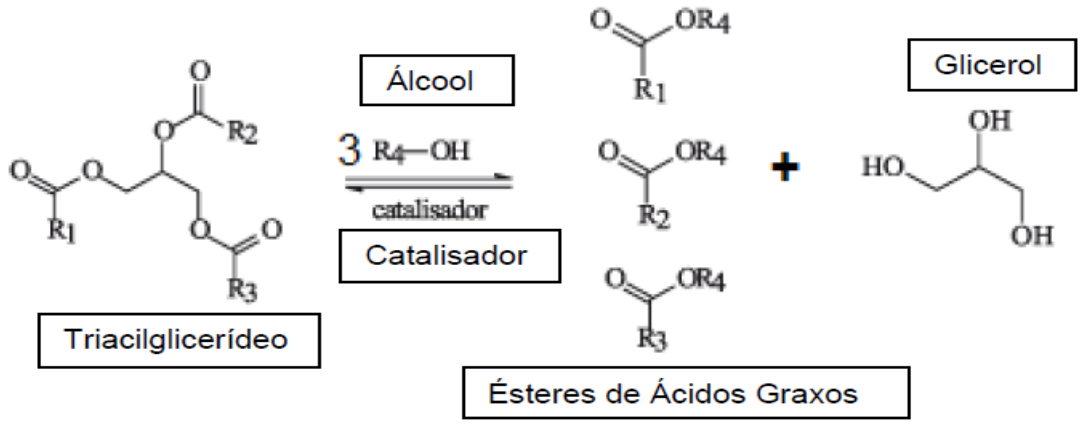
Dito como um dos mais versáteis óleos da natureza, de utilidade só comparável ao petróleo, com a vantagem de ser um produto renovável e embora impróprio para consumo humano, a importância do óleo de mamona se concentra na ampla aplicação na industrial como matéria-prima usada para a fabricação de uma gama de produtos, incluindo medicamentos, tintas, vernizes, fungicidas (BARRETO 2009 apud AZEVEDO, 1999).

3.4 Processo de Síntese do Biodiesel

A transesterificação de óleos vegetais tem sido o principal processo para a preparação de ésteres alquílicos de ácidos graxos (SCHUCHARDT, VARGAS, SERCHELI, 1998). Estes compostos possuem importantes aplicações, dentre elas: a) Preparação de alcanolamidas, que possuem aplicação direta como detergentes não-iônicos, espessantes, emulsificantes, plastificantes, etc; b) Obtenção de álcoois graxos, que dependendo do número de átomos de carbono, são aplicados como plastificantes e lubrificantes (C_6-C_{11}), surfactantes, emulsificantes e antioxidantes (C_{12}-C_{14}), e como base de produtos farmacêuticos e cosméticos (C_{16}-C_{18}); c) Obtenção de ésteres isopropílicos, os quais não podem ser preparados de maneira conveniente a partir da esterificação de ácidos graxos (devido à formação de azeótropo entre a água e o isopropanol), sendo aplicados principalmente como plastificantes e emolientes; e d) Utilização como combustível alternativo para substituição ao óleo diesel.

Na transesterificação de óleos vegetais, um triacilglicerídeo reage com um álcool em presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol. O processo consiste de três reações consecutivas e reversíveis (FREEDMAN, BUTTERFIELD, PRYDE, 1986). O triacilglicerídeo é convertido em diacilglicerídeo, monoacilglicerídeo e finalmente glicerol, liberando a cada etapa um mol de éster (Figura 3.9).

Figura 3.9 Reação Transesterificação



Fonte: Suarez, 2007

A estequiometria da reação requer 3 mols de álcool para cada mol de triacilglicerídeo, entretanto, um excesso de álcool é necessário para deslocar o equilíbrio no sentido da formação dos ésteres. Assim como a razão molar de álcool para óleo, outras variáveis também influenciam diretamente no grau de conversão, como o tipo e teor de catalisador, a temperatura, o tempo de reação, o teor de ácidos graxos livres presentes no óleo vegetal e a pureza dos reagentes (principalmente no que se refere ao conteúdo de água). Existem inúmeras revisões na literatura voltadas especificamente para a transesterificação de triacilglicerídeos a partir de processos catalíticos homogêneos (SCHUCHARDT, SERCHELI, VARGAS, 1998; MA, HANNA, 1999; SRIVASTAVA, PRASAD, 2000; FUKUDA, KONDO, NODA, 2001; LANG *et al*., 2001; BONDIOLI, 2004; VICENTE, MARTÍNEZ, ARACIL, 2004).

As pesquisas acadêmicas da atualidade refletem uma grande corrida no campo científico em busca do desenvolvimento sustentável de novos produtos e processos ambientalmente corretos e o biodiesel enquadra-se perfeitamente as opções viáveis a essa sustentabilidade, já que utiliza como matéria prima, recursos renováveis que são os óleos vegetais ou gorduras animais. Porém, o biodiesel, produzido a partir da reação de transesterificação, pode-se usar de diferentes tipos de álcool como matéria-prima. O metanol e o etanol são os alcoóis mais utilizados, dando origem, respectivamente, às rotas metílicas e etílicas (RAMPIN, 2007).

Em vários países da Europa e nos Estados Unidos, os ésteres são produzidos principalmente pela rota metílica. O metanol, também chamado de álcool metílico, um álcool geralmente obtido de fontes fósseis, por meio de gás de síntese, a partir

do metano. Entretanto, o metanol, em quantidades menores, pode ser obtido por destilação seca da madeira. A tecnologia de produção de biodiesel pela rota metílica é totalmente dominada. Ressalte-se, no entanto, que o metanol tem uma toxicidade muito elevada. Ele traz malefícios à saúde, podendo causar, inclusive, cegueira e câncer. O Brasil não é auto-suficiente na produção de metanol e o importa, mas não para uso como combustível (CANDEIA, 2008).

Algumas das vantagens e desvantagens na comparação dos alcoóis metílicos e etílicos podem ser descritas através dos Quadros 1 e 2.

Figura 3.10 Vantagens e Desvantagens da Utilização do Metanol na Produção de Biodiesel.

Vantagens	Desvantagens
• O consumo de metanol no processo de transesterificação é cerca de 45 % menor que do etanol anidro. • É mais reativo. • Para uma mesma taxa de conversão, o tempo de reação utilizado o metanol é menos da metade do tempo quando se emprega o etanol. • Considerando a mesma produção de biodiesel, o consumo de vapor na rota metílica é cerca de 20 % do consumo na rota etílica, e o consumo de eletricidade é menos da metade. • Os equipamentos de processo da planta com rota metílica é cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e qualidade.	• Apesar de poder ser produzido a partir da biomassa, é tradicionalmente um produto fóssil, pois origina da reação de síntese do CH_4 com CO_2. • O preço do metanol é consideravelmente maior que o preço do etanol. • É bastante tóxico. • Maior risco de incêndios. Chama invisível. • Transporte é controlado pela Policia Federal, por se tratar de matéria prima para extração de drogas. • Apesar de ser ociosa, a capacidade atual de produção brasileira de metanol só garantiria o estágio inicial de programa de âmbito nacional.

Fonte: Dib (2010)

Já o etanol apresenta a vantagem de não ser tóxico, ser biodegradável e ser produzido a partir de fontes renováveis. Tendo em destaque que o Brasil é o país mais avançado, do ponto de vista tecnológico, na produção e no uso do etanol como combustível, seguido pelos EUA e, em menor escala, pela Argentina, Quênia, Malawi e outros. A produção mundial de álcool aproxima-se dos 40 bilhões de litros, dos quais presume-se que até 25 bilhões de litros sejam utilizados para fins energéticos. O Brasil responde por 15 bilhões de litros deste total. A cana-de-açúcar é a segunda maior fonte de energia renovável do Brasil com 12,6% de participação

na matriz energética atual, considerando-se o álcool combustível e a co-geração de eletricidade, a partir do bagaço. No total foram produzidos 15,2 bilhões de litros de álcool e uma geração de energia elétrica superior a 4 GWh durante a safra de 2004, o que representa aproximadamente 3% da nossa geração anual. Ressalte-se, ainda, que o Brasil tem uma grande área disponível para a produção de oleaginosas e cana-de-açúcar (ÁLCOOL - ETANOL BRASILEIRO, 2011)

Figura 3.11 Vantagens e Desvantagens da Utilização do Etanol na Produção de Biodiesel.

Vantagens	Desvantagens
• Produção alcooleira no Brasil já consolidada. • Produz biodiesel com um maior índice de cetano e maior lubricidade, se comparado ao biodiesel metílico. • Se for feito a partir de biomassa produz um combustível 100 % renovável. • Gera ainda mais economia de divisas. • Não é tão tóxico como o metanol. • Menor risco de incêndios.	• Os ésteres etílicos possuem maior afinidade a glicerina, dificultando a separação. • Possui azeotropia, quando misturado em água. Com isso sua desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos com equipamentos. • Os equipamentos de processo da planta com rota metílica é cerca 1/4 do volume dos equipamentos para rota etílica, para mesma produtividade e qualidade. • Dependendo do preço da matéria prima, o custo biodiesel etílico pode ser até 100 % maiores.

Fonte: Dib (2010)

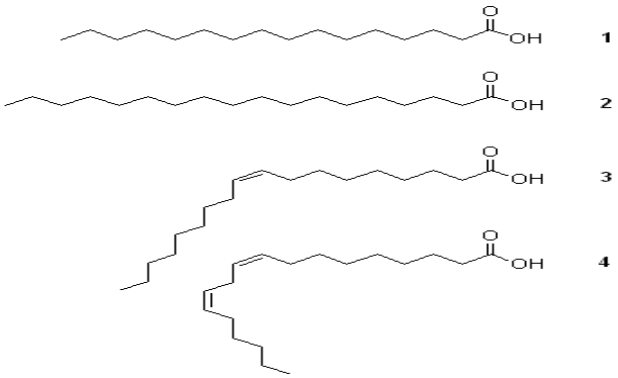
Segundo Macedo e Nogueira (2004), a transesterificação etílica é significativamente mais complexa do que a metílica, pois, com o aumento da cadeia carbônica do álcool utilizado, maior o impedimento espacial do álcool com o triacilglicerídeo. O mesmo confirma Parente (2003), ao considerar que, técnica e economicamente, a reação via metanol é mais vantajosa do que a reação via etanol. Entretanto ambientalmente o etanol é mais viável, podendo o biodiesel se tornar ainda mais atrativo ambientalmente quando produzido a parir do álcool etílico (álcool proveniente da cana-de-açúcar) do que quando utilizado o metanol, devido ao fato deste último ser de origem fóssil.

3.5 Processos de oxidação

As propriedades dos ésteres graxos que constituem o biodiesel determinam as propriedades finais do combustível. Estas propriedades são determinadas pelas características estruturais das moléculas do ácido graxo e do álcool que geram o éster, tais como: o comprimento da cadeia, o grau de insaturação e a presença de ramificações (KNOTHE, 2005).

Os compostos orgânicos insaturados estão mais propícios à oxidação. Os ácidos e os ésteres poli-insaturados são duas vezes mais suscetíveis à oxidação do que os monoinsaturados (Figura 3.10).

Figura 3.12 Estrutura dos ácidos palmítico (16:0) (1), esteárico (18:0) (2), oléico (18:1) (3) e linoléico (18:2) (4).



Fonte: Filho, 2010.

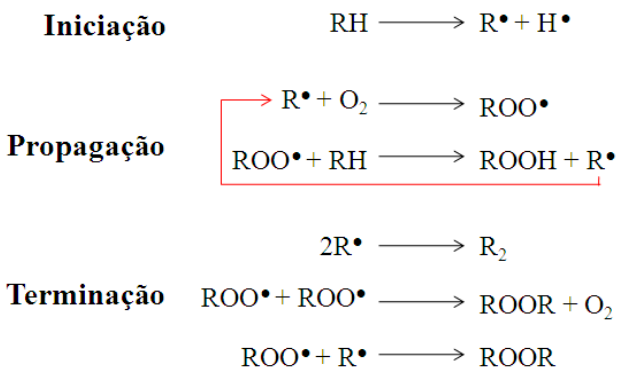
Em relação aos tipos de oxidação:

- Oxidação enzimática - A oxidação por via enzimática ocorre pela ação das enzimas lipoxigenases que atuam sobre os ácidos graxos poli-insaturados, catalisando a adição de oxigênio à cadeia hidrocarbonada poli-insaturada. O resultado é a formação de peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas que podem envolver-se em diferentes reações degradativas (RAMALHOS & JORGE, 2006).
- Oxidação Hidrolítica - Ocorre principalmente devido à presença de água no meio, devido a más condições de processamento e estocagem da matéria-prima para produção de biocombustíveis. Tem como resultado a formação de peróxidos e hidroperóxidos que podem

envolver-se em diferentes reações de degradação, originando diversos outros produtos de oxidação (HALLIWEL *et al*, 1995).

- Fotoxidacão - O mecanismo de fotoxidacão de gorduras insaturadas é promovido 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 triplete, gerando o estado singlete. O oxigênio singlete 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 (RAMALHOS & JORGE, 2006).
- Autoxidacão - É o principal mecanismo de oxidação dos óleos e gorduras e ocorre quando o oxigênio atmosférico ou o dissolvido na amostra encontra os sítios reativos das moléculas dos ácidos e ésteres graxos (KARAVALAKIS *et al*, 2010). A reação acontece em cadeia e em três etapas (Iniciação, Propagação, Terminação), após a formação de radicais livres, devido à retirada de um hidrogênio alílico (Figura 3.11).

Figura 3.13 Mecanismo de auto-oxidação. RH - ácido graxo insaturado; R˙ - radical livre; ROO˙- radical peróxido e ROOH – hidroperóxidos.



Fonte: Dantas, 2010, apud RAMALHO e JORGE, 2006.

O radical livre (R•) é uma espécie química que apresenta um número ímpar de elétrons, sendo, portanto, altamente reativo e instável. Na fase inicial ou de

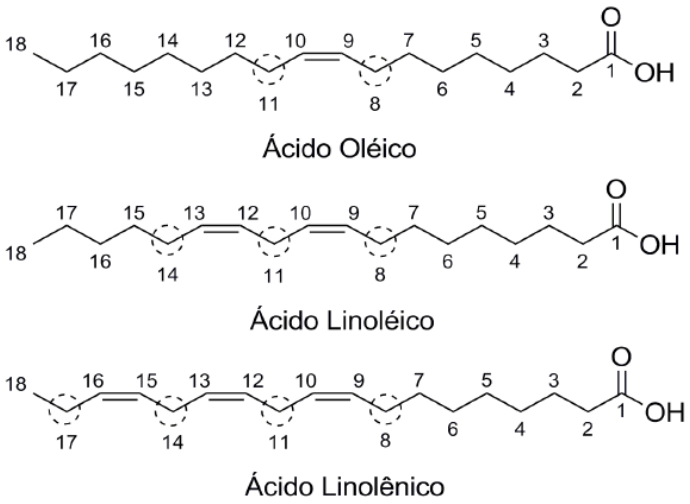
indução formam-se os radicais livres, não havendo alterações no odor ou sabor do óleo. Ocorre um baixo consumo de oxigênio e baixa formação de peróxido.

A segunda etapa da oxidação de óleos e gorduras é a propagação e já apresenta cheiro e sabor desagradáveis que tendem a aumentar rapidamente. A quantidade de peróxidos e de seus produtos de decomposição aumenta rapidamente nesta fase. Esta é a etapa mais importante do processo (BOBBIO e BOBBIO, 2001; OZAWA e GONÇALVES, 2006). A terceira etapa caracteriza-se por odor e sabor fortes, alterações da cor, da viscosidade e da composição do óleo e gordura (BOBBIO e BOBBIO, 2001).

Os produtos finais são derivados da decomposição dos hidroperóxidos, que são formados durante a oxidação, gerando aldeídos, ácidos e outros compostos oxigenados como produtos do processo de oxidação em cadeia (FREEDMAN *et. al*., 1986). Entretanto, duplas ligações também podem ser orientadas a reações de polimerização que levam aos produtos de maior massa molar e, eventualmente, a um aumento da viscosidade do combustível. Isto pode ocasionar a formação de espécies insolúveis que poderão entupir linhas e bombas de combustíveis.

A ocorrência da etapa de iniciação depende da facilidade com que os hidrogênios alílicos e/ou bis-alilicos podem ser removidos das cadeias dos ácidos graxos. As posições bis-alílicas, em relação às duplas ligações presentes nas cadeias dos ácidos graxos, são efetivamente susceptíveis à oxidação. A presença de poli-insaturações na cadeia graxa dos óleos e seus derivados torna-os consideravelmente mais susceptíveis a autoxidação, como compostos com proporções variáveis de ácidos oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3) (KNOTHE *et al*., 2006). Os pontos mais propensos a oxidação nos ácidos graxos insaturados, podem ser visualizados na Figura 3.12.

Figura 3.14 Os Pontos mais Propensos a Oxidação nos Ácidos Graxos Insaturados.



Fonte: Dantas, 2010.

Manter a qualidade do biodiesel e de suas misturas com diesel é um desafio que afeta os produtores e distribuidores de combustíveis. Os óleos derivados do petróleo são mais estáveis mesmo em presença de excesso de oxigênio, do que os óleos vegetais e seus derivados que são compostos por triacilglicerídeos com predominância de cadeias insaturadas.

A oxidação é proveniente de sucessivas reações radicalares que ocorrem nas insaturações dos ésteres das cadeias graxas, em contato com o oxigênio atmosférico, sendo acelerada pela presença de íons metálicos, luz, temperatura, radiação ionizante e outros agentes oxidantes, de modo a formar peróxidos e, conseqüentemente, outros produtos oxidativos (RAMOS *et al*., 2003).

Segundo Knothe *et al*., (2006), algumas oleaginosas são portadoras de características químicas indesejadas, as quais são incorporadas pelo biodiesel, durante o processo de obtenção. Exemplos são oleaginosas com alto grau de insaturação (tal como, a soja), que pode causar oxidação no biocombustível, dificultando assim, a armazenagem do mesmo.

O período de indução é um parâmetro comparativo muito utilizado para controle de qualidade de matérias-primas e para avaliar diferentes tipos de óleos para fritura, alterações na composição em ácidos graxos, eficiência da adição de antioxidantes, entre outros.

A rancificação oxidativa não ocorre normalmente com ácidos graxos saturados, já que a formação de radicais livres, neste caso, é energeticamente desfavorável. A presença de duplas ligações na cadeia, por outro lado, diminui a

energia necessária para a ruptura homolítica das ligações C-H na posição alílica, viabilizando sua oxidação (BOBBIO e BOBBIO, 2001).

A diferença nas percentagens de ácidos graxos presentes nas amostras influencia diretamente nas propriedades oxidativas (Tabela 3.1). Segundo DENNISTON *et al*. (2000), os ácidos graxos saturados, ou seja, os que não apresentam nenhuma ligação dupla e os ácidos que apresentam uma cadeia carbônica pequena são sólidos à temperatura ambiente, devido ao ponto de fusão aumentar com o aumento do número de átomos de carbonos na cadeia e de insaturações.

Tabela 3.1 Ácidos Graxos e suas Fórmulas.

Ácidos Graxos Saturados		**Ácidos Graxos Mono-insaturados**	
Nome	**Formulas**	**Nome**	**Formulas**
Ácido Láurico (C12:0)	$C_{12}H_{24}O_2$	Ácido Caproleico (C10:1)	$C_{10}H_{18}O_2$
Ácido Mirístico (C14:0)	$C_{14}H_{28}O_2$	Ácido Mirístoleico (C14:1)	$C_{14}H_{26}O_2$
Ácido Palmítico (C16:0)	$C_{16}H_{32}O_2$	Ácido Palmítoleico (C16:1)	$C_{16}H_{30}O_2$
Ácido Esteárico (C18:0)	$C_{18}H_{36}O_2$	Ácido Oleico (C18:1)	$C_{18}H_{34}O_2$
Ácido Araquídico (C20:0)	$C_{20}H_{40}O_2$	Ácido α-11,12-Ecosenoico (C20:1)	$C_{20}H_{38}O_2$
Ácido Biênico (C22:0)	$C_{22}H_{44}O_2$	Ácido Erúcico (C22:1)	$C_{22}H_{42}O_2$
Ácido Lignocérico (C24:0)	$C_{24}H_{48}O_2$	Ácido α-15,16-Tetracosenoico (C24:1)	$C_{24}H_{46}O_2$
Ácido Cerotico (C26:0)	$C_{26}H_{52}O_2$	Ácido Ximénico (C26:1)	$C_{26}H_{50}O_2$

Ácidos Graxos Poli-insaturados	
Nome	**Formulas**
Ácido Linoléico (C18:2)	$C_{18}H_{32}O_2$
Ácido Linolênico (C18:3)	$C_{18}H_{30}O_2$
Ácido Araquidônico (C20:4)	$C_{20}H_{32}O_2$

Fonte: Filho, 2010

A estabilidade oxidativa é definida como a resistência da amostra à oxidação e é expressa pelo período de indução, que corresponde ao tempo entre o início da medição e o momento em que ocorre um aumento brusco na formação de produtos da oxidação, dado em horas (GARCIA-MESA *et al*., 1993).

Existem vários métodos para determinar a resistência à oxidação de uma substância, dentre os quais citam-se: Método de estufa e Active Oxygen Method (AOM), Oil Stability Instrument (OSI), Rancimat, Petro-Oxy e Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (P-DSC) (KNOTHE, 2007). Segundo as

normas da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) o método utilizado para determinar a estabilidade oxidativa do biodiesel é o Rancimat.

3.6 Propriedades de fluxo

Um fator limitante ao pleno uso do uso do biodiesel está relacionado às suas propriedades de fluxo a baixas temperaturas, particularmente em climas temperados. A temperatura em que os cristais se tornam visíveis é definida como Ponto de Névoa. Nas temperaturas abaixo do ponto de névoa, o crescimento cristalino e a aglomeração continuam até que os cristais fiquem grandes o bastante para restringir ou impedir o fluxo livre dos combustíveis nas tubulações e nos filtros. Este fenômeno pode então causar problemas na partida do motor ou no seu desempenho (KNOTHE *et al*., 2006).

A menor temperatura em Celsius na qual o combustível ainda flui quando este for sujeito a resfriamento é denominado Ponto de Fluidez (ASTM-D 97), o qual é principalmente controlado para avaliar o desempenho nas condições de uso em que é submetido a baixas temperaturas ou em climas frios.

A tendência à solidificação do combustível é medida através dos pontos de névoa e de fluidez, 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. Esse problema não é exclusivo do biodiesel, pois o diesel fóssil contém parafinas que apresentam o mesmo comportamento (DANTAS, 2010).

Para produtos derivados do petróleo e biodiesel, o ponto de névoa determina o índice referente à temperatura mais baixa para sua utilização, temperatura em que se observa a formação de uma turvação em uma amostra indicando o índice da cristalização de parafinas e outras substâncias de comportamento semelhante que estão presentes e tendem a separar-se do diesel, quando este é submetido a baixas temperaturas de resfriamento contínuo. Abaixo do ponto de névoa o combustível apresenta princípio de mudança para o estado sólido, acarretando problemas à utilização direta deste combustível na queima em motores.

A menor temperatura em Celsius na qual o combustível ainda flui quando este for sujeito a resfriamento é denominado Ponto de Fluidez (ASTM-D 97), o qual é principalmente controlado para avaliar o desempenho nas condições de uso em que é submetido a baixas temperaturas ou em climas frios.

O Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF) de um combustível corresponde à temperatura mais baixa na qual um combustível flui sem restrições. O limite máximo do PEFF para o B100 estabelecido pelo Regulamento Técnico n° 1/2008 da ANP é de 19 °C para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e o Estado da Bahia.

3.7 Propriedades Físico-químicas

3.7.1 Índice de Acidez

Revela o estado de conservação dos óleos, e para os biodieseis a influencia na hidrólise e oxidação quando os valores são altos. Assim, altos índices de acidez têm um efeito bastante negativo sobre a qualidade do óleo, a ponto de torná-lo impróprio para fins carburantes. Além disso, a acidez elevada pode catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica dos combustíveis na câmara de combustão, além de colaborar para ação corrosiva do motor. Este índice é expresso em miligramas de hidróxido de potássio para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em um grama de amostra. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre.

De acordo com a ANP, o índice de acidez do biodiesel não pode ultrapassar 0,5 mg/KOH, pois com valores acima o biodiesel já apresenta degradação oxidativa. Levando-se em consideração que uma variedade de produtos de oxidação contribui para o valor do índice de acidez e que os ácidos orgânicos variam enormemente quanto as suas capacidades de corrosão, o teste não pode ser usado para prever a corrosividade do óleo em condições de trabalho (ASTM D 664).

3.7.2 Índice de Iodo

O índice de iodo (I.I) de óleos ou gorduras representa a massa de iodo expressa em gramas, que se adicionam a 100 g dos óleos ou gorduras. Proporciona uma medida do grau de insaturações nas cadeias de ácidos graxos que os constituem. Considerando que o iodo reage com as duplas ligações; verifica-se que quanto maior o grau de insaturação, maior será proporcionalmente o índice de iodo. Logo, um alto valor do índice de iodo, significa um aumento no risco de polimerização do combustível em motores. As reações de polimerização, ciclização e oxidação proporcionam aumento do grau de saturação da amostra causadas pelas rupturas das ligações duplas. (EN 14111).

Em geral, os valores de índice de iodo descritos na literatura variam entre 50 e 150g I_2/100g, no entanto, podem atingir até 180g I_2/100g ou mais, para produtos de estrutura poli-insaturados. Valores acima de 130g I_2/100g aumentam o risco à deterioração por polimerização (KNOTHE *et al*, 2006). A determinação do I.I pela norma da ANP não estabelece um número fixo, devendo ser apenas anotado a faixa ou valor encontrado.

3.8 Estabilidade Térmica e Oxidativa

3.8.1 Estabilidade Térmica – Termogravimetria

A Análise Térmica consiste em um grupo de técnicas, na qual uma propriedade física e/ou química de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura controlada.

A Termogravimetria (TG) é uma técnica na qual a variação de massa da substância é medida em função da temperatura, enquanto é submetida a uma programação controlada de temperatura.

A Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica térmica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Estas

medições de temperatura são diferenciais, pois registra-se a diferença entre a temperatura da referência e a da amostra, em função da temperatura ou do tempo.

3.8.2 Estabilidade Oxidativa

3.8.2.1 Rancimat

O método de análise Rancimat determina a estabilidade à oxidação em biodiesel, óleos e gorduras de origem vegetal e animal, verifica-se a formação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular. Neste aparelho, o fluxo de ar passa através da amostra (mantida sob aquecimento em temperatura que varia de 100 a 140 °C), depois borbulha em água deionizada, arrastando os ácidos carboxílicos voláteis (principalmente ácido fórmico), gerados do processo de oxidação, que se solubilizam, aumentando a condutividade elétrica da água.

3.8.2.2 PetroOxy

Segundo Rodrigues Filho (2010), o método de determinação do PI pelo equipamento PetroOxy, a amostra é exposta a oxidação através de fluxo intenso de oxigênio sob pressão a uma dada temperatura. O princípio deste equipamento fundamenta-se na avaliação do consumo de oxigênio ocasionado pelo processo de oxidação da amostra em condições específicas de temperatura. O tempo de análise (PI) é registrado como o tempo necessário para que a amostra absorva 10% da pressão de oxigênio, à qual foi submetida no início do procedimento. A pressão de oxigênio fornecida é um incremento que tende a diminuir o tempo de análise.

3.9 Aditivos

Aditivos são usados em combustíveis para melhorar suas características, tais como o desempenho dos motores em termos de eficiência e emissões.

Atualmente, diversos aditivos comerciais são utilizados para melhorar as propriedades de fluxo do óleo diesel e permitir seu uso em regiões de climas frios, impedindo a cristalização dos combustíveis. Porém um aditivo eficiente para a

redução do ponto de fluidez (PP) geralmente não apresenta bons resultados sobre o ponto de névoa (CP), devido aos mecanismos de ação diferenciados. Alguns compostos poliméricos apresentam resultados bastante satisfatórios quando utilizados individualmente ou em conjunto. O papel destes aditivos é o de retardar ou modificar a cristalização dos constituintes parafínicos do óleo, melhorando as suas propriedades de fluxo (SOLDI, 2007).

Por se tratar de uma mistura de ésteres derivados de ácidos graxos, as propriedades físico-químicas de cada tipo de biodiesel são bem diferenciadas daquelas encontradas nos derivados de petróleo. E a exemplo do que ocorre com o petróleo, dificilmente existirá um aditivo universal para o biodiesel, principalmente ao considerarmos a utilização de misturas diesel/biodiesel de variadas composições (B2, B5, B20, B50 etc.) e de diferentes origens (soja, mamona, palma, sebo, etc.) (KNOTHE *et al*, 2004).

METODOLOGIA

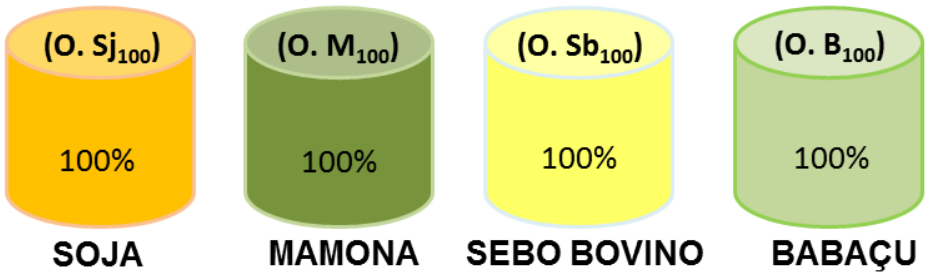
4 METODOLOGIA

4.1 Matéria-Prima

4.1.1 Óleos de soja, mamona, babaçu e sebo bovino

Para a realização dos experimentos foi utilizado óleo de soja (O. Sj_{100}) e mamona (O. M_{100}) obtidos da empresa Campestre. Já o óleo de babaçu (O. B_{100}) utilizado foi da marca Cristal. O sebo bovino (O. Sb_{100}) foi adquirido no matadouro Rio Maria, Belém-PA, o qual foi limpo para retirar as impurezas, em seguida triturado, derretido e filtrado (Figura 4.1). Após o pré-tratamento as amostras foram analisadas de acordo com o índice de acidez e iodo.

Figura 4.1 Representação dos Óleos de Soja, Mamona, babaçu e Sebo Bovino.



Fonte: Elaboração própria

4.1.2 Misturas binárias e ternárias do óleo de soja com óleos de mamona, babaçu e sebo bovino

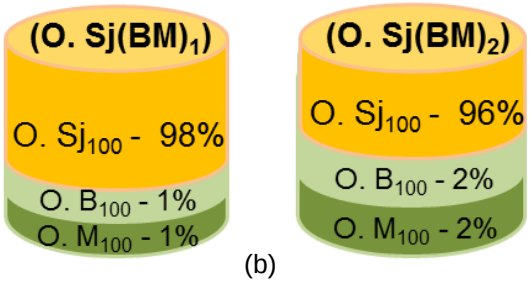
Ao óleo de soja foi adicionado 2 e 4% em massa dos óleos de babaçu, mamona e sebo bovino (Figura 4.2).

Figura 4.2 Representação das Misturas Binárias: (a) Percentual de 2% e (b) Percentual de 4%

Fonte: Elaboração própria

Após determinar a estabilidade oxidativa dos óleos puros e dos óleos de soja com a adição de 2 e 4% de babaçu, mamona e sebo bovino, os óleos que obtiveram melhor resultado foram utilizados para preparar misturas ternárias com o óleo de soja. Desta forma ao óleo de soja foram adicionados 2% (1% de babaçu e 1% de mamona) e 4% (2% de babaçu e 2% de mamona) conforme Figura 4.3.

Figura 4.3 Representação das Misturas Ternárias: (a) Percentual de 1% e (b) Percentual de 2%



Fonte: Elaboração própria

4.2 Parâmetros Físico-Químicos

Os óleos e biodieseis foram submetidos a algumas caracterizações físico-químicas.

4.2.1 Índice de Acidez

O índice de acidez foi determinado de acordo com as normas do Instituto Adolfo Lutz (1985). Para esta determinação pesaram-se cerca de 2,0 g da amostra em erlenmeyer, em seguida adicionou-se 25 mL de uma mistura de éter etílico e álcool etílico (95%) preparada na proporção 2:1 em volume, previamente neutralizada com solução de hidróxido de potássio (KOH) de concentração 0,1N. Foram então adicionadas duas gotas de fenolftaleína como indicador e titulou-se com a solução de KOH 0,1N até atingir a coloração rósea. O resultado foi calculado pela relação entre a massa em miligramas de hidróxido de potássio consumidos por grama de amostra analisada.

4.2.2 Índice de Iodo

O índice de iodo foi determinado de acordo com as normas do Instituto Adolfo Lutz (1985). Para esta determinação 0,25 g de amostra foram transferidas em erlenmeyer de 250 mL e 10 mL de hexano. Adicionou-se 25 mL de solução de Wijs e agitou-se cuidadosamente com movimento de rotação para homegeneizar. Deixou-se em repouso ao abrigo da luz e à temperatura ambiente por 30 min. Adicionou-se 10 mL de iodeto de potássio a 15% e 100 mL de água recentemente fervida e fria. Titulou-se com tiossulfato de sódio 0,1N até o aparecimento de uma coloração amarela. Adicionou-se 1 a 2 mL de solução indicadora de amido 1% e continuou a titulação até o completo desaparecimento da cor azul.

4.3 Caracterização dos óleos e biodieseis

A caracterização dos óleos e biodieseis é importante para determinar sua qualidade, analisando fatores que possam vir a prejudicar o desempenho do motor tais como, elevada viscosidade, acidez e baixa estabilidade oxidativa.

4.3.1 Composição de Ácidos Graxos por Cromatografia em Fase Gasosa

A composição dos ácidos graxos presentes nos óleos foi obtida através da Cromatografia em Fase Gasosa utilizando os ésteres metílicos de seus ácidos graxos, uma vez que a aplicação direta dos óleos poderia saturar a coluna cromatográfica. Para a esterificação das amostras foi utilizado o método de HARTMAN e LAGO (1973) e METCALFE, SCHMITZ e PELCA (1966), testado e adaptado por MAIA e RODRIGUEZ-AMAYA (1993).

As análises foram determinadas por Cromatografia em fase Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massa (CG-ES) SHIMADZU, modelo CGMS-QP2010, com amostrador automático e injetor split. A coluna capilar utilizada foi Durabond – DB-23 Agilent Technologies. O gás de arraste utilizado foi hélio com vazão de 3,0 $mL.min^{-1}$ e volume de injeção de 1 µL. A temperatura do detector de massa foi de 230 ºC.

4.3.1.1 Método de esterificação dos óleos

Inicialmente pesou-se 30-100 mg das amostras de óleo em tubos de ensaio de 20mL com tampa, em seguida foram submetidas ao processo de saponificação com a adição de 4 mL de solução 0,5 N de hidróxido de sódio e metanol e com o tubo devidamente fechado foi então aquecida em banho de ebulição até os glóbulos de gordura dissolverem completamente (3 a 5 minutos). Os tubos foram esfriados rapidamente em água corrente. Partiu-se então para a etapa de esterificação das amostras, adicionando 5 mL do reagente esterificante (10 g de cloreto de amônio dissolvidos lentamente em 300 mL de metanol , seguido da adição em pequenas porções de 15 mL de ácido sulfúrico concentrado, com agitação). Os tubos foram novamente fechados, agitados, aquecidos em banho de água fervente por 5 minutos e em seguida resfriados em água corrente. Adicionou-se então 4 mL de solução saturada de cloreto de sódio com agitação vigorosa por 30 segundos. Por fim, acrescentou-se 5 mL de hexano e novamente agitados vigorosamente por mais 30 segundos. As amostras foram deixadas em repouso em geladeira para a total separação das fases e posterior execução da análise cromatográfica utilizando uma alíquota do sobrenadante.

4.3.2 Síntese dos biodieseis

Após a adição dos óleos de mamona, babaçu e sebo bovino ao óleo de soja, as formulações foram secas a 105 ^{o}C durante 30 minutos, e então partiu-se para a obtenção do biodiesel etílico através da reação de transesterificação.

A reação de transesterificação dos biodieseis foi realizada utilizando catalisador homogêneo (KOH) na concentração de 1% m/m, razões molares óleo /etanol de 1:6, na temperatura de 45 °C por 60 minutos em agitação constante. Em seguida a mistura reacional foi deixada em repouso para a separação das fases biodiesel/glicerina. Após a retirada da glicerina o biodiesel foi lavado inicialmente com água à temperatura de 50 ºC e em seguida com água a temperatura ambiente para a remoção de resíduos de catalisador, glicerina, álcool e sais de ácidos graxos.

Após a lavagem o biodiesel foi seco com sulfato de sódio anidro, filtrado a vácuo para remover o sulfato de sódio anidro e seco sobre uma chapa aquecedora com agitação magnética, acoplado a uma bomba de vácuo.

4.3.3 Teor de Ésteres por Cromatografia em Fase Gasosa

A concentração dos ésteres etílicos de ácidos graxos do biodiesel de soja e suas formulações foram determinadas em Cromatógrafo a gás acoplado a Espectrômetro de Massa (CG-ES) SHIMADZU, modelo CGMS-QP2010, com amostrador automático e injetor split. A coluna capilar utilizada foi Durabond – DB-23 (Agilent Technologies). O gás de arraste utilizado foi hélio com vazão de 3,0 mL.min^{-1} e volume de injeção de 1 µL. A temperatura do detector de massa foi de 230 ºC. Pesou 0,05 g da amostra no recipiente de análise com o auxilio de uma balança analítica com precisão de 0,0001 g em uma proporção de amostra/solvente de 1:20. A programação do forno para a realização das análises está apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Condições de programação da temperatura do forno.

Rampa de aquecimento	Temperatura Final (°C)	Patamar (minutos)
-	90	1
10 ºC/min até	200	1
3 ºC/min até	210	1
20 ºC/min até	230	1

Fonte: Elaboração própria

A caracterização dos perfis dos ésteres de ácidos graxos foi realizada através da identificação qualitativa de seus componentes majoritários, comparando os respectivos espectros de massa aos espectros padrões existentes na biblioteca do software (Mass Spectral Database NIST/EPA/NIH), e a análise quantitativa, percentuais dos ácidos graxos, foram determinados com base na integração das áreas dos picos cromatográficos, de acordo com os tempos de retenção de cada ácido graxo.

4.3.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

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

4.4 Estabilidade Térmica

As curvas termogravimétricas (TG) e de Análise Térmica Diferencial (DTA) foram obtidas simultaneamente em um Analisador Térmico TG-DTA, marca SHIMADZU, modelo DTG-60H, em atmosfera de Oxigênio com fluxo de 20 $mL.min^{-1}$ na razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} e intervalo de temperatura de 30-600 °C, utilizando cadinho de alumina (Al_2O_3) e massa de 10 mg.

4.5 Estabilidade Oxidativa

4.5.1 Rancimat

As determinações de estabilidade oxidativa foram realizadas em duplicata, utilizando equipamento Rancimat 873, marca Metrohm com base na norma EN 14112:2008.

A determinação baseia-se na metodologia de ensaio acelerado, o qual consiste em expor três gramas da amostra a um fluxo de ar (10 L/h) a 110 ºC. À medida que as reações de formação de compostos de oxidação aumentam, também aumenta a condutividade elétrica ($\mu s.cm^{-1}$) da água deionizada cujos voláteis são captados, um indicativo da formação de compostos secundários de oxidação. O aumento súbito da taxa de oxidação, do índice de peróxido, da absorção de oxigênio, da formação de voláteis é expresso em período de indução (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 873 - Rancimat).

4.5.2 PetroOXY

As análises foram realizadas no equipamento Petrotest 413, adicionando 5,0 mL da amostra à temperatura ambiente e pressurizada com atmosfera de oxigênio a 101,5 psi (aproximadamente 700 kPa). Após a adição da amostra elevou-se a temperatura até 110 °C e uma pressão máxima que varia de acordo com a natureza da amostra.

4.6 Propriedades de Fluxo.

4.6.1 Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática representa a força necessária para que o líquido escoe, ou seja, é a medida da resistência interna ao escoamento de um líquido relacionado ao tempo que este líquido levará para passar por um capilar sob

determinada temperatura. É o produto do tempo, expresso em segundos, por uma constante (fator do tubo), cuja análise foi realizada de acordo com a norma ASTM D445 utilizando o viscosímetro da Julabo, modelo V18, com banho a 40ºC e capilar de vidro Cannon Fenske. O cálculo da viscosidade é dado pela equação 1:

$$\upsilon = C \times t \qquad \text{Eq.1}$$

Em que: υ = viscosidade cinemática ($mm^2.s^{-1}$); C = constante capilar do viscosímetro ($mm^2. s^{-2}$); t = tempo (s).

Constitui-se em uma propriedade bastante importante porque se relaciona diretamente com o mecanismo de atomização (pulverização) das moléculas no estágio inicial da combustão e é um ponto determinante no comportamento do motor podendo prejudicar o funcionamento do sistema de injeção refletindo no processo de combustão, e consequentemente na potência máxima do motor.

4.6.2 Ponto de Nevoa e Fluidez

As análises de névoa e fluidez foram realizadas em equipamento marca TANAKA, modelo MPC – 102 L, de acordo com a norma ASTM D 2500.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização físico-química dos óleos

Na caracterização dos óleos foram analisados os índices de acidez e iodo, propriedades que influenciam diretamente na eficiência da reação de transesterificação e consequentemente no desempenho do biodiesel enquanto combustível.

Os óleos de soja, mamona e babaçu utilizados para as sínteses dos biodieseis apresentaram índices de acidez inferiores a 1 mg KOH/g, estando de acordo com os dados da literatura, não sendo necessário neutralização e portanto adequados para a produção do biodiesel (Tabela 5.1).

O sebo bovino apresentou valor para índice de acidez superior ao esperado (3,70 mg KOH/g). Essa elevada acidez compromete a reação de transesterificação quando esta ocorre na presença de hidróxidos (catálise básica), pois pode neutralizar o catalisador, sendo necessário aumentar a quantidade do catalisador para a reação se processar. O excesso de ácidos graxos livres contribui também para a reação de hidrólise, interferindo, portanto no rendimento da reação. Além disso, é importante frisar que uma elevada acidez pode catalisar reações intermoleculares, as quais afetariam a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão, contribuindo também para a ação corrosiva nos componentes metálicos no motor. Por esta razão, foi necessário realizar a neutralização do sebo, cuja acidez baixou para 2,02 mg KOH/g (Tabela 5.1).

Os valores de índice de acidez e iodo dos óleos apresentaram-se de acordo com a literatura (Tabela 5.1).

Tabela 5.1 Parâmetros Físico-químicos dos Óleos.

Propriedades	Unidade	O. Sj_{100}	O. M_{100}	O. B_{100}	O. Sb_{100}
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,03	0,35	0,29	2,02
Índice de Iodo	g I_2/100g	129	86	14,7	33,5

Fonte: Elaboração própria

Na caracterização dos óleos de soja com adição de óleo de mamona, babaçu e sebo bovino foi possível observar que embora o sebo bovino tenha apresentado

índice de acidez superior ao estabelecido, quando este foi acrescentado à soja, os valores de acidez não ultrapassaram 0,5 mg KOH/g. Assim todas as amostras estão de acordo com o valor máximo de índice de acidez estabelecido (Tabela 5.2).

A partir do índice de iodo é possível prever o grau de insaturações dos ésteres de ácidos graxos e avaliar a tendência à oxidação desses ésteres. O grau de insaturação pode variar de acordo com a matéria-prima graxa a ser analisada. Quanto maior o número de insaturações presentes na cadeia carbônica dos ésteres de ácidos graxos, maior será o índice de iodo e por consequência, maior será o risco a polimerização dos glicerídeos induzindo assim, à formação de depósitos de carbono, comprometendo o uso do biodiesel para fins carburantes. Por outro lado, um baixo grau de insaturação induz a um baixo índice de iodo, porém, compromete o fluxo dos biodieseis em baixa temperatura. É, portanto, necessário haver um equilíbrio no número de insaturações para haver uma melhor qualidade desses produtos.

Os valores de índice de iodo dos óleos de soja com a adição de 2 e 4%, respectivamente de óleo de babaçu, mamona e sebo, apresentaram uma variação em relação ao valor encontrado para o óleo de soja puro 129,0 g I_2/100g (Tabela 5.1), indicando influência das aditivações no número de insaturações ou seja, na composição percentual de ácidos graxos das amostras (Tabela 5.2). Diminuindo em relação ao óleo de babaçu, principalmente na adição de 4%.

Tabela 5.2 Parâmetros Físico-químicos das Amostras de O. SjB_2, O. SjB_4, O. SjM_2, O. SjM_4, O. $SjSb_2$ e O. $SjSb_4$.

Propriedades	Unidade	O. SjB_2	O. SjB_4	O. SjM_2	O. SjM_4	O. $SjSb_2$	O. $SjSb_4$
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,11	0,15	0,18	0,16	0,21	0,20
Índice de Iodo	g I_2/100g	125,6	121,6	127,6	130,8	125,8	130,1

Fonte: Elaboração própria

Em relação às misturas ternárias, o óleo de soja com a adição 1% de óleo de babaçu e mamona apresentou valores de acidez próximos e menor índice de iodo em relação às misturas binárias (Tabela 5.3).

Tabela 5.3 Parâmetros Físico-químicos das Misturas Ternárias O. Sj(BM)$_1$, e O. Sj(BM)$_2$.

Propriedades	Unid.	O. SjBM$_1$	O. SjBM$_2$
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,15	0,18
Índice de Iodo	g I_2/100g	124,0	139,5

Fonte: Elaboração própria

5.1.1 Viscosidade cinemática dos óleos

A viscosidade é outra propriedade importante porque possui relação diretamente com o mecanismo de atomização (pulverização) das moléculas no estágio inicial da combustão e é um ponto determinante no comportamento do motor podendo prejudicar o funcionamento do sistema de injeção refletindo no processo de combustão, e consequentemente na potência máxima do motor. A alta viscosidade do combustível pode causar também o entupimento, formação de depósitos prejudicando as peças do motor.

Os resultados da viscosidade variam de acordo com o grau de saturações e comprimento da cadeia carbônica, logo, está diretamente correlacionada com as interações intramoleculares e intermoleculares contribuindo também para uma correlação direta com os resultados de índice de iodo, sendo possível através destes, acompanhar a variação do número de ligações duplas carbono-carbono dos ácidos oléico, linoléico e linolênico (JAIN, S e SHARMA, M. P, 2010).

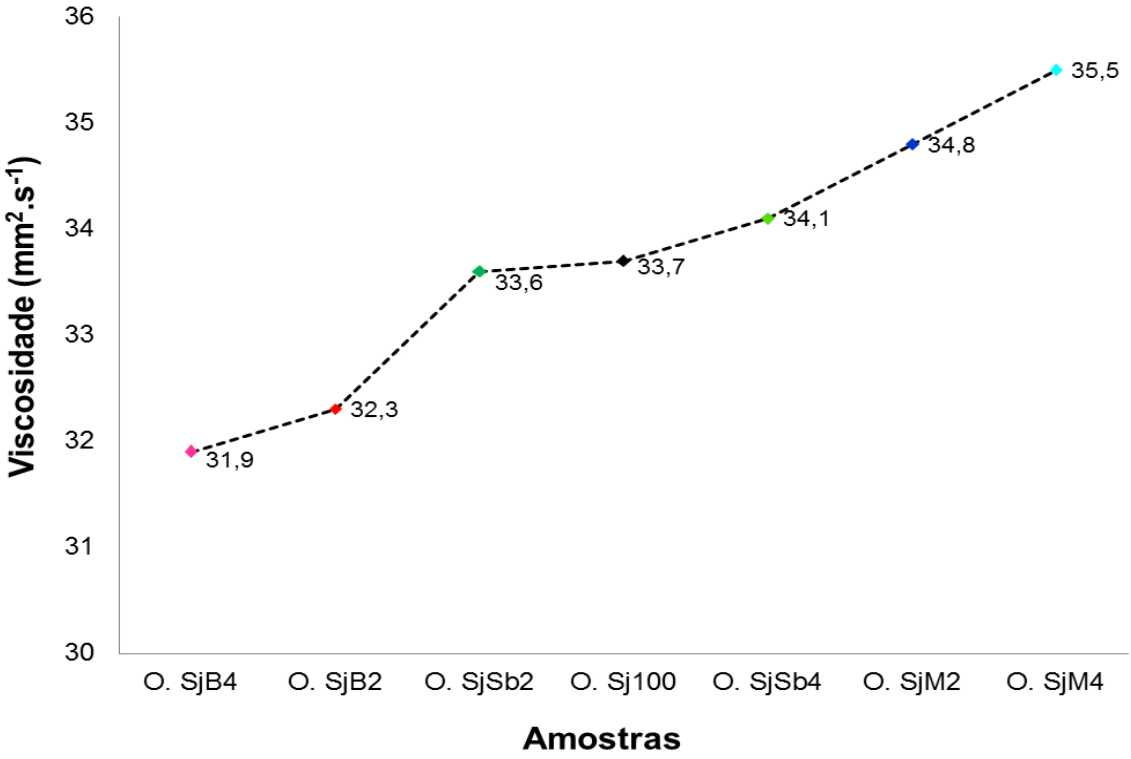
De acordo com os resultados de viscosidade verificou-se que o óleo de soja com a adição do óleo de babaçu diminuiu a viscosidade em relação ao óleo de soja puro, principalmente na adição de 4%. Entretanto os óleos de soja com a adição do óleo de mamona e sebo aumentaram a viscosidade, principalmente na adição de 4% de mamona (Figura 5.1).

As amostras de O. SjB$_2$ e O. SjB$_4$ apresentaram viscosidade reduzida, e embora o óleo de babaçu contenha maior composição de ácidos graxos saturados, o que ocasionaria a redução de insaturações nas misturas contribuindo para o aumento da viscosidade, esses ácidos graxos no entanto, possuem comprimento de cadeia menores (C12:0 e C14:0) que os ácidos graxos presentes em maior composição na soja (C:18:1 e C18:2) contribuindo para a redução da massa molecular e da estrutura química, fator mais efetivo na redução da viscosidade.

A redução de grupos metila terminais da cadeia carbônica reduz a área de superfície molecular, reduzindo as forças de Van der Waals entre as moléculas adjacentes e sua viscosidade. Já a presença de insaturações torna as forças intermoleculares menos efetivas (por desfavorecimento estérico), alterando a organização das moléculas e reduzindo a viscosidade.

O comprimento da cadeia dos ácidos graxos dos triacilgliceróis foi mais efetiva na redução da viscosidade, do que a presença de insaturações, que por sua vez aumentaria essa viscosidade, pois provoca um melhor empacotamento ou ajuste em cadeias graxas saturadas, tornando as forças intermoleculares mais efetivas.

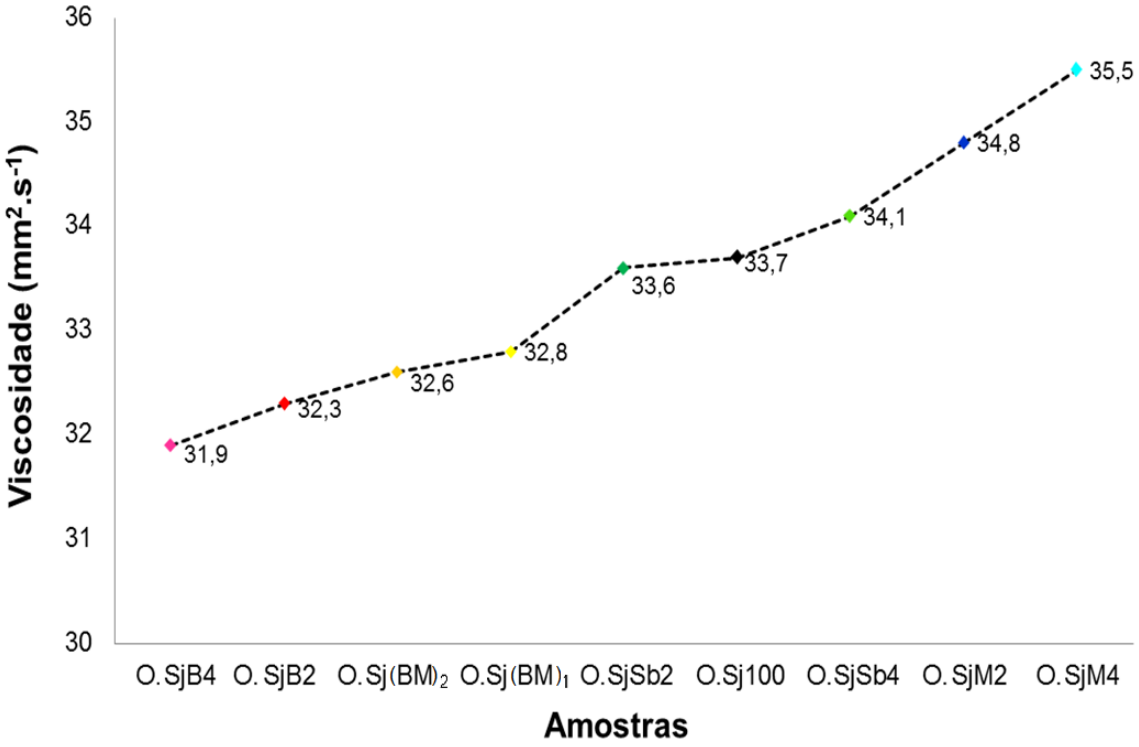
Figura 5.1 Viscosidade das Amostras Binárias em Relação a Viscosidade do Óleo de Soja



Fonte: Elaboração própria

As misturas ternárias dos óleos de soja com 1 e 2% de óleo de babaçu e mamona apresentaram valores de viscosidade menores em relação ao óleo de soja e as misturas binárias do óleo de soja com óleo de mamona e sebo. Porém os valores de viscosidade das misturas ternárias foram maiores do que as misturas binárias de óleo de soja com óleo de babaçu. Comportamento que pode ser atribuído a presença do ácido graxo ricinoléico no óleo de mamona na mistura ternária (Figura 5.2).

Figura 5.2 Viscosidade das Amostras Binárias e Ternárias em Relação a Viscosidade do Óleo de Soja.



Fonte: Elaboração própria

5.2 Descrição dos constituintes dos óleos

5.2.1 Cromatografia em fase gasosa dos óleos

As propriedades físico-químicas e de fluxo do óleo e biodiesel etílico estão diretamente relacionadas com a composição de ácidos graxos e ésteres etílicos, respectivamente. A Tabela 5.4 mostra a diferenciação cromatográfica entre o óleo de soja, mamona, babaçu e sebo bovino, indicando que as composições em ésteres metílicos de ácidos graxos são próximas às registradas na literatura.

O óleo de soja é composto principalmente por ésteres graxos insaturados como: oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3) responsável pela sua susceptibilidade a oxidação.

O óleo de mamona é composto principalmente pelo éster graxo monoinsaturado ricinoleico (C18:1, 12-OH), o único a apresentar este éster de ácido graxo em sua composição, responsável pela elevada viscosidade.

No óleo de babaçu predominam ésteres saturados de cadeia curta, como o láurico (C12:0) e mirístico (C14:0), responsáveis pela boa estabilidade a oxidação e desvantagem de apresentar alta temperatura de fluxo.

O sebo bovino possui maior composição de ésteres de ácidos graxos saturados, porém de cadeia longa como o esteárico (C18:0) e o Palmítico (C16:0). Esta composição garante ao biodiesel proveniente dessa matéria-prima uma boa estabilidade a oxidação e características físico-químicas dentro dos limites estabelecidos pela ANP, mas desvantagem de cristalizar em temperaturas baixas, solidificando em temperaturas menores que 5 ºC, em comparação ao biodiesel de soja que solidifica a 0 ºC (BIODIESELBR, 2006).

Tabela 5.4 Composição de Ésteres Metílicos de Ácidos Gaxos dos Óleos.

Amostras	**Saturados**		**Insaturados**	
Soja (O. Sj_{100})	C16:0	10,93%	C18:1 cis-9	28,26%
	C18:0	4,44%	C18:2	46,80%
			C18:3	5,67%
	Outros	0,43%	Outros	3,47%
	Total	15,80%	**Total**	84,20%
Sebo (O. Sb_{100})	C16:0	23,56%	C18:1 cis-9	30,08%
	C17:0	1,82%	C18:2	1,54%
	C18:0	39,97%		
	Outros	1,83%	Outros	1,20%
	Total	67,18%	**Total**	32,82%
Mamona (O. M_{100})	C16:0	0,99%	C18:1 cis-9	3,53%
	C18:0	0,76%	C18:2	3,62%
			C18:1 OH	89,74%
	Outros	0,00%	Outros	1,36%
	Total	1,75%	**Total**	98,25%
Babaçu (O. B_{100})	C12:0	26,51%	C18:1 cis-9	22,30%
	C14:0	21,61%	C18:2	0,10%
	C16:0	13,85%		
	C18:0	6,63%		
	Outros	3,81%	Outros	5,19%
	Total	72,41%	**Total**	27,59%

Fonte: Elaboração própria

As modificações na composição dos ésteres presentes nas misturas binárias (Tabela 5.5) e ternárias (Tabela 5.6) foram analisadas.

Tabela 5.5 Composição de Ésteres Metílicos de Ácidos Gaxos dos Óleos de Soja com Adição de 2 e 4% de Óleo de Babaçu, Mamona e Sebo Bovino – Misturas Binárias.

Amostras	Saturados		Insaturados	
O. SjB$_2$	C12:0	1,04%	C18:1 cis-9	28,83%
	C16:0	11,35%	C18:2	46,48%
	C18:0	5,07%	C18:3	5,78%
	Outros	0,00%	Outros	1,45%
	Total	**17,46%**	**Total**	**82,54%**
O. SjB$_4$	C12:0	1,98%	C18:1 cis-9	27,29%
	C16:0	11,51%	C18:2	47,95%
	C18:0	4,08%	C18:3	5,31%
	Outros	0,26%	Outros	1,62%
	Total	**17,83%**	**Total**	**82,17%**
O. SjM$_2$	C16:0	10,39%	C18:1 cis-9	27,14%
	C18:0	3,97%	C18:2	47,88%
			C18:3	5,20%
			C18:1 OH	1,50%
	Outros	1,81%	Outros	2,11%
	Total	**16,17%**	**Total**	**83,83%**
O. SjM$_4$	C16:0	10,91%	C18:1 cis-9	28,00%
	C18:0	4,32%	C18:2	44,85%
			C18:3	5,68%
			C18:1 OH	3,58%
	Outros	0,96%	Outros	1,70%
	Total	**16,19%**	**Total**	**83,81%**
O. SjSb$_2$	C16:0	11,47%	C18:1 cis-9	28,54%
	C18:0	4,92%	C18:2	47,03%
			C18:3	5,59%
	Outros	1,01%	Outros	1,44%
	Total	**17,40%**	**Total**	**82,60%**
O. SjSb$_4$	C16:0	11,77%	C18:1 cis-9	27,25%
	C18:0	4,83%	C18:2	48,94%
			C18:3	5,22%
	Outros	0,48%	Outros	1,51%
	Total	**17,08%**	**Total**	**82,92%**

Fonte: Elaboração própria

Tabela 5.6 Composição de Ésteres Metílicos de Ácidos Gaxos dos Óleos de Soja com Adição de 1 e 2% de óleo de Babaçu e Mamona - Misturas Ternárias.

Amostras	Saturados		Insaturados	
O. Sj(BM)$_1$	C16:0	13,00%	C18:1 cis-9	27,91%
	C18:0	5,22%	C18:2	43,58%
			C18:3	6,59%
			C18:1 OH	2,86%
	Outros	0,06%	Outros	0,78%
	Total	**18,28%**	**Total**	**81,72%**
O. Sj(BM)$_2$	C16:0	13,72%	C18:1 cis-9	27,58%
	C18:0	5,47%	C18:2	38,60%
			C18:3	7,76%
			C18:1 OH	2,15%
	Outros	2,65%	Outros	2,07%
	Total	**21,84%**	**Total**	**78,16%**

Fonte: Elaboração própria

Os ésteres de ácidos graxos insaturados, oléico, linoléico (componente majoritário) e linolênico que predominam na composição do óleo de soja apresentam taxas elevadas de oxidação, pois atuam como pontos de entrada para ação do oxigênio.

O óleo de babaçu e sebo bovino possuem elevado teor de ésteres de ácidos graxos saturados. Já o óleo de mamona possui o ácido ricinoléico como componente majoritário em sua composição, deixando-o menos susceptível a oxidação. Com base nesses dados, as modificações na composição química dos óleos de soja com adições de óleo de babaçu, mamona e sebo bovino, podem refletir nos resultados de estabilidade oxidativa, propriedades físico-químicas e de fluxo.

5.2.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho.

5.2.2.1 Constituintes do óleo de soja, mamona, babaçu e sebo bovino

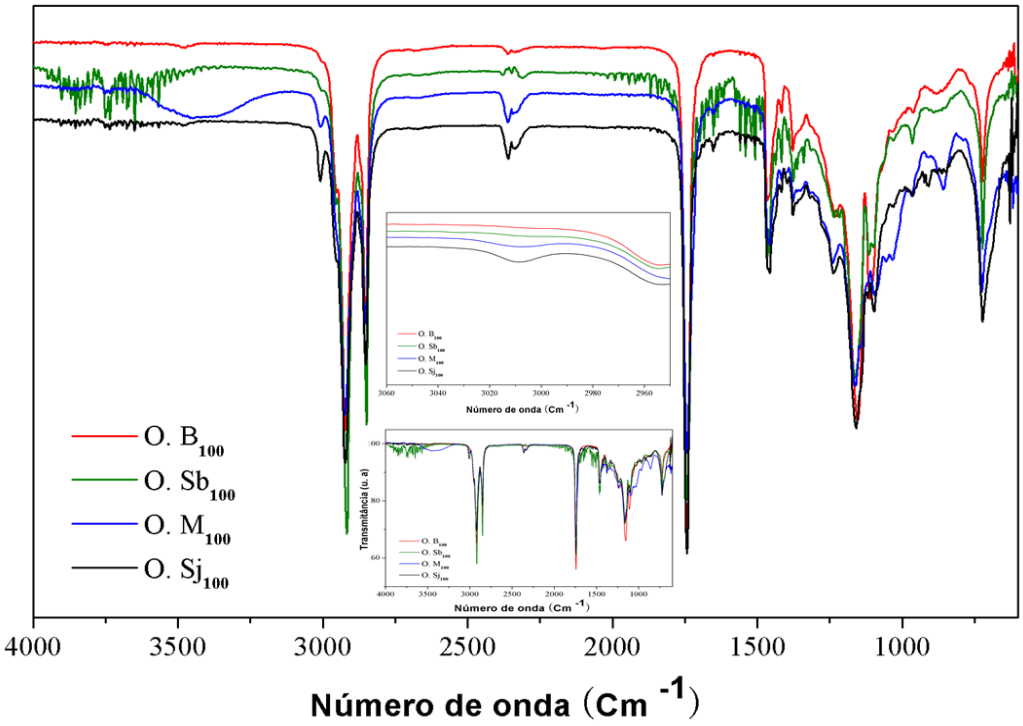
Para melhor descrição dos constituintes dos óleos de soja, mamona, babaçu e sebo bovino, verificaram-se as principais bandas de absorção (Figura 5.3):

- Ausência de banda referente à vibração de estiramento da ligação (O-H) entre 3000-3600 cm^{-1} que indica baixo teor de água, álcool, glicerina ou ácidos graxos livres, para o óleo de soja, babaçu e o sebo bovino;
- Banda em 721 cm^{-1} com fraca intensidade que é atribuída a deformação angular fora do plano do isômero cis (RCH=CHR) dos compostos insaturados;
- Banda de absorção com forte intensidade em 1743,6 cm^{-1} atribuída à vibração de estiramento da carbonila (C=O), característica de ésteres;
- Na região de 1377 cm^{-1} foi observada um banda de fraca intensidade característica do grupo CH_3 referente a deformação angular no plano;
- Banda com forte intensidade entre 2918,3 cm^{-1} e 2850,8 cm^{-1} referente a deformação axial da ligação CH (sp^3);
- Banda na região de 1157,2 cm^{-1} de intensidade média característica de estiramento C-O do grupo funcional dos ésteres;
- Na região próxima de 1460 cm^{-1} observa-se uma banda de intensidade média, atribuída a deformação angular simétrica do grupo metileno (CH_2).

As bandas de absorção na região do infravermelho para os óleos de soja, mamona, babaçu e sebo bovino, quando observadas em conjunto apresentam uma boa uniformidade, como é possível verificar no gráfico interno – parte inferior, a sobreposição das bandas (Figura 5.3), com exceção do óleo de mamona que apresenta banda referente à vibração de estiramento da ligação O-H entre 3000-3600 cm^{-1} indicando presença de ligação de hidrogênio que pode ser por teor de água, álcool, glicerina ou ácidos graxos livres ou mais provavelmente devido a presença dos estiramentos OH do ácido ricinoleico.

No gráfico interno - parte superior (Figura 5.3) é possível perceber que os óleos de babaçu e sebo se diferenciam dos óleos de mamona e soja por apresentar ausência de absorbância próximo a 3000 cm^{-1} característico do grupo H-C=, apresentando também maior absorbância que as demais amostras em 2920 cm^{-1} o que é coerente com o seu baixo conteúdo de insaturações e maior proporção relativa de grupo $–CH_2$.

Figura 5.3 Espectros de Absorção na Região do Infravermelho dos Óleos de Soja, Mamona, Babaçu e Bebo Bovino.

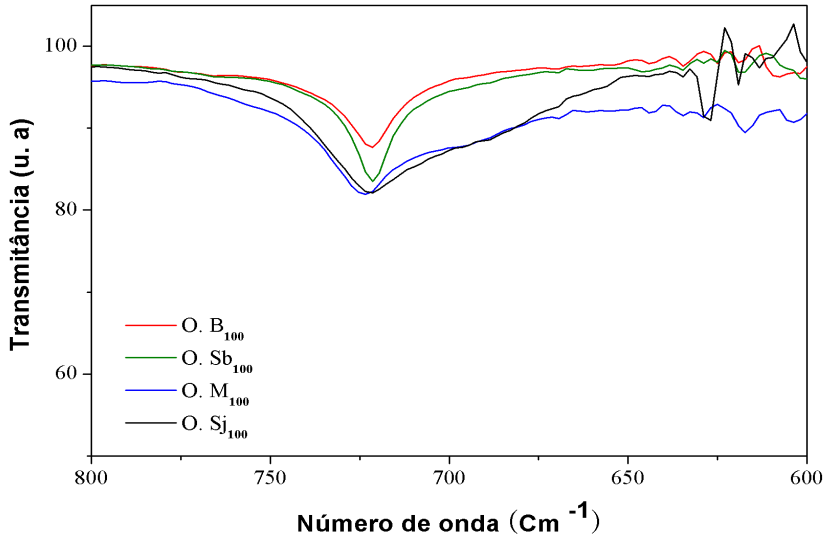


Fonte: Elaboração própria

A região de absorção a 721 cm^{-1} é característica de vibrações fora do plano do isômero cis (RCH=CHR) e as bandas apresentadas nessa região podem ser

atribuídas aos ácidos oleico, linoleicos e linolênicos presentes nas amostras. Na Figura 5.4 é possível perceber que o óleo de babaçu se diferencia dos óleos de sebo, mamona e soja por apresentar menor absorbância que as demais amostras. Comportamento esperado, já que possui pequena quantidade de ácido oleico quando comparada as outras amostras que possuem em sua cadeia carbônica maior concentração de ácido oleico ou mesmo a presença de ácido linoleico e linolênico.

Figura 5.4 Espectros de Absorção na Região do Infravermelho dos Óleos de Soja, Mamona, Babaçu e Sebo Bovino na Região de Absorção Característica de Vibrações Fora do Plano do Isômero cis (RCH=CHR).



Fonte: Elaboração própria

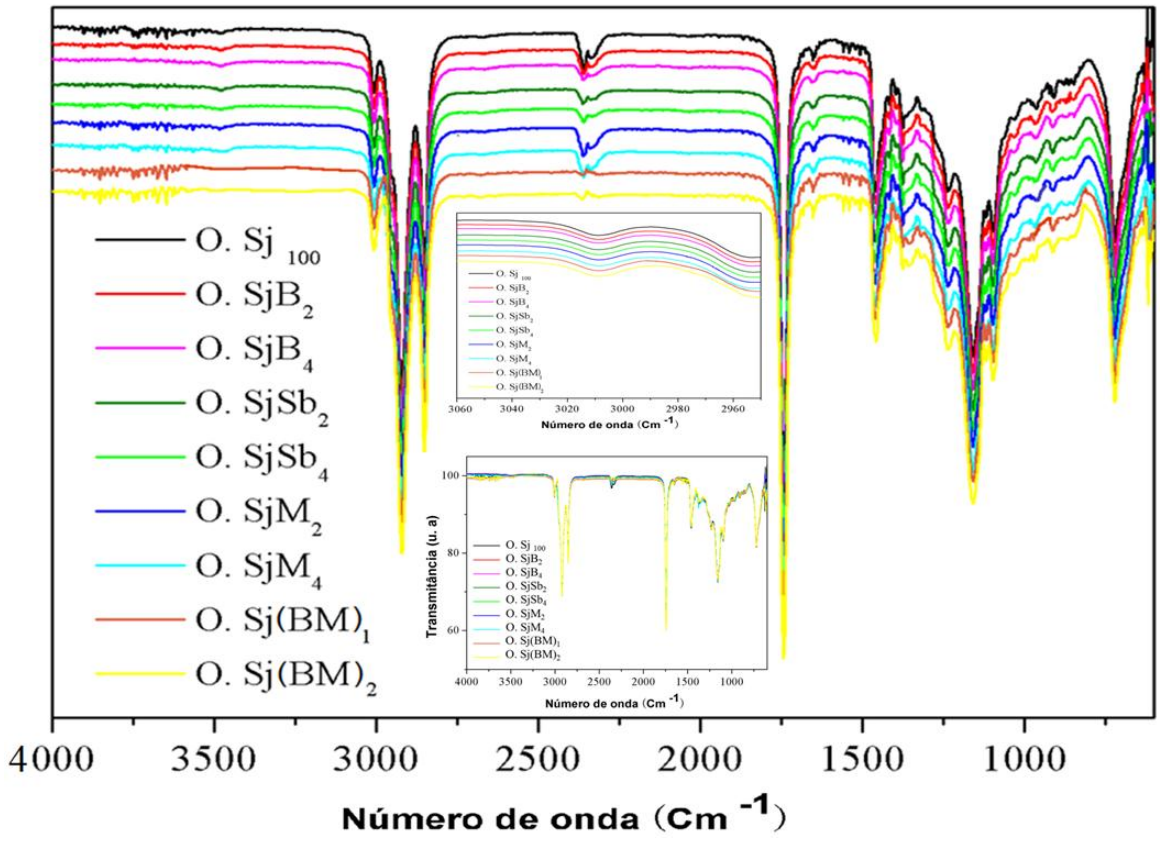
5.2.2.2 Constituintes dos óleos de soja com a adição dos óleos de mamona, babaçu e sebo bovino

Para a descrição dos constituintes das diferentes formulações dos óleos de soja com óleo de mamona, babaçu e sebo bovino (Figura 5.5) verificaram-se as bandas de absorção junto às bandas de absorção do óleo de soja puro, gráfico interno – parte inferior (Figura 5.5), indicando a presença dos mesmos picos, ou seja, não havendo alteração nem deslocamento das bandas presentes.

As diferentes formulações dos óleos de soja com óleo de mamona, babaçu e sebo bovino apresentaram uniformidade nas bandas de absorção próximas a 3000 cm^{-1}, característico do grupo H-C=, gráfico interno - parte superior (Figura 5.5), indicando não haver alteração na presença desses picos, o que é coerente devido a

maior composição desses óleos serem de óleo de soja que possui alto conteúdo de insaturações.

Figura 5.5 Espectros de Absorção na Região do Infravermelho dos Óleos de Soja com Adição dos Óleos de Mamona, Babaçu e Sebo Bovino e do Óleo de Soja Puro.



Fonte: Elaboração própria

5.3 Estabilidade Térmica dos Óleos

A estabilidade térmica dos óleos foi analisada por Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) com o propósito de investigar a resistência à decomposição térmica na atmosfera de oxigênio.

Considerando a variada composição dos óleos utilizados na produção de biodiesel verifica-se que a perda de massa pode estar relacionada tanto com a volatilização dos triacilglicerídeos (TAG) de cadeia curta como também, podem estar refletindo a resistência de polímeros formados com o processo de degradação. Além do que os pontos de ebulição dos TAG de um modo geral ficam entre 260 e 400 ^{o}C (MORETO e FETT, 2000).

A curva termogravimétrica do óleo de soja apresentou três etapas de perda de massa atribuídas à volatilização e ou decomposição dos triacilglicerídeos. A primeira etapa iniciou-se a 208,90 °C atribuída a volatilização com perda de massa de 51,22%, a segunda na temperatura de 388,70 °C com perda de massa de 34,13% que pode ser atribuída ao processo de decomposição, a última na temperatura de 460,44 °C com perda de massa de 15,47% pode estar relacionada à combustão de polímero formado (Tabela 5.7).

Tabela 5.7 Dados Dados Termogravimétricos dos Óleos de Soja, Mamona, Babaçu e Sebo Bovino.

Amostras	Etapas	Temp. inicial (ºC)	Temp. final (ºC)	Perda de massa (%)
O. Sj_{100}	1	208,90	388,70	51,22
	2	388,70	460,44	34,13
	3	460,44	570,57	15,47
O. B_{100}	1	232,74	381,69	81,09
	2	381,69	456,16	10,29
	3	456,16	545,30	8,67
O. M_{100}	1	231,53	390,60	50,86
	2	390,60	565,52	48,56
O. Sb_{100}	1	214,19	371,10	38,14
	2	371,10	455,57	44,30
	3	455,57	570,24	17,51

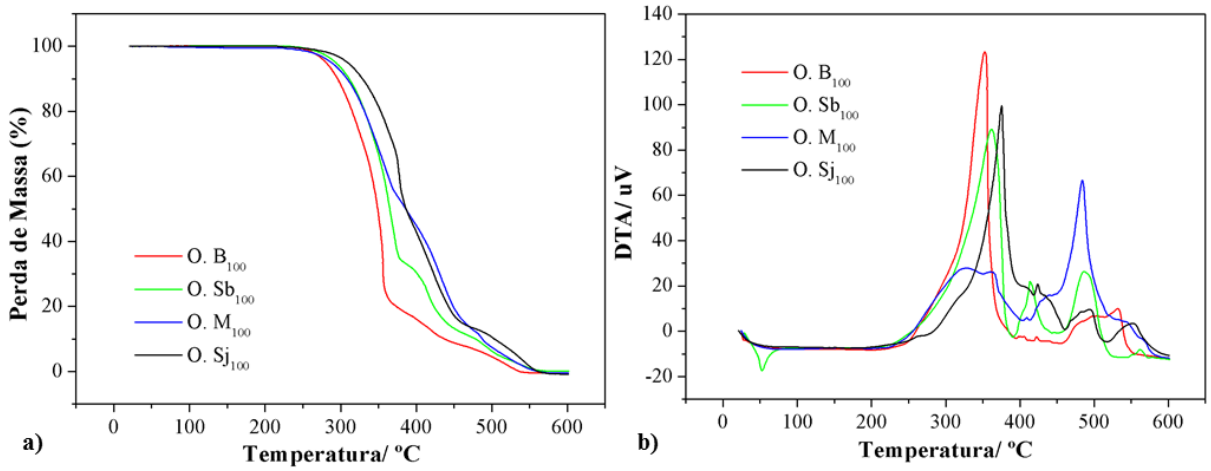
Fonte: Elaboração própria

O óleo de babaçu apresentou a maior estabilidade térmica, que pode ser atribuída a sua maior composição de ácidos graxos saturados já que a ação do oxigênio é mais efetiva em ácidos graxos insaturados, quanto maior o teor de insaturação de um material graxo, mais facilmente ocorrerá seu processo oxidativo.

A ordem crescente de estabilidade térmica dos óleos quanto à temperatura inicial de perda de massa é: O. Sj_{100} < O. Sb_{100} < O. M_{100} < O.B_{100}.

As aplicações da Análise Térmica Diferencial (DTA) se baseiam na interpretação adequada das transições endo e exotérmicas que aparecem nas curvas DTA. O número, a forma e a posição destes picos permitem interpretações qualitativas (Figura 5.6).

Figura 5.6 Curvas:(a)TG e b)DTA dos Óleos de Soja, Mamona, Babaçu e Sebo Bovino.



Fonte: Elaboração própria

As curvas DTA do óleo de soja apresentaram cinco transições exotérmicas, apresentando maior número de transições em relação aos óleos de babaçu, mamona e sebo bovino indicando menor estabilidade térmica (Tabela 5.8). O óleo de mamona apresenta apenas duas transições e maior estabilidade térmica.

Tabela 5.8 Temperaturas de Pico dos Óleos de Soja, Mamona, Babaçu e Sebo Bovino.

Amostras	Transições Exotérmicas	Temperaturas de Pico (°C)
O. Sj_{100}	1	311,05
	2	375,41
	3	423,83
	4	494,39
	5	551,97
O. B_{100}	1	353,25
	2	400,75
	3	422,44
	4	531,22
O. M_{100}	1	325,45
	2	483,64
O. Sb_{100}	1	357,90
	2	429,17
	3	491,64

Fonte: Elaboração própria

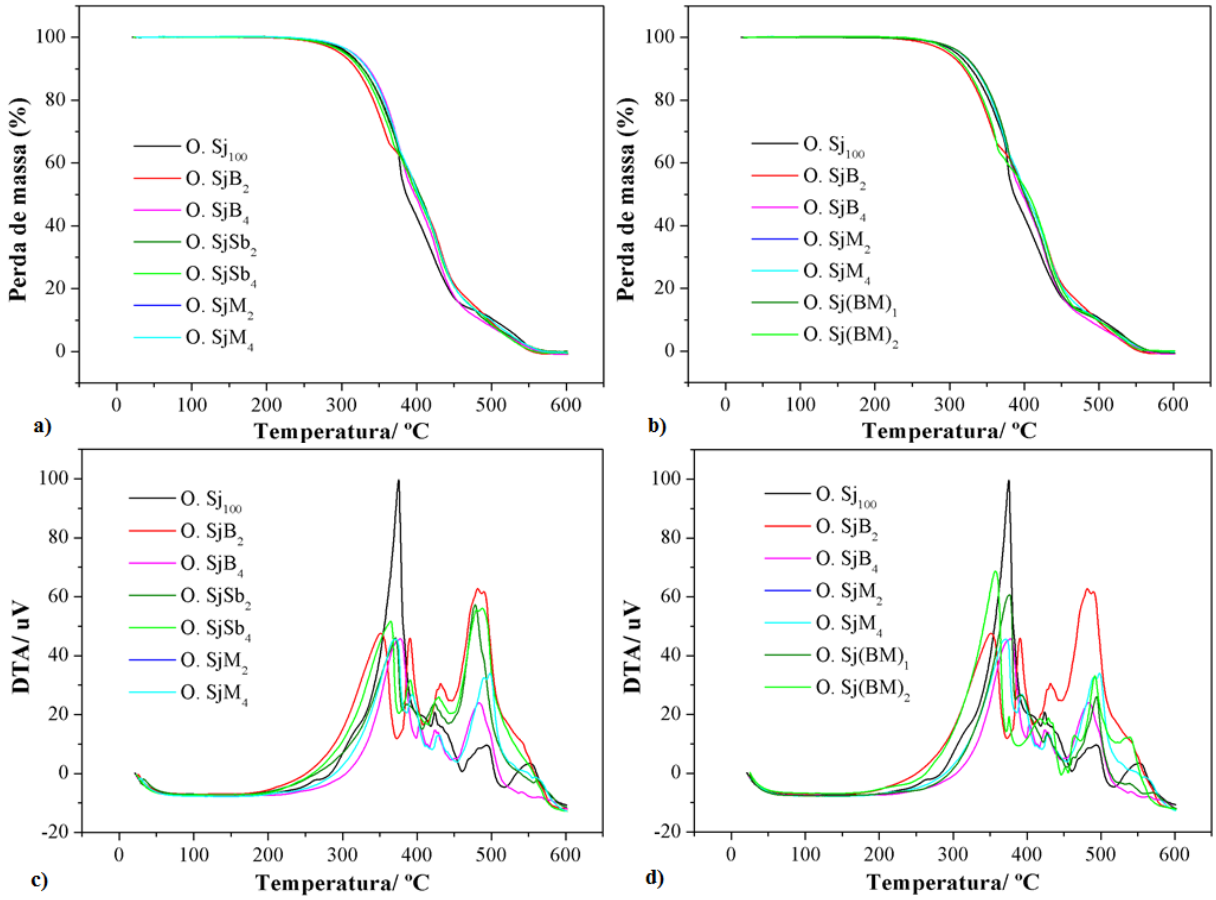
5.3.1 Óleos – Misturas binárias e ternárias

Existe uma disputa nos processos de volatilização, oxidação, polimerização, decomposição oxidativa e combustão que podem ocorrer em uma amostra quando submetida a aquecimento em atmosfera oxidante, pois devido à variação na

composição dos combustíveis, originários de cadeias graxas, a ordem de acontecimento dessas reações pode variar. Podem iniciar com a vaporização dos TAG de cadeias pequenas, seguido pelas cadeias médias e mais insaturadas, sucedidas pelas cadeias médias saturadas e por último as cadeias com hidroxilas enquanto que a decomposição deve ocorrer primeiramente com as cadeias graxas mais insaturadas ou hidroxiladas uma vez que o grupo OH pode funcionar como oxidante ou comburente no processo (VASCONCELOS, 2009).

As curvas termogravimétricas (TG) dos óleos de soja com adição de óleo de babaçu, mamona e sebo bovino, foram obtidas em atmosfera de oxigênio (Figura 5.7).

Figura 5.7 Curvas TG e DTA dos Óleos de Soja com Adição de Óleo de Mamona, Babaçu e Sebo Bovino. (a)TG – Mistura Binária; (b) TG – Mistura Ternária; (c) DTA - Mistura Binária e (d) DTA - Mistura Ternária.



Fonte: Elaboração própria

O óleo de soja com a aplicação do sebo bovino (O. $SjSb_4$) iniciou perda de massa a 234,73 ºC, antes das demais misturas de óleos (Tabela 5.9). Esta diferença

em relação às outras amostras pode estar relacionada ao aumento de ácidos graxos insaturados C18:2 em sua composição, característica que pode lhe conferir menor estabilidade térmica.

A ordem crescente de estabilidade térmica das formulações dos óleos quanto à temperatura inicial de perda de massa é: $O.SjSb_4 < O.Sj(BM)_2 < O.SjM_4 < O.SjSb_2 < O.Sj(BM)_1 < O.SjB_4 < O.SjB_2 < O.SjM_2$.

Tabela 5.9 Dados Termogravimétricos dos Óleos de Soja com Adição de Óleo de Babaçu, Mamona e Sebo Bovino.

Amostras	Etapas	Temp. inicial	Temp. final	Perda de massa (%)
O. SjB_2	1	266,27	368,35	34,64
	2	368,35	405,92	17,19
	3	405,92	561,77	48,08
O. SjB_4	1	264,75	392,34	46,43
	2	392,34	483,48	42,24
O.SjM_2	1	326,93	390,87	43,36
	2	390,87	485,05	45,80
	3	485,05	561,39	9,80
O. SjM_4	1	246,54	378,85	36,16
	2	378,85	406,37	15,62
	3	406,37	478,08	34,90
	4	478,08	573,51	13,44
O. $SjSb_2$	1	256,75	377,92	36,31
	2	377,92	564,05	62,35
O. $SjSb_4$	1	234,73	371,05	34,48
	2	371,05	398,14	13,44
	3	398,14	555,07	51,39
O. $Sj(BM)_1$	1	257,51	382,43	39,28
	2	382,43	417,70	20,54
	3	417,70	460,03	24,24
	4	460,03	572,89	15,25
O. $Sj(BM)_2$	1	243,81	371,10	37,87
	2	371,10	455,57	44,30
	3	455,57	570,24	17,51

Fonte: Elaboração própria

As curvas DTA das formulações dos óleos apresentaram quatro transições exotérmicas, exceto óleo de soja com adição de 2% de óleo de mamona e a mistura ternária O. $Sj(BM)_2$ – óleo de soja com 2% de óleo de mamona e babaçu, que apresentaram três transições exotérmicas (Tabela 5.10).

Tabela 5.10 Temperatura de Pico dos Óleos de Soja com Adição de Óleos de Mamona, Babaçu e Sebo Bovino.

Amostra	Transições exotérmicas	Temperatura de pico (°C)
O. SjB_2	1	379,86
	2	390,65
	3	432,33
	4	481,93
O. SjB_4	1	377,05
	2	402,34
	3	424,68
	4	483,48
O.SjM_2	1	377,12
	2	427,14
	3	492,94
O. SjM_4	1	371,53
	2	393,19
	3	430,66
	4	497,99
O. $SjSb_2$	1	371,22
	2	386,37
	3	423,65
	4	477,54
O. $SjSb_4$	1	365,75
	2	390,19
	3	429,35
	4	487,64
O. $Sj(BM)_1$	1	377,14
	2	393,01
	3	426,81
	4	494,12
O. $Sj(BM)_2$	1	357,32
	2	428,59
	3	491,64

Fonte: Elaboração própria

5.4 Estabilidade Oxidativa dos Óleos

A estabilidade oxidativa é definida como a resistência da amostra à oxidação e é expressa pelo período de indução, em horas, o qual corresponde ao tempo entre o início da medição e o momento em que ocorre um aumento brusco na formação de produtos da oxidação (ANTONIASSI, 2001). Está diretamente relacionada com o grau e a localização de insaturações na cadeia carbônica de ácidos graxos. Logo, as cadeias graxas insaturadas são mais susceptíveis à oxidação que as cadeias saturadas.

Os dados obtidos no Rancimat indicaram maior estabilidade do óleo de mamona e óleo de babaçu que tiveram a análise encerrada após 45 horas, seguida pelo sebo bovino com 29 horas e o óleo de soja com menor período (7,34 horas).

Os dados obtidos no PetroOxy indicaram maior estabilidade para óleo de mamona (28 horas) e óleo de babaçu (11 horas), enquanto que o óleo de soja e o sebo bovino apresentaram valores muito menores (Figura 5.8).

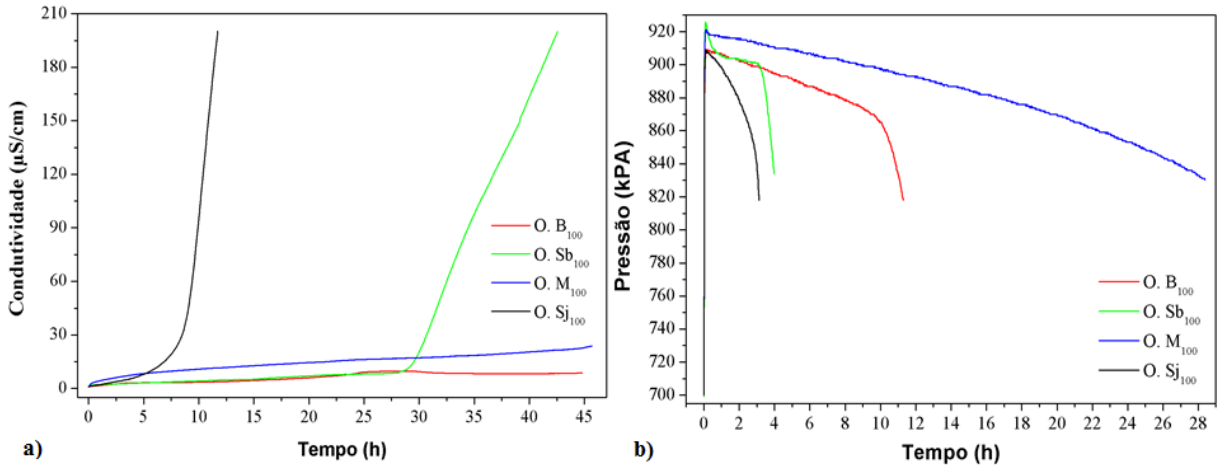
Tabela 5.11 Período de Indução Oxidativa dos Óleos de Soja, Mamona, Babaçu e Sebo Bovino.

Equipamentos	Unidade	O. Sj_{100}	O. M_{100}	O. B_{100}	O. Sb_{100}
Rancimat (110 ºC)	h	7,34	> 45,0	> 45,0	21,42
PetroOXY (110 ºC)	h	03:04:41	28:22:55	11:17:01	04:54:29

Fonte: Elaboração própria

O perfil de estabilidade oxidativa dos óleos obtido no PetroOxy apresentou período de indução menor que o obtido pelo Rancimat. Fato atribuído a utilização da pressão de 700 kPa em oxigênio no PetroOxy, acelerando o processo oxidativo e por conseguinte reduzindo o tempo de análise.

Figura 5.8 Perfil da Estabilidade Oxidativa dos Óleos de Soja, Mamona, Babaçu e Sebo Bovino: (a) Rancimat; (b) PetroOxy.



Fonte: Elaboração própria

5.4.1 Óleos – Misturas Binárias e Ternárias

Os dados de estabilidade obtidos no Rancimat, para o óleo de soja e suas diferentes formulações indicaram maior estabilidade para as amostras binárias, O.SjM_2 com 9,11 horas, seguida pelo O.SjB_4 com 9,04 horas e O.SjB_2 com 9,02

horas. As misturas ternárias dos óleos aumentaram a estabilidade em relação ao óleo de soja, no entanto foram as que apresentaram estabilidade menor nesta técnica.

Os dados obtidos no PetroOxy, indicaram maior estabilidade para as formulações do óleo de soja com 2% de óleo de babaçu (3:16:22 horas) e para as formulações com 4% de óleo de babaçu, com 2 e 4% de sebo bovino e a mistura ternária com 2% de óleo de babaçu e mamona, que indicaram valores muito próximos (Tabelas 5.12 e 5.13).

Tabela 5.12 Período de Indução Oxidativa dos Óleos de Soja com Adição de 2 e 4% de Óleo de Babaçu, Mamona e Sebo Bovino.

Equipamentos	Unid.	O. SjB_2	O. SjB_4	O. SjM_2	O. SjM_4	O. $SjSb_2$	O. $SjSb_4$
Rancimat (110 ºC)	h	9,02	9,04	9,11	8,90	8,43	8,93
PetroOXY (110 ºC)	h	3:16:22	3:11:58	3:10:02	3:10:01	3:12:51	3:12:48

Fonte: Elaboração própria

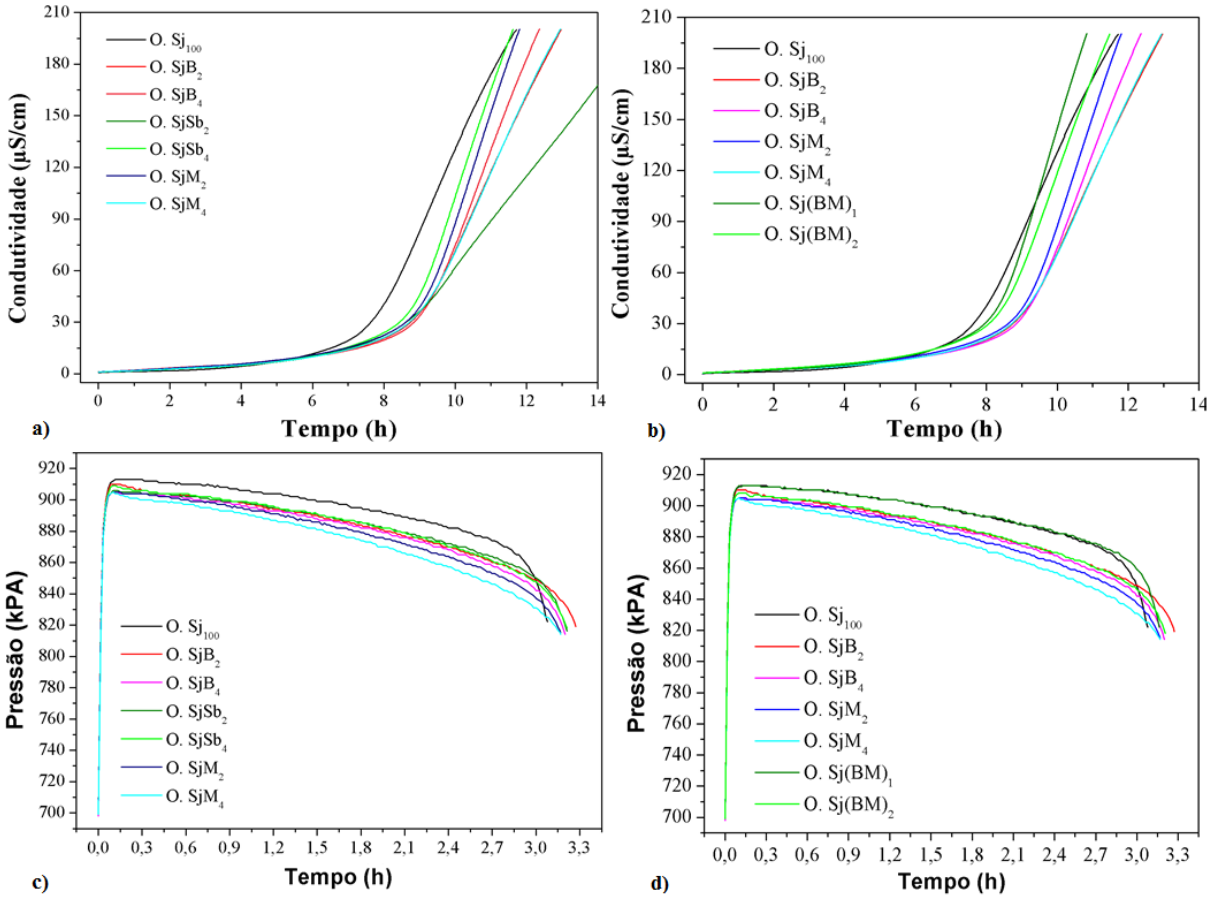
Tabela 5.13 Período de Indução Oxidativa dos Óleos de Soja com Adição de 1 e 2% de Babaçu e Mamona.

Equipamentos	Unid.	O. $Sj(BM)_1$	O. $Sj(BM)_2$
Rancimat (110 ºC)	h	8,41	8,46
PetroOXY (110 ºC)	h	3:09:49	3:12:25

Fonte: Elaboração própria

As duas técnicas utilizadas para o estudo da estabilidade oxidativa são diferentes, podendo agir de forma diferente nas composições graxas dos óleos. As amostras que se destacaram apresentando melhor estabilidade foram às formulações dos óleos de babaçu e mamona no óleo de soja. O perfil de estabilidade oxidativa dos óleos obtido no Rancimat e PetroOxy podem ser melhor visualizados na Figura 5.9.

Figura 5.9 Perfil da Estabilidade Oxidativa dos Óleos de Soja com Adição de Óleo de Babaçu, Mamona e Sebo Bovino: (a) Rancimat – Mistura Binária; (b) Rancimat – Mistura Ternária (c) PetroOxy – Mistura Binária; (d) PetroOxy – Mistura Ternária.



Fonte: Elaboração própria

5.5 Síntese de biodiesel

Após a aplicação dos óleos de mamona, babaçu e sebo ao óleo de soja, estas formulações foram secos a 105 ^{o}C durante 30 minutos, em seguida partiu-se para a obtenção do biodiesel etílico através da reação de transesterificação.

A reação de transesterificação do biodiesel de soja e suas formulações com os óleos de babaçu, mamona e sebo em diferentes porcentagens foram realizadas utilizando catalisador hidróxido de potássio na concentração de 1% m/m, razão molar óleo/etanol de 1:6, na temperatura de 45 °C por 60 minutos em agitação constante. Em seguida a mistura reacional foi deixada em repouso para a separação das fases biodiesel/glicerina. Após a retirada da glicerina o biodiesel foi lavado inicialmente com água à temperatura de 50 ºC e em seguida com água a

temperatura ambiente para a remoção de resíduos de catalisador, glicerina, álcool e sais de ácidos graxos (Figura 5.10).

Figura 5.10 Lavagem do Biodiesel Obtido da Formulação: Óleo de Soja com 4% Sebo Bovino.

Fonte: Elaboração própria

Após a lavagem foi adicionado ao biodiesel sulfato de sódio anidro e deixado em repouso por 24h para retirar o excesso de água, em seguida filtrado a vácuo para remover o sulfato de sódio e seco em banho-maria na temperatura de 60 ºC sobre uma chapa aquecedora com agitação magnética, acoplado a uma bomba de vácuo (Figura 5.11).

Figura 5.11 Sistema de Filtração e Secagem a Vácuo.

Fonte: Elaboração própria

5.6 Rendimento

Os rendimentos práticos do processo reacional foram calculados utilizando a massa do óleo e a massa do biodiesel obtido no final da reação. Na reação de

transesterificação os biodieseis obtidos do óleo de soja com adição de 1 e 2% de óleo de babaçu e mamona (misturas ternárias) apresentaram rendimentos acima de 90%. Os outros biodieseis estudados apresentaram rendimentos razoáveis, entre 80 e 90%, com exceção dos biodieseis obtidos do óleo de soja com adição 2 e 4% de sebo que apresentaram baixo rendimento 37,77% e 77,67% respectivamente (Tabela 5.14).

Tabela 5.14 Rendimentos do Biodiesel de Soja de suas Diferentes Formulações.

Biodieseis	Rendimento
B. Sj_{100}	86,11 %
B. SjB_2	87,12 %
B. SjB_4	82, 25 %
B. SjM_2	86,35 %
B. SjM_4	83,51 %
B. $SjSb_2$	77,67 %
B. $SjSb_4$	37,77 %
B. $Sj(BM)_1$	95,17 %
B. $Sj(BM)_2$	91,67 %

Fonte: Elaboração própria

5.7 Caracterização Físico-Química do Biodiesel

5.7.1 Caracterização do biodiesel etílico de soja e dos biodieseis obtidos das formulações do óleo de soja com óleo de Mamona, Babaçu e Sebo Bovino

Para garantir a qualidade do biodiesel produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais é necessário que esse produto esteja dentro das especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

No Brasil, os parâmetros físico-químicos estão em constante estudo a fim de que os limites estejam adequados para as condições nacionais. Neste sentido, as análises físicas e químicas do biodiesel foram comparadas com o Regulamento Técnico 1/2008 da ANP (Tabela 5.15). O índice de acidez do biodiesel de soja foi de 0,26 mg $KOH.g^{-1}$, estando dentro do limite estabelecido.

Tabela 5.15 Parâmetros Físico-químicos do Biodiesel Etílico de Soja.

Propriedades	Unidade	B. Sj_{100}	Limite
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,26	0,50 (Máx.)
Índice de Iodo	g I_2/100g	150,6	Anotar

Fonte: Elaboração própria

As amostras das diferentes formulações com o óleo de soja (Tabela 5.16 e 5.17) também apresentaram índices de acidez dentro das especificações da ANP. A aplicação dos óleos de mamona, babaçu e sebo bovino ao óleo de soja não aumentou a acidez das amostras de biodiesel etílico de soja exceto, o biodiesel de soja aplicação de 4% de óleo de sebo o qual foi observado um valor de 0,5 mg $KOH.g^{-1}$, que pode ser atribuído a processo de saponificação, mas ainda dentro dos limites.

Segundo Knothe (2002), quanto maior for o índice de iodo (>>115 % I_2 absorvido) de um biodiesel, maior será a tendência de ocorrer polimerização e formação de depósitos de “goma” nos motores do ciclo diesel. De acordo com a composição do óleo de soja obtido (Tabela 5.4) há predominância de ácidos graxos insaturados (linoléico, oléico) que favorece ao processo oxidativo em comparação às amostras O. SjB_2, O. SjB_4 e O. SjM_2 (Tabela 5.5).

Tabela 5.56 Parâmetros Físico-químicos das Diferentes Formulações do Biodiesel de Soja – Misturas Binárias.

Propriedades	Unid.	B. SjB_2	B. SjB_4	B. SjM_2	B. SjM_4	B. $SjSb_2$	B. $SjSb_4$	Limite
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,21	0,18	0,24	0,24	0,26	0,50	0,50 (Máx)
Índice de Iodo	g I_2/100g	134,3	148,6	140,4	162,4	153,0	151,0	Anotar

Fonte: Elaboração própria

Tabela 5.67 Parâmetros Físico-químicos das Diferentes Formulações do Biodiesel de Soja – Misturas Ternárias.

Propriedades	Unid.	B. $Sj(BM)_1$	B. $Sj(BM)_2$	Limite
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,24	0,25	0,50 (Máx)
Índice de Iodo	g I_2/100g	145,9	152,2	Anotar

Fonte: Elaboração própria

5.8 Teor de ésteres do biodiesel

De acordo com o teor de ésteres, obtido por cromatografia em fase gasosa, verifica-se que todos os biodieseis obtidos das diferentes formulações estão dentro do regulamento da ANP, pois apresentaram teor de ésteres acima de 96,5%, exceto para o biodiesel de soja obtido da adição de 2% de óleo de sebo (Tabelas 5.18 - 5.20).

Tabela 5.18 Composição de Ésteres do Biodiesel Etílico de Soja.

Amostras	**Saturados**		**Insaturados**	
B. Sj$_{100}$	C16:0	6,95%	C18:1 cis-9	36,02%
	C18:0	4,23%	C18:2	42,62%
			C18:3	6,45%
	Outros	1,57%	Outros	0,04%
	Total	**12,75%**	**Total**	**85,13%**
	Total de ésteres: 97,88%			

Fonte: Elaboração própria

Tabela 5.19 Composição de Ésteres dos Biodieseis Obtidos das Diferentes Formulações do Óleo de Soja com Óleo de Babaçu e Mamona – Misturas Ternárias.

Amostras	**Saturados**		**Insaturados**	
B. Sj(BM)$_1$	C12:0	1,00%	C18:1 cis-9	30,45%
	C16:0	7,93%	C18:2	43,03%
	C20:0	1,19%	C18:3	10,31%
			C18:1 OH	2,65%
	Outros	0,81%	Outros	0,01%
	Total	**10,93%**	**Total**	**86,45%**
	Total de ésteres: 97,38%			
B. Sj(BM)$_2$	C12:0	0,88%	C18:1 cis-9	26,14%
	C16:0	18,69%	C18:2	40,34%
	C20:0	0,59%	C18:3	7,16%
			C18:1 OH	2,63%
	Outros	0,66%	Outros	0,00%
	Total	**20,82%**	**Total**	**76,27%**
	Total de ésteres: 97,09%			

Fonte: Elaboração própria

Tabela 5.20 Composição de Ésteres dos Biodieseis Obtidos das Diferentes Formulações do Óleo de Soja com Óleo de Babaçu e Mamona e Sebo Bovino – Misturas Binárias.

Amostras	Saturados		Insaturados	
B. SjB$_2$	C12:0	3,06%	C18:1 cis-9	27,84%
	C16:0	14,26%	C18:2	43,11%
	C18:0	5,64%	C18:3	2,37%
	Outros	1,80%	Outros	0.02%
	Total	**24,76%**	**Total**	**73,34%**
	Total de ésteres: 98,10%			
B. SjB$_4$	C12:0	3,05%	C18:1 cis-9	26,49%
	C16:0	13,29%	C18:2	45,78%
	C18:0	4,84%	C18:3	3,56%
	Outros	2,35%	Outros	0,02%
	Total	**23,53%**	**Total**	**73,84%**
	Total de ésteres: 97,37%			
B. SjM$_2$	C16:0	13,29%	C18:1 cis-9	26,92%
	C18:0	5,97%	C18:2	38,54%
			C18:3	7,23%
			C18:1 OH	2,78%
	Outros	1,72%	Outros	0,06%
	Total	**20,98%**	**Total**	**75,53%**
	Total de ésteres: 96,51%			
B. SjM$_4$	C16:0	12,68%	C18:1 cis-9	24,73%
	C18:0	7,33%	C18:2	36,03%
			C18:3	8,07%
			C18:1 OH	7,19%
	Outros	1,07%	Outros	0,02%
	Total	**21,08%**	**Total**	**76,04%**
	Total de ésteres: 97,12%			
B. SjSb$_2$	C16:0	12,00%	C18:1 cis-9	27,33%
	C18:0	4,51%	C18:2	38,76%
			C18:3	4,22%
	Outros	0,34%	Outros	0,04%
	Total	**16,85%**	**Total**	**70,35%**
	Total de ésteres: 87,20%			
B. SjSb$_4$	C16:0	12,98%	C18:1 cis-9	27,98%
	C18:0	0,59%	C18:2	50,86%
			C18:3	5,51%
	Outros	0,38%	Outros	0,00%
	Total	**13,95%**	**Total**	**84,35%**
	Total de ésteres: 98,30%			

Fonte: Elaboração própria

5.9 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho dos biodieseis.

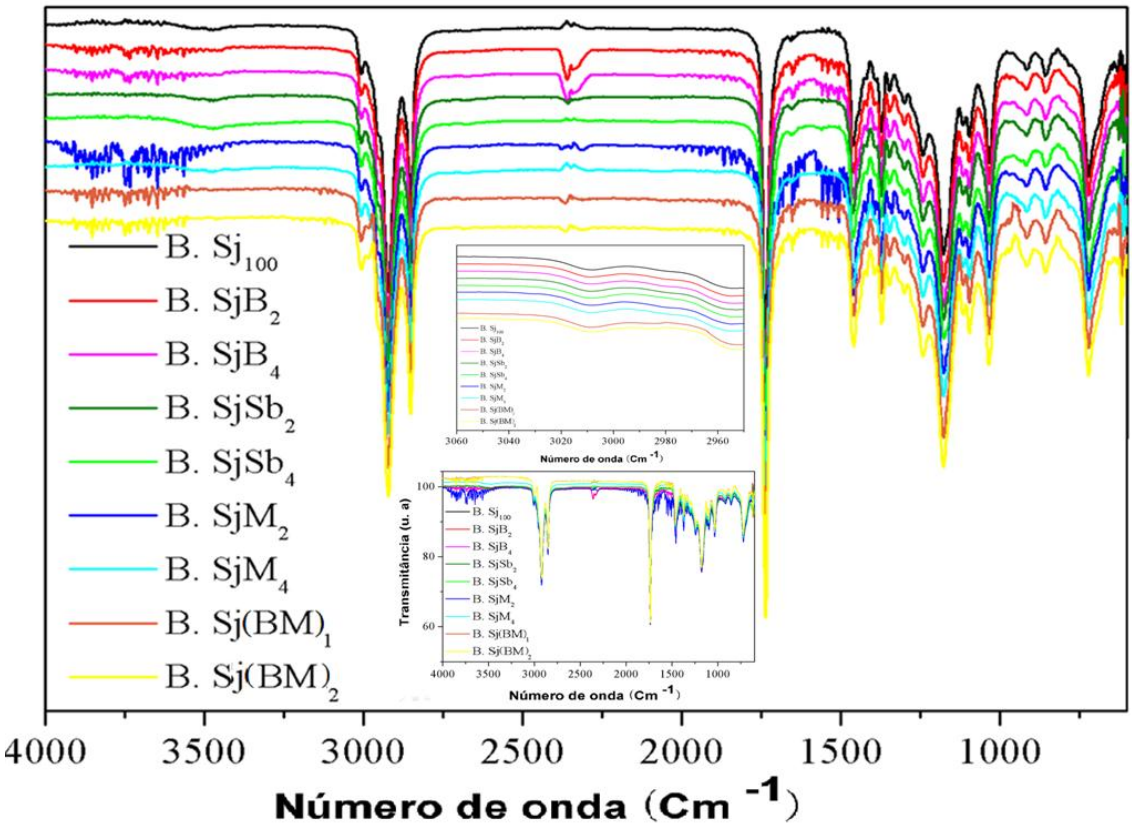
Os espectros de absorção na região do infravermelho do biodiesel etílico de soja e de suas formulações com os óleos de mamona, babaçu e sebo bovino são mostrados na Figura 5.12 para uma melhor descrição dos constituintes.

As bandas de absorção na região do infravermelho das diferentes formulações dos biodieseis de soja quando plotadas em conjunto , apresentaram uma boa uniformidade, estando assim, sobrepostas, como é visto no gráfico interno – parte inferior (Figura 5.12). As amostras apresentaram as seguintes bandas:

- Há ausência de banda referente à vibração de estiramento da ligação (O-H) entre 3000-3600 cm^{-1} que indica baixo teor de água, álcool, glicerina ou ácidos graxos livres;
- Foi observada banda com forte intensidade entre 2929,8 cm^{-1} e 2850,8 cm^{-1} referente a vibrações de estiramento assimétrico e simétrico do grupo metileno CH (sp^3);
- Observa-se uma banda com forte intensidade na região de 1735,9 cm^{-1} atribuída à vibração de estiramento da carbonila (C=O), característica de ésteres;
- Na região de 1460,0 cm^{-1} observa-se uma banda de intensidade média que é atribuída a deformação angular simétrica no plano do grupo metileno (CH_2);
- Aparece uma a banda na região de 1182,3 cm^{-1} característica de C-O referente a deformação axial do grupo funcional dos ésteres;
- Há também banda na região 725,3 cm^{-1} com fraca intensidade que é atribuída a deformação angular fora do plano do isômero cis (RCH=CHR) característico do oleato, linoleato e linolenato de etila presentes nas amostras.

As diferentes formulações dos biodieseis de soja também apresentaram uniformidade nas bandas de absorção próximas a 3000 cm^{-1}, característico do grupo H-C=, gráfico interno - parte superior (Figura 5.12), o mesmo comportamento observado para as diferentes formulações dos óleos de soja.

Figura 5.12 Espectros de Absorção na Região do Infravermelho do Biodiesel de Soja e suas Diferentes Formulações.



Fonte: Elaboração própria

5.9.1 Deslocamento das bandas do biodiesel em relação ao óleo.

Os espectros dos óleos e dos biodieseis apesar das similaridades das bandas, observa-se que após a transesterificação há deslocamentos de estiramentos da carbonila de 1743,6 para 1735,9 cm^{-1} e a ligação C-O nos óleos sofre deslocamento de 1157,2 para 1182,3 cm^{-1}, refletindo no aumento na liberdade vibracional dos ésteres do biodiesel em relação aos triacilgricerídeos dos óleos que se apresentam mais imobilizados, esses deslocamentos permitem o monitoramento do grau de conversão de triacilglicerídeos em ésteres simples.

Vasconcelos (2009) relata a influência de misturas binárias de óleos e biodieseis (soja, milho, algodão, mamona e babaçu), sobre os aspectos reológicos, fluidodinâmicos, oxidativos e carburantes onde empregou a espectroscopia no infravermelho para determinar os constituintes de ácidos graxos dessas misturas, as quais ilustraram algumas absorções típicas dos triacilglicerídeos, como, a intensa absorção do estiramento da carbonila C=O em 1745 cm^{-1} e o sinal de intensidade

média próximo de 1150 cm^{-1} característico da deformação axial do grupo funcional σ C – O – C do éster. Nele foi identificado também que houve o deslocamento dessas bandas de absorção característico de estiramento da carbonila para 1738 cm^{-1} e do grupo funcional C-O para 1180 cm^{-1} após a transesterificação, o que representa o aumento na liberdade vibracional dos ésteres do biodiesel em relação aos óleos.

Valores similares das bandas de absorção de infravermelho foram encontrados na literatura de TEIXEIRA (2010), a qual também destaca os deslocamentos das bandas referentes aos estiramentos da carbonila e da ligação C-O após a esterificação, de 1750 para 1739 cm^{-1} e de 1157 para 1174 cm^{-1}, respectivamente. Esses deslocamentos permitem o monitoramento do grau de conversão em ésteres simples.

5.10 Propriedades Fluidodinâmicas dos biodieseis

As propriedades fluidodinâmicas dos biodieseis são diretamente influenciadas pela temperatura ambiente, sendo necessário estudá-las. A viscosidade de um líquido, por exemplo, diminui quando a temperatura aumenta. Já em baixas temperaturas há formação de cristais que impedem o escoamento livre dos fluidos podendo alterar as propriedades de fluxo a frio dos biodieseis, como os pontos de névoa, fluidez e de entupimento filtro a frio.

5.10.1 Viscosidade Cinemática

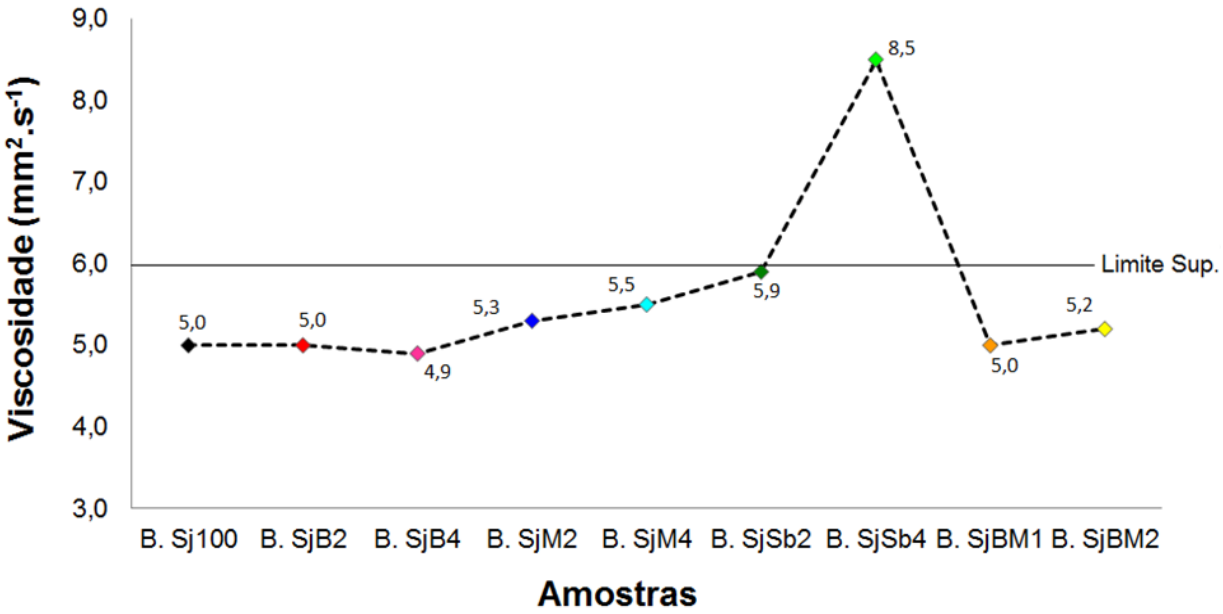
De acordo com os resultados de viscosidade cinemática, os valores apresentados pelos biodieseis estão de acordo com os limites estabelecidos pela ANP (3,0 - 6,0 $mm^2.s^{-1}$), exceto para o biodiesel obtido da adição de 4% de óleo de sebo no óleo de soja que apresentou valor bem superior: 8,5 $mm^2.s^{-1}$, como é visto na Figura 5.13. Verificou-se também que o biodiesel etílico de soja apresentou viscosidade de 5,0 $mm^2.s^{-1}$, valor bem inferior ao apresentado pelo óleo de soja (33,7 $mm^2.s^{-1}$) utilizado na produção do biodiesel, confirmando a eficiência do processo de transesterificação.

Já para o biodiesel obtido da adição de óleo de babaçu ao óleo de soja, diminuiu a viscosidade em relação ao óleo de soja puro, principalmente na adição de

4%, comportamento idêntico ao observado na viscosidade das mesmas misturas de óleos, havendo apenas a redução desse valor, para a confirmação da eficiência da reação de transesterificação. O mesmo comportamento que observado em relação às misturas dos óleos foi identificado também, para os biodieseis obtidos da adição do óleo de mamona e sebo bovino, que aumentaram a viscosidade, em especial para a adição do sebo bovino que apresentou viscosidade ainda superior as formulações de biodiesel com adição de óleo de mamona.

A adição de 2 e 4% de óleo de mamona ao óleo de soja provocou um aumento nos valores de viscosidade no biodiesel obtido dessas misturas, que é justificado pela mudança na composição química, comprovada pelos dados cromatográficos, devido a presença do ricinoleato de etila e a redução do oleato e linoleato de etila. Enquanto que o aumento da viscosidade das amostras do biodiesel obtido da formulação (óleo de soja com 2 e 4% de óleo de sebo) podem ser justificadas pela presença de núcleos de cristais que dificultam o escoamento do líquido e também pela redução das insaturações em sua cadeia carbônica.

Figura 5.13 Viscosidade do Biodiesel Etílico de Soja Puro e dos Biodieseis Obtidos da Adição Óleo de Babaçu, Mamona e Sebo Bovino ao Óleo de Soja – Misturas Binárias e Ternárias.



Fonte: Elaboração própria

Os biodieseis obtidos das misturas ternárias dos óleos de soja com 1 e 2% de óleo de babaçu e mamona apresentaram valores de viscosidade próximos ou iguais ao biodiesel de soja puro e dos biodieseis obtidos das misturas binárias do óleo de

soja com óleo de babaçu, apresentando também valores de viscosidade inferiores aos valores observados para os biodieseis obtidos das misturas binárias de óleo de soja com óleo de mamona e sebo bovino. Comportamento que pode confirmar a boa eficiência da aplicação proporcional de mamona e babaçu ao óleo de soja.

5.10.2 Ponto de Névoa e Fluidez

Os valores de fluxo a frio do biodiesel de soja também estiveram de acordo com a norma. O efeito da adição dos óleos de mamona, babaçu e sebo bovino ao óleo de soja para as propriedades fluidodinâmicas foram avaliados na Tabelas 5.21. Foi possível observar que o biodiesel obtido da formulação com óleo de babaçu diminuiu a resistência à fluidez.

Tabela 5.217 Parâmetros de Fluxo a Frio do Biodiesel Etílico de Soja Puro e dos Biodieseis Obtidos da Adição Óleo de Babaçu, Mamona e Sebo Bovino ao Óleo de Soja – Misturas Binárias e Ternárias.

Propriedades → ↓ **Amostras**	***Ponto de Névoa (C°)***	***Ponto de Fluidez (C°)***
B. Sj_{100}	4,0	-4,0
B. SjB_2	4,0	-4,0
B. SjB_4	6,0	-4,0
B. SjM_2	5,0	-5,0
B. SjM_4	6,0	-4,0
B. $SjSb_2$	5,0	-3,0
B. $SjSb_4$	10,0	-1,0
B. $Sj(BM)_1$	3,0	-4,0
B. $Sj(BM)_2$	4,0	-4,0

Fonte: Elaboração própria

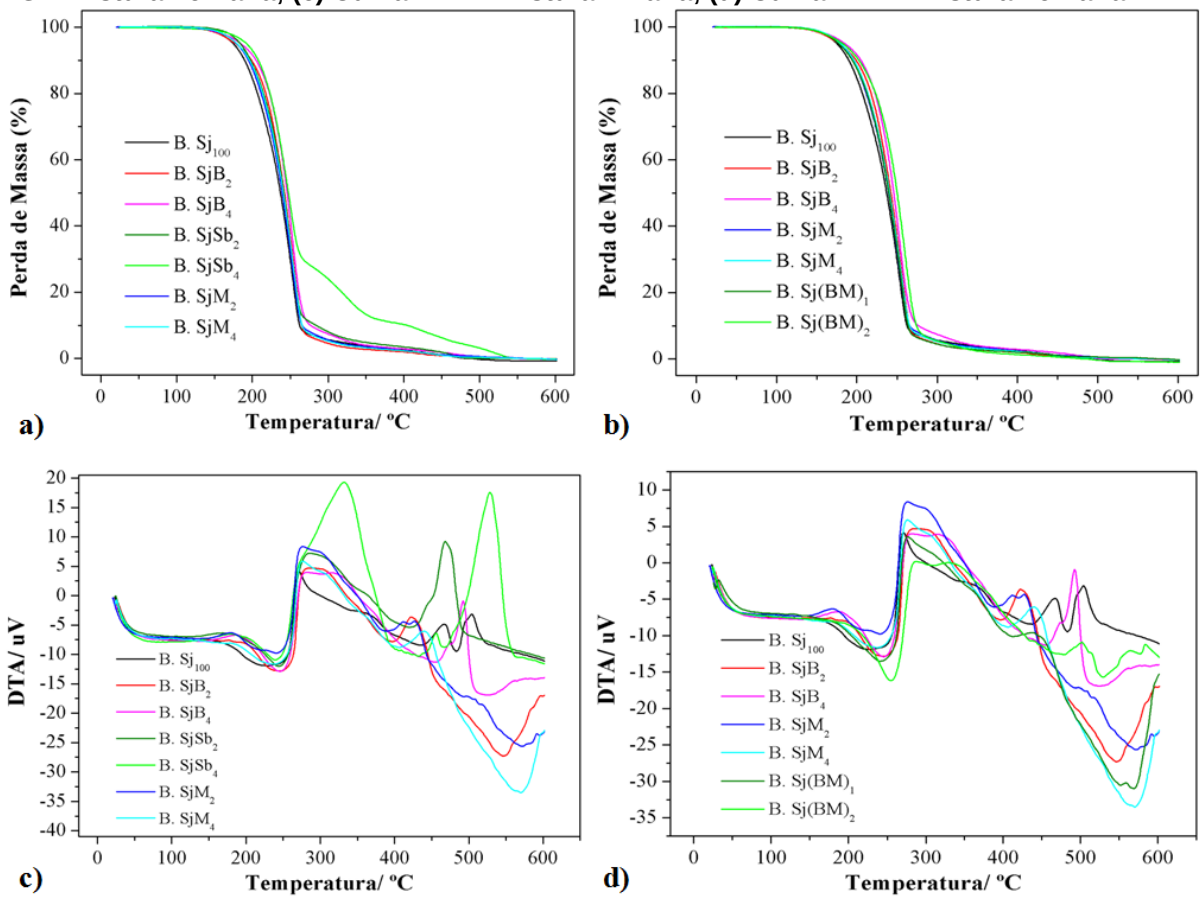
5.11 Estabilidade térmica dos biodieseis

5.11.1 Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas (Figura 5.13) indicaram que as formulações do óleo de soja com óleos de babaçu, mamona e sebo bovino para a produção do biodiesel etílico de soja aumentaram a temperatura inicial de perda de massa

principalmente em relação a aplicação de óleo de babaçu 4% e as misturas ternárias. Os biodieseis: B. Sj_{100}, B. SjB_2, B.SjB_4, B. $SjSb_2$, B. SjM_2, B. SjM_4, B. $Sj(BM)_1$ e B. $Sj(BM)_2$ apresentaram apenas uma etapa de perda de massa, as quais podem ser atribuídas à decomposição e ou volatilização dos ésteres, principalmente os componentes majoritários.

Figura 5.14 Curvas TG e DTA do Biodiesel de Soja e Biodieseis Obtidos das Formulações dos Óleos de Mamona, Babaçu e Sebo com Óleo de Soja. (a) Curva TG – Mistura Binária; (b) Curva TG – Mistura Ternária; (c) Curva DTA – Mistura Binária; (d) Curva DTA – Mistura Ternária.



Fonte: Elaboração própria

A amostra de biodiesel etílico de soja (B. Sj_{100}) apresentou menor temperatura de decomposição e ou volatilização, sendo atribuída a sua maior composição de ésteres graxos insaturados. Apenas o biodiesel etílico de soja obtido da aplicação do sebo bovino apresentou mais etapas de perda de massa, provavelmente devido mudança no mecanismo de decomposição, atribuída a maior diversidade de cadeias graxas em quantidade representativa.

A formulação de biodiesel etílico de soja com 4% de sebo bovino apresentou três etapas de perda de massa atribuídas à volatilização em 233,69-260,44 ºC com perda de massa de 71,41%, decomposição em 260,44-34,21 ºC com perda de massa de 17,60% e polimerização em 347,21-470,30 ºC com perda de massa de 10,63% (Tabela 5.23).

A ordem crescente de estabilidade térmica das formulações dos biodieseis quanto à temperatura inicial de perda de massa é: $B.SjM_2 < B.SjM_4 < B.SjB_2 < B.SjSb_2 < B.SjSb_4 < B.SjB_4 < B.Sj(BM)_1 < B.Sj(BM)_2$.

Tabela 5.22 Dados Termogravimétricos do Biodiesel de Soja Puro e dos Biodieseis Obtidos das Diferentes Formulações dos Óleos de Mamona, Babaçu e Sebo Bovino com Óleo de Soja.

Amostras	Etapas	Temp. inicial	Temp. final	Perda de massa (%)
B. Sj_{100}	1	214,57	263,09	94,66
B. SjB_2	1	220,52	265,80	94,77
B. SjB_4	1	237,17	266,04	94,95
B. SjM_2	1	220,02	265,02	95,62
B. SjM_4	1	220,29	266,18	95,44
B. $SjSb_2$	1	228,63	265,78	94,85
	2	465,61	473,58	4,83
B. $SjSb_4$	1	233,69	260,44	71,41
	2	260,44	347,21	17,60
	3	347,21	470,30	10,63
B. $Sj(BM)_1$	1	241,95	264,41	93,71
B. $Sj(BM)_2$	1	245,49	272,71	94,21

Fonte: Elaboração própria

As curvas de Análise Térmica Diferencial (DTA) foram obtidas simultaneamente com as curvas TG, em atmosfera de oxigênio (Tabela 5.24). Todas as amostras de biodiesel apresentaram o primeiro evento de transição endotérmico que foi atribuído à volatilização. O biodiesel etílico de soja e os biodieseis das diferentes formulações apresentaram quatro transições, exceto o biodiesel obtido da aplicação de 2% de sebo bovino ao óleo de soja. As transições sequenciais das amostras foram exotérmicas atribuídas à combustão dos ésteres.

Estudos mostraram que as curvas termogravimétricas podem ser importantes para verificar tendências. Assim, biodieseis cujas curvas TG apontam para uma

menor estabilidade térmica apresentaram também uma estabilidade oxidativa menor (BERGER, 1995).

Tabela 5.23 Temperaturas de Pico do Biodiesel de Soja Puro e dos Biodieseis Obtidos das Diferentes Formulações dos Óleos de Mamona, Babaçu e Sebo Bovino com Óleo de Soja.

Amostras	Eventos	Temperatura (ºC)	Transições
B. Sj_{100}	1	232,55	Endotérmico
	2	270,43	Exotérmico
	3	465,94	Exotérmico
	4	504,34	Exotérmico
B. SjB_2	1	248,17	Endotérmico
	2	289,33	Exotérmico
	3	422,63	Exotérmico
	4	545,58	Endotérmico
B. SjB_4	1	247,15	Endotérmico
	2	299,85	Exotérmico
	3	468,49	Exotérmico
	4	519,42	Endotérmico
B. SjM_2	1	242,88	Endotérmico
	2	274,23	Exotérmico
	3	427,50	Exotérmico
	4	508,69	Exotérmico
B. SjM_4	1	245,33	Endotérmico
	2	275,49	Exotérmico
	3	439,31	Exotérmico
	4	569,17	Endotérmico
B. $SjSb_2$	1	246,33	Endotérmico
	2	285,75	Exotérmico
	3	468,48	Exotérmico
B. $SjSb_4$	1	242,08	Endotérmico
	2	332,26	Exotérmico
	3	455,69	Exotérmico
	4	527,52	Exotérmico
B. $Sj(BM)_1$	1	240,90	Endotérmico
	2	274,90	Exotérmico
	3	441,13	Exotérmico
	4	570,71	Endotérmico
B. $Sj(BM)_2$	1	254,60	Endotérmico
	2	306,83	Exotérmico
	3	592,14	Exotérmico
	4	528,52	Endotérmico

Fonte: Elaboração própria

5.12 Estabilidade Oxidativa dos Biodieseis

O processo de degradação oxidativa do biodiesel é um parâmetro de grande importância, que está diretamente relacionado com o grau de insaturação dos ésteres que o compõem, com o processo de produção adotado, umidade,

temperatura e luz. Portanto, a estabilidade à oxidação é um parâmetro que merece especial atenção, sobretudo em regiões de climas quentes e em condições normais de armazenamento. Os ésteres de ácidos graxos que compõem cada biodiesel caracterizam-se como um fator importante para determinar a estabilidade oxidativa devido às cadeias graxas insaturadas serem mais susceptíveis à oxidação que as cadeias saturadas.

5.12.1 Estabilidade oxidativa determinada por Rancimat

As amostras de biodiesel etílico apresentaram período de indução dentro do limite especificado pela ANP, com exceção do biodiesel obtido da formulação com óleo de mamona: B. SjM_2 que apresentou valor de PI abaixo de seis horas, atuando como oxidante (Tabela 5.25).

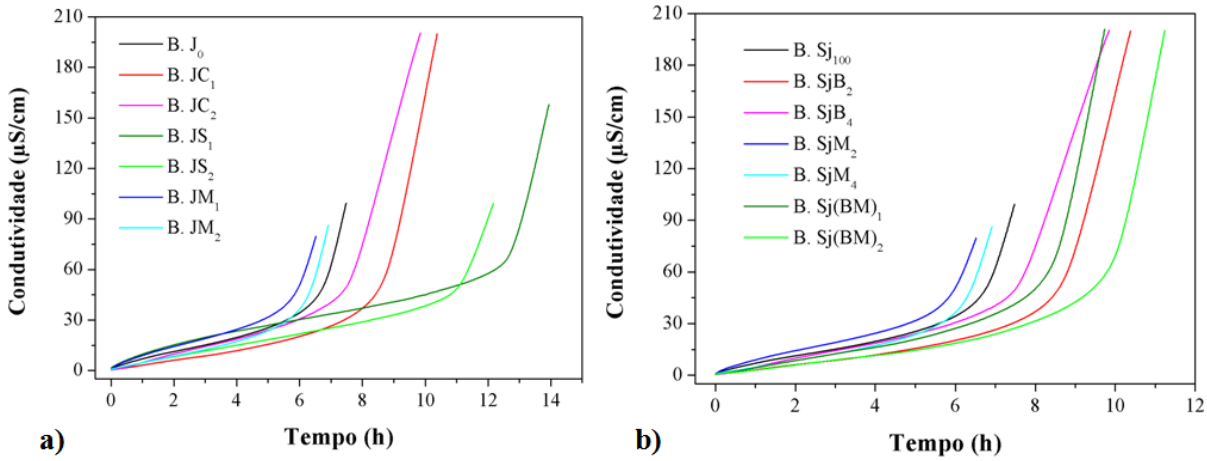
Tabela 5.24 Período de Indução do Biodiesel de Soja e suas Formulações, Determinados pelo Rancimat.

Biodieseis	PI (h)
B. Sj_{100}	6,85
B. SjB_2	8,17
B. SjB_4	7,60
B. $SjSb_2$	12,76
B. $SjSb_4$	11,14
B. SjM_2	5,97
B. SjM_4	6,33
B. $Sj(BM)_1$	8,56
B. $Sj(BM)_2$	10,06

Fonte: Elaboração própria

Um material graxo com boa estabilidade pode ser aplicado a outro que possua baixa estabilidade oxidativa, pois a aplicação dos óleos de babaçu e sebo ao óleo de soja para a obtenção do biodiesel de soja elevou sua estabilidade. A Figura 5.14 mostra o perfil das curvas do PI obtido pelo equipamento Rancimat para as amostras de biodiesel de soja puro e de suas diferentes formulações.

Figura 5.15 Perfil de Estabilidade Oxidativa do Biodiesel Etílico de Soja e suas Formulações, Determinados pelo Rancimat: (a) Misturas Binárias; (b) Misturas Ternárias.



Fonte: Elaboração própria

5.12.2 Estabilidade oxidativa determinada por PetroOxy

O PetroOxy é um equipamento que fundamenta-se na determinação do tempo de indução oxidativa através do consumo de oxigênio ocasionado pelo processo de oxidação da amostra em condições específicas de temperatura e pressão. A determinação baseia-se na aplicação de 5 mL da amostra, sob pressão de oxigênio puro a 700 kPa, elevando a temperatura até 110 ºC. O tempo necessário para a amostra absorver 10% da pressão do oxigênio aplicado no teste é o que determina ou estabelece o período de indução oxidativa. O início do processo oxidativo ocorre com a formação de radiais livres contribuindo para um maior e acelerado consumo de oxigênio com a formação dos peróxidos. Os radiais livres formados atuam como propagadores da reação, favorecendo a aceleração do consumo de oxigênio e a polimerização e formação de outros compostos oxigenados, produtos da cisão e rearranjo dos peróxidos como epóxidos, compostos voláteis e não voláteis.

Os biodieseis que apresentaram maior resistência a degradação oxidativa, de acordo com equipamento PetroOxy, foram as amostras B. $SjSb_2$ (4,10) > B. $Sj(BM)_2$ (3,35) > B. $SjSb_4$ (3,20) > B. SjB_2 (3,15) > B. $Sj(BM)_1$ (3,03), valores estão descritos na Tabela 5.26 .

Tabela 5.285 Período de Indução do Biodiesel de Soja e suas Formulações, Determinados pelo PetroOxy.

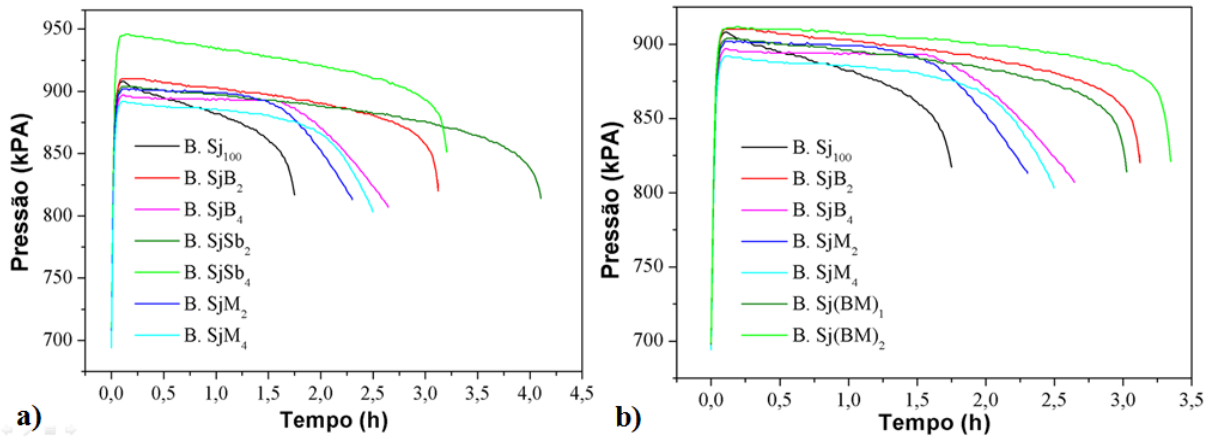
Biodieseis	PI (h)
B. Sj_{100}	1,75
B. SjB_2	3,15
B. SjB_4	2,65
B. $SjSb_2$	4,10
B. $SjSb_4$	3,20
B. SjM_2	2,30
B. SjM_4	2,50
B. $Sj(BM)_1$	3,03
B. $Sj(BM)_2$	3,35

Fonte: Elaboração própria

O período de indução (PI) obtido pelo equipamento PetroOxy para as amostras de biodiesel etílico de soja e suas diferentes formulações (Figura 5.15) mostra que o biodiesel de soja apresenta menor PI e portanto maior percentual de insaturações, demonstrando a influencia direta das características dessas amostras na estabilidade oxidativa dos biocombustíveis.

As amostras que obtiveram melhor comportamento térmico e fluidodinâmico foram as que apresentaram elevada quantidade de ésteres saturados (biodiesel de babaçu) e ésteres monoinsaturados hidroxilados (biodiesel de mamona), cuja inclusão na formulação com óleo de soja elevou a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja.

Figura 5.16 Perfil das curvas de estabilidade oxidativa do biodiesel etílico de soja puro e de suas diferentes formulações, determinados pelo PetroOxy: (a) misturas binárias; (b) misturas ternárias.

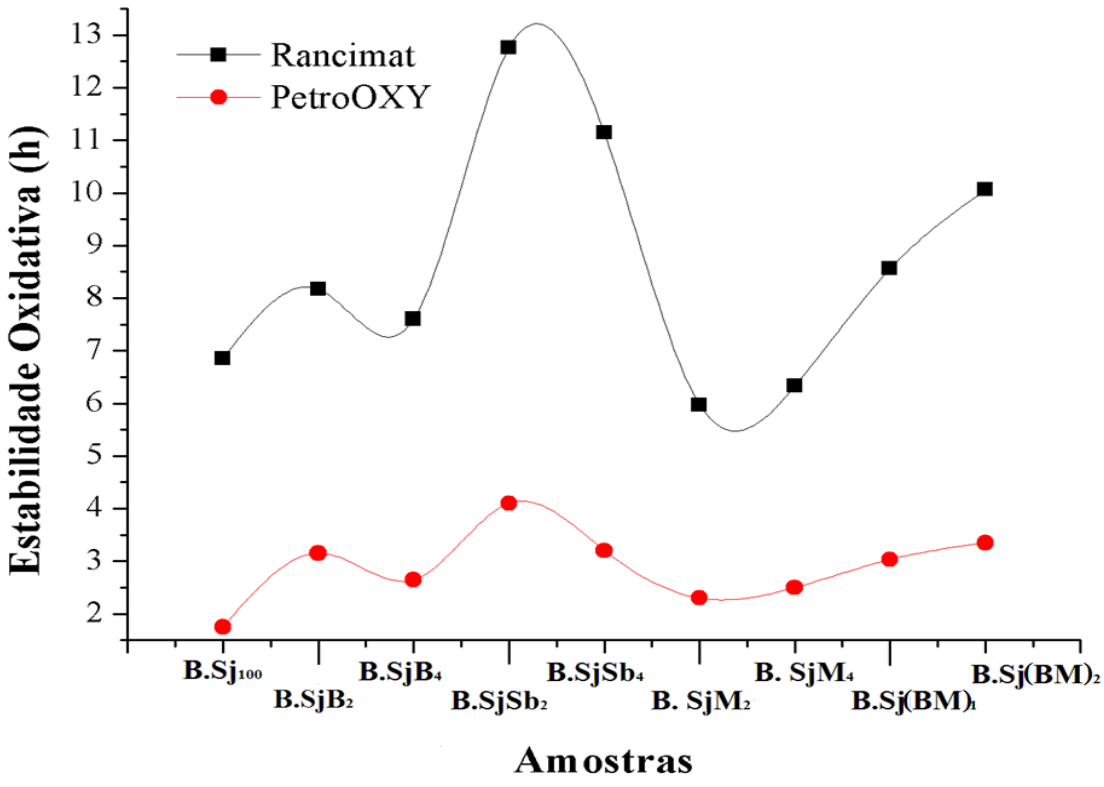


Fonte: Elaboração própria

É importante ressaltar que as técnicas utilizadas para o estudo da estabilidade oxidativa dos óleos e biodieseis apresentaram resultados de estabilidade diferenciados. Os valores de (PI) para o Rancimat mostraram-se superiores aos valores no PetroOxy. Esse comportamento pode ser atribuído a vários fatores: A aplicação da pressão e atmosfera, já que para o Rancimat a pressão é ambiente, em ar atmosférico e no PetroOxy a pressão é de 700 Kpa em oxigênio; quantidade de amostra que também é variável entre os equipamentos. Fatores que podem aumentar ou reduzir a relação de choque entre o oxigênio e os sítios propensos a oxidação resultando em uma variação nos períodos de indução oxidativa das amostras.

Na análise da Figura 5.16 percebeu-se um mesma tendência de estabilida oxidativa entre as amostras para as técnicas de Rancimat e PetroOxy.

Figura 5.17 Relação entre a Estabilidade Oxidativa Obtida pelas Técnicas Rancimat e PetroOxy.



Fonte: Elaboração própria

CONCLUSÕES

6 CONCLUSÕES

- A caracterização físico-química dos óleos de soja, babaçu e mamona e das formulações dos óleos de soja com 2 e 4% de óleo de mamona, babaçu e sebo bovino, demonstraram boas condições para a síntese do biodiesel. Para as formulações do óleo de soja com óleo de babaçu, mamona não foram necessários realizar a neutralização para a transesterificação, e embora o sebo bovino tenha apresentado acidez elevada também não foi necessário realizar uma segunda neutralização.
- O teor de ésteres do biodiesel etílico de soja puro e suas formulações, determinado por cromatografia em fase gasosa, atendeu às normas estabelecidas pela ANP, com exceção do biodiesel obtido do óleo de soja com 2% de sebo bovino.
- Os parâmetros físico-químicos dos biodieseis apresentaram-se dentro das especificações exigidas pela ANP, não havendo alterações que comprometam a qualidade dos mesmos.
- Nas propriedades fluidodinâmicas à medida que aumentou o teor de óleo de sebo bovino no óleo de soja para a síntese do biodiesel, ocorreu um aumento dos pontos de névoa, fluidez e viscosidade, indicando que o biodiesel de soja obtido da adição de sebo bovino 4% não atendeu as normas da ANP. O biodiesel de soja obtido da adição de óleo de babaçu diminuiu a resistência à fluidez;
- Em relação à estabilidade térmica verificou-se que apresentaram maior estabilidade os óleos de babaçu e mamona e suas formulações de 2% no óleo de soja. Quanto ao biodiesel de soja obtido da mistura ternária de óleo de soja com óleo de babaçu e mamona 4% foi a mais estável.
- Em relação à estabilidade oxidativa verificou-se que os óleos seguiram a tendência, pois tanto no método Rancimat quanto no PetroOxy, os mais estáveis foram os óleos de mamona e babaçu. Nas formulações dos óleos pelo Rancimat, foram mais estáveis os óleos de soja com 2% e 4% de óleo babaçu e 2% óleo de mamona; enquanto que no PetroOxy foram mais estáveis os óleos de soja com 2% de óleo de babaçu, as adições com 2 e 4% de sebo bovino. Quanto ao biodiesel etílico de soja pelo Rancimat os mais

estáveis foram os obtidos das formulações com sebo bovino 2 e 4% e mistura ternária 4%, além do que o óleo de mamona apresentou efeito pró-oxidante. Pelo PetroOxy foram mais estáveis os biodieseis etílico de soja obtidos das formulações com sebo bovino 2% e mistura ternária 4%;

- Levando em consideração as propriedades térmicas, oxidativas e fluidodinâmicas sugere-se que a mistura ternária de óleo de soja com óleo de babaçu e mamona 4% seja a formulação mais adequada para obtenção do biodiesel de soja.

REFERÊNCIAS

7 REFERÊNCIAS

ABREU, F. R. *et al*. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols, **Journal of Molecular Catalysis, 29: 209, 2004**.

ADITIVOS. 34a Reunión de la Comisión del Codex Alimentarius (2011), disponível em: http://www.codexalimentarius.net/gsfaonline/additives/index.html?lang=es. Acessado em julho de 2011.

ÁLCOOL - ETANOL BRASILEIRO. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/energia/alcool/etanol.htm>. Acessado dia 11 de novembro de 2011

ANTONIASSI, R., Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras**, Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimetos** (CEPPA), **19: 353 2001**.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTIVEIS. **Relatório anual**. 2010. Disponível em: <http://www.anp.gov/?id=324> Acesso em: 10 jun. 2010.

AMORIM, P. Q. R. **Perspectiva histórica da cadeia da mamona e a introdução da produção de biodiesel no semi-árido brasileiro sob o enfoque da teoria dos custos de transação**. Monografia de graduação – USP. Piracicaba -SP, 2005.

ARANDA, D. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias e Especificações “, apresentação em “PDF’, na FIESP,São Paulo, SP abril de 2005

CIÊNCIA E CULTURA. Agência de Notícias em CT&I: Mamona perde título de oleaginosa oficial na produção brasileira de biodiesel. Publicado em abril de 2010, disponível em: <**http://www.cienciaecultura.ufba.br/agenciadenoticias/noticias/mamona-perde-titulo-de-oleaginosa-oficial-na-producao-brasileira-de-biodiesel/**>. Acessado em agosto de 2011.

BABAÇU. Disponível em:<http://www.biodieselbr.com/plantas/babacu/babacu.htm>. Acesso em: 14 janeiro 2008

BARRETO, M. L.G; SILVA, P.C.G da; VASCONCELOS, V.M; SILVA,G.F; PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM ESCALA DE BANCADA. **VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, 27 a 30 de julho de 2009-Uberlândia, Minas Gerais, Brasil

BELLAVER, Cláudio; ZANOTTO, Dirceu L. PARÂMETROS DE QUALIDADE EM GORDURAS E SUBPRODUTOS PROTÉICOS DE ORIGEM ANIMAL, Palestra apresentada na **Conferencia APINCO 2**004. Santos-SP.

BERGER, K. G.; HAMILTON, R. J**.** *Developments in Oils and Fats*; ed. London: **Chapman & Hall**:, 1995, cap. 7.

BIODIESELBR: Sebo de boi pode virar biodiesel. O Estado de S. Paulo. Junho 2006. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/>. Acessado em: Agosto de 2011)

BIODIESEL DE SOJA É MAIS BARATO. Publicado em maio de 2010, disponível em: <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010115060524> Acessado em junho de 2011.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. Química do processamento de alimentos. São Paulo, **Livraria Varela**, 2001. 143 p.

BONDIOLI, P. The preparation of fatty acid esters by means of catalytic reactions. **Top. Catal.**, 27, 77, 2004.

CAIXETA, G. **Estudo de cenário de produção de biodiesel**. Rio de Janeiro – RJ. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado, 2009.

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.

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.; 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 Analisys and Calorimetry**, 97: 643-646, 2009.

COSTA, T. L. **Propriedades físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona.** Campina Grande - PB. Universidade Federal de Campina Grande. Dissertação de Mestrado, 2006.

CUNHA, M. E. da. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja**. Porto Alegre – RS. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado, 2008.

DABDOUB, Miguel J.; BRONZEL, João L. e RAMPIN, Márcia A.. **Biodiesel**: **visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria**. *Quím. Nova*. 2009, vol.32, n.3, pp. 776-792.

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.

DANTAS, M. B., **Blendas de Biodiesel: Propriedades de Fluxo, Estabilidade Termo-oxidativa e Monitoramento Durante Armazenamento.** Tese (Doutorado em Química) Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa 2010.

DEMIRBAS, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. **Energy Conversion and Management**, v 44,2093–2109, 2003.

DENNISTON, R. F., GONZ´ALEZ, L. A., SHARMA, R., and REAGAN, M. K. (2000). Speleothem evidence for changes in Indian summer monsoon precipitation over the last ~2300 years. ***Quaternary Researc*h** 53**,** 196–202.

Dib, F. H., **Produção de Biodiesel a partir de Óleo Residual Recilcado e Realização de Testes Comparativos com outros tipos de Biodiesel e Proporções de Mistura em um Moto-gerador.** Dissertação: (Mestrado em Engenharia Mecânica). Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Paulista, Ilha Solteira - SP, 2010.

EMBRAPA. **Embrapa Soja** (2007). Disponível em: <http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?cod_pai=2&op_page=294>. Acesso em: 27 junho de 2010

EFETIVO NACIONAL DE BOVINO CRESCE,publicado em outubro de 2010. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=1761&id_pagina=1>. Acessado em agosto de 2011

FRANKEL, E. N.; Trends Food Sci. & Technol. 1993, 4, 220; BERSET, C.; CUVELIER, M.-E.; **Sciences des Aliments**, 16, 219, 1996.

FREEDMAN, B. *et al.*; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H.; Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v 63, 1375-1380, 1986.

FILHO, JOÃO BATISTA DA SILVA**. PRODUÇÃO DE BIODÍESEL ETÍLICO DE ÓLEOS E GORDURAS RESIDUAIS (OGR) EM REATOR QUÍMICO DE BAIXO CUSTO.** Dissertação Universidade Tecnologica Federal do Paraná-UTFPR, 2010

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, p. 405-416, 2001.

GALVÃO, Luzia Patrícia Fernandes de Carvalho. Avaliação Termoanalitica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona. Dissertação- Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN,2007

GARCIA-MESA, J.A.; LUQUE DE CASTRO, M.D.; VALCARCEL,M. Factors affecting the gravimetric determination of the oxidative stability of oils. **Journal of the American Oil Chemists´ Society,**v.70, n.3, p.245-247, 1993.

GONÇALVES, M. F.; EVANGELISTA, F. R.; **Os Descompassos do Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel (PNPB) no Nordeste.** Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural. Rio Branco – AC, 2008.

HALLIWELL, B.; MURCIA, M. A.; CHIRICO, S.; ARUAMA, O. I.;Crit. Ver. Fod Sci. Nutri. **7: 35, 1995**.

HARTMAN, L.; LAGO, B. C. **A Rapid Preparation of Fatty Acid Methyl Esters from Lipids**. Laboratory Practice, v. 22, p. 475-477, 1973**.**

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. ***Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos*****.** Coordenadores: Waldomiro Pregnolatto; Neus Pascuet Pregnolatto, 3ª Edição, São Paulo: ITAL, 1985;

International Energy Agency (2009). World Energy Outlook JAIN, S; SHARMA, M. P., Stability of Biodiesel and its Blends: A review. *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 14: 667, 2010.

KARAVALAKIS, G.; STOURNAS, S.; KARONIS, D. Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends. Fuel 89:2483-2489, 2010.

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; GERPEN J. V. KRAHL,J.; Biodiesel production. (Ed.).**The biodiesel handbook**. Urbana: AOCS Press, 2004. cap. 4, p. 26-42.

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

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. *Manual do Biodiesel*. Traduzido do original "**The Biodiesel Handbook**" por Luiz Pereira Ramos, São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

KNOTHE, G. Some Aspects of biodiesel oxidative stability. Fuel Processing Technology. v. 88, p. 669-677, 2007.

KUCEK, K. T. **Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino.** Curitiba, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPR, 2004. Dissertação de Mestrado, p 107

LANG, X.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N.; REANEY, M. J.; HERTZ, P. B. Preparation and characterization of bio-diesel from various bio-oils. **Bioresource Technology**, v. 80, p. 53-62, 2001.

LIMA J. R. O., SILVA R. B. E SILVA C. M. Bidiesel de babaçu (Orgignya sp.) obtido por via etanólica, **Química Nova**,30: 600, 2007.

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

MACEDO, I. C; NOGUEIRA, L. A. H. **Avaliação do Biodiesel no Brasil_revisado**.CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. 2004.

MAIA, E. L.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **Avaliação de um Método Simples e Econômico para a Metilação de Ácidos Graxos com Lipídios de Diversas Espécies de Peixes**. Revista do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, v. 53, n. 1/2, p. 27-35, 1993.

MARCOS L. G. Barreto.; Patrícia C. G. da Silva.; Vanessa M. Vasconcelos.; Gabriel Francisco da Silva. **Produção de Biodiesel em Escala de Bancada**. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Uberlândia – MG, 2009.

MARQUES, B. A. ***Considerações Ambientais e Energéticas na Fase de Pós-Colheita de Grãos: Estudo de Caso do Estado do Paraná***. Curitiba, Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Universidade Federal do Paraná (UFPR), 2006.

MARTINS, Renata, Kátia Nachiluk, Carlos Roberto Ferreira Bueno, Silene Maria de Freitas. O BIODIESEL DE SEBO BOVINO NO BRASIL. ***Informações Econômicas****, SP, v. 41, n. 5, maio 2011*

METCALFE, L.D.; SCHMITZ, A.A.; PELCA, J.R. **Rapid Preparation of Fatty Acid Esters from Lipids for Gas Chromatographic Analysis**. Analytical Chemistry**,** v.38, n. 3, p. 514-515, 1966**.**

MOURA, K. R. M. **Otimização do Processo de Produção de Biodiesel Metílico do Sebo Bovino Aplicando um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e a Avaliação da Estabilidade Térmica**, TESE-Universidade Federal da Paraíba, 2008

MORAIS, M. S. A. **BIODIESEL DE SEBO:AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES E TESTES DE CONSUMO EM MOTORES A DIESEL**. Dissertação mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul., 2008

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

NASCIMENTO, J. D. S. da S., Eficiência de Catalisadores a Base de Argila na Produção de Biodiesel. Dissertação - Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, 2010.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Utilization of used frying oil for the production of biodiesel. **Química Nova**, 23:531-537, 2000.

O BRASIL DOS AGROCOMBUSTÍVEIS, Impactos das lavouras sobre a Terra, o meio e a sociedade. **Centro de Monitoramento dos Agrocombustíveis**, 2008.

OMACHI, I. H; RODRIGUES, L. G; STOLF, M; CANNAVAL, R & SOBREIRO, R. Produção de biomassa para Exportação: O caso do Amcel. **Revista Biomassa & Energia**, v.1, n.1, jan/mar, Viçosa-MG, 2004, P.29-36

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. de S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado.Fortaleza: Tecbio, 2003. 68p.

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.

PENTEADO, M. C. do P. de S. **Identificação dos Gargalos e Estabelecimento de um Plano de Ação de Sucesso para o programa Brasileiro de Biodiesel**.Dissertação- Escola politécnica da Universidade de São Paulo., 2005

PRYDE, E. H. Vegetables oils as diesel fuels. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.60, n.8, p.1557- 1559, 1986.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. ***Química Nova***, 29 (4): 755-760, 2006.

RAMOS, L. P. Aspectos técnicos sobre o processo de produção de biodiesel. In:SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. **Anais eletrônicos.** Disponível em: <http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm> Acesso em: 23 de agosto de 2003.

RAMPIM, M. A. **Síntese de ésteres etílicos obtidos a partir dos óleos de mamona e soja utilizando a lipase imobilizada de Termomyces lanuginosus (LIPOZYME TL IM)**. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribreirão Preto – USP. Ribeirão Preto – SP, Dissertação de mestrado, 2007.

RIOS, M. A. F, S. E. Mazzetto, J. O. B. Carioca, G. B. Arrais ; SÍNTESE DE NOVOS ADITIVOS ORIUNDOS DE FONTE RENOVÁVEL PARA APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DE DERIVADOS DO PETRÓLEO. **3° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, período de 2 a 5 de outubro DE 2005.

RODRIGUES FILHO, M. G. **Cardanol e Eugenol Modificados – Uso Como Antioxidantes no Controle do Processo Oxidativo do Biodiesel Etílico de Algodão**. Tese (Doutorado em Química) Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa 2010.

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.

SALA, J.A**. Desempenho de um motor diesel de injeção indireta em função da variação do teor de biodiesel**. 2008. 73f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Curso de Pós Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, RS, 2008.

SCHUCHARDT, U. F, *et al.* Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v 9, No. 1, 199-210, 1998.

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.

SISTEMA DE PRODUÇÃO DE SOJA; REGIÃO CENTRAL, EMBRAPA SOJA, acessado em junho de 2011, publicado em outubro de 2010, disponível em http://www.cnpso.embrapa.br/download/Sistema_Producao14_VE.pdf

SOLDI, R. A.; OLIVEIRA, A. R. S.; RAMOS, L. P.; OLIVEIRA, C. **Aditivo Redutor dos Pontos de Fluidez e de Névoa do Biodiesel dos Óleos de Soja e de Palma e de suas Misturas com Petrodiesel**- Universidade Federal do Parana- UFPR, 2007.

SRIVASTAVA, A., PRASAD, R. 2000. Triglycerides-based diesel fuels. ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, 4: 111-133.

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.; 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.

TEIXEIRA, G. A. de A.; **Avaliação do Tempo de Vida Útil de Biodiesel Metílico Obtido a partir da Mistura de Sebo Bovino e Óleos de Soja e Babaçu**. Tese (Doutorado em Química) Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa 2010.

VARGAS, R. M.; SERCHELI, R.; SCHUCHARDT, U. Transesterification of Vegetable Oils: a Review**; J. Braz. Chem. Soc., 9(**1):199-210, 1998.
VASCONCELOS, A. F. F. de. **Biodieseis Etílicos quanto aos Parâmetros Reológicos, Fluidodinâmicos, Oxidativos e Carburantes**. Tese- Universidade Federal da Paraíba, 2009.

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

WAYNICK, J. A., Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products, 2005. disponível em http://www.nrel.gov/vehiclesandfuels/npbf/pdfs/39096.pdf

ZHENG, D.; HANNA, M. A. **Journal Series Number** 11010. University of Nebraska Agricultural Research Division. 2002.

ZUCCHI, J. D.; CAIXETA-FILHO, J. V. Panorama dos principais elos da cadeia agroindustrial da carne bovina brasileira. **Informações Econômicas**, São Paulo, v. 40, n. 1, p. 18-33, jan. 2010.