



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



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS,
FLUIDODINÂMICAS E OXIDATIVAS DO BIODIESEL DE LICURI
(*SYAGRUS CORONATA*) E DAS BLENDS (LICURI/SOJA)**

Josias Alves Rocha dos Santos

JOÃO PESSOA-PB

Dezembro-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 DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS,
FLUIDODINÂMICAS E OXIDATIVAS DO BIODIESEL DE LICURI
(*SYAGRUS CORONATA*) E DAS BLENDS (LICURI/SOJA)**

Josias Alves Rocha dos Santos*

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. Dr. Petrônio Athayde Filho
Prof. Dr. Paulo Alves Wanderley**

***Bolsista: Capes**

**JOÃO PESSOA-PB
Dezembro-2011**

DEDICATÓRIA

A minha Mãe Teresinha, Meu Pai Antônio e a meus irmãos Josiel e André.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, pela minha vida, por todos os caminhos que percorri e ainda por aqueles que virão.
- À minha mãe, Teresinha, ao meu Pai, Antônio e aos meus irmãos, Josiel e André, por todo amor, compreensão, amizade e respeito.
- Aos Meus Orientadores Prof. Dr. Petrônio Athayde Filho e Prof. Dr. Paulo Alves Wanderley pela paciência, incentivo, auxílio, e amizade prestados durante a realização deste trabalho.
- Aos membros da Banca: Dra. Denise Domingos da Silva e Dra. Antônia Lúcia pelo incentivo, amizade, troca de experiências e pelas sugestões construtivas.
- Aos colegas do LPBS: Cláudia, Cleodoaldo, Enéias, Gabriela, Helivaldo, Heltinho, Juliana Figueroa, Juliana Kelly, Mateus, Petruccio, Rafael, Severino e Yuri.
- A Dra. Evaneide pela realização das análises de cromatografia gasosa.
- Ao Aluno de Doutorado Sandro pelas análises de Infravermelho.
- Ao LACOM (Laboratório de Combustíveis e Materiais) pelas análises realizadas.
- À Cooperativa Coopes pelo fornecimento da matéria prima para realização deste estudo.
- Agradeço aos professores da Universidade Federal da Paraíba pelo apoio que me deram durante o período de aulas, pois foi fundamental para minha carreira profissional.
- À Coordenação de Pessoal de Nível Superior – CAPES e ao PPGQ-UFPB, pela bolsa concedida.
- A todos os outros que de alguma forma colaboraram para realização deste trabalho.
- A todos, os meus sinceros agradecimentos.

“Pedras no caminho? Guardo todas, um dia vou construir um castelo...”

(Fernando Pessoa)

Título: Avaliação das Propriedades Físico-Químicas, Fluidodinâmicas e Oxidativas do Biodiesel de Licuri (*Syagrus coronata*) e das blendas (Licuri/Soja)

Autor: Josias Alves Rocha dos Santos

Orientadores: Prof. Dr. Petrônio Athayde Filho

Prof. Dr. Paulo Alves Wanderley

RESUMO

Este trabalho relata as propriedades físico-químicas, fluidodinâmicas e oxidativas do biodiesel de licuri (*Syagrus coronata*), visando tornar esta oleaginosa uma fonte alternativa de biocombustível no semi-árido nordestino. Objetiva também as análises das blendas de biodiesel metílico de soja e licuri (BSLX) quanto à correção das propriedades de estabilidade oxidativa. A transesterificação metílica dos óleos de licuri e soja ocorreu por catálise básica, na razão molar 1:4,5 e 1:5,5 respectivamente, temperatura 40 °C (após a adição do metóxido o banho foi desligado) e concentração 1,5% de catalisador KOH. A taxa percentual de conversão em ésteres metílicos de acordo com a estequiometria da reação de transesterificação foi de 96,65 para o biodiesel metílico de licuri e de 94,91 para o biodiesel metílico de soja. As amostras dos biodieseis foram posteriormente caracterizadas por espectroscopia no infravermelho e por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa. Os resultados de CG-EM confirmaram a presença de 51,43% do linoleato de metila e 37,40% do laurato de metila para o biodiesel metílico de soja e licuri, como componentes majoritários, respectivamente. O aumento do teor de BML na blenda levou a uma diminuição na viscosidade cinemática, no ponto de fluidez e aumento na estabilidade oxidativa. Todas as blendas se enquadraram dentro dos limites da ANP, em relação às propriedades físico-químicas e fluidodinâmicas. O consumo (L/h) de combustível no motor apresentou a seguinte ordem: BML < BSL50 < BMS, o mesmo comportamento foi observado nas misturas com diesel.

Palavras-chave: Licuri (*Syagrus coronata*), Blendas de biodiesel, propriedades físico-químicas e de fluxo, estabilidade oxidativa.

Title: Evaluation of Physical-Chemical, Fluid dynamics and Oxidative Properties of the Licuri palm nuts Biodiesel and Blends (Licuri/Soy)

Author: Josias Alves Rocha dos Santos

Advisors: Prof. Dr. Petrônio Athayde Filho

Prof. Dr. Paulo Alves Wanderley

ABSTRACT

This work describes the physical-chemical, oxidative and fluid dynamics properties of licuri palm nuts biodiesel (*Syagrus coronata*) in order to make this oleaginous plant an alternative source for biofuel production in the semi-arid climate in the northeastern region of Brazil. It also aims the analysis of blends of soy biodiesel methyl and licuri (BSLx) as a correction of the oxidative stability properties. The methyl transesterification of Licuri and soy oils was produced by basic catalysis, on molar ratio of 1:4,5 and of 1:5,5 respectively, temperature of 40 °C (after adding methoxide, the bain-marie was turned off), 1,5% concentration of KOH catalyst. The percentage rate of conversion into methyl esters according to the stoichiometry resulted from the transesterification was 96,65 for the licuri biodiesel methyl and of 94,91 for the soy biodiesel methyl. The samples were later characterized by infrared spectroscopy and by gas chromatography-mass spectrometry. The results from CG-EM confirmed the presence of 51,43% of methyl linoleate and 37,40% of methyl laurate in the soy biodiesel methyl and licuri biodiesel, as main components, respectively. The increase of the amount of BML in the blend led to a decrease in kinematic viscosity, in the the dropping point and an increase in oxidative stability. All of the blends stayed within the limits of the ANP, in relation to their physical-chemical and fluid dynamics properties. The engine fuel consumption (L/h) presented the following order: BML<BSL50<BMS, the same order was observed in the mixtures of diesel.

Keywords: Licuri palm nuts (*Syagrus coronata*), Biodiesel, blends, physical-chemical and flow properties, oxidative stability.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS GERAIS	19
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1 Óleos vegetais e gorduras.....	21
3.2 O Licuri (<i>Syagrus coronata</i>)	22
3.2.1 Taxonomia e origem.....	23
3.2.2 Descrição da planta.....	24
3.2.3 Desenvolvimento reprodutivo.....	24
3.3 Biodiesel.....	26
3.4 Composição e propriedades das matérias primas empregadas na produção de biodiesel.....	28
3.5 Reação de transesterificação.....	29
3.6 Emprego de catalisadores na produção do biodiesel.....	30
3.7 Produção de biodiesel no Brasil.....	31
3.8 Propriedades físico-químicas e a especificação brasileira do biodiesel.....	32
3.9 Estabilidade termoxidativa.....	35
4 METODOLOGIA	40
4.1 Obtenção do biodiesel.....	40
4.1.1 Obtenção do biodiesel de licuri.....	40
4.1.2 Obtenção do biodiesel de soja.....	42
4.2 Taxa de conversão do óleo em biodiesel.....	43
4.3 Preparação das blendas de biodiesel metílico de soja e licuri.....	44
4.4 Preparação das misturas de biodiesel com o diesel.....	44
4.5 Caracterização dos óleos, biodieseis e blendas.....	44
4.5.1 Teor de umidade.....	45

4.5.2 Índice de acidez.....	45
4.5.3 Índice de iodo pelo método de Hanus.....	45
4.5.4 Índice de iodo por cromatografia gasosa.....	46
4.5.5 Índice de Saponificação.....	47
4.5.6 Densidade a 20 °C.....	48
4.5.7 Viscosidade cinemática a 40 °C.....	48
4.5.8 Ponto de entupimento de filtro a frio.....	48
4.5.9 Ponto de névoa e fluidez.....	48
4.6 Caracterização química do biodiesel metílico de soja, licuri e suas blendas.....	49
4.6.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	49
4.6.2 Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa – (CG/EM).....	49
4.7 Ensaio de estabilidade à oxidação do BMS, BML e suas BSLX.....	49
4.7.1 Método do período de indução Rancimat (Norma EN 14112).....	49
4.7.2 Método do período de indução PetroOXY.....	49
4.8 Ponto de Fulgor.....	50
4.9 Teste de Consumo.....	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
5.1 Caracterização dos óleos de soja e licuri.....	52
5.2 Rendimento experimental da reação de transesterificação.....	52
5.3 Caracterização química do biodiesel metílico de soja, licuri e suas blendas.....	53
5.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	53
5.3.1.1 Análise das bandas de absorção na região de infravermelho.....	55
5.3.2 Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa (CG/EM).....	55
5.4 Propriedades físico-químicas e de fluxo do BMS, BML e suas BSLX.....	57
5.4.1 Índice de iodo e acidez para o biodiesel metílico de soja, licuri e suas blendas.....	57
5.4.2 Viscosidade cinemática.....	60
5.4.3 Ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de entupimento de filtro a frio.....	61

5.5 Estabilidade oxidativa.....	62
5.5.1 Estabilidade oxidativa para as amostras de BMS, BML e suas BSLx pelo método Rancimat.....	62
5.5.2 Estabilidade oxidativa das blendas (BSLx) determinada pelo método PetroOXY.....	65
5.6 Caracterização das misturas Biodiesel licuri/Diesel.....	66
5.7 Teste de Consumo.....	67
6 CONCLUSÕES.....	70
7 REFERÊNCIAS.....	72
8 ANEXOS.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Especificações técnicas da ANP para o biodiesel (B100).....	35
Tabela 4.1 – Fatores de contribuição para o cálculo do índice de iodo.....	47
Tabela 4.2 – Programação do Cromatógrafo.....	49
Tabela 5.1 – Características físico-químicas dos óleos de soja e licuri.....	52
Tabela 5.2 – Parâmetros calculados das equações do item (4.2).....	52
Tabela 5.3 – Composição das amostras de BMS, BML e suas BSLX determinadas por CG/EM.....	56
Tabela 5.4 – Especificações técnicas do biodiesel (B100).....	57
Tabela 5.5 – Valores do índice de iodo (método Hanus e CG/EM) e acidez para o BMS, BML e suas BSLX.....	58
Tabela 5.6 – Valores da viscosidade cinemática para o BMS, BML e suas BSLX.....	60
Tabela 5.7 – Ponto de névoa, fluidez e de entupimento para o BMS, BML e suas BSLX.....	62
Tabela 5.8 – Estabilidade à oxidação do BMS, BML e suas BSLX (Norma EN 14112, método Rancimat).....	62
Tabela 5.9 – Cálculo do I.O para o BMS, BML e suas BSLX.....	64
Tabela 5.10 – Estabilidade à oxidação das blendas (BSLX). Técnica PetroOXY.....	65
Tabela 5.11 – Caracterização das misturas BML/Diesel.....	66
Tabela 5.12 – Consumo L/h do biodiesel metílico de licuri, de soja e da BSL50 puros e suas misturas com diesel.....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Palmeira Jovem (A), Inflorescência (B), Cacho (C) e Frutos (D) do licuri.....	23
Figura 3.2 – Corte esquemático de um fruto de licuri.....	25
Figura 3.3 – Esquema da reação de transesterificação de um triacilglicerídeo catalisado por base.....	30
Figura 3.4 – Pontos reativos na molécula dos ésteres de ácidos graxos.....	36
Figura 3.5 – Mecanismo de auto-oxidação.....	37
Figura 4.1 – Óleo de licuri.....	40
Figura 4.2 – Separação da glicerina e do biodiesel metílico de licuri.....	41
Figura 4.3 – Processo de lavagem do biodiesel metílico de licuri.....	41
Figura 4.4 – Biodiesel metílico de licuri purificado.....	42
Figura 4.5 – Fluxograma da produção do biodiesel metílico de licuri e de soja.....	42
Figura 5.1 – Espectro de absorção na região do infravermelho do BMS.....	53
Figura 5.2 – Espectro de absorção na região do infravermelho da BSL50.....	53
Figura 5.3– Espectro de absorção na região do infravermelho da BSL70.....	54
Figura 5.4 – Espectro de absorção na região do infravermelho do BML.....	54
Figura 5.5 – Perfil dos ésteres saturados e insaturados do BMS, BML e suas BSLX.....	57
Figura 5.6 – Perfil do índice de iodo para o BMS, BML e suas BSLX.....	59
Figura 5.7 – Perfil do índice de acidez para o BMS, BML e suas BSLX.....	59
Figura 5.8 – Perfil da viscosidade cinemática para o BMS, BML e suas BSLX.....	60
Figura 5.9 – Variação do PN, PF e do PEFF para o BMS, BML e suas BSLX.....	61
Figura 5.10 – Evolução da estabilidade oxidativa do BMS, BML e suas BSLX determinada pela Norma EN14112.....	63
Figura 5.11 – Período de indução versus índice de oxidação para o BML, BMS e suas BSLX..	65
Figura 5.12 – Evolução da estabilidade oxidativa das blendas (BSLX) determinada pela técnica PetroOXY.....	66
Figura 5.13 – Perfil de consumo do diesel, das misturas (diesel/biodiesel) e dos biodieseis em gerador de energia.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

AOCS – American Oil Chemists' Society;

ASTM – American Society for Testing and Materials;

BMS – Biodiesel Metílico de Soja;

BSL10 – Blenda 90 % Biodiesel Metílico de soja e 10 % Biodiesel Metílico de Licuri;

BSL20 – Blenda 80 % Biodiesel Metílico de soja e 20 % Biodiesel Metílico de Licuri;

BSL30 – Blenda 70 % Biodiesel Metílico de soja e 30 % Biodiesel Metílico de Licuri;

BSL50 – Blenda 50 % Biodiesel Metílico de soja e 50 % Biodiesel Metílico de Licuri;

BSL70 – Blenda 30 % Biodiesel Metílico de soja e 70 % Biodiesel Metílico de Licuri;

BML – Biodiesel Metílico de Licuri;

CG-EM – Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa;

INT – Instituto Nacional de Tecnologia;

IO – Índice de oxidação;

PI – Período de Indução;

PEFF – Ponto de Entupimento de Filtro a Frio;

PN – Ponto de Névoa;

PF – Ponto de Fluidez;

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação ambiental e a possibilidade do esgotamento de combustíveis fósseis impulsionaram a busca por fontes renováveis de energia não poluidoras do meio ambiente. Dentre essas fontes alternativas merece destaque o biodiesel, combustível resultante de um processo químico denominado transesterificação, onde ésteres de ácidos graxos são obtidos pela reação de óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool (em geral, metanol ou etanol), em meio ácido ou básico (CANDEIA, 2008).

O biodiesel apresenta várias vantagens adicionais em comparação ao combustível fóssil, como: menor emissor de óxido de carbono, baixo conteúdo de enxofre, baixo conteúdo aromático, derivado de matéria-prima renovável, biodegradável, possui alto ponto de fulgor (fato este lhe confere manuseio e armazenamento seguros) e apresenta excelente lubricidade (KNOTHE et al, 2006).

A produção de biodiesel é uma oportunidade tecnológica e estratégica para o Brasil, tendo em vista que o País possui em abundância as matérias primas necessárias para a produção deste combustível. Entretanto, a implementação deste combustível requer uma estrutura organizada de forma a atingir todos os mercados, ganhando assim competitividade. Para isso são necessários investimentos em todas as áreas da cadeia produtiva do biodiesel para a obtenção de desenvolvimento tecnológico, de forma a se alcançar um produto de alta qualidade (ARAÚJO, 2008).

O uso de 2% de biodiesel no diesel tornou-se obrigatório desde 2008, assumindo no mercado total uma demanda de 1 bilhão (L/ano). Após julho de 2009, esse percentual passou para 4% com aumento da demanda para 1,8 bilhões (L/ano). Atualmente, com adição de 5% de biodiesel no diesel, o Brasil deve fechar o ano como o maior mercado consumidor de biodiesel, com uma demanda em torno dos 2,8 bilhões de litros (ANP, 2011).

Devido à crescente demanda por biodiesel, pesquisadores vêm estudando novas espécies com melhor adaptação as condições edafoclimáticas de cada região, inclusive no semi-árido nordestino, região esta que possui poucas opções de oleaginosas compatíveis com as restrições de solo e clima e com os sistemas produtivos adotados pela agricultura familiar.

A vegetação típica do semi-árido tem sido descrita na literatura como pobre e de pouca importância biológica. Porém, levantamentos mostram que este ecossistema possui um considerável número de espécies endêmicas que devem ser consideradas como um patrimônio biológico de valor incalculável. Além da grande importância biológica, a vegetação da caatinga apresenta um potencial econômico ainda pouco valorizado. Em termos de potencialidade frutífera, entre outras plantas, destaca-se o licuri que por ser uma palmeira totalmente aproveitável, vem sendo amplamente explorada desde os tempos coloniais (KILL, 2002).

O licuri (*Syagrus coronata*) é uma palmeira bem adaptada às regiões secas e áridas da caatinga e possui grande potencial energético, alimentício, ornamental e forrageiro. O óleo das amêndoas desta espécie possui características excelentes para produção de biodiesel, devido a sua composição ser predominantemente láurica. O fato destes ésteres láuricos serem compostos de cadeias curtas faz com que a reação de obtenção do biodiesel seja facilitada e a ausência de insaturações na estrutura do ácido láurico eleva sua estabilidade oxidativa.

As propriedades do biodiesel são fortemente influenciadas pelas características individuais dos ésteres graxos que formam esse combustível (KNOTHE, 2005). Ésteres de ácidos graxos insaturados são significativamente mais susceptíveis à oxidação que os de ácidos graxos saturados, assim os biodieseis que apresentam maior predominância destes ésteres em sua composição exibem taxas elevadíssimas de oxidação, como o biodiesel de soja (WAYNICK, 2005; PARK et al., 2008). Já o biodiesel de licuri por possuir uma grande percentagem de ésteres de ácidos graxos saturados e pequena de insaturados apresenta uma alta estabilidade oxidativa.

Deste modo, o biodiesel de licuri, pode ser utilizado como aditivo antioxidante em misturas com outros de baixa estabilidade. Assim, neste trabalho foi realizado uma avaliação do biodiesel de licuri (*Syagrus coronata*) com o intuito de promover esta oleaginosa como fonte alternativa de biocombustível no semi-árido nordestino, como também avaliar a eficiência de proporções de blendas de biodiesel metílico de licuri e soja, em relação às propriedades físico-químicas, de fluxo e estabilidade oxidativa.

Capítulo 2

OBJETIVOS

2 OBJETIVO GERAL

Com o propósito de ampliar o conhecimento científico com relação à produção de biodiesel no Brasil, o presente trabalho tem como objetivo principal obter e caracterizar o biodiesel, a partir do óleo de licuri bruto, como também avaliar a eficiência de proporções de blendas de biodiesel metílico de soja e de licuri, em relação às propriedades físico-químicas, fluidodinâmicas e estabilidade oxidativa.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para o desenvolvimento deste estudo os seguintes objetivos fizeram-se necessários:

- i. Caracterização dos óleos de soja e licuri a serem utilizados em relação as suas propriedades físico-químicas;
- ii. Sintetizar os biodieseis metílicos de soja e de licuri por meio da reação de transesterificação homogênea alcalina;
- iii. Preparar blendas (v/v) biodiesel metílico de soja e de licuri com composição intermediária a estes;
- iv. Determinar a composição do biodiesel metílico de soja e de licuri e as alterações em suas blendas através da cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-EM);
- v. Determinar o perfil espectroscópico na região do infravermelho para o biodiesel metílico de soja, licuri e suas blendas;
- vi. Determinar as propriedades físico-químicas e de fluxo do biodiesel metílico de soja, licuri e suas blendas;
- vii. Determinar a estabilidade oxidativa do biodiesel metílico de soja, licuri e suas blendas;
- viii. Testar o consumo do BML, BSL50 e do BMS em gerador de energia a diesel.

Capítulo 3
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Óleos vegetais e gorduras

Os óleos e gorduras são substâncias de origem vegetal, animal ou microbiana, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. A primeira distinção entre um óleo e uma gordura é na sua aparência física. De um modo geral, os óleos são definidos como substâncias líquidas à temperatura ambiente, enquanto que as gorduras caracterizam-se como substâncias sólidas. Os óleos e gorduras são formados, principalmente, por triglicerídeos ou triacilgliceróis, resultantes da combinação entre três moléculas de ácido graxos e uma molécula de glicerol. (MORETTO e FETT, 1998).

Nos ácidos graxos saturados, os átomos de carbono estão ligados entre si por ligações simples e nos ácidos graxos insaturados por ligações duplas, podendo estes, serem denominados mono-, di-, tri- e poliinsaturados. Os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras são constituídos, geralmente, por ácidos carboxílicos de cadeia longa, podendo conter 4 a 30 átomos de carbono (MORETTO e FETT, 1998; BOBBIO e BOBBIO, 2001).

Os ácidos graxos saturados organizam-se com facilidade em cristais e como as forças de van der Waals são fortes, eles possuem ponto de fusão relativamente elevados. Os pontos de fusão aumentam com o aumento do peso molecular. A configuração cis da ligação dupla de um ácido graxo insaturado impõe uma curva rígida à cadeia de carbono que interfere na organização cristalina, causando a redução da atração de van der Waals, entre as moléculas. Conseqüentemente, ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão mais baixos (MORETTO e FETT, 1998).

Os ácidos graxos que ocorrem com maior freqüência na natureza são conhecidos pelos seus nomes comuns, como nos casos dos ácidos butírico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, araquídico entre os saturados e os dos ácidos oléico, linoléico, linolênico e araquidônico entre os insaturados (MORETTO e FETT, 1998; BOBBIO e BOBBIO, 2001).

Os triacilgliceróis podem ser hidrolisados, liberando com isso ácido graxo e glicerol. Se esta hidrólise é feita em meio alcalino, formam-se sais de ácidos graxos, os sabões, e o processo chamado de saponificação, sendo este o processo de fabricação

de sabão a partir de gordura animal empregando um meio com NaOH ou KOH como meio alcalino.

Os ácidos graxos diferem entre si a partir de três características:

1. O tamanho de sua cadeia hidrocarbônica;
2. O número de insaturações;
3. Presença de grupamentos químicos.

Quanto maior a cadeia hidrocarbônica da molécula, maior o número de cetano e a lubricidade do combustível. Porém, maior o ponto de névoa e o ponto de entupimento. Assim, moléculas exageradamente grandes (ésteres alquílicos do ácido erúcico, araquidônico ou eicosanóico) tornam o combustível de uso difícil em regiões com temperaturas baixas (MORETTO e FETT, 1998).

Quanto às insaturações, quanto menor o número de insaturações (duplas ligações) nas moléculas, maior o número de cetano do combustível, ocasionando uma melhor "qualidade à combustão". Se por um lado, um aumento no número de cetano ocasiona também um aumento no ponto de névoa e de entupimento (maior sensibilidade aos climas frios), por outro lado, um elevado número de insaturações torna as moléculas menos estáveis quimicamente. Isso pode provocar inconvenientes devido a oxidações, degradações e polimerizações do combustível (ocasionam um menor número de cetano ou formação de resíduos sólidos), quando inadequadamente armazenado ou transportado (MORETTO e FETT, 1998).

3.2 O Licuri (*Syagrus coronata*) (Ramalho C. I.)

A caatinga, vegetação típica do semi-árido tem sido descrita na literatura como pobre e de pouca importância biológica. Porém, levantamentos mostram que este ecossistema possui um considerável número de espécies endêmicas que devem ser consideradas como um patrimônio biológico de valor incalculável. Além da grande importância biológica, a vegetação da caatinga apresenta um potencial econômico ainda pouco valorizado. Em termos de potencialidade frutífera, entre outras plantas, destaca-se o licuri (Figura 3.1A) que por ser uma palmeira totalmente aproveitável, vem sendo amplamente explorada desde os tempos coloniais (KILL, 2002). Por ter uma grande importância social para o semi-árido é conhecida por alguns como “o ouro verde do semi-árido nordestino”.

O licuri (*Syagrus coronata*) é uma palmeira bem adaptada às regiões secas e áridas da caatinga e possui grande potencial energético, alimentício, ornamental e forrageiro, sendo o seu manejo de grande importância para essas regiões visto que as mesmas apresentam limitações para a agricultura.

A otimização do uso dessa palmeira, certamente contribuirá para melhoria da qualidade de vida da população, tanto com a utilização dos seus frutos na alimentação humana, pois estes apresentam um bom valor nutricional, como também para aumentar o desenvolvimento sócio-econômico do semi-árido gerando renda para a população pela utilização do óleo de suas amêndoas como fonte para produção de biodiesel.



Figura 3.1 – Palmeira jovem (A), Inflorescência (B), Cacho (C) e Frutos (D) do licuri (*Syagrus coronata*).

3.2.1 Taxonomia e origem

O licuri (*Syagrus coronata*) (Martius) Beccari, pertence à família Arecaceae, subfamília Arecoideae, tribo Cocoeae, subtribo Butineae (Noblick, 1991). Segundo Uhl et al. (1995), essa subfamília reúne atualmente 115 gêneros e 1500 espécies, sendo a maior entre as Arecaceae. É uma palmeira típica do semi-árido nordestino, a espécie tem uma nítida preferência pelas regiões secas e áridas das caatingas, abrangendo o norte de Minas Gerais, ocupando toda a porção oriental e central da Bahia, até o sul de Pernambuco, incluindo também os Estados de Sergipe e Alagoas (NOBLICK, 1986), sendo conhecida ainda por ARICURI, NICURI, ALICURI E OURICURI.

3.2.2 Descrição da Planta

O licuri é uma planta reconhecida na composição da caatinga. Mede de 8 m a 11 m, tendo folhas com mais ou menos 3 m de comprimento, pinadas de pecíolo longo com bainha invaginante, e seus folíolos, de coloração verde-escura, estão arranjados em vários planos (LORENZI, 1992). Seu estipe é recoberto pela base das bainhas das folhas mais velhas, arranjadas numa seqüência de espiral, que caem após certo período de tempo, deixando cicatrizes que formam um desenho muito atrativo.

A palmeira é monóica, apresentando inflorescência interfoliar, muito ramificada, protegida por uma bráctea (espata) lenhosa, conhecida como cimba, de até 1 m de comprimento, com grande quantidade de flores amarelas pequenas com perianto não vistoso, flores masculinas longas e coriacea com seis estames. Flores femininas são mais curtas com ovário súpero, tricarpelar, trilocular, com um óvulo em cada lóculo, sendo, apenas um lóculo fértil (JOLLY, 1985, REYS, 2002) (Figura 3.1B).

O fruto é uma drupa com endosperma abundante, ovóide e carnoso, quando seco apresenta endoderme oleaginosa, em forma de cachos repetidos. O cacho de licuri (Figura 3.1C) tem em média 1.357 frutos, que têm comprimento e diâmetro médios de 2,0 cm e 1,4 cm, respectivamente (CREPALDI et al., 2001). O tegumento externo do fruto é muito fino e a polpa, carnosa e comestível, apresentando 49,2% de óleo 11,5% de proteína e 13,2% de carboidratos além de cálcio, magnésio, ferro, cobre e zinco. A semente (mais de 50% do fruto) é constituída por $\frac{3}{4}$ de amêndoa, contendo 70% de óleo (CREPALDI et al. 2001).

Enquanto verdes, os frutos possuem o endosperma líquido, que se torna sólido no processo de amadurecimento, dando origem à amêndoa. Quando maduros estes apresentam uma coloração que varia do amarelo-claro ao laranja, dependendo não apenas do seu estágio de maturação, mas também dos indivíduos considerados (Figura 3.1D).

3.2.3 Desenvolvimento reprodutivo

Por ser o licuri uma espécie de ocorrência natural, não existe trabalhos sobre a sua fenologia, no entanto Bondar (1938), afirma que embora floresça e frutifique o ano todo, os meses de março, junho e julho apresentam maior frutificação, caracterizando o

período da safra. Por outro lado, Lorenzi (1992), afirma que a safra do licuri ocorre no período de outubro a dezembro. Para Pitman (2000), a frutificação do licuri ocorre durante um longo período do ano, no entanto parece ter o seu pico de floração definido em cada área específica. Segundo o autor, este fenômeno está relacionado aos índices pluviométricos, visto que a chuva não cai igualmente sobre o semi-árido nordestino. Isto é importante porque garante a oferta de frutos durante todo o ano.

O licurizeiro começa a frutificar, seis anos após o plantio. A produção média anual em um hectare nativo de licuri é de 2.000 Kg de coquinhos. Nos anos de pluviosidade abaixo da média, a produção diminui, porém sempre ocorre de maneira satisfatória. No entanto, em um licurizal bem plantado e bem cultivado, a produção de coquinhos não deverá ser inferior a 4.000 quilos (SANTOS E SANTOS, 2002).

Em termos constitucionais, o fruto do licuri pode ser composto de várias partes, como apresentado na Figura 3.2:



Figura 3.2 – Corte esquemático de um fruto de licuri.

- Epiderme: superfície externa lisa e cerosa, sua cor varia dependendo da variedade e maturidade do fruto;
- Mesocarpo fibroso: também chamado de cairo, é a parte intermediária, tem aparência “palha” e geralmente cor castanha;
- Endocarpo: também chamado de cáscara, tem cor negra, é muito duro apresenta três costuras longitudinais mais ou menos salientes, separando os três poros germinativos;
- Albúmen: também chamado de amêndoa ou polpa, geralmente tem cor branca brilhante.

3.3 Biodiesel

A substituição total ou parcial de combustíveis de origem fóssil (óleo diesel), sempre teve um claro apelo ambiental, pois é de domínio público que as emissões derivadas de seu uso geram um aumento na concentração atmosférica dos gases causadores do efeito estufa, chuva ácida e redução da camada de ozônio (Vasconcellos, 2002).

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

Algumas pesquisas foram desenvolvidas para realizar o craqueamento térmico-catalítico do óleo vegetal e produzir os hidrocarbonetos semelhantes aos que constituem o diesel, porém o processo era muito custoso e garantia rendimentos de no máximo 70%. Outra linha de pesquisa mostrou que os derivados de óleos vegetais apresentariam características muito próximas as do diesel quando submetidos a um processo de transesterificação (DANTAS, 2010).

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

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – (ANP) através da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, definiu o biodiesel como:

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

Enquanto produto, o biodiesel apresenta características físico-químicas semelhantes as do óleo diesel, podendo ser utilizado em motores do ciclo diesel praticamente sem nenhuma modificação. Apresenta todas as características necessárias para substituir o óleo diesel, com a vantagem de ser virtualmente livre de enxofre e de compostos orgânicos nocivos ao ser humano (Altin et al., 2001).

Além de ser uma fonte de energia renovável, é biodegradável e pouquíssimo tóxico (Haas et al.,2001; Lue et al., 2001; Bagley et al., 1998), possibilita uma expressiva capacidade de redução da emissão de matéria particulada e gases poluentes causadores do efeito estufa (Meher et al.,2006). Seu caráter renovável está apoiado no fato de serem suas matérias primas oriundas de práticas agrícolas, ou seja, de fontes renováveis, ao contrário dos derivados de petróleo. Por outro lado, todo o gás carbônico emitido na queima do combustível é capturado pelas plantas, fazendo com que sua produção seja segura, não causando riscos ao meio ambiente.

A fonte para a produção do biodiesel pode ser escolhida de acordo com a disponibilidade em cada região ou país. Qualquer fonte de ácido graxo pode ser em princípio usada na síntese de biodiesel. Em relação ao álcool a ser utilizado, geralmente se trabalha com metanol ou etanol, devido às propriedades físicas, polaridade e por possuírem curta cadeia carbônica, apresentando maiores rendimentos na reação de transesterificação (Silva, C.,2007).

A produção de biodiesel pode gerar mais empregos no setor primário, evitando assim o fluxo migratório para as cidades. É também considerado um excelente lubrificante, pois o mesmo pode aumentar a vida útil do motor de veículos.

O biodiesel é facilmente produzido e armazenado. Devido ao pequeno risco de explosão, é facilmente transportado. Além disso, no processo da transesterificação resulta como subproduto a glicerina (Shuchrdt et al., 1998; Encinar et al., 1999; Encinar et al., 2002), cujo aproveitamento é outro aspecto importante na viabilização do processo da produção do biodiesel, fazendo com que este se torne competitivo no mercado de combustíveis (Ferrari et al., 2005).

Por outro lado, a glicerina pode ser utilizada na indústria de cosméticos na forma de sabonetes, cremes, xampus, hidratantes e produtos de limpeza, dentre outros. Entretanto, com a implementação do Programa de Biodiesel no Brasil, novas possibilidades e utilização da glicerina deverão ser investigadas, visto que o mercado não irá absorver a grande demanda de glicerina produzida como subproduto (ARAÚJO,

2008).

Depois de se extrair o óleo das plantas oleaginosas, tem-se a fração protéica, uma espécie de “bagaço” (destrito sólido). Este material não precisa ser descartado, podendo ser utilizado como alimento, ração animal, adubo orgânico na agricultura ou como combustível para caldeiras em vários tipos de indústrias. Outro detalhe importante deste circuito biodinâmico é que o gás carbônico produzido com a queima do biodiesel durante a sua utilização nos motores é recuperado pela fotossíntese da próxima safra das oleaginosas cultivadas, completando a reciclagem da natureza e de aproveitamento máximo dos recursos energéticos (ARAÚJO, 2008).

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

É evidente que avanços tecnológicos significativos ainda precisam ser alcançados para transformar o biodiesel em um produto realmente sustentável e economicamente competitivo, a viabilidade econômica é mais comprometida pelos altos preços das matérias-primas, do que por limitações tecnológicas ou do processamento (DABDOUB et al., 2009). É importante levar em consideração que os óleos vegetais como matérias-primas para biodiesel competem com o uso como alimentos e no setor químico, além da quase inexistência de experiência agrônoma com a maioria das oleaginosas, o que exige investimentos em estudos de impactos socioeconômicos e em pesquisas agrônomicas (DAUBDOUB; BRONZEL, 2009).

Os fatores importantes e que deverão nortear as pesquisas, os avanços e, conseqüentemente, o sucesso do biodiesel no que diz respeito à escolha da matéria-prima são: composição química do óleo extraído, percentual de óleo na semente, elevado rendimento energético por unidade de área, produção abundante de óleos a custos reduzidos, além do tipo e também sua disponibilidade em determinada região (PINTO et al., 2005; GRIMALDI et al., 2005; ABREU et al., 2004). As gorduras animais como o sebo bovino, óleo de peixe e a banha de porco possuem estrutura química semelhantes aos óleos vegetais, diferenciando na distribuição e nos tipos dos ácidos graxos.

A utilização de gordura animal e gordura residual é ampla e viável, visto que há grande produtividade e disponibilidade dessas matérias-primas no país (MOURA, 2008; RAMALHO, 2008). Além destas, há disponibilidade dos óleos de frituras e gordura de

esgoto que podem solucionar problemas ambientais como resíduos e lixos urbanos (ROSENHAIM, 2009).

Em relação as microalgas, muitas especulações têm surgido quanto às suas potencialidades na produção de biodiesel. Existem composições químicas descritas para algumas delas que indicam a presença de até 55,3% de ácido linolênico (C18:3), como é o caso da *Spirulina platensis* (DAUBDOUB; BRONZEL, 2009). Espécies como a *Chlorella kesslen*, *Chlorella vulgaris* e *Scenedemus obliquines* produzem elevados teores de ácidos graxos insaturados, e em particular poli-insaturados, quando cultivadas na presença de dióxido de carbono. Esses resultados indicam que esses óleos têm elevada tendência à oxidação (polimerização), não sendo apropriados à produção de biodiesel (DAUBDOUB; BRONZEL, 2009).

Alguns artigos que descrevem resultados laboratoriais ou teóricos têm indicado que muitas microalgas possuem a capacidade de produzir quantidades consideráveis de triglicerídeos, podendo variar de 20 a 50% do peso da célula seca. Esses cálculos teóricos, de forma entusiasta, indicam que poderia ser obtido o equivalente de até 30.000 L de óleo por hectare. Porém, os rendimentos obtidos até o presente são de no máximo 10 ou 20% desse máximo teórico. Os triglicerídeos produzidos por essas algas podem, ainda, ter a sua composição química modificada em teores de ácidos graxos, de acordo com fatores como as condições de crescimento fototrópicas (intensidade de luz, temperatura) e/ou heterotrópicas (suplementação ou restrição de determinadas substâncias químicas que influenciam o metabolismo, além de aumentar o volume de óleo produzido (DAUBDOUB; BRONZEL, 2009).

3.5 Reação de transesterificação

De um modo geral, chama-se transesterificação a reação de um lipídeo com um álcool para produzir um éster e um co-produto, o glicerol. O processo global de transesterificação de óleos vegetais e gorduras é uma seqüência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários. Nesta reação (Figura 3.3), são necessários 3 moles de álcool para cada mol de triglicerídeo. Na prática, é sempre utilizado um excesso de álcool de modo a aumentar o rendimento em ésteres (deslocar a reação para o sentido de formação do éster). Na maioria dos casos, é utilizado um catalisador (NaOH, ou KOH) de forma a acelerar a reação (Ferrari et al., 2005).

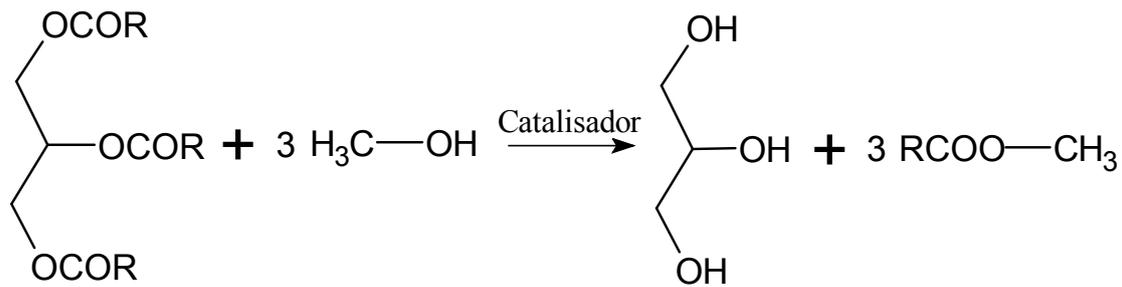


Figura 3.3 – Esquema da reação de transesterificação de um triacilglicerídeo catalisada por base.

O equilíbrio da reação de transesterificação depende da reatividade e da relação molar entre os reagentes. A velocidade da reação diminui na seguinte ordem: $\text{CH}_3\text{OH} >$ álcool primário $>$ álcool secundário $>$ álcool terciário em presença de catalisadores alcalinos. A espécie química que de fato toma parte na reação não é o álcool, mas a sua base conjugada, a qual pode ser melhor solvatada e envolvida pelas moléculas de solvente quando apresentar menor impedimento espacial. A utilização de álcoois de cadeia longa favorece a solubilidade entre os ésteres formados e a glicerina, impedindo a separação de fases e diminuição do rendimento da reação (DANTAS, 2010).

3.6 Emprego de catalisadores na produção do biodiesel

Dentre os vários tipos de catalisadores estudados para a reação de transesterificação, os mais tradicionais são as bases e ácidos de Brønsted, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e os ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos. Os catalisadores básicos não iônicos como a trietilamina, piperidina e guanidinas, podem ser usados na transesterificação dos triacilglicerídeos, evitando a formação de subprodutos indesejáveis como a formação de sais dos ácidos graxos.

A maior parte dos trabalhos descritos na literatura emprega catalisadores básicos, onde foram observados maiores rendimento e seletividade (DANTAS et al. 2009). Estes catalisadores favorecem cineticamente a transesterificação, em relação aos catalisadores ácidos, requerendo menor razão molar óleo/álcool e podendo ser efetuada à temperatura ambiente. Outra vantagem é que a catálise básica se processa sob condições operacionais mais brandas, tornando o meio reacional menos corrosivo à superfície dos reatores.

No entanto, apresenta como desvantagem a necessidade de um meio racional muito anidro para evitar a formação de emulsões e saponificação. Esses parâmetros tornam a transesterificação de óleos vegetais via catálise básica mais interessante nos processos industriais (SUAREZ et al, 2007).

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

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

3.7 Produção de biodiesel no Brasil

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

O Brasil apresenta grande potencial para exploração de biomassa para fins alimentício, químico e energético. Sua extensão territorial e o clima tropical propiciam a plantação de sementes oleaginosas. As pesquisas nas áreas de produção de oleaginosas e produção do biodiesel, desenvolvidas por diversas universidades, centros de pesquisa e empresas privadas, o colocam em condições de liderar a produção mundial de biodiesel.

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) é um programa interministerial do Governo Federal que objetiva de forma sustentável, tanto técnica, como econômica, a produção e uso do Biodiesel, com enfoque na inclusão social e no

desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda.

A introdução do uso comercial de biocombustíveis na matriz energética através da lei nº 11.097, de 13/01/2005, determina o uso de misturas biodiesel/diesel fóssil. O programa sempre teve como objetivo estratégico a diversificação das matérias-primas, estimulando as vocações e os mercados agrícolas de todo o país, a construção de pólos econômicos regionais a partir das usinas de biodiesel, bem como um forte estímulo ao desenvolvimento regional e social, através da incorporação de milhares de produtores, incluindo os agricultores familiares e os assentados da reforma agrária. O programa também vem estimulando uma transição do óleo de soja como matéria-prima predominante – 80% da produção de biodiesel – para uma matriz diversificada. Para isso, estão sendo feitos investimentos em tecnologia agrícola, para o desenvolvimento de novas oleaginosas e aumento de produtividade nas já conhecidas, buscando, a partir desse novo conhecimento, aproveitar, dentro de um conceito de sustentabilidade ambiental, as áreas disponíveis, em especial, no semi-árido brasileiro.

Desde janeiro de 2010 a comercialização com a mistura até 5% de biodiesel, o B5, é obrigatória. Caberá a ANP monitorá-las, certificando a qualidade dessas misturas através de análises laboratoriais e evitando, assim, que o produto seja adulterado, como acontece com a mistura de álcool na gasolina (Resolução ANP nº 15).

3.8 Propriedades Físico-Químicas e a especificação brasileira de biodiesel

As principais propriedades monitoradas, bem como os métodos analíticos sugeridos pelo regulamento técnico 1/2008 da ANP, são discutidas brevemente a seguir, e apresentadas na tabela 3.1.

Viscosidade cinemática

A viscosidade é resistência à vazão que um líquido apresenta quando submetido à ação da gravidade. A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação (KNOTHE, 2005). A presença de sabões residuais, triacilglicerídeos e os produtos da degradação oxidativa no biodiesel, aumentam a viscosidade ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor (LÔBO et al., 2009). Estes contaminantes podem, portanto, ser monitorados indiretamente através da determinação da viscosidade cinemática a 40 °C.

A norma EN 14214 (EN ISO 3104) estabelece um intervalo aceitável de 3,5 a 5,0 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ASTM-D6751 (D445) permite um intervalo de 1,9 a 6,0 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e a ANP com limite aceitável de 3,0 a 6,0 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. A ANP além dos métodos analíticos citados recomenda também o método ABNT NBR 10441.

Ponto de Fulgor

Definido como a temperatura em que um líquido se torna inflamável em presença de uma chama ou faísca. Esta propriedade assume importância em relação à segurança nos transportes, manuseios e armazenamentos. O ponto de fulgor do biodiesel é superior à temperatura ambiente, significando que o combustível não é inflamável nas condições normais onde ele é transportado, manuseado e armazenado. O ponto de fulgor é diretamente influenciado pelo teor do álcool contaminante do biodiesel. O limite mínimo admitido é 100°C.

Ponto de névoa e ponto de fluidez

O ponto de névoa e ponto de fluidez são parâmetros que avaliam o desempenho do biodiesel a baixas temperaturas e que estão diretamente relacionados ao teor de ácidos graxos saturados do biodiesel. Em temperaturas baixas os ácidos graxos saturados formam cristais invisíveis a olho nu que com o decréscimo da temperatura atingem diâmetros maiores se tornando visíveis e formando uma suspensão turbida ou enovoadada denominado ponto de névoa. A temperatura que leva a aglomeração ainda maior de cristais o suficiente para impedir o escoamento livre do fluido é denominada de ponto de fluidez.

Ponto de Entupimento do filtro a frio

A temperatura de operabilidade limite para combustíveis não pode ser predita de maneira confiável apenas pelas medidas de ponto de névoa (KNOTHE, 2005). Assim, o ponto de entupimento de filtro a frio, é o teste utilizado para calcular a temperatura mais baixa na qual um combustível flui, sem restrições. O limite máximo do PEFF para o B100 de acordo com a resolução ANP 7/ 2008 é de 19 °C para as regiões sul, sudeste centro-oeste e o estado da Bahia devendo ser anotado para as demais regiões.

Índice da acidez

Expresso como a massa de KOH em mg necessária para neutralizar 1g de amostra. É a medida do teor de ácidos graxos livres presente no biodiesel que podem prejudicar o motor. O valor máximo permitido pela resolução 7/2008 é de $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$. O método ASTM 664 determina o índice de acidez (IA) por titulação potenciométrica e o método europeu EN 14104, sugere o uso da fenolftaleína como indicador.

Índice de iodo

O índice de iodo exprime-se na quantidade de halogênio fixado em 100g de gordura ou de óleo. Os resultados obtidos por este método dependem de fatores tais como o tempo de contato, a natureza do portador do iodo (solução utilizada na determinação) e o excesso de iodo, sendo necessário cumprir estritamente as mesmas condições. As ligações insaturadas estão envolvidas nos processos oxidativos que levam a degradação do biodiesel na armazenagem. Não há limites especificados para o índice de iodo pela ANP 7/2008, no entanto, o biodiesel contendo ésteres graxos polinsaturados com índice de iodo superior a $120 \text{ g de I}_2/100\text{g}$ de amostra não são recomendados pela EN 14214 (KNOTHE ET AL., 2006, DAUBDOUB; BRONZEL, 2009).

Poder Calorífico

O poder calorífico de um combustível indica a quantidade de energia desenvolvida pelo combustível por unidade de massa, quando o mesmo é queimado. A queima significa a combustão no funcionamento do motor. O poder calorífico do biodiesel é muito próximo ao do diesel mineral (diferença em torno de 5%).

Em complemento ao cumprimento das especificações de utilização do biodiesel, outras propriedades também se tornam importantes, como os teores de água e sedimentos, cinzas, Glicerina livre, acidez, etc.

De um modo geral, a diversidade de matérias primas, processos e usos para o biodiesel é uma grande vantagem, mas traz consigo a responsabilidade de analisar, adequadamente, parâmetros (custo total envolvido na produção da matéria prima, emissões no ciclo de vida, possibilidades de geração de emprego, disponibilidades de área e mão de obra adequada) que variam muito dependendo da escolha feita.

Um destes parâmetros de grande importância é a especificação do combustível que é fundamental para sua adequada introdução no mercado, devendo compatibilizar e harmonizar interesses muitas vezes contraditórios entre produtores do combustível, fabricantes de motores e de sistemas associados e órgãos ambientais, dentro de limitantes tecnológicos e condicionantes econômicos (Marvulle et al., 2004).

Tabela 3.1 – Especificações técnicas da ANP para o biodiesel (B100).

Parâmetros	Limites
Aspecto	Límpido e isento de impurezas
Massa Específica a 20° C	850-900 Kg/m ³
Viscosidade Cinemática a 40° C	3,0-6,0 mm ² /s
Teor de Água	Máx. 500 mg/Kg
Contaminação Total	Máx. 24 mg/Kg
Ponto de Fulgor	Mín. 100° C
Teor de Éster	Mín. 96,5% massa
Cinzas Sulfatadas	máx. 0,020% massa
Enxofre Total	Máx. 50 mg/Kg
Sódio + Potássio	Máx. 5mg/Kg
Cálcio + Magnésio	Máx. 5 mg/Kg
Fósforo	Máx. 10mg/Kg
Corrosividade ao Cobre, 3 h a 50° C	Máx. 10mg/Kg
Ponto de entupimento de filtro a frio	Máx. 19° C
Índice de acidez	Máx. 0,50 mg/Kg
Glicerol livre	Máx. 0,02% massa
Glicerol total	Máx. 0,25% massa
Mono, di, triacilglicerol	Anotar % massa
Metanol ou Etanol	Máx. 0,20% massa
Estabilidade à oxidação a 110° C	Mín. 6 h
Índice de Iodo	Anotar g/100g
Número de Caetano	Anotar

Resolução ANP N°7 de 19/03/2008 - DOU 20/03/2008

3.9 Estabilidade Termoxidativa

As alterações nos óleos e gorduras (animais e vegetais) e dos produtos que os contêm devem-se, principalmente, a processos químicos e/ou enzimáticos, podendo ser detectadas ou percebidas sensorialmente, ainda em estágios iniciais. Os processos bioquímicos dependem da umidade, da atividade enzimática e da presença de microrganismos, enquanto que os processos químicos, chamados de autooxidação e de

fotooxidação, ocorrem com intervenção de oxigênio (FRANK ET AL., 1982). Entre os fatores que afetam ou catalisam a oxidação dos lipídios, os mais importantes são: presença de insaturação nos ácidos graxos, luz, temperatura, presença de antioxidantes e de pró-oxidantes (como metais e clorofila), enzimas, metaloproteínas, microrganismos e condições de armazenamento (NAWAR, 1985).

O biodiesel é um produto obtido de óleos ou gorduras e como tal sujeito a oxidação. Quando este biocombustível é submetido a longos tempos de armazenamento, sofre auto-oxidação catalisada por fatores como exposição ao ar, calor e traços de metais ou peróxidos que afetam a qualidade do biocombustível.

A autoxidação do biodiesel está relacionada à presença de ligações duplas nas suas cadeias. Em substâncias graxas insaturadas a autoxidação ocorre em diferentes velocidades, dependendo do número e da posição das ligações duplas. As posições alílicas, em relação às duplas ligações presentes nas cadeias dos ácidos graxos, são efetivamente susceptíveis à oxidação. No entanto, as posições bis-alílicas em ácidos graxos poli-insaturados de ocorrência natural, tais como os ácidos linoléico e linolênico são ainda mais susceptíveis a auto-oxidação (KNOTHE et al., 2006; MCCORMICK e WESTBROOK, 2010). As posições alílicas e bis-alílicas podem ser observadas na Figura 3.4.

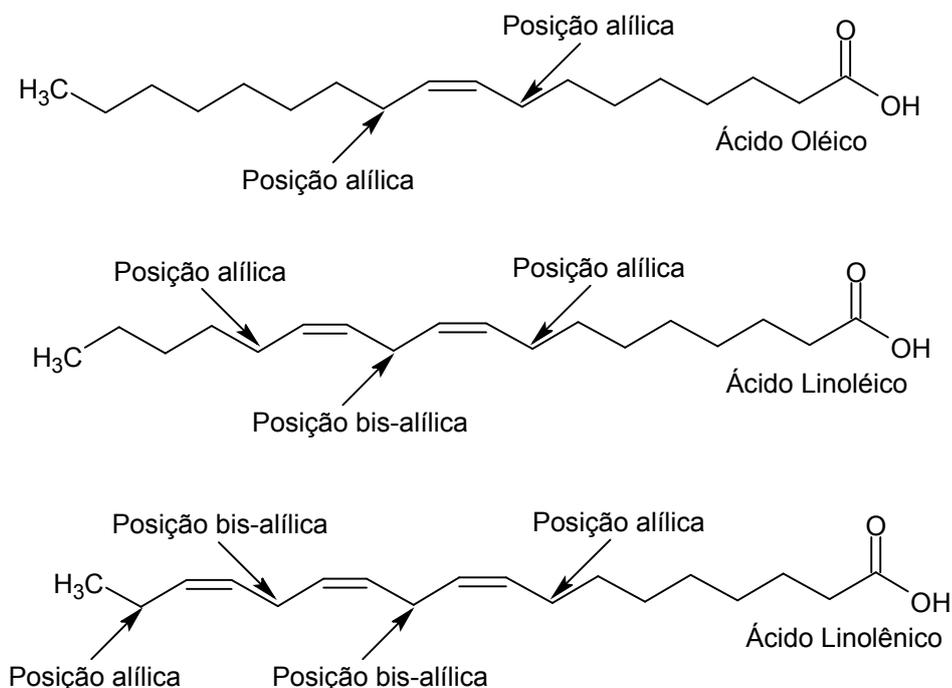


Figura 3.4 – Pontos reativos na molécula dos ésteres de ácidos graxos.

O mecanismo é um fenômeno puramente químico e bastante complexo, envolvendo reações radicalares capazes de auto-propagação, e que dependem do tipo de ação catalítica (temperatura, íons metálicos, radicais livres, pH). O decurso da seqüência reacional está classicamente dividido em três estágios: iniciação, propagação e término sendo descrito como uma reação em cadeia representada pela figura 3.5 a seguir.

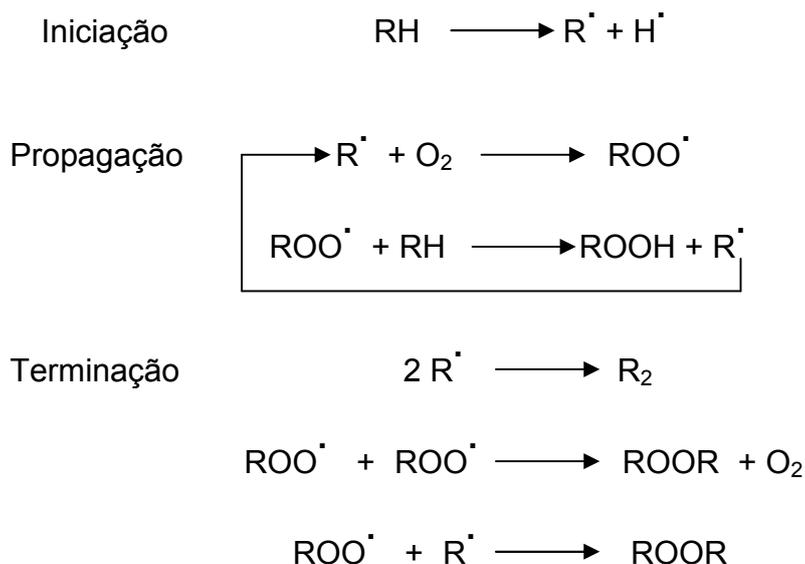


Figura 3.5 – Mecanismo de auto-oxidação, onde: RH - ácido graxo insaturado; R[·] - radical livre; ROO[·] - radical peróxido ROOH – hidroperóxidos.

Como pode ser observado, a auto - oxidação dos lipídios está associada à reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados e ocorre em três etapas (RAMALHO; JORGE, 2006).

Iniciação

Ocorre a formação dos radicais livres do ácido graxo devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico na molécula do ácido graxo, em condições favorecidas por luz e calor;

Propagação

Os radicais livres que são prontamente susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, são convertidos em outros radicais, aparecendo os produtos primários de

oxidação (peróxidos e hidroperóxidos), cuja estrutura depende da natureza dos ácidos graxos presentes. Os radicais livres formados atuam como propagadores da reação, resultando em um processo autocatalítico;

Término

Dois radicais combinam-se, com a formação de produtos estáveis (produtos secundários de oxidação) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis).

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

A estabilidade oxidativa (ANTONIASSI, 2001) é definida como a resistência da amostra à oxidação e é expressa pelo período de indução – tempo entre o início da medição e o momento em que ocorre um aumento brusco na formação de produtos da oxidação.

Existem alguns métodos oficiais para determinação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. Entre eles podemos citar: o método Cd 12b-92 (Oil Stability Index-OSI), utilizando os equipamentos OSI (Oxidative Stability Instrument – Omnion Inc., USA) e o Rancimat, modelo 617 (Brinkmann Instruments, Inc.).

Capítulo 4

METODOLOGIA

4 METODOLOGIA

4.1 Obtenção do biodiesel

A obtenção do biodiesel de licuri e do biodiesel de soja deram-se a partir do óleo de licuri adquirido na Coopes (Cooperativa de Produção da Região do Piemonte da Diamantina-Bahia) e do óleo de soja adquirido no comércio local, ambos foram sintetizados via rota metílica.

4.1.1 Obtenção do biodiesel de licuri

Para se obter o biodiesel na rota metílica foi utilizado 60 g de álcool metílico, 4,5 g de KOH e 300 g de óleo (Figura 4.1), razão molar (1:4,5). O biodiesel de licuri foi obtido da seguinte forma: misturou-se 60 g de álcool metílico com 4,5 g de KOH em agitação constante até a homogeneização completa formando o metóxido de potássio, onde foi armazenado em câmara fria durante 24 horas. Logo após as 24 horas o metóxido foi retirado da câmara e ao chegar à temperatura ambiente foi adicionado lentamente aos 300 g do óleo de licuri em agitação constante, em banho termostaticado à temperatura de 40 °C. Após o término da adição do metóxido, o banho foi desligado e a mistura reacional permaneceu em agitação por 50 minutos para ocorrer à reação de transesterificação.



Figura 4.1 – Óleo de licuri.

Ao término da reação, transferiu-se a mistura para um funil de decantação, com a finalidade de separar as fases. Após 20 minutos em repouso, observou-se nitidamente duas fases, uma clara e menos densa, rica em ésteres metílicos e a outra mais escura e mais densa, rica em glicerina (Figura 4.2).



Figura 4.2 – Separação da glicerina e do biodiesel metílico de licuri.

Depois de 24 horas de decantação, a glicerina foi recolhida, ficando apenas o biodiesel de licuri, o qual foi submetido a um processo de lavagem com água destilada a 45 °C (Figura 4.3).



Figura 4.3 – Processo de lavagem do biodiesel metílico de licuri.

O biodiesel purificado foi obtido (Figura 4.4) separando a água por decantação, e os traços de umidade e de álcool foram eliminados através de um aquecimento na estufa a 100 °C, durante 70 minutos.



Figura 4.4 – Biodiesel metílico de licuri purificado.

4.1.2 Obtenção do biodiesel de soja

O biodiesel metílico de soja foi obtido e purificado da mesma forma descrita no item (4.1.1), com exceção da razão molar que foi de (1:5,5) e a temperatura 50 °C.

A metodologia de obtenção dos biodieseis pode ser resumida pelo fluxograma representado na Figura 4.5.

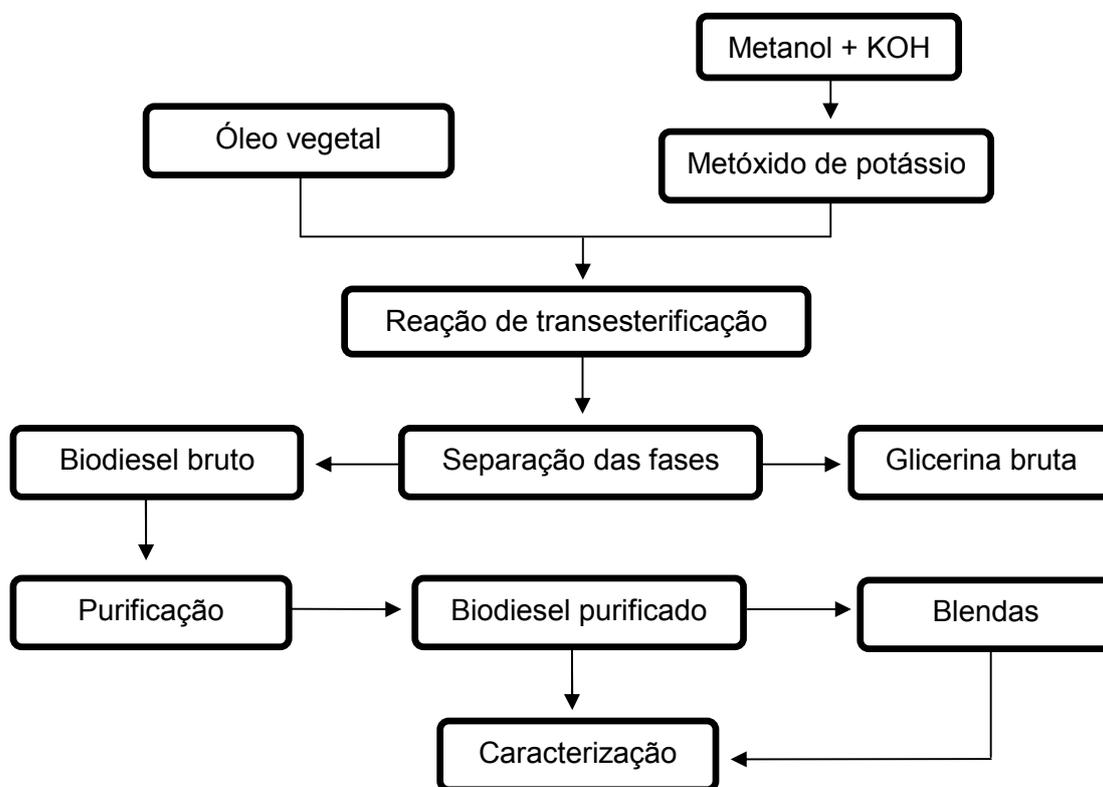


Figura 4.5 – Fluxograma da produção do biodiesel metílico de licuri e de soja.

4.2 Taxa de conversão do óleo em biodiesel

O rendimento reacional em relação à massa inicial do óleo para o biodiesel foi determinado por gravimetria e calculado de acordo com a estequiometria da reação de síntese do biodiesel:



A massa molar do óleo e do biodiesel foi determinada partindo-se do percentual em ésteres metílicos obtidos na cromatografia gasosa e aplicando-se a equação (4.1) e (4.2) respectivamente:

$$\text{MM óleo} = \frac{\sum(\% \text{ molar ésteres} \times \text{MM ácido graxo}) \times 3 + 38}{\sum(\% \text{ molar ésteres})} \quad (4.1)$$

$$\text{MM biodiesel} = \frac{\sum(\% \text{ molar ésteres} \times \text{MM éster metílico})}{\sum(\% \text{ molar ésteres})} \quad (4.2)$$

Onde,

MM óleo: Massa molar do óleo vegetal em g/mol;

MM biodiesel: Massa molar do biodiesel em g/mol;

MM ácido graxo: Massa molar dos ácidos graxos presentes nos ésteres metílicos do biodiesel (g/mol);

MM éster metílico: Massa molar dos ésteres do biodiesel (g/mol);

% molar ésteres: Percentagem molar de cada éster metílico.

Com a Massa Molar do óleo e do biodiesel, podemos então calcular a massa teórica de biodiesel a partir da estequiometria da reação, conforme a equação (4.3):

$$\text{M teórico} = \frac{\text{M óleo} \times 3 \text{ MM biodiesel}}{\text{M óleo}} \quad (4.3)$$

Onde,

M teórico: massa teórica do biodiesel em gramas;

M óleo: massa do óleo vegetal usada na síntese.

O rendimento prático do biodiesel foi obtido de acordo com a equação (4.4):

$$\mathbf{R\ prático} = \frac{\mathbf{M\ biodiesel} \times 100}{\mathbf{M\ teórico}} \quad (4.4)$$

Onde,

R prático: Rendimento prático do biodiesel;

M biodiesel: massa do biodiesel obtido na síntese

4.3 Preparação das blendas de biodiesel metílico de soja e de licuri

As blendas (**BSLx**) de biodiesel metílico de soja (**BMS**) e biodiesel metílico de licuri (**BML**) foram preparadas pela adição de **10, 20, 30, 50 e 70 % (v/v)** de **BML** ao **BMS**, sendo denominadas de, **BSL10, BSL20, BSL30, BSL50 e BSL70** respectivamente. As blendas (**BSLx – onde x é a percentagem de BML na blenda**) utilizadas neste trabalho foram preparadas em proporções volumétricas utilizando vidrarias apropriadas.

4.4 Preparação das misturas de biodiesel com o diesel

As misturas foram preparadas misturando-se diesel tipo “Diesel Interior” com o biodiesel nas percentagens de 5% (B5), 10% (B10), 20% (B20), 50% (B50) e 70% (B70) em volume.

4.5 Caracterização dos óleos, biodieseis e blendas

Para a caracterização dos biodieseis e blendas de licuri e soja foram realizados os ensaios mencionados pela Resolução nº 07/2008 da ANP. Dentre estes podemos citar:

4.5.1 Teor de umidade (Adolfo Lutz (2008) cap. IV/012)

O teor de umidade foi determinado segundo a norma do Instituto Adolfo Lutz; onde uma alíquota da amostra é pesada em uma cápsula de porcelana previamente tarada e aquecida em estufa por 1 hora a 105 °C. Após este período a amostra é resfriada em dessecador até a temperatura ambiente, e depois pesada. A operação de aquecimento e resfriamento é repetida até o peso constante. A umidade é calculada de acordo com a Equação 4.5.

$$\text{Umidade \% (m/m)} = (100 \times N)/P \quad (4.5)$$

Onde N é o número de gramas de umidade (perda de massa em g) e P é o número de gramas da amostra.

4.5.2 Índice de acidez (Método Cd 3a-63 da AOCS)

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

$$\text{I.A} = (56,1 \times V \times M \times f)/m \quad (4.6)$$

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

4.5.3 Índice de iodo pelo método de Hanus (Método Cd 1-25 da AOCS)

O índice de iodo indica o grau e a quantidade de insaturação em condições específicas de ensaio. O índice de iodo exprime-se na quantidade de halogênio fixadas em 100 g de gordura ou de óleo. Os resultados obtidos por este método dependem de fatores tais como o tempo de contato, a natureza do portador do iodo (solução utilizada na determinação) e o excesso de iodo, sendo necessário cumprir

estritamente as mesmas condições.

Uma quantidade conhecida de amostra é dissolvida em tetracloreto de carbono ou em clorofórmio e permite-se a reação da solução com o excesso de halogênio durante um tempo determinado à temperatura ambiente e na ausência de luz. O iodo na solução quebra as ligações insaturadas das moléculas que compõem as gorduras ou óleos, permanecendo ligado a estas. Após a reação, a diferença na quantidade de iodo é determinada por titulação com uma solução de tiosulfato de sódio de concentração conhecida.

O índice de iodo é calculado pela equação (4.7):

$$\text{Iodo} = \frac{C_{\text{tio}} (V_2 - V_1) \times 100}{m} \quad (4.7)$$

Onde:

C_{tio} – coeficiente do tiosulfato de sódio

m – massa da amostra, expressa em gramas

V_1 – volume da solução de tiosulfato gasto na determinação, expresso em ml;

V_2 – volume da solução de tiosulfato gasto no ensaio em branco (sem gordura);

O coeficiente do tiosulfato de sódio (C_{tio}) é determinado por titulação de uma mistura composta por dicromato de potássio (20 ml), água (50 ml), solução de iodeto de potássio 0.1g/ml em água (15 ml) e ácido clorídrico concentrado (5 ml). O valor do coeficiente do tiosulfato de sódio é dado pela equação (4.8):

$$C = 0,20/v \quad (4.8)$$

Onde v é o volume de tiosulfato gasto, em ml.

4.5.4 Índice de iodo por cromatografia gasosa (Método Cd 1c-85 da AOCS)

O índice de iodo também pode ser calculado através da cromatografia gasosa. Após o conhecimento da composição dos ésteres metílicos, o índice de iodo pode ser expresso como o somatório das contribuições individuais de cada éster metílico,

obtidas por multiplicação da percentagem de cada um pelo seu fator de contribuição (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 – Fatores de contribuição para o cálculo do índice de iodo.

Ésteres Metílicos	Fator de contribuição
Ácidos saturados	0
Ácido palmitoléico	0,950
Ácido oléico	0,860
Ácido linoléico	1,732
Ácido linolênico	2,616
Ácido gadoléico	0,785
Ácido erúcico	0,723

Ou seja, pela expressão:

Índice de iodo = (% ácido palmitoléico x 0,950) + (% ácido oléico x 0,860) + (% ácido linoléico x 1,732) + (% ácido linolênico x 2,616) + (% ácido gadoléico x 0,785) + (% ácido erúcico x 0,723)

4.5.5 Índice de Saponificação (Método TI 1a-64 da AOCS)

O índice de saponificação é a quantidade de álcali necessário para saponificar uma quantidade definida de amostra. Este método é aplicável a todos os óleos e gorduras e expressa o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar um grama de amostra. É inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes e importante para demonstrar a presença de óleos ou gorduras de alta proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular, em mistura com outros óleos e gorduras.

Na determinação do índice de saponificação, pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4 %. Em seguida, adaptou-se o erlenmeyer a um condensador de refluxo e aqueceu-se até ebulição branda, durante 30 minutos. Logo após adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e em seguida titulou-se a quente com ácido clorídrico 0,5 N até o desaparecimento da cor rosa. O cálculo para determinação do índice de saponificação foi baseado na Equação 4.9:

$$IS = \frac{V \times f \times 28}{P} \quad (4.9)$$

Em que: IS é índice de saponificação, V é a diferença entre o volume (mL) do ácido clorídrico 0,5 N gastos nas duas titulações; f é o fator de ácido clorídrico 0,5 N e P é a massa (mg) da amostra.

4.5.6 Densidade a 20 °C

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

4.5.7 Viscosidade cinemática a 40 °C (Método D – 445 da ASTM)

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

$$u = C \times t \quad (4.10)$$

Onde: u = viscosidade cinemática (mm². s⁻¹); C = constante capilar do viscosímetro (mm². s²); t = tempo (s).

4.5.8 Ponto de entupimento de filtro a frio

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

4.5.9 Ponto de névoa e fluidez

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

4.6 Caracterização estrutural do biodiesel metílico de soja, licuri e suas blends

4.6.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

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

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

A identificação dos ésteres metílicos presentes nas amostras de biodiesel e nas blends foi realizada por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-EM), equipado com injetor split, SHIMADZU, modelo CGMS-QP2010, com amostrador automático de coluna capilar Durabond, com fase estacionária DB-5HT (30 m de comprimento, 0,319 mm de diâmetro interno e 0,10 μm de espessura), na qual foi injetado 1 μL das amostras, numa proporção 5:20 (amostra e solvente), com temperatura do injetor de 290 °C. A temperatura inicial (oven) da coluna foi de 150 °C de acordo com a programação descrita na Tabela 4.2:

Tabela 4.2 – Programação do Cromatógrafo.

Programação do forno		
Temperatura inicial	130°C	durante 1minuto
Taxa de aquecimento 1	2°C/min até 170°C	durante 1minuto
Taxa de aquecimento 2	1°C/min até 180°C	durante 1minuto
Taxa de aquecimento 3	20°C/min até 250°C	durante 10 minutos

Para todas as análises, o gás de arraste foi o Hélio com vazão de 3,0 ml/min. As temperaturas do detector de massa e da interface foram de 250 °C. A caracterização dos perfis cromatográficos foi feita por comparação do espectro de massas com os padrões da biblioteca do software (Mass Spectral Database NIST/EPA/NIH).

4.7 Ensaio de estabilidade à oxidação do BMS, BML e suas BSLX

4.7.1 Método do período de indução Rancimat (Norma EN 14112)

Os ensaios de estabilidade oxidativa foram realizados utilizando o equipamento Rancimat (743) de acordo com a norma EN 14112:2008. Que consiste em expor 3 g da amostra à temperatura de 110 °C sob fluxo de ar de 10 L/h, neste momento começam a se formar os peróxidos, que são os principais produtos formados na primeira etapa de oxidação do biodiesel. Com o processo de oxidação continuada, são formados compostos orgânicos voláteis, dentre estes, ácidos orgânicos de baixa massa molecular. Estes compostos são transportados pelo fluxo de ar para outro recipiente contendo água deionizada, onde a presença dos ácidos orgânicos é então detectada pelo aumento da condutividade no sistema. O tempo decorrente até a detecção dos ácidos orgânicos é denominado de período de indução, o qual segundo a Resolução nº 07/2008 deve ser superior a 6 horas.

4.7.2 Método do período de indução PetroOXY

Para determinação do período de indução por esta técnica é usado um equipamento modelo PetroOXY da Petrotest. O equipamento requer 5 mL de amostra, sob pressão em atmosfera de oxigênio puro a 700 kPa e temperatura ambiente. Após estabilizar a pressão, a temperatura foi elevada a temperatura de 110 °C, quando se inicia a absorção do oxigênio pela amostra. O período de indução (PI) é medido em horas (no formato hh:mm:ss) e o tempo de teste para definir o evento de oxidação por PetroOXY é, normalmente, de 50 minutos, o que representa uma redução drástica em comparação aos métodos convencionais Rancimat e ASTM D 525, como mostra GALVÃO (2007).

4.8 Ponto de Fulgor

As análises de ponto de fulgor foram realizadas segundo a norma ASTM D 96, utilizando o equipamento Pensky Martens, HFP 380.

4.9 Teste de consumo

O teste de consumo foi realizado em um gerador de energia da marca Toyama – T6000 CXE3 1800 rpm / 60 Hz, mantido sob as mesmas condições de operação.

O biodiesel, diesel e misturas nas proporções de 5%, 10%, 20%, 50% e 70% de biodiesel foram aplicados numa quantidade estabelecida no gerador de energia, no qual foram monitorados o tempo e o consumo de energia dos respectivos combustíveis. O consumo médio foi determinado e expresso em L/h de funcionamento do equipamento.

Capítulo 5
RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos óleos de soja e licuri

Com intuito de evitar as reações concorrentes de hidrólise e de saponificação dos triglicerídeos, os óleos destinados à síntese de biodiesel devem apresentar baixa umidade e acidez, caso contrário devem ser desumidificados e neutralizados.

Tabela 5.1 – Características físico-químicas dos óleos de soja e licuri.

Caracterizações	Óleo de soja	Óleo de licuri
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,12	0,26
Índice de saponificação (mg KOH/g)	184,7	143,2
Teor de umidade (%)	0,20	0,30
Índice de lodo (mg I ₂ /100g)	123,6	16,5

De acordo com os resultados obtidos foi dispensado qualquer tratamento prévio dos óleos sendo estes submetidos diretamente a reação de transesterificação.

5.2 Rendimento experimental da reação de transesterificação

O rendimento reacional em relação à massa inicial do óleo para o biodiesel foi determinado pelo uso das equações do item (4.2).

Tabela 5.2 – Parâmetros calculados das equações do item (4.2).

Parâmetros	Licuri	Soja
MM óleo (g/mol)	712,40	872,93
MM biodiesel (g/mol)	238,83	292,34
M óleo (g)	300,8	301,2
M teórico (g)	302,53	302,61
M biodiesel (g)	292,4	287,2
R prático (%)	96,65	94,91

O rendimento experimental de acordo com resultados obtidos foi de 96,65% para o biodiesel metílico de licuri e 94,91% para o biodiesel metílico de soja.

5.3 Caracterização estrutural do biodiesel metílico de soja, licuri e suas blends

5.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de BMS, BSL50, BSL70 e BML são mostrados nas Figuras 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 respectivamente.

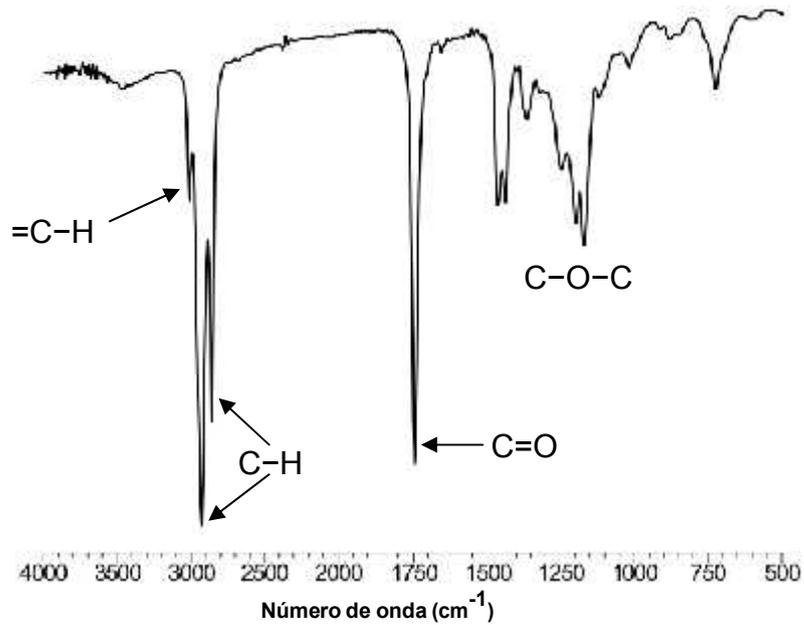


Figura 5.1 – Espectro de absorção na região do infravermelho do BMS.

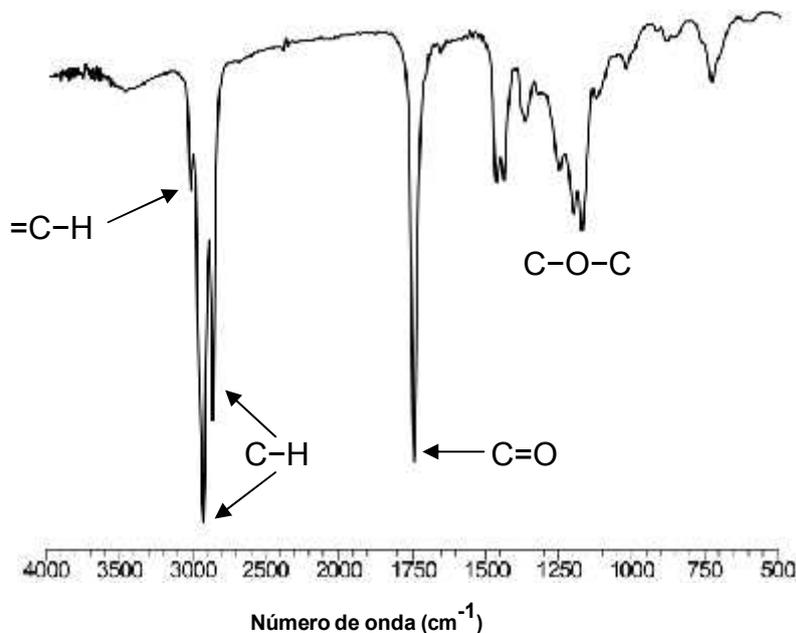


Figura 5.2 – Espectro de absorção na região do infravermelho da BSL50.

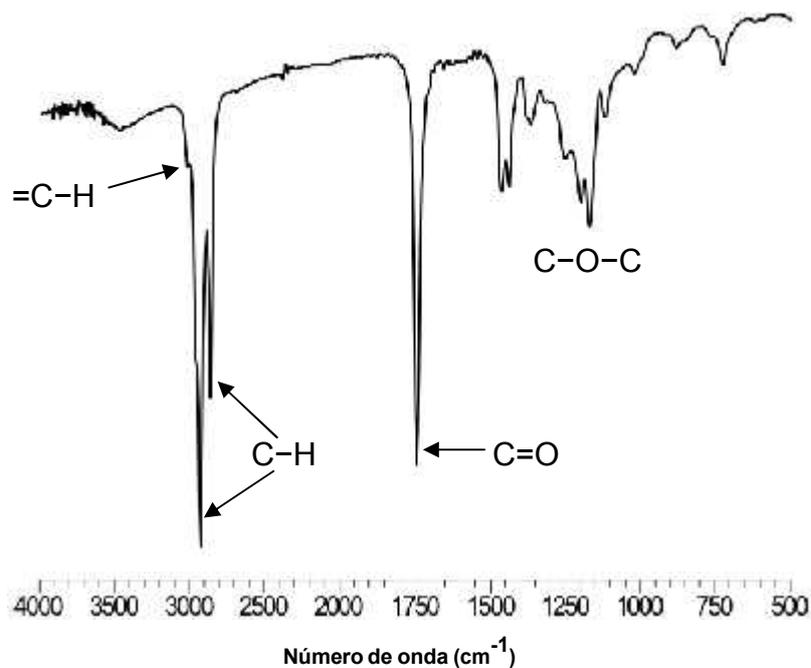


Figura 5.3 – Espectro de absorção na região do infravermelho da BSL70.

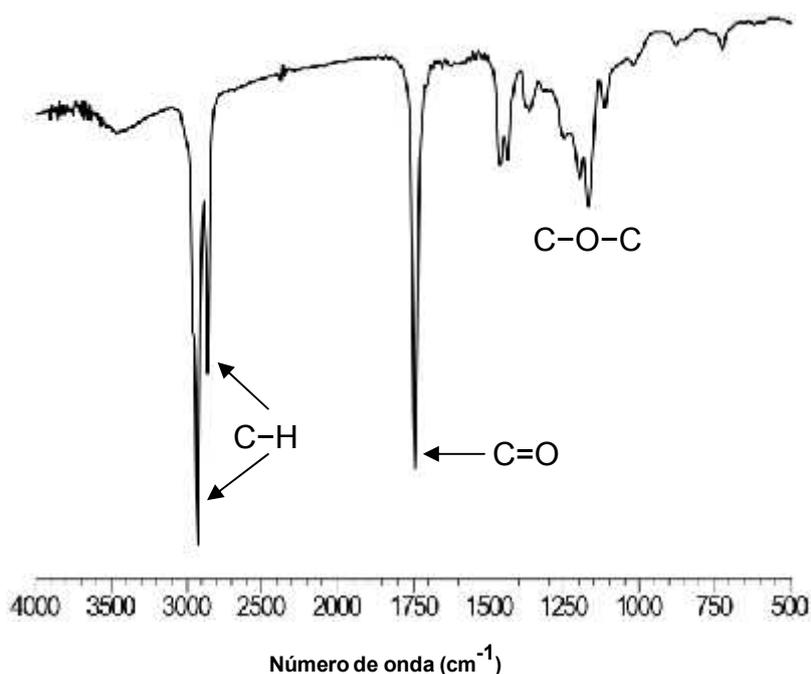


Figura 5.4 – Espectro de absorção na região do infravermelho do BML.

A banda que aparece entre 3600 a 3400 cm^{-1} nas amostras refere-se à vibração de estiramento da ligação O-H de H_2O . As amplitudes dessas bandas foram largas devido ao fato do grupo hidroxila não estar “livre” e sim participando de ligações de hidrogênio intermoleculares. A banda possui intensidade fraca, indicando que os ésteres metílicos possuem baixo teor de água.

Observa-se uma diferença significativa na intensidade da banda da região de 3009 cm^{-1} , referente ao estiramento do hidrogênio sp^2 , ou seja, carbono insaturado por ligação (C=C-H). Observa-se que este estiramento presente nos espectros do BMS e BSL50 praticamente desaparece no espectro do BSL70 e se encontra ausente no BML, isto pode ser explicado devido a maior predominância de ésteres saturados que insaturados nestas amostras, confirmando o acréscimo do BML na blenda.

5.3.1.1 Análise das bandas de absorção na região de infravermelho

- Estiramento CH (sp^2) de alceno em 3009 cm^{-1} no BML, BSL50 e BSL70.
- As bandas em 2924 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} com forte intensidade referem-se, respectivamente, as vibrações de estiramentos assimétricos e simétricos do grupo metileno (CH_2);
- Na região de 1742 cm^{-1} aparece uma banda com forte intensidade atribuída a vibração de estiramento da carbonila (C=O), característica de ésteres;
- A banda de intensidade média em 1462 cm^{-1} atribuídas à deformação angular simétrica no plano do grupo metileno (CH_2);
- Na região de 1173 cm^{-1} aparece uma a banda característica de C-O referente a deformação axial do grupo funcional dos ésteres;
- A banda com fraca intensidade na região de 721 cm^{-1} é atribuída a deformação angular assimétrica no plano (CH_2), característico de cadeias longas $(\text{CH}_2)_n$.

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

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

A Tabela 5.3 mostra a diferença entre o biodiesel metílico de soja, licuri e suas blends, realizada através da identificação de seus componentes majoritários.

O BMS é composto principalmente por ésteres dos ácidos palmítico (C16:0), oléico (C18:1) e linoléico (C18:2), enquanto que o BML é composto principalmente por ésteres dos ácidos laúrico (C12:0), esteárico (C14:0), palmítico (C16:0) e oléico (C18:1).

Tabela 5.3 – Composição das amostras de BMS, BML e suas BSLX determinadas por CG/EM.

Composição percentual dos ésteres dos biodieseis e blendas							
	BMS	BSL10	BSL20	BSL30	BSL50	BSL70	BML
C 8:0	—	0,47	1,24	2,21	3,12	5,11	7,3
C 10:0	—	0,30	0,72	1,39	2,08	3,41	5,10
C 12:0	—	2,56	5,48	10,43	17,37	26,33	37,40
C 14:0	—	1,07	2,00	3,82	6,67	9,90	16,37
C 16:0	12,05	11,10	10,21	10,70	10,57	9,51	9,09
C 18:0	4,36	4,22	4,13	4,15	4,45	4,43	5,02
C 18:1	25,62	23,98	22,43	21,41	20,12	17,84	15,82
C 18:2	51,43	50,64	48,72	41,01	32,07	21,10	3,88
C 18:3	6,22	5,14	4,34	4,14	3,20	1,99	—
Outros	0,31	0,51	0,74	0,68	0,35	0,37	
Saturados	16,73	20,24	24,52	33,45	44,61	59,06	80,29
Insaturados	83,27	79,76	75,48	66,55	55,39	40,94	19,71

De acordo com a composição percentual dos ésteres determinada pela CG/EM, o BML apresenta 80,29% de ésteres saturados e o BMS 83,27% de ésteres insaturados, sendo o laurato de metila o éster majoritário do BML com 37,40% e o linoleato de metila o éster majoritário do BMS com 51,43%. A modificação na composição química das blendas refletiu nos resultados da estabilidade oxidativa, das propriedades físico-químicas e fluidodinâmicas.

Na Figura 5.5 pode ser visualizado um aumento na percentagem de ésteres saturados e uma diminuição de insaturados à medida que aumenta a quantidade de BML na blenda.

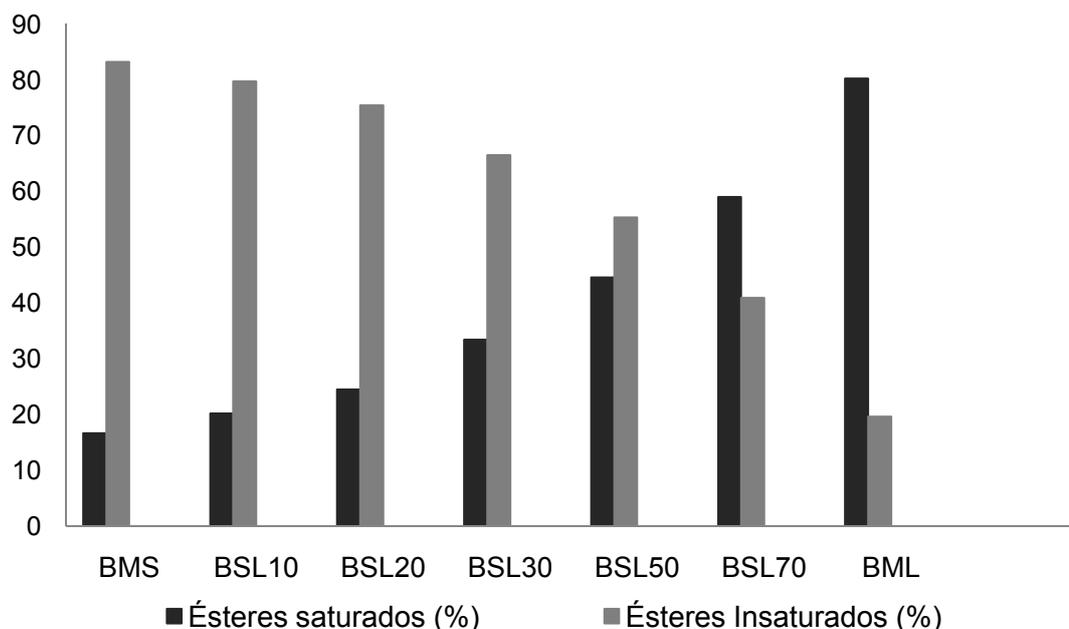


Figura 5.5 – Percentagem de ésteres saturados e insaturados no BML, BMS e suas BSLX.

5.4 Propriedades físico-químicas e de fluxo do BMS, BML e suas BSLX

O biodiesel metílico de soja, licuri e suas blendas foram avaliadas por meio dos parâmetros ilustrados na Tabela 5.4, usando as normas estabelecidas pela Resolução nº 07/2008 da ANP.

Tabela 5.4 – Especificações técnicas do biodiesel (B100).

Parâmetros	Limite (ANP)	Normas
Viscosidade Cinemática a 40 °C	3,0 – 6,0 mm ² .s ⁻¹	ASTM D-445
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	19°C	ASTM D-6371
Índice de acidez, máx.	0,50 mg KOH.g ⁻¹	ASTM D-664
Índice de iodo	Anotar	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín	6 horas	EN 14112

Fonte: (ANP, 2009)

5.4.1 Índice de iodo e acidez para o biodiesel metílico de soja, licuri e suas blendas

O biodiesel metílico de soja apresentou maior índice de iodo em relação ao biodiesel metílico de licuri, o que está em concordância com os dados da composição química determinados por CG/EM. Como referido anteriormente, o índice de iodo foi determinado pelo método de Hanus e por cromatografia gasosa Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Valores do índice de iodo (método Hanus e CG/EM) e acidez para o BMS, BML e suas BSLx.

Biodiesel e blendas	Índice de iodo (Método Hanus)	Índice de iodo (CG/EM)	Índice de acidez (mg KOH/g)
BMS	122,55	127,38	0,09
BSL₁₀	117,52	121,78	0,09
BSL₂₀	112,27	115,03	0,11
BSL₃₀	97,72	100,27	0,13
BSL₅₀	77,24	81,22	0,17
BSL₇₀	53,18	57,09	0,21
BML	15,34	20,33	0,24

Os resultados pelo método de Hanus foram menores que o da CG/EM, devido às limitações relacionadas com erros experimentais associados à preparação de soluções, e com a necessidade de efetuar os ensaios sempre nas mesmas condições.

A utilização da cromatografia gasosa para determinação do índice de iodo é uma alternativa interessante, pois, é menos suscetível a erros do que os métodos por titulação volumétrica.

De acordo com a tabela 5.5 podemos observar que à medida que aumenta o percentual de biodiesel de licuri no biodiesel de soja, há redução no valor do índice de iodo. Isso devido a predominância de ésteres de ácidos graxos saturados presente no biodiesel metílico de licuri. Mesmo com os erros experimentais, os resultados do índice de iodo pelo método Hanus mostraram uma boa correlação com os obtidos pela cromatografia, Figura 5.6.

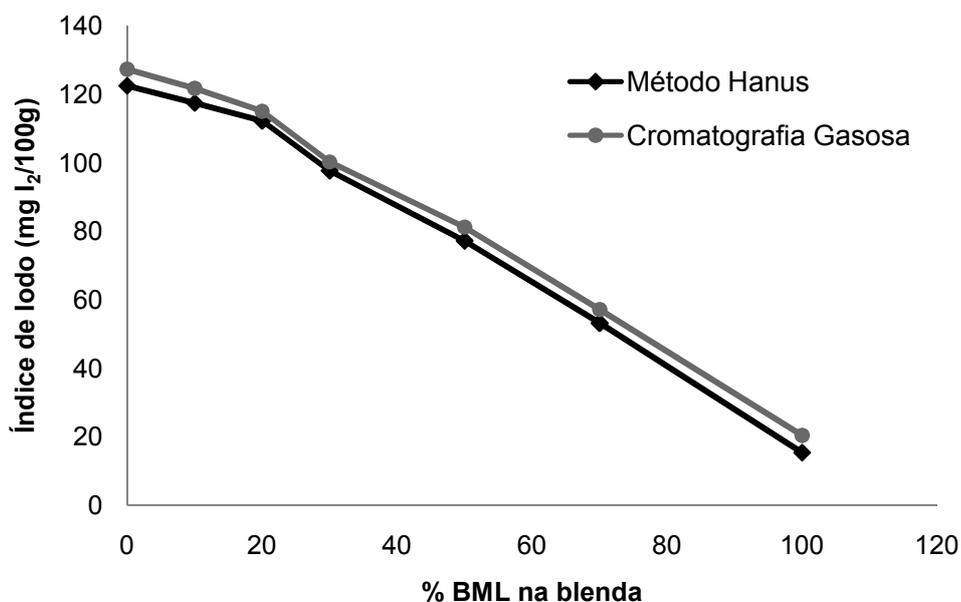


Figura 5.6 – Perfil do índice de iodo para o BMS, BML e suas BSLX.

A redução do índice de iodo devido o aumento do biodiesel metílico de licuri na blenda satisfaz e contribui para o aumento da estabilidade oxidativa, sendo esta uma das propriedades requeridas mais importantes para o biodiesel ser usado como biocombustível. Para o índice de iodo, a ANP solicita apenas informar o resultado do ensaio.

Um aumento nos valores de acidez com o acréscimo do teor de biodiesel de licuri no biodiesel de soja foi observado, mas todas as amostras apresentaram valores dentro do limite estabelecido pela ANP (Figura 5.7).

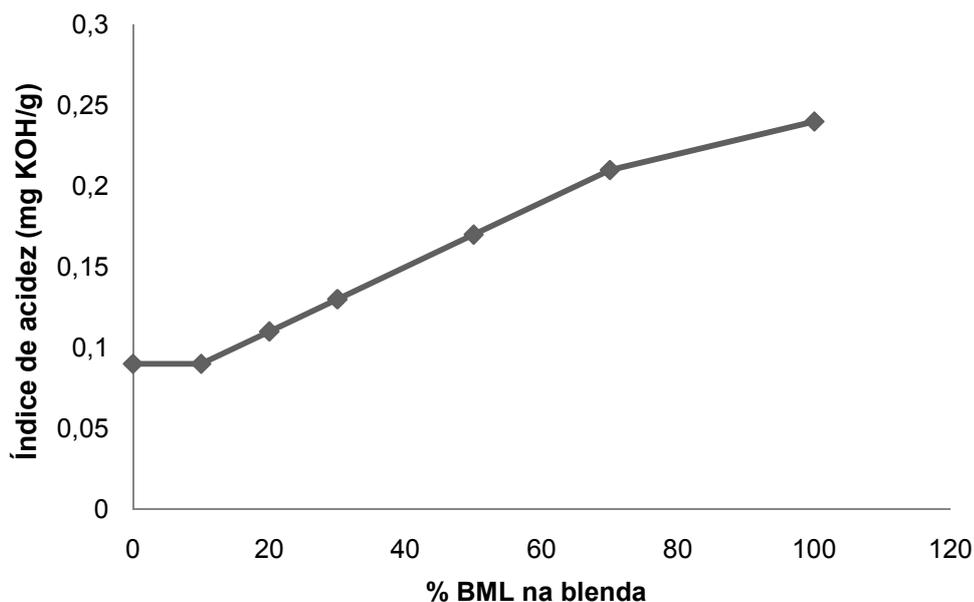


Figura 5.7 – Perfil do índice de acidez para o BMS, BML e suas BSLX.

5.4.2 Viscosidade cinemática

A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação da cadeia alquílica, dificultando o processo de queima na câmara de combustão do motor. O intervalo de viscosidade permitida pela a ANP é de 3,0 a 6,0 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Tabela 5.6 – Valores da viscosidade cinemática para o BMS, BML e suas BSLX.

Biodiesel e blendas	Viscosidade cinemática (40°C) ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
BMS	4,6
BSL ₁₀	4,1
BSL ₂₀	4,0
BSL ₃₀	3,8
BSL ₅₀	3,5
BSL ₇₀	3,2
BML	3,0

De acordo com a tabela 5.6 podemos ver que os valores de viscosidade cinemática dos biodieseis e das blendas se enquadram dentro dos limites estabelecidos pela ANP.

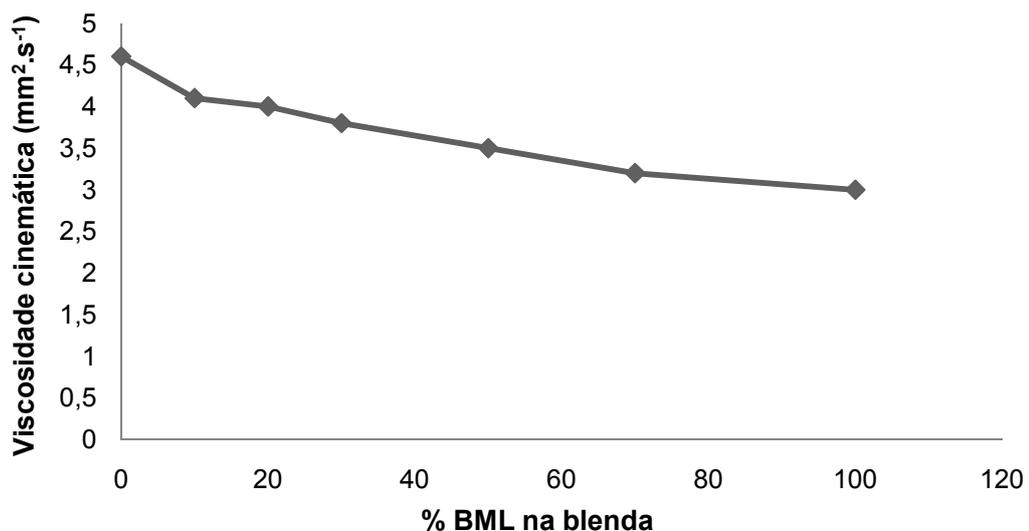


Figura 5.8 – Perfil da viscosidade cinemática para o BMS, BML e suas BSLX.

Com o aumento do biodiesel de licuri na blenda, vemos um decréscimo gradual de sua viscosidade (Figura 5.8), o que nos mostra que a diminuição da viscosidade dada pela redução no tamanho da cadeia (BML) é mais significativa que a dada pelo aumento de insaturações (BMS).

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

A adição gradual de BML reduziu o ponto de fluidez (PF) nas blends, sendo o valor máximo para o BMS (PF= -3) e o mínimo para o BML (PF= -9). No ponto de névoa a redução ocorreu até a proporção 50:50 (BMS/BML), já a blenda BSL70 apresentou um maior ponto de névoa que a blenda BSL50, porém menor que o biodiesel metílico de soja (Figura 5.9). Em relação as normas da ANP não há até o momento um limite estabelecido para o PN e PF.

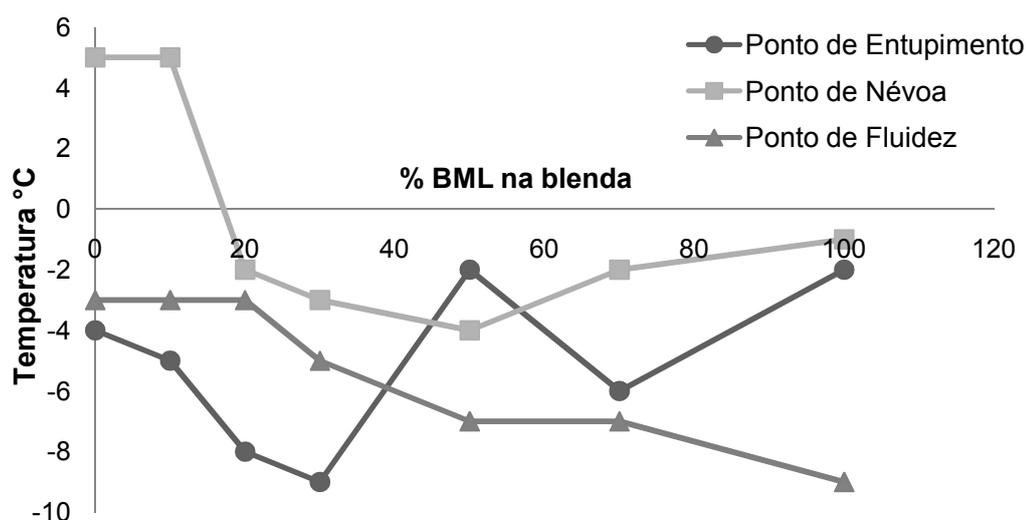


Figura 5.9 – Variação do ponto de névoa, de fluidez e de entupimento para o BMS, BML e suas BSLx.

Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por VASCONCELOS (2009) e por DANTAS (2010), no que diz respeito às blends binárias de biodiesel por apresentarem propriedades de fluxo a frio bem diferentes dos seus biodieseis de origem. Um comportamento decrescente no ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) foi observado nas blends com até 30% de BML.

As proporções de blends na faixa 90:10, 80:20, 70:30 e 30:70 (BMS/BML) levaram a redução do PEFF em relação ao biodiesel metílico de soja e de licuri. Já a

proporção 50:50 (BMS/BML) apresentou o PEFF similar ao BML. Os valores do PEFF do BMS, BML e blendas se encontram dentro dos limites estabelecidos pela ANP (Tabela 5.7), todos abaixo de 19 °C.

Tabela 5.7 – Ponto de névoa, de fluidez e de entupimento para o BMS, BML e suas BSLX.

Biodiesel e Blendas	PN(°C)	PF(°C)	PEFF (°C)
BMS	5,0	-3,0	-4,0
BSL10	5,0	-3,0	-5,0
BSL20	-2,0	-3,0	-8,0
BSL30	-3,0	-5,0	-9,0
BSL50	-4,0	-7,0	-2,0
BSL70	-2,0	-7,0	-6,0
BML	-1,0	-9,0	-2,0

Diante dos resultados obtidos, foi possível mostrar que a formação das blendas de biodiesel metílico de licuri e soja é um processo viável, podendo ser usadas como biocombustível em regiões de clima frio.

5.5 Estabilidade oxidativa

5.5.1 Estabilidade oxidativa para as amostras de BMS, BML e suas BSLX determinada pelo método Rancimat (Norma EN 14112)

Os resultados do período de indução (Norma EN 14112) do BML, BMS e suas BSLX podem ser visualizados na tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Estabilidade à oxidação para o BMS, BML e suas BSLX (Norma EN 14112, método Rancimat).

Biodiesel e blendas	Estabilidade à oxidação PI (h)
BMS	4
BSL10	4
BSL20	*ND
BSL30	5
BSL50	7
BSL70	8
BML	18

*ND: não determinado

O BMS possui maior tendência à oxidação pelo fato de apresentar maior grau de insaturação, possuindo com maior predominância o linoleato de metila em sua composição, o que explica seu período de indução está abaixo de 6 horas (Tabela 5.8). Já o biodiesel metílico de licuri por conter em sua composição uma pequena percentagem de ésteres insaturados é muito mais resistente à oxidação.

A Resolução nº 07/2008 da ANP estabelece que todo biodiesel a ser acrescentado ao diesel, tenha um período de indução mínimo de 6 horas. Observando os resultados obtidos, fica claro que apenas os biodieseis produzidos a partir de óleos com alto teor de saturação, atenderão as exigências da norma vigente. Assim, o biodiesel metílico de soja não poderia ser utilizado como combustível veicular no Brasil. Entretanto o uso de blends de diferentes biodieseis é uma boa alternativa, uma vez que o acréscimo de determinadas quantidades de um biodiesel resistente à oxidação aumenta significativamente a estabilidade oxidativa do produto final.

Um aumento da estabilidade oxidativa à medida que aumenta o teor de biodiesel metílico de licuri na blenda foi verificado, isso devido a redução significativa das insaturações, conforme delineado na Figura 5.10.

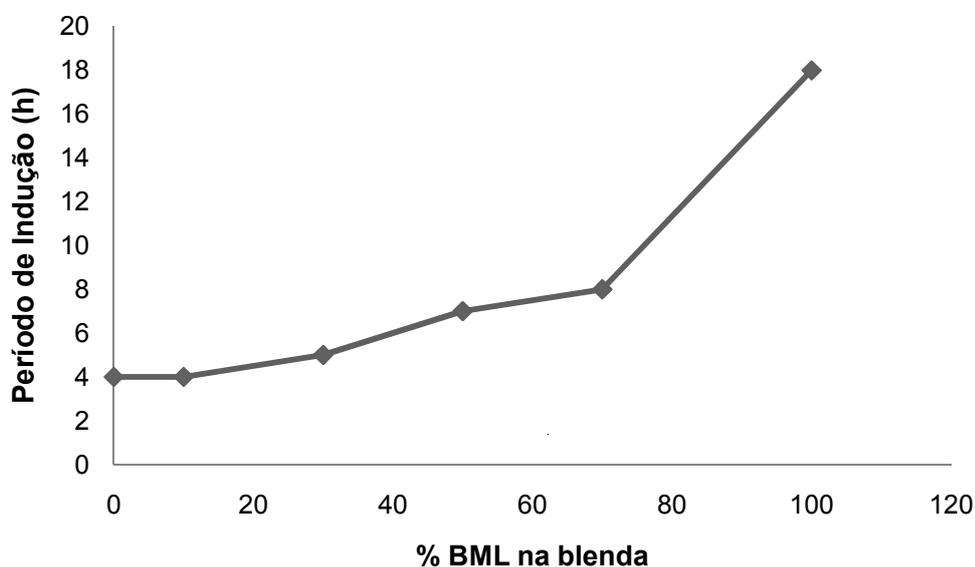


Figura 5.10 – Evolução da estabilidade oxidativa do BMS, BML e suas BSLX determinada pela Norma EN 14112.

Ésteres de ácidos graxos insaturados são significativamente mais susceptíveis à oxidação que os de ácidos graxos saturados, assim os biodieseis que apresentam

maior predominância destes ésteres em sua composição exibem taxas elevadíssimas de oxidação, como o biodiesel de soja (WAYNICK, 2005; PARK et al., 2008). Os ésteres dos ácidos graxos linoléico e linolênico exibem taxas de oxidação 41 e 98 vezes mais intensas do que a do ácido oléico (FRANKEL et al., 1996). Essa tendência à oxidação cresce na medida em que aumenta o grau de insaturação na cadeia. Uma forma simples de avaliar este parâmetro através da composição de ácidos graxos é dado pelo índice de oxidação (I.O) (WAYNICK, 2005; NEFF et al., 1992), conforme Equação (5.1):

$$\text{Índice de oxidação (I.O)} = [0,02(\% \text{oléico}) + 1(\% \text{linoléico}) + 2 (\% \text{linolênico})]/100 \quad (5.1)$$

Aplicando a Equação às composições do biodiesel metílico de soja, licuri e blendas determinadas por (CG/EM), obtêm-se os valores de índice de oxidação, Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Cálculo do I.O para o BMS, BML e suas BSLx.

Biodiesel e Blendas	C 18:1	C 18:2	C 18:3	I.O
BMS	25,62	51,43	6,22	0,6438
BSL₁₀	23,98	50,64	5,14	0,6140
BSL₂₀	22,43	48,72	4,34	0,5785
BSL₃₀	21,41	41,01	4,14	0,4972
BSL₅₀	20,12	32,07	3,20	0,3887
BSL₇₀	17,84	21,10	1,99	0,2544
BML	15,82	3,88	0	0,0420

De acordo com os dados da tabela acima, o biodiesel metílico de soja (BMS) possui 57,65% de ésteres de ácidos graxos poli-insaturados o que justifica seu alto índice de oxidação, enquanto que o biodiesel metílico de licuri (BML) apresenta apenas 3,88%, justificando sua alta estabilidade oxidativa. O índice de oxidação mostrou uma boa correlação com a estabilidade oxidativa determinada pelo método padrão (EN 14112), Figura 5.11.

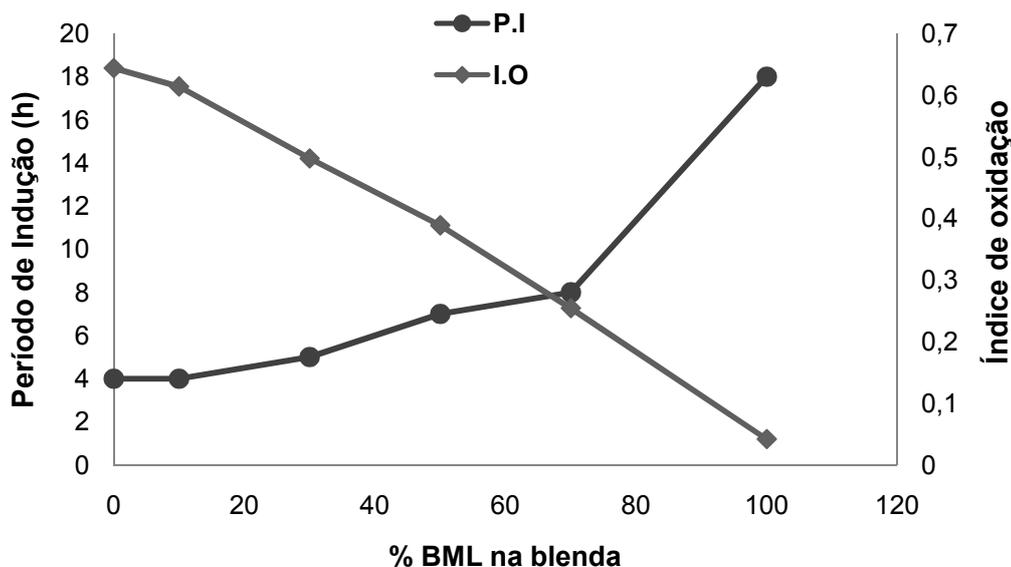


Figura 5.11 – Período de indução versus índice de oxidação para o BML, BMS e suas BSLX.

5.5.2 Estabilidade oxidativa das blendas (BSLx) determinada pelo método PetroOXY

Os resultados do período de indução (método PetroOXY) das blendas de licuri e soja podem ser visualizados na tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Estabilidade à oxidação das blendas (BSLx). Técnica PetroOXY.

Blendas	Estabilidade à oxidação PI (h)
BSL ₁₀	1,73
BSL ₂₀	*ND
BSL ₃₀	2,22
BSL ₅₀	2,45
BSL ₇₀	5,76

*ND: não determinado

Comparando o tempo de indução observa-se que com o aumento do teor de BML na blenda há o aumento do período de indução, o que é esperado em virtude do biodiesel de licuri apresentar uma grande percentagem de ésteres saturados (80,29%).

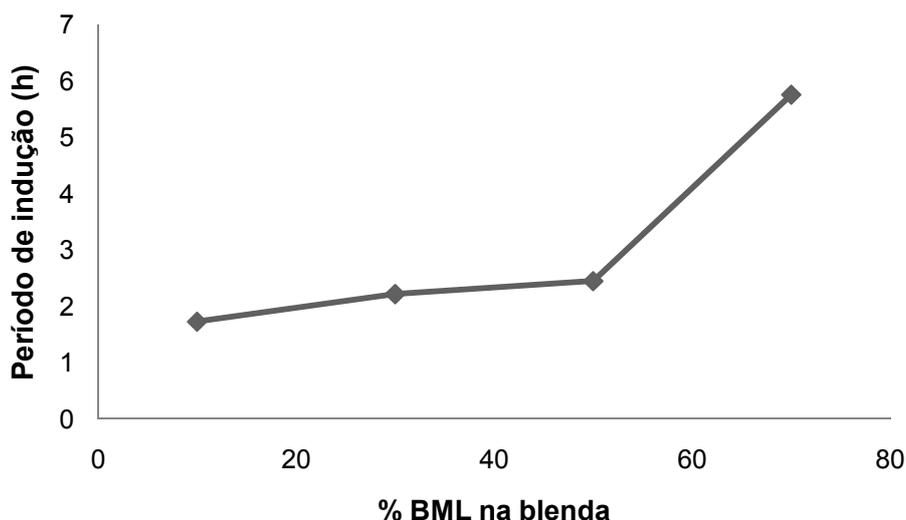


Figura 5.12 – Evolução da estabilidade oxidativa das blendas (BSLx) determinada pela técnica PetroOXY.

Na figura 5.12 é observado um aumento da estabilidade oxidativa à medida que aumenta o teor de biodiesel metílico de licuri na blenda, reforçando assim os resultados obtidos pelo método rancimat.

5.6 Caracterização das misturas Biodiesel licuri/Diesel

Os resultados das análises de densidade e ponto de fulgor do BML e das misturas definidas nas proporções: B5, B10 e B20, estão listadas na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 – Caracterização das misturas BML/Diesel.

BML/Diesel	Densidade 20°C (g/cm ³)	Ponto de Fulgor (°C)
B5	0,840	51,5
B10	0,842	52,5
B20	0,845	54,5
BML	*ND	107,4

*ND: Não determinado

Com o aumento da percentagem de BML na mistura maior é sua densidade, isto devido à maior viscosidade do biodiesel em relação ao diesel.

Também é observado que quanto maior a proporção do biodiesel maior é seu ponto de fulgor, fazendo com que seu transporte, armazenamento e manuseio sejam mais seguros.

5.7 Teste de Consumo

O consumo em litros por hora do diesel e sua mistura com os biodieseis, utilizando gerador de energia estão apresentados na tabela abaixo:

Tabela 5.12 – Consumo em L/h do biodiesel de licuri, soja e da BSL50 puros e suas misturas com diesel.

Combustível		Consumo (L/h)		
Biodiesel/Diesel	BML	BSL50	BMS	
B5	0,689	0,690	0,692	
B10	0,692	0,693	0,695	
B20	0,696	0,699	0,701	
B50	0,718	0,722	0,726	
B70	0,740	0,747	0,752	
B100	0,773	0,782	0,788	

Consumo do diesel: 0,692 (L/h)

O consumo (L/h) de combustível no motor apresentou a seguinte ordem: BML < BSL50 < BMS, o mesmo comportamento foi observado nas misturas com diesel.

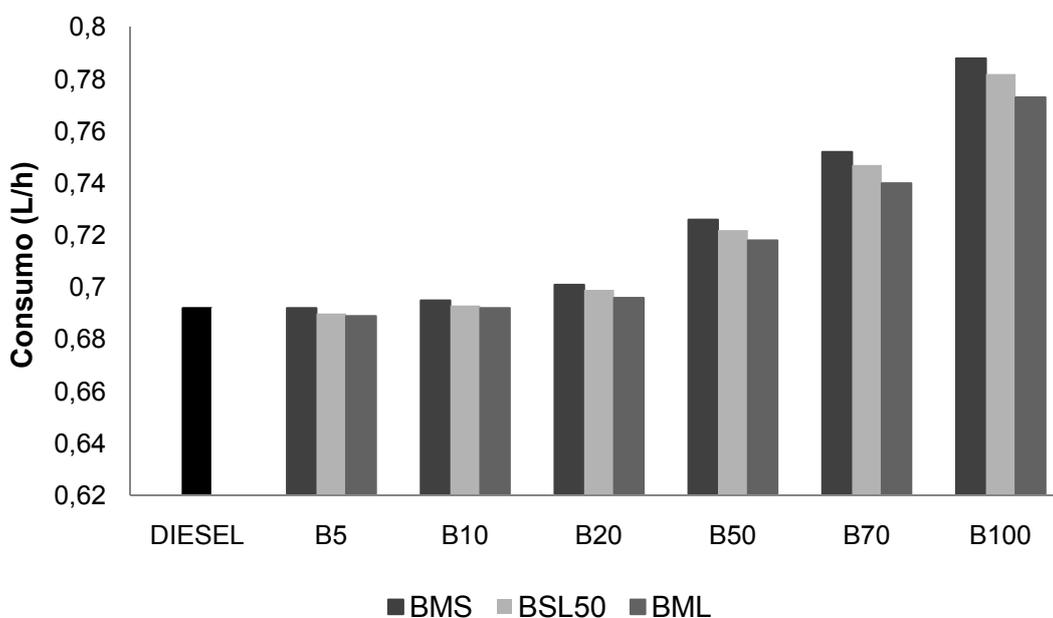


Figura 5.13 – Perfil de consumo do diesel, das misturas (diesel/ biodiesel) e dos biodieseis em gerador de energia.

O consumo de combustível se manteve praticamente constante em misturas de até 20% de biodiesel (Figura 5.13), onde a partir dessa proporção passou a aumentar consideravelmente, fato atribuído ao menor poder energético do biocombustível, onde para se obter o mesmo desempenho do diesel comum foi necessário a injeção de uma quantidade maior de combustível.

Durante as realizações dos ensaios de consumo em motor estacionário com as misturas e com os biodieseis não foi percebida qualquer flutuação significativa no funcionamento do motor, em relação à emissão de gases, ritmo de funcionamento, trepidações ou ruídos que pudessem implicar em uma diferença do desempenho, em relação ao apresentado com o diesel fóssil.

Capítulo 6
CONCLUSÕES

6 CONCLUSÕES

- As caracterizações físico-químicas dos óleos de soja e licuri apresentaram boas condições para a obtenção do biodiesel.
- A transesterificação por catálise básica levou a um rendimento em ésteres metílicos elevado de 94,91% para o biodiesel metílico de soja e 96,65% para o biodiesel metílico de licuri.
- A cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa confirmou a presença majoritária de ésteres de ácidos graxos saturados no biodiesel metílico de licuri e de poli-insaturados para o biodiesel metílico de soja. Essa composição foi seguida pelas blendas.
- Foi possível avaliar o aumento do teor do BML na blenda pela diminuição da banda de absorção em 3009 cm^{-1} .
- Foi observado à medida que aumenta o teor de biodiesel metílico de licuri na blenda, ocorre um aumento da estabilidade oxidativa e diminuição da propriedade de fluxo, agindo o biodiesel de licuri como um possível antioxidante e anti-congelante para o biodiesel de soja.
- O BML apresentou menor consumo (L/h) em relação a blenda BSL50 e esta por sua vez menor consumo que o BML. O consumo se manteve praticamente constante em misturas de até 20% de biodiesel e superior nas misturas acima de 50% de biodiesel.
- Por todos os resultados obtidos conclui-se que o biodiesel de licuri apresentou ótimas características como biocombustível, podendo ser usado diretamente em motor diesel ou como mistura para outro tipo de biodiesel ou petrodiesel.

Capítulo 7
REFERÊNCIAS

7 REFERÊNCIAS

- ABREU, F. R.; LIMA, D.G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of brazilian vegetable oils with different alcohols. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 209(4): 29-33, 2004.
- ALTIN, R., ÇETINKAYA S., YUCESU H. S. The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines. *Energy Conversion and Management*, v.42, pp.529-538, 2001.
- AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E.; MONTEIRO, M. R. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. *Química Nova*, 32(7): 1910-1916, 2009.
- ANP (2009) - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Disponível em: <http://www.anp.gov.br>, Acessado em 17 de maio de 2010.
- ANP (2011) - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Disponível em: <http://www.anp.gov.br>, Acessado em 27 de outubro de 2011.
- ANTONIASI, R., Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA),19: 353-380, 2001.
- ARAÚJO, G. S. PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE COCO (Cocos nucifera L.) Natal - RN. Programa de Pós-Graduação em Engenharia química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN. Dissertação de Mestrado, 2008.
- BAGLEY, S. T.; GRATZ, L. D.; JOHNSON, J. H.; MCDONALD, J. F.; *Environ. Sci. Technol.*, 32: 1183, 1998.
- BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O., Química do processamento de alimentos. São Paulo, Livraria Varela, 2001. 143 p.
- BONDAR, G. O. Licurizeiro e suas potencialidades na economia brasileira. Instituto Central de Fomento Econômico da Bahia 2:18. 1938.
- BONDIOLI, P. The preparation of fatty acid esters by means of catalytic reactions. *Topics in Catalysis*, 27: 77- 82, 2004.
- 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.
- CREPALDI, I. C.; MURADIAN, L. B. de. A.; RIOS, M. D. G.; CAMARGO PENTEADO, M. de. V. C.; SALATINO, A. Composição nutricional do fruto de licuri (*Syagrus coronata* (Martius) Beccari). *Revista Brasileira de Botânica*. v.24 n. 2. São Paulo, 2001.

DANTAS, M. B. Blendas de Biodiesel: Propriedades de Fluxo, Estabilidade Térmica e Oxidativa e Monitoramento Durante Armazenamento. João Pessoa - PB. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB. Tese de Doutorado, 2010.

DANTAS, M. B., CONCEIÇÃO, M. M., SILVA, F. C., SANTOS, I. M. G., SOUZA, A. G. DAUBDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria *Química Nova*, vol. 32, n. 3, p. 776 - 792, 2009.

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

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; SABIO, E.; RAMIRO, M. J.; *Ind. Eng. Chemistry Res.*, 38: 2927, 1999.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ, J. J.; TEJEDOR, A.; *Energy Fuels.*, 16: 443, 2002.

FERRARI, A. R.; OLIVEIRA, V. S.; SEABIO, A.; *Química Nova*, 28 (1): 19-23, 2005.

FRANK, J.; GEIL, J. V.; FREASO, R. Automatic determination of oxidation stability of oil and fat products. *Food Technology*, v. 36, n. 6, p. 71-76, 1982.

FREEDMAN, B. E; BAGBY, M. O. Heat of combustion of Fatty Esters and Triglycerides. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 1601-1605, 1989.

FREIRE, L. M. da Silva. Otimização da síntese etanólica do biodiesel de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) e determinação de seus parâmetros fluidodinâmicos. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba. Dissertação de Mestrado, 2009.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H.; J. Review: Biodiesel Fuel Production By Transesterification Of Oils. *Journal Of Bioscience And Bioengineering*, 92(5): 405-416, 2001.

GALVÃO, L. P. C; Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona. Natal, RN. Programa de Pós-Graduação em Química, 2007.

GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; ANDO, M. Y.; Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. *Química Nova*, 28(4): 633-636, 2005.

HAAS, M. J.; SCOTT, K. M.; ALLEMAN, T. L.; MCCORMICK, R. L.; *Energy Fuels*, 15 (5): 1207, 2001.

JAIN, S.; SHARMA, M.P. Stability of biodiesel and its blends: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14: 667-678, 2010.

JOLY, A. B. Botânica: Introdução à taxonomia vegetal. 7 ed. São Paulo: Nacional, 1985. p.705-706.

KILL, L. H. P. Caatinga: Patrimônio Brasileiro ameaçado. Disponível em: <http://www.agronline.com.br/artigos/artigo.php?id=81&pg=1&n=2>. 2002. 2p. Acesso em: [15/04/2010].

KIM, H. J.; KANG, B. S.; KIM, M. J.; PARK, Y. M.; KIM, D. K.; LEE, K. Y.; Transesterification of vegetable oils to biodiesel using heterogeneous base catalysts. *Catalysis Today*, 93-95: 315-320, 2004.

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

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

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, 32(6): 1596-1608, 2009.

LUE, Y. F.; YEH, Y. Y.; WU, C. H.; Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng., 36: 845, 2001.

LORENZI, H. Árvores Brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. Editora Platarum, Nova Odessa, São Paulo, p.287. 1992.

MARVULLE, V.; NOGUEIRA, L. A.; LOPES, E. M.; OLIVEIRA, M. T. A Especificação brasileira de biodiesel: Aspectos críticos e sua Avaliação. Anais do 1o. Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos Vegetais e Biodiesel, 2004.

MCCORMICK, R. L.; WESTBROOK, S. R. Storage Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends. *Energy Fuels*, 24: 690–698, 2010.

MEHER, L. C., VIDYA SAGAR, D., NAIK, S. N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.10, pp. 248–268, 2006.

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

MOURA, K. R. M. *Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando um delineamento composto central rotacional (dccb) e a avaliação da estabilidade térmica*. João Pessoa - PB. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB. Tese de Doutorado, 2008.

NAWAR, W. W. Lipids. In FENNEMA, O. R. Food Chemistry, 2nd, New York: Marcel Dekker, p. 176, 1985.

NEFF, W. E., SELKE, E., MOUNTS, T. L., RINSCH, E. N., ZEITOUN, M. A. M.. Effect of Triacylglycerol Composition and Structures on Oxidative Stability of Oils from Selected Soybean Germplasm. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 69(2): 111-118, 1992.

NOBLICK, L. R. Palmeiras das caatingas da Bahia e as potencialidades econômicas. Simpósio sobre a Caatinga e sua Exploração Racional, Brasília, DF, EMBRAPA, p.99-115.1986.

NOBLICK, L. R. The indigenous palms of the State of Bahia, Brazil. PhD Thesis, University of Illinois, Chicago, 1991.

OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O. Biodiesel: uma experiência de desenvolvimento sustentável. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com/estudos/biodiesel/desenvolvimento-sustentavel.htm> >. Acesso em: [17/03/10]

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: Uma aventura Tecnológica num país engraçado. Editora UFC, Ceará, 2003.

PARK, J. Y.; KIM, D. K.; LEE, J. P.; PARK, S. C.; KIM, Y. J.; LEE, J. S. Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties. *Bioresource Technology*, 99: 1196-1203, 2008.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B. "Biodiesel: an overview". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, (6B): 1313-1330, 2005.

PITTMAN, T. The parrots societyuk 06/2000. Disponível em: <www.theparrotsocietyuk.org/clm.htm> Acesso em: [08/11/09]

RAMALHO, C. I. LICURI (*Syagrus coronata*): Disponível em: < www.cca.ufpb.br/lavoura_xerofila/pdf/licuri.pdf >. Acesso em: [04/04/10]

RAMALHO, E. F. S. M. *Biodiesel de gordura de frango: Propriedades de Fluxo, Estabilidade Térmica e Oxidativa*. João Pessoa - PB. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB. Tese de Doutorado, 2008.

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

ROSENHAIM, R. "Avaliação das Propriedades Fluido-Dinâmicas e Estudo Cinético por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) do Biodiesel Derivado de Óleo de Fritura Usado". João Pessoa - PB. Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB. Tese de Doutorado, 2009.

SANTOS, H. M. V; SANTOS, V. de J. Estudo etnobotânico do licuri *Syagrus coronata* (Martius) Beccari em Senhor do Bonfim, Bahia. 2002. Disponível em: <http://projeticuri.ubbihp.com.br/pages/resultados2.htm>. Acesso em: [23/11/09]

SHUCHRDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, M.; *Journal Brazilian Chemists Society*, 9:190, 1998.

SILVA, C. L. M da. *Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol Biodiesel*. Campinas – SP. Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP. Dissertação de Mestrado, 2005.

SILVA, C. Produção de biodiesel por transesterificação não catalítica de óleos vegetais. Qualificação de doutorado, UEM, 2007.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos 7a ed. LTC, Rio de Janeiro, 2006.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova*, 30(3): 667- 676, 2007.

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

UHL, N. W., DRANSFIELD, J., DAVIS, J. I., LUCKOV, M. A.; HANSEN, K. S. & DOYLE, J. J. 1995. Phylogenetic relationships among palms: cladistic analyses of morphological and chloroplast DNA restriction site variation. In *Monocotyledons: systematics & evolution* (RUDALL, P. J.; CRIBB, D. F.; CUTLER, E.; HUMPHRIES, C. J.), Royal Botanic Gardens, Kew, p.623-661.

VASCONCELOS, A. F. F. Conformidade de Misturas de Biodiesel Etílico quanto aos Parâmetros Reológicos, Fluidodinâmicos, Oxidativos e Carburantes. João Pessoa - PB. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB. Tese de Doutorado, 2009.

VASCONCELLOS, G. F.; *Biomassa-A eterna energia do futuro*. Ed. SENAC, São Paulo, série Ponto Futuro: (9): 2002.

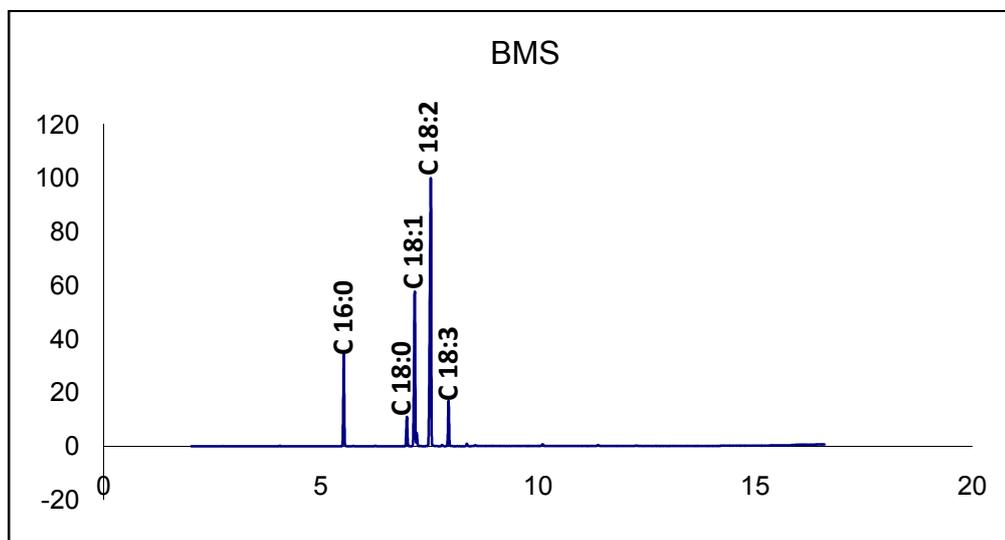
VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J.; Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysis systems. *Bioresource Technology*, 92: 297–305, 2004.

WAYNICK, J. A. Characterization of Biodiesel Oxidation and Oxidation Products. Technical Literature Review – National Renewable Energy Laboratory (NREL)/TP-540-39096, 2005.

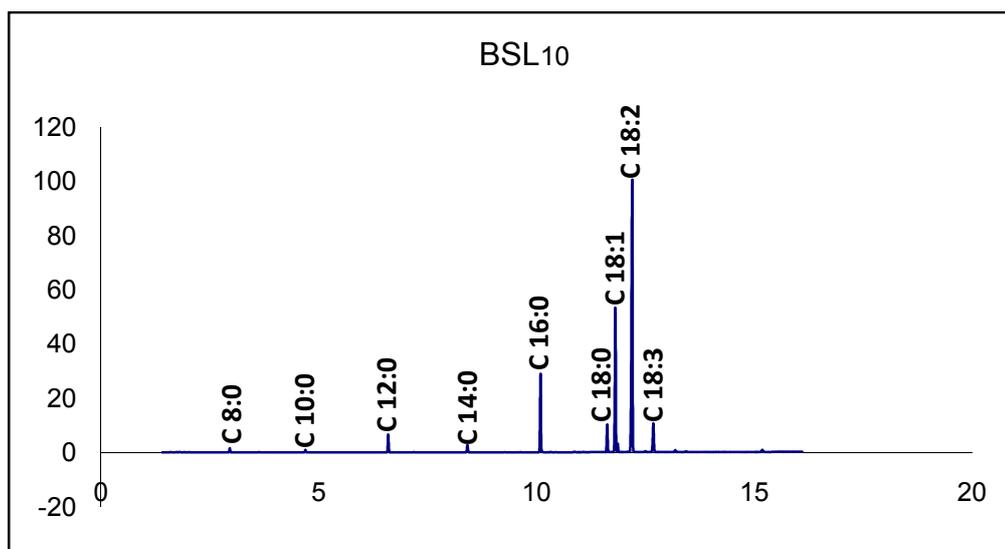
Capítulo 8

ANEXOS

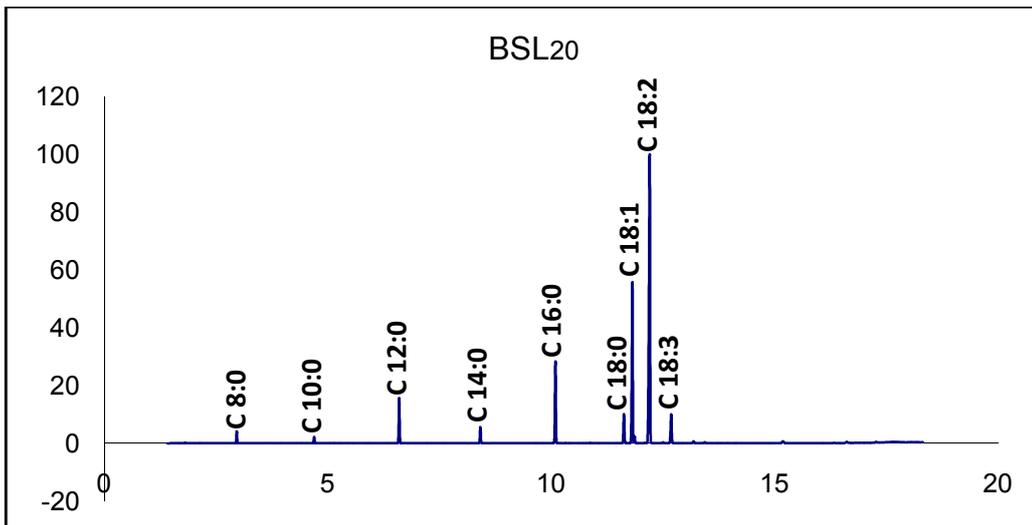
8 ANEXOS



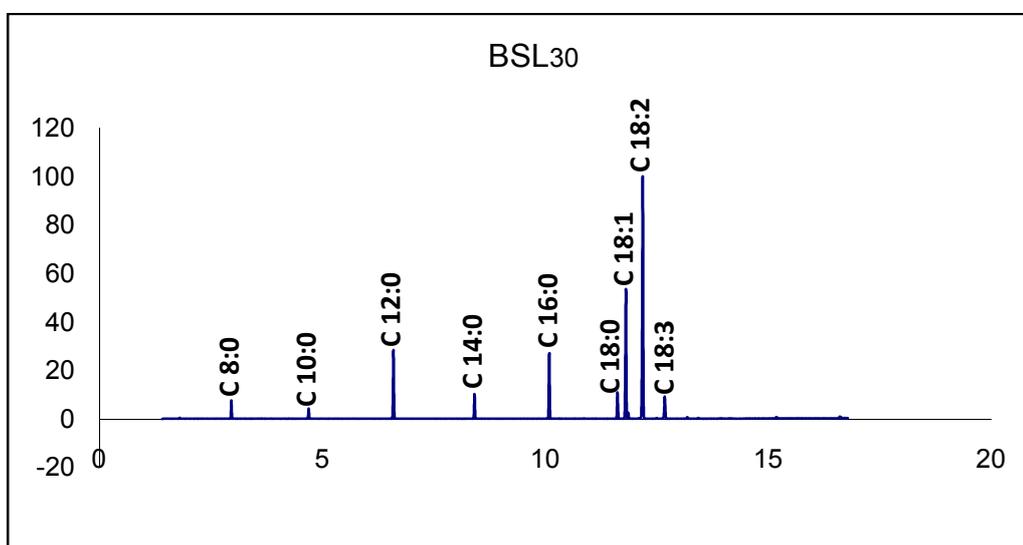
Anexo 8.1 – Cromatograma dos ésteres metílicos do BMS.



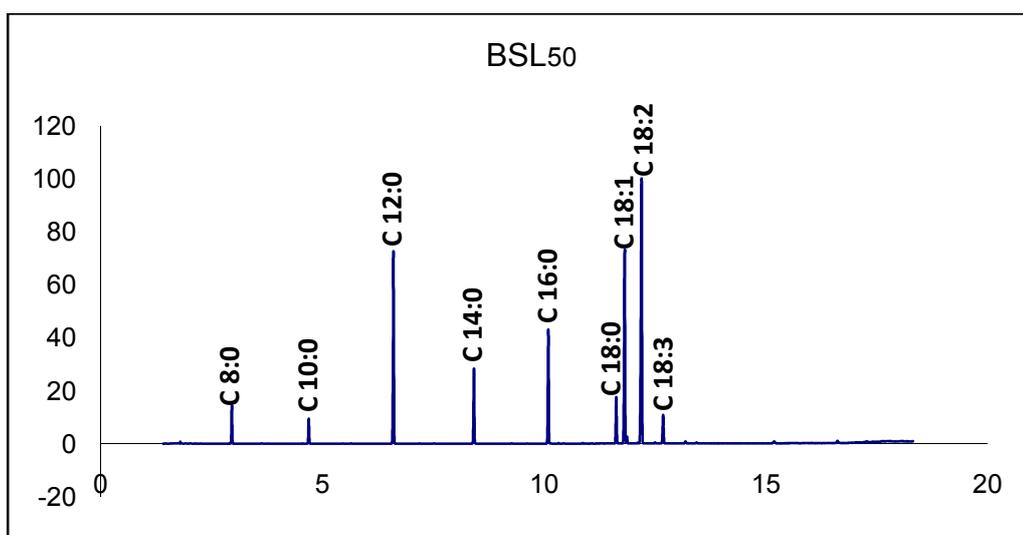
Anexo 8.2 – Cromatograma dos ésteres metílicos do BSL10.



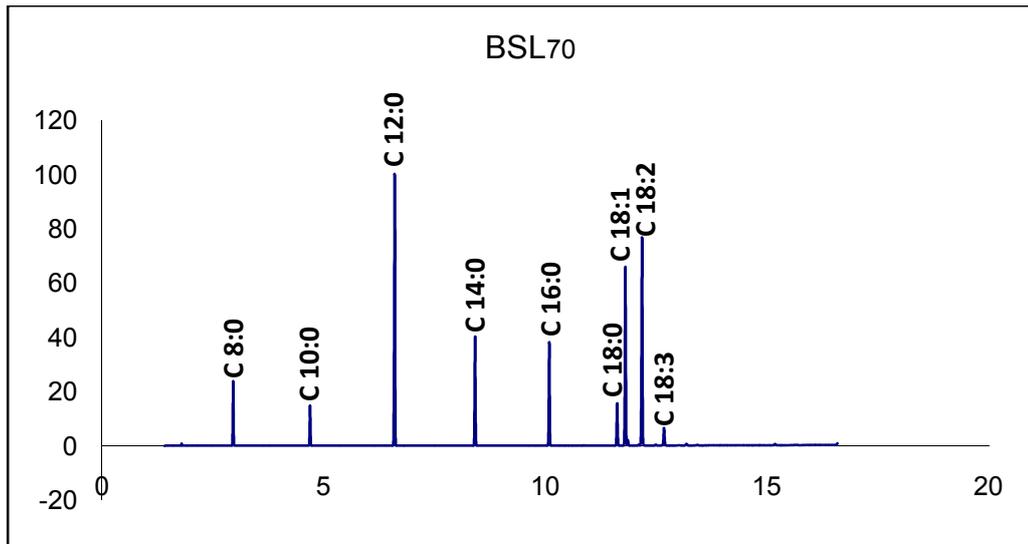
Anexo 8.3 – Cromatograma dos ésteres metílicos do BSL20.



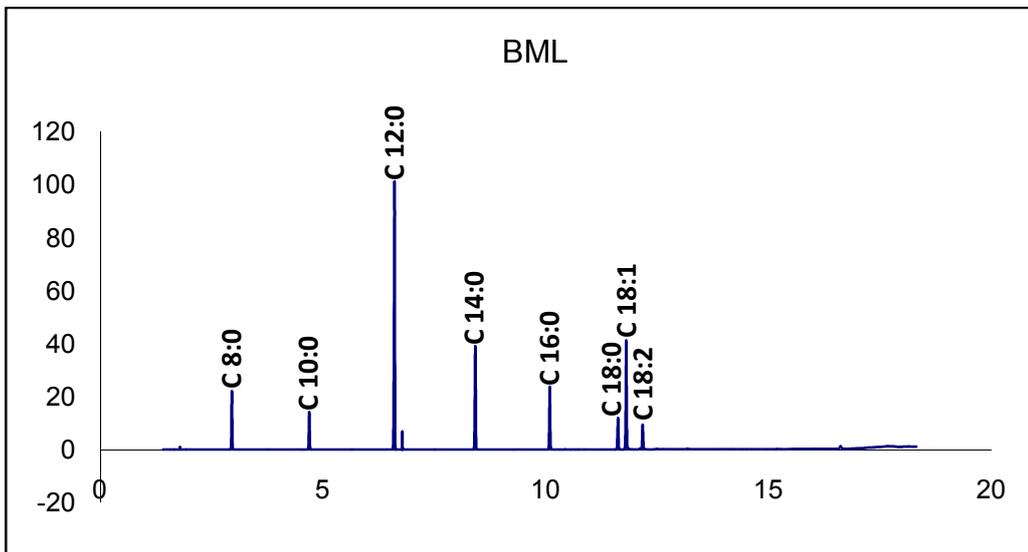
Anexo 8.4 – Cromatograma dos ésteres metílicos do BSL30.



Anexo 8.5 – Cromatograma dos ésteres metílicos do BSL50.



Anexo 8.6 – Cromatograma dos ésteres metílicos do BSL70.



Anexo 8.7 – Cromatograma dos ésteres metílicos do BML.