



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

TESE DE DOUTORADO

BIODIESEL DE BABAÇU:

Avaliação Térmica, Oxidativa e Misturas Binárias

JOSELENE RIBEIRO DE JESUS SANTOS



JOÃO PESSOA / PB
DEZEMBRO DE 2008



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

TESE DE DOUTORADO

BIODIESEL DE BABAÇU:

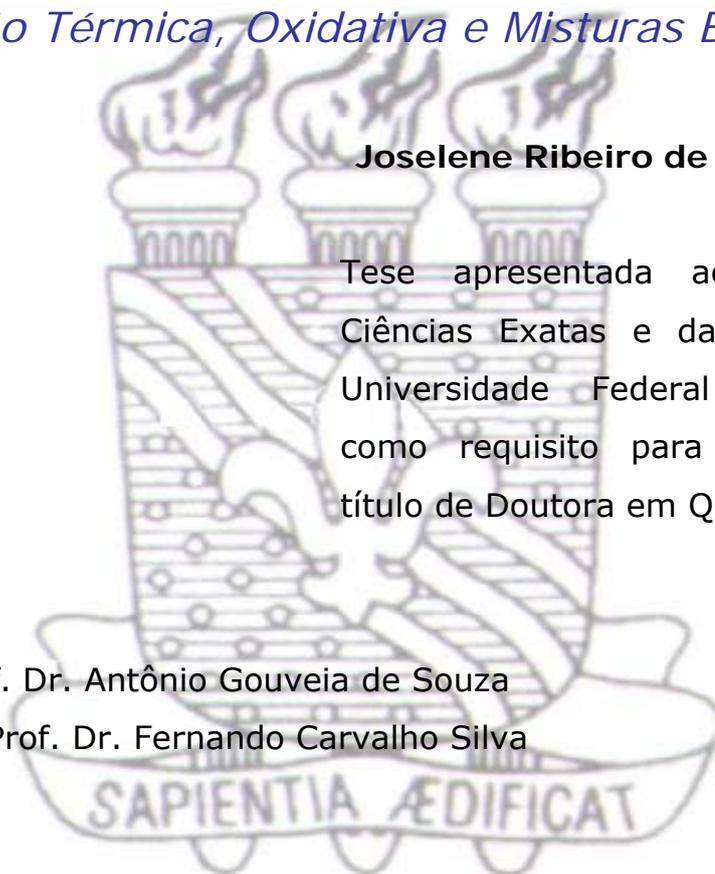
Avaliação Térmica, Oxidativa e Misturas Binárias

Joselene Ribeiro de Jesus Santos

Tese apresentada ao Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba como requisito para obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

2º Orientador: Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva



JOÃO PESSOA / PB
DEZEMBRO DE 2008

S237b Santos, Joselene Ribeiro de Jesus.

Biodiesel de babaçu: avaliação térmica, oxidativa e misturas binárias / Joselene Ribeiro de Jesus Santos. - - João Pessoa: UFPB, 2008.

103f. : il.

Orientadores: Antônio Gouveia de Souza e

Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN, Programa de Pós Graduação em Química.

1. Óleos vegetais - combustível. 2. Biodiesel. 3. Babaçu.
4. Transesterificação. 5. Estabilidade térmica.

UFPB/BC

CDU: 662.756.3(043)

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da
Universidade Federal da Paraíba como requisito para obtenção do título de
Doutora em Química.

Aprovada em: ____/____/____ pela Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antônio Gouveia de Sousa
Departamento de Química da UFPB
Orientador

Prof. Dr.....
Departamento de Química da
Membro titular

Prof. Dr.....
Departamento de Química da
Membro titular

Título: Biodiesel de Babaçu: Avaliação Térmica, Oxidativa e Misturas Binárias

Autora: Joselene R. J. Santos

Orientador: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

2º Orientador: Prof. Dr. Fernando de Carvalho Silva

RESUMO

O babaçu, *Orbignya martiniana*, é uma espécie vegetal que pertence a família palmáceae, com grande ocorrência no estado do Maranhão, região nordeste do Brasil. Das amêndoas de seus frutos, os cocos babaçu, é extraído o óleo que corresponde em média 60 a 68% de seu peso em gramas. O Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) constatou a predominante contribuição do Maranhão na produção nacional de amêndoas com 94,2%, em 2006. O óleo de babaçu tem grande aceitação na culinária local e também é utilizado na indústria regional na fabricação de produtos de higiene tais como, sabonetes e xampus. Outra nova possibilidade de seu uso está na produção de biodiesel. Este biocombustível é definido como uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos, obtido frequentemente pelo processo de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais. O óleo de babaçu apresentou excelentes qualidades para a obtenção de biodiesel. Sua constituição química, obtida por cromatografia gasosa, é predominante de triacilglicerídeos formados por ácidos graxos saturados com 12, 14 e 16 átomos de carbonos: láurico, mirístico e palmítico. Os comportamentos térmicos do biodiesel e de suas misturas com óleo diesel metropolitano foram verificados por TG que mostra o perfil de decomposição, DSC que mostra as variações entálpicas e TMDSC que indica os intervalos de temperaturas em que ocorrem os processos de fusão e cristalização. As técnicas de oxidação acelerada, P-DSC e Rancimat, foram utilizadas para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel. Os resultados indicaram que o biodiesel de babaçu possui propriedades adequadas como biocombustível metropolitano, apresentando boa estabilidade térmica e oxidativa, com respectivas temperaturas iniciais de decomposição e oxidação em torno de 90° e 140°C

Palavras-Chaves: Biodiesel de babaçu, transesterificação, estabilidade térmica.

Title: Biodiesel of Babassu: Thermal Verification, Oxidative and Binary Blends.

Author: Joselene Ribeiro de Jesus Santos

Supervisor: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

2° Supervisor: Prof. Dr. Fernando de Carvalho Silva

ABSTRACT

The babassu *Orbignya martiniana* is a vegetable specie that belongs to the palmaceae family and has occurrence in all Maranhão state and countryside northeast of Brazil. From almonds of it's fruits the babassu coconut, is extracted the oil that to bring about 60 to 68% it's weight in grams. The Statistic and Geography Brazilian Institut (IBGE) indicated the growth contribution of Maranhão in the brazilian production, with 94,2%, in 2006 year. The babassu oil have a wide domestic use in place cookery, it's used too in manufacture of products hygiene like as soaps and shampoos. Another new possibility of it's use is the production of biodiesel. This biofuel was definided as blend monoalquilics esters of fatty acids, obtained by the transesterification process of the vegetable oils and animal fats. The babassu oil presented excellents properties for to produce biodiesel, it have predominant chemistry composition, obtained through gas chromatography, of triacilglicerides formed by fatty acids with 12, 14 and 16 carbon atoms: lauric, miristic and palmitic. The thermal behaviors of the biodiesel and the blends with the urban diesel were observed by TG that shows the profile decomposition, DSC that shows the enthalpics variations, and TMDSC that it indicates the temperature intervals, where happen the fusion and the crystallization process. The P-DSC and Rancimat techniques of oxidation acceleread, were used to evaluate the oxidative stability of this biodiesel. The results indicated that babassu biodiesel has rights properties of the urban biofuel, showing good thermal and oxidative stability with respective initial decomposition and oxidation temperatures around 90° and 140 °C.

Keywords: *Biodiesel of babassu, transesterification, thermal stability.*

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Maria Ribeiro de Jesus e José Ribamar de Jesus (*in memoriam*), que sempre com amor, dedicação e ética conduziram a vida dos seus filhos e acreditaram na educação como bem maior.

Aos meus filhos, Joyce e Vincenzo, razão de tudo. Com eles, através de Deus, aprendi o verdadeiro significado do amor.

Ao meu marido, Celcione, que com seu amor, paz, compreensão e apoio me ajudou na superação das adversidades e na conquista de mais um desafio.

As minhas irmãs, Josemary e Josenilma, ao irmão Marcelo e a prima Raimundinha, que através do amor, carinho, incentivo e solidariedade sempre se fizeram presentes na minha vida e colaboraram para a concretização desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, inteligência suprema e origem de todas as formas de existências. Presença constante em minha vida. Fonte de inspiração, motivação e sabedoria nos momentos precisos.

Ao Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza, Pesquisador competente que devido ao seu espírito de profissionalismo deu-me a oportunidade e a orientação necessária para a execução deste trabalho.

A Prof^a. Dr^a Luce Maria Brandão Torres, Profissional competente e ética. Agradeço à Profa Luce a minha iniciação na pesquisa científica, seus ensinamentos sempre serão lembrados. Muito obrigada!

Aos Professores e técnicos administrativos do Departamento de Química da UFMA pela oportunidade dispensada e colaboração necessária para a melhoria da instituição "UFMA" através da qualificação profissional do seu quadro docente.

As queridas amigas Kiany Brandão e Nataly Albuquerque, pelas valiosas discussões de resultados, sempre seguras de seus conhecimentos e acima de tudo, pessoas íntegras, responsáveis e solidárias. Exemplos de conduta profissional.

Ao Prof. Dr. Carlos Emmerson Costa pela colaboração nas realizações dos experimentos de Rancimat.

A Prof^a Marta Célia, pelas discussões e ensinamentos.

A todos os colegas do Laboratório de Combustíveis e Materiais da UFPB (Lacom) pelo acolhimento recebido, em especial aos amigos Manoel, Raul e Vasconcelos. Exemplos de competência e solidariedade.

A família do Núcleo de Biodiesel da UFMA pela amizade e agradável convivência.

A técnica do Lacom, Lúcia, pela colaboração e responsabilidade na execução dos experimentos de análises térmicas.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO	iii
Lista de Tabelas	ix
Lista de Figuras	x
Lista de Abreviaturas	iii
1 Introdução	1
2 Objetivo	5
2.1 Objetivo geral.....	6
2.2 Objetivos específicos	6
3 Fundamentação Teórica	7
3.1 Óleos e Gorduras	8
3.2 Estabilidade oxidativa de óleos e gorduras	9
3.3 O Babaçu	12
3.3.1 Composição Química do Óleo de Babaçu	14
3.4 O Biodiesel.....	16
3.4.1 Definições e considerações gerais	16
3.4.2 Especificação.....	18
3.4.3 Etapas do processo de produção do biodiesel	20
3.4.4 Reação de transesterificação.....	20
3.4.5 Fatores que influenciam a reação de transesterificação	20
3.4.6 Estabilidade Oxidativa do Biodiesel	25
3.5 Análise Térmica	27
3.5.1 Definição	27
3.5.2 Histórico	27
3.6 Alguns métodos de análises térmicas	28
3.6.1 Termogravimetria.....	28
3.6.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	30
3.6.3 Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (P-DSC).....	31
3.6.4 Calorimetria Exploratória Diferencial com Temperatura Modulada (TMDSC)..	31
3.6.5 Estudos de análise térmica do óleo vegetal e do biodiesel.....	32
4 Metodologia Experimental	34
4.1 Análise físico-química do óleo de babaçu	35
4.1.1 Índice de Acidez, mg KOH/g óleo	35
4.1.2 Índice de Saponificação, mg KOH/g óleo	36
4.1.3 Percentual dos ácidos graxos, %	36
4.1.4 Matéria insaponificável, %.....	37
4.1.5 Índice de peróxido, %.....	38
4.1.6 Umidade e matéria volátil, %.....	38
4.1.7 Índice de iodo, gramas de iodo/100 g de óleo	39
4.1.8 Viscosidade Cinemática a 40°C, mm ² /s	39
4.1.9 Massa específica a 20°C, Kg/m ³	40
4.2 Obtenção do biodiesel de babaçu.....	40
4.3 Preparação das misturas biodiesel/diesel	42
4.4 Obtenção do rendimento da reação.....	42
4.4.1 Determinação do rendimento do biodiesel puro.....	42
4.5 Análises físico-químicas do biodiesel metílico e etílico de babaçu e suas misturas	43
4.5.1 Viscosidade Cinemática a 40°C, mm ² /s	44

4.5.2	Massa específica a 20°C, Kg/m ³	44
4.5.3	Ponto de Fulgor, °C.....	44
4.5.4	Resíduo de Carbono, % massa	44
4.5.5	Enxofre Total, % massa.....	45
4.5.6	Corrosividade ao cobre	45
4.5.7	Estabilidade oxidativa	46
4.5.8	Teor de Ésteres, % massa; Álcool, Metanol ou Etanol, % massa; Glicerina livre, % massa.....	46
4.6	Cromatografia Gasosa	46
4.7	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	47
4.8	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	47
4.9	Análise Térmica	47
4.9.1	Termogravimetria (TG).....	47
4.9.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	47
4.9.3	Calorimetria Exploratória Diferencial com Modulação de Temperatura (TMDSC).....	48
4.9.4	Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (P-DSC).....	48
5.	Resultados e discussão	49
5.1	Caracterização do óleo de babaçu.....	50
5.1.1	Propriedades físico-químicas	50
5.1.2	Composição química	51
5.1.2.1	Análise espectroscópica na região do infravermelho	51
5.1.2.2	Análise cromatográfica	52
5.2	Produção do biodiesel de babaçu	53
5.3	Caracterização do biodiesel metílico e etílico de babaçu	53
5.3.1	Análise cromatográfica.....	53
5.3.2	Análises espectroscópicas de Infravermelho (IV), e de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹ H e RMN ¹³ C)	55
5.3.3	Propriedades físico-químicas do biodiesel metílico e etílico de babaçu	59
5.4	Estudo Térmico.....	60
5.4.1	Óleo de babaçu.....	60
5.4.2	Biodiesel metílico e etílico.....	62
5.4.3	Misturas binárias biodiesel/diesel	65
5.5	Estudos de Oxidação	75
5.5.1	Óleo de babaçu.....	75
5.5.2	Biodiesel metílico e etílico.....	76
5.6	Comportamento do biodiesel e misturas durante a fusão e solidificação	80
6.	Conclusões	84
	Referências Bibliográficas	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Principais ácidos graxos insaturados de óleos e gorduras.....	8
Tabela 3.2 - Quantidade produzida e participações relativas e acumulada de babaçu (amêndoa), dos dez maiores municípios produtores, em ordem decrescente - 2006.....	13
Tabela 3.3 - Composição química do óleo de babaçu	14
Tabela 3.4 - Propriedades físico-químicas do óleo de babaçu.....	14
Tabela 3.5 - Especificação do Biodiesel (B-100)	19
Tabela 3.6 - Vantagens e desvantagens do uso de metanol e etanol na transesterificação de óleos.....	21
Tabela 4.1 - Propriedade e métodos para especificação do óleo de babaçu	
Tabela 4.2 - Propriedades e métodos para a especificação do Biodiesel e misturas.....	43
Tabela 5.1 - Caracterização físico-química do óleo de babaçu.....	50
Tabela 5.2 - Percentual de ácidos graxos presentes no óleo.....	52
Tabela 5.3 - Propriedades físico-químicas do biodiesel metílico e etílico de babaçu	60
Tabela 5.4 - Resultados termogravimétricos para as misturas do biodiesel metílico de babaçu	69
Tabela 5.5 - Resultados termogravimétricos para as misturas do biodiesel etílico de babaçu	72
Tabela 5.6 - Transições entálpicas para as misturas do BMB e do BEB.....	74
Tabela 5.7 - Temperaturas de cristalização (T_c) e fusão (T_f) das misturas do BMB e BEB	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Produção de oleaginosas no Brasil.....	3
Figura 3.1 – Etapas da auto-oxidação, onde: R [*] = radical livre; ROO [*] = radical livre peróxido; ROOH = hidroperóxido; ROOR = peróxido.....	10
Figura 3.2 – Estabilização dos radicais livres alílicos e formação dos hidroperóxidos.....	11
Figura 3.3 - Tamanho e composição médios de frutos do babaçu.....	12
Figura 3.4 – Obtenção de biocombustíveis a partir de ácidos graxos e triacilglicerídeos.	15
Figura 3.5 - Etapas da reação de metanólise de um triacilglicerídeo.....	20
Figura 3.6 - Efeito da relação Óleo:MeOH no teor de ésteres na produção do biodiesel metílico de babaçu.	22
Figura 3.7 - Efeito do tempo de reação no teor de ésteres na produção do biodiesel metílico de babaçu.....	24
Figura 3.8 – Esquema básico de funcionamento do Rancimat para o teste de oxidação acelerada.....	26
Figura 3.9 – Curvas típicas dos principais métodos termogravimétricos.....	30
Figura 4.1 – Fluxograma do processo de produção do biodiesel.....	41
Figura 4.2 – (a) Processo de decantação e (b) Lavagem do biodiesel.	42
Figura 5.1 – Espectro de infravermelho do óleo de babaçu em KBr.....	51
Figura 5.2 - Cromatograma do biodiesel metílico de babaçu.....	54
Figura 5.3 - Cromatograma do biodiesel etílico de babaçu.	54
Figura 5.4 - Espectros de Infravermelho do biodiesel metílico (a) e etílico (b) em KBr ..	55
Figura 5.5 – Espectro de RMN ¹ H do biodiesel metílico em CDCl ₃	57
Figura 5.6 – Espectro de RMN ¹ H do biodiesel etílico em CDCl ₃	58
Figura 5.7 – Espectro de RMN ¹³ C do biodiesel metílico em CDCl ₃	59
Figura 5.8 – Curvas de TG/DTG do Óleo de Babaçu em atmosfera de ar sintético.....	61
Figura 5.9 - Curva de DSC do Óleo de Babaçu em atmosfera de ar sintético.....	62
Figura 5.10 – Curvas de TG/DTG do BMB em atmosfera de ar sintético (a) e em nitrogênio (b).....	63
Figura 5.11 – Curvas de TG/DTG do BEB em atmosfera de ar sintético (a) e em nitrogênio (b).....	64
Figura 5.12 - Curvas de DSC do BMB e BEB em atmosfera de ar sintético.....	65
Figura 5.13 - Curvas de TG para misturas BMB em atmosfera de ar sintético (a) e nitrogênio (b).	66
Figura 5.14 - Curvas de DTG para misturas BMB em atmosfera de ar sintético (a) e nitrogênio (b).....	67
Figura 5.15 - Curvas de TG /DTG do Óleo Diesel em atmosfera de ar sintético (a) e em atmosfera de nitrogênio (b).	68
Figura 5.16 - Curvas de TG para misturas BEB em atmosfera de ar sintético (a) e nitrogênio (b).	70
Figura 5.17 – Curvas de DTG para misturas BEB em atmosfera de ar sintético (a) e nitrogênio (b).....	71
Figura 5.18 – Curvas de DSC em atmosfera de oxigênio para as misturas do BMB (a) e BEB (b).....	73
Figura 5.19 - Curva de DSC do diesel em atmosfera de ar sintético.	75
Figura 5.20 - Curva de P-DSC do Óleo de Babaçu em atmosfera de oxigênio.....	76
Figura 5.21 - Curvas de P-DSC isotérmicas (a) e dinâmicas (b) para o BMB e BEB em atmosfera de oxigênio.....	77
Figura 5.22 – Curva de Rancimat do BMB em atmosfera de oxigênio.....	78
Figura 5.23 – Curva de Rancimat do BEB em atmosfera de oxigênio.....	79
Figura 5.24 - Curvas de TMDSC para o BMB (a) e BEB (b) em atmosfera de nitrogênio.	81
Figura 5.25 - Curvas de TMDSC de resfriamento para as misturas do BMB (a) e BEB (b).	82
Figura 5.26 - Curvas de TMDSC de aquecimento para as misturas do BMB (a) e BEB (b).	83

LISTA DE ABREVIATURAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ANP – Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis
- AOCS – American Oil Chemist’s Society
- ASTM – American Society for Testing and Materials
- BEB – Biodiesel Etílico de Babaçu
- BMB – Biodiesel Metílico de Babaçu
- CEN – Comité Europeen de Normalisation
- CG – Cromatografia Gasosa
- DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
- DTG – Termogravimetria Derivada
- IA - Índice de Acidez
- IP - Índice de Peróxido
- IS - Índice de Saponificação
- ISO - International Organization for Standardization
- MI - Matéria Insaponificável
- NBR - Normas Brasileiras Registradas
- OIT – Tempo de Indução Oxidativa
- P-DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada
- PEFF – Ponto de Entupimento de Filtro a Frio
- RMN – Ressonância Magnética Nuclear
- SMAOFD – Standard Methods of the Analysis of Oil Fats and Derivates
- TG – Termogravimetria
- TMDSC – Calorimetria Exploratória Diferencial com Modulação de Temperatura

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A energia tem sido através da história a base do desenvolvimento das civilizações. Atualmente, a demanda energética é cada vez maior, seja para atender as necessidades básicas, como: produção de alimentos, bens de serviço e lazer, ou para suprir as necessidades de bens de consumo, e, finalmente para promover o desenvolvimento econômico, social e cultural de uma comunidade.

Preocupações relacionadas aos problemas ambientais que são agravados pelo uso de "energia suja", e também, pela crise mundial do petróleo, têm motivado a busca por fontes alternativas e "limpas" de energia.

Os óleos vegetais, como alternativa de combustíveis, começaram a ser estudados no final do século XIX por R. Diesel, sendo que estes eram utilizados "*in natura*", mas seu uso direto nos motores apresenta muitos problemas, como acúmulo de material oleoso nos bicos de injeção. A queima do óleo é incompleta, forma depósitos de carvão na câmara de combustão, o rendimento de potência é baixo, e, como resultado da queima libera acroleína (propenal) que é tóxica.

Várias alternativas têm sido consideradas para melhorar o uso dos óleos vegetais em motores do ciclo diesel, dentre elas pode-se destacar: microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com álcoois de cadeia pequena (LIMA et al., 2007). Dentre essas alternativas, a reação de transesterificação tem sido a mais usada, visto que o processo é relativamente simples e o produto obtido (biodiesel) possui propriedades muito similares às do petrodiesel (GARDNER et al., 2004).

O biodiesel é uma alternativa interessante em relação aos combustíveis fósseis, porque o seu uso diminui significativamente a poluição atmosférica devido à emissão de substâncias como: CO₂, SO_x e hidrocarbonetos aromáticos. Quanto ao aspecto social, o biodiesel abre oportunidades de geração de emprego no campo, valorizando o

trabalhador rural e no setor industrial valoriza a mão de obra especializada.

No contexto mundial, os biocombustíveis vêm sendo testados em várias regiões do planeta. Países como Alemanha, França, Brasil, Argentina, Estados Unidos, Itália e Malásia já produzem e comercializam o biodiesel inclusive adotando políticas para o seu desenvolvimento em escala industrial. O maior produtor e consumidor mundial de biodiesel é a Alemanha, responsável por 42 % da produção mundial. A produção é realizada a partir do óleo de colza (SANTOS, 2008).

A França, os Estados Unidos e o Brasil já comercializam o biodiesel misturado ao diesel. Atualmente, os ônibus franceses consomem uma mistura com até 30 %.

No Brasil, em dezembro de 2004, foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), e tem como objetivo a produção economicamente viável de biodiesel e desenvolvimento regional com inclusão social. Esse programa através da Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 introduz na matriz energética brasileira o uso de biocombustíveis derivados de óleos e gorduras. Nesta lei, foi prevista a adição de 2 % de biodiesel ao diesel mineral (B2) até o começo de 2008; desde então o uso é obrigatório. Entre 2008 e 2013 será possível usar misturas com até 5 % (POUSA et al., 2007). Entretanto, para suprir à demanda nacional de biodiesel nestas misturas a produção de óleos vegetais deverá crescer em 50 %, pois o Brasil consumirá cerca de 3,5 bilhões de litros de óleo por ano. (LIMA et al., 2007).

A grande extensão territorial do Brasil e os tipos clima adequados, que favorecem a plantação de sementes oleaginosas, o caracterizam como um país com grande potencial para a exploração de biomassa para fins alimentícios, químicos e energéticos. Tem uma área estimada em 90 milhões de hectares (Figura 1.1) destinados à agricultura, e algumas culturas como as de soja, milho, algodão, girassol, mamona, babaçu e palma poderão ser exploradas para a produção deste biocombustível.

Desta diversidade de matrizes oleaginosas são extraídos óleos com constituições químicas diferentes. Este fato estimula estudos mais específicos de caracterização físico-química e de comportamento térmico e oxidativo do óleo utilizado e do biodiesel produzido. Isto evita problemas de funcionamento do motor e indica os procedimentos necessários para o armazenamento e o transporte adequados para o biocombustível.

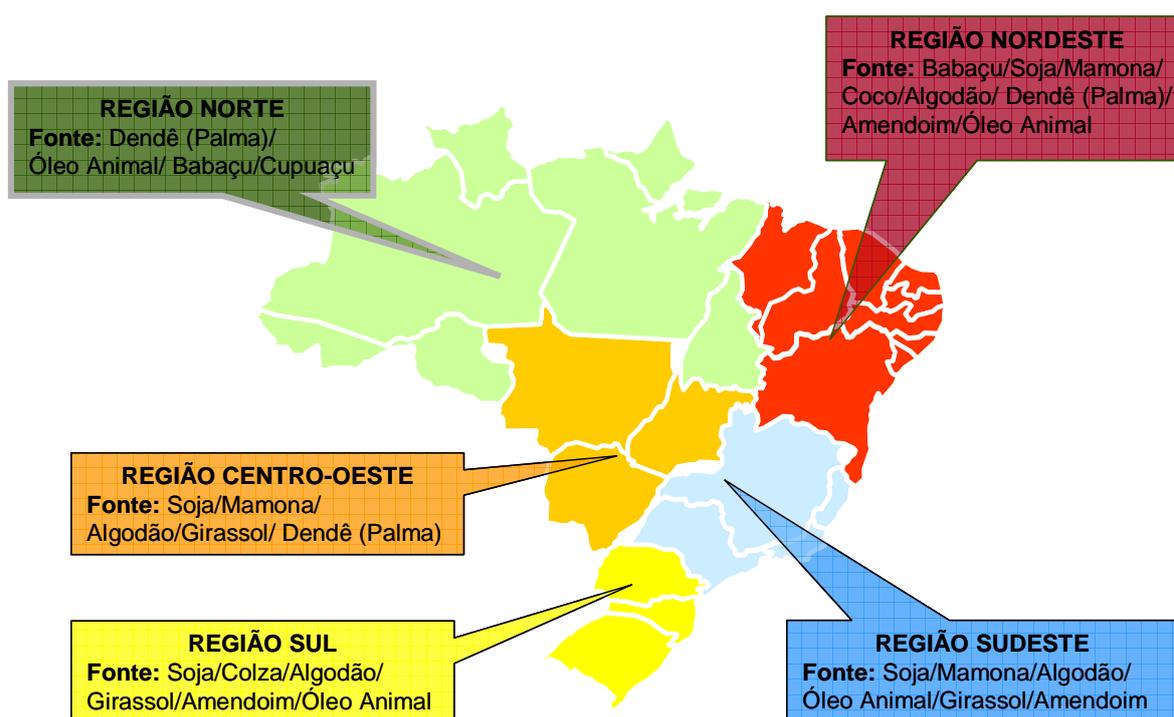


Figura 1.1 – Produção de oleaginosas no Brasil
Fonte: ANP, 2008

O Nordeste brasileiro possui uma área com cerca de 12 milhões de hectares plantadas com babaçu, sendo que a maior parte está concentrada no estado do Maranhão. Mensalmente, são extraídos em torno de 140.000 toneladas de amêndoas desses babaçuais. Contudo, o potencial do babaçu continua pouco explorado, sendo possível o aproveitamento econômico para a produção do carvão, óleo comestível, farinha, sabonetes, gás e lubrificantes.

Para fins de produção de biodiesel, o óleo de babaçu extraído das amêndoas, por ter composição predominante de triacilglicerídeos de

ácidos láuricos, possui excelentes qualidades para a transesterificação devido à sua cadeia curta que interage mais efetivamente com o agente transesterificante, obtendo-se um biodiesel com excelentes características físico-químicas (LIMA et al., 2007).

Considerando o aspecto de produção, bem como as características físico-químicas do óleo, o rendimento do biodiesel depende de inúmeros fatores tais como: tipo de álcool, razão molar óleo:álcool, quantidade e tipo de catalisador e tempo de reação.

Diante da necessidade de mais informações sobre o biodiesel de babaçu este trabalho visa analisar o comportamento térmico e de estabilidade oxidativa do biodiesel obtido pelas rotas metílica e etílica, e sua misturas com o óleo diesel pelo uso de técnicas de análises térmicas rápidas e precisas e comparar os resultados obtidos com os disponíveis na literatura e os estabelecidos pela ANP.

Capítulo 2

OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o comportamento térmico e oxidativo do biodiesel metílico e etílico de babaçu e de suas misturas binárias com o óleo diesel nas proporções 5, 10, 15 e 20% pela utilização de técnicas de análises térmicas rápidas e precisas, e comparar os resultados obtidos com as especificações do biodiesel puro (B-100), dadas pela ANP.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar as características físico-químicas do óleo de babaçu, empregando as normas SMAOFD e ASTM;
- Avaliar a qualidade do biodiesel metílico e etílico de babaçu puro, segundo os parâmetros contidos na Resolução nº 7/2008, empregando as normas ASTM e ABNT indicadas pela ANP;
- Avaliar o comportamento térmico das amostras de biodiesel metílico e etílico de babaçu puro e de suas misturas com diesel nas proporções 5, 10, 15 e 20 % por meio das técnicas de Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Calorimetria Exploratória Diferencial com Temperatura Modulada (TMDSC);
- Avaliar os comportamentos oxidativos das amostras de biodiesel metílico e etílico de babaçu puro pela técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (P-DSC) e pela especificação da ANP, segundo a norma oficial europeia de determinação da estabilidade oxidativa DIN EN 14112 (Rancimat).

Capítulo 3

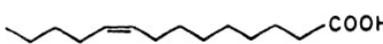
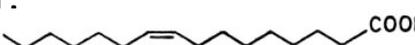
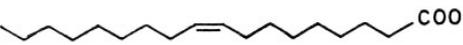
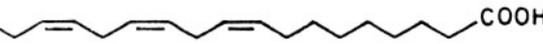
FUNDAMANTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Óleos e Gorduras

Define-se óleos e gorduras como substâncias hidrofóbicas de origem animal, vegetal ou microbiana formadas predominantemente pela esterificação do glicerol com ácidos graxos (ácidos carboxílicos de cadeia longa), sendo comumente chamados de triacilglicerídeos.

Os óleos são líquidos, e as gorduras são sólidas à temperatura ambiente. Esta diferença física está relacionada a proporção das cadeias de ácidos graxos presentes nas moléculas de triacilglicerídeos. Os óleos são formados principalmente por ácidos graxos insaturados, enquanto as gorduras por ácidos graxos saturados (MORETTO e FETT, 1998). A Tabela 3.1, apresenta os principais ácidos graxos insaturados presentes em óleos e gorduras.

Tabela 3.1 - Principais ácidos graxos insaturados de óleos e gorduras

ÁCIDOS GRAXOS	
ESTRUTURA	NOMENCLATURA (TRIVIAL/SISTEMÁTICA)
MONO-INSATURADOS	
I. 	ácido miristoleico/ (9Z)-ácido tetradecenóico
II. 	ácido palmitoleico/ (9Z)-ácido hexadecanóico
III. 	ácido oleico/ (9Z)-ácido octadecenóico
POLI-INSATURADOS	
IV. 	ácido linoleico/ (9Z,12Z)-ácido octadecadienóico
V. 	ácido α-linolênico/ (9Z,12Z,15Z)-ácido octadecatrienóico
VI. 	ácido γ-linolênico/ (6Z,9Z,12Z)-ácido octadecatrienóico
VII. 	ácido aracdônico/ (5Z,8Z,11Z,14Z)-ácido eicosatetraenóico

Os ácidos graxos diferem entre si basicamente pelo comprimento da cadeia carbônica e pelo número e localização das insaturações, frequentemente assumindo configuração do tipo cis (Z). A configuração cis da ligação dupla confere à cadeia do ácido graxo uma rigidez estrutural que influencia na sua organização molecular com a redução de suas forças intermoleculares atrativas. Por isso, os ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão menores que observados para os seus análogos saturados (BRUICE, 2006).

3.2 Estabilidade oxidativa de óleos e gorduras

Óleos e gorduras são substâncias vulneráveis ao processo de oxidação. A resistência do óleo ou da gordura aos processos oxidativos determina a sua estabilidade oxidativa.

Defini-se estabilidade oxidativa como a resistência da amostra à oxidação e é expressa pelo período de indução, que é o tempo dado em horas entre o início da medição e o aumento brusco na formação dos produtos de oxidação. Esta é um parâmetro utilizado para avaliar a qualidade de óleos e gorduras e não depende apenas da composição química, mas também reflete as condições de manuseio, processamento e estocagem do produto (GARCIA et al., 1993).

As alterações mais frequentes em óleos e gorduras ocorrem principalmente por processos bioquímicos e /ou químicos. Os processos bioquímicos dependem da umidade, da atividade enzimática e da presença de microrganismos, e os químicos, também chamados de auto-oxidação e foto-oxidação ocorrem com a intervenção do oxigênio (SMOUSE, 1995).

Dentre os processos oxidativos, o de auto-oxidação é o mais comum, este conforme mostrado na Figura 3.1 envolve uma reação em cadeia com as etapas de iniciação, propagação e terminação (RAMALHO, 2006).

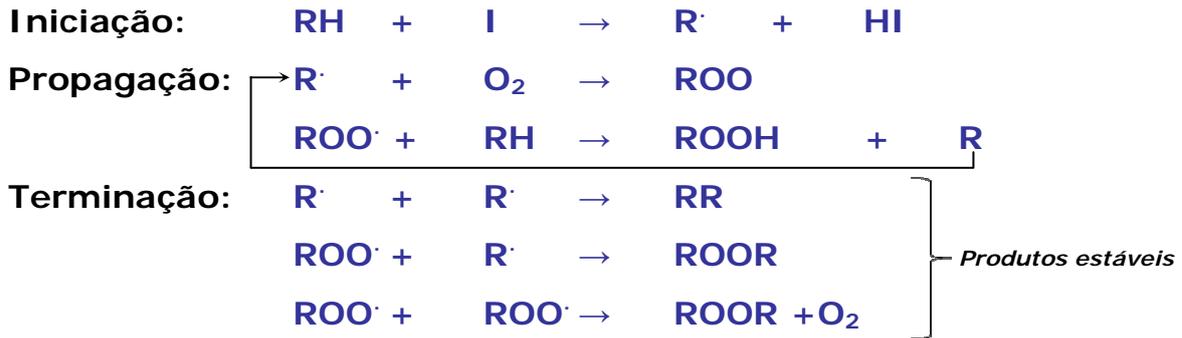


Figura 3.1 – Etapas da auto-oxidação, onde: R^\cdot = radical livre; ROO^\cdot = radical livre peróxido; ROOH = hidroperóxido; ROOR = peróxido

Na iniciação ocorre à formação do radical livre carbônico do óleo ou da gordura, é estimulada pela presença de substâncias ou espécies iniciadoras tais como, luz, calor ou traços de metais. Na propagação, o radical livre carbônico reage com o oxigênio do ar desencadeando efetivamente o processo oxidativo. Nesta etapa ocorre a formação dos produtos primários, os peróxidos e os hidroperóxidos. Na última etapa, a terminação, os radicais livres originam os produtos secundários de oxidação, tais como, epóxidos, compostos voláteis e não voláteis os quais são obtidos por cisão e rearranjo dos hidroperóxidos.

As razões para a auto-oxidação estão relacionadas à presença de ligações duplas nas cadeias carbônicas dos óleos e gorduras. A rapidez do processo auto-oxidativo depende principalmente do número e da posição das ligações duplas, cadeias carbônicas poli-insaturadas como as que constituem alguns ácidos graxos de ocorrência natural tais como o linolênico (ligações duplas em C-9 e em C-12) e o linolênico (ligações duplas em C-9, C-12 e em C-15) são mais susceptíveis a oxidação. As posições CH_2 -alílicas e bis-alílicas em relação as duplas, presentes nas cadeias dos ácidos graxos são mais sujeitas a oxidação. Este fato deve-se a razões mecânicas para a estabilização do radical livre formado durante o processo, conforme mostrado esquematicamente na Figura 3.2 (KNOTHE, 2005).

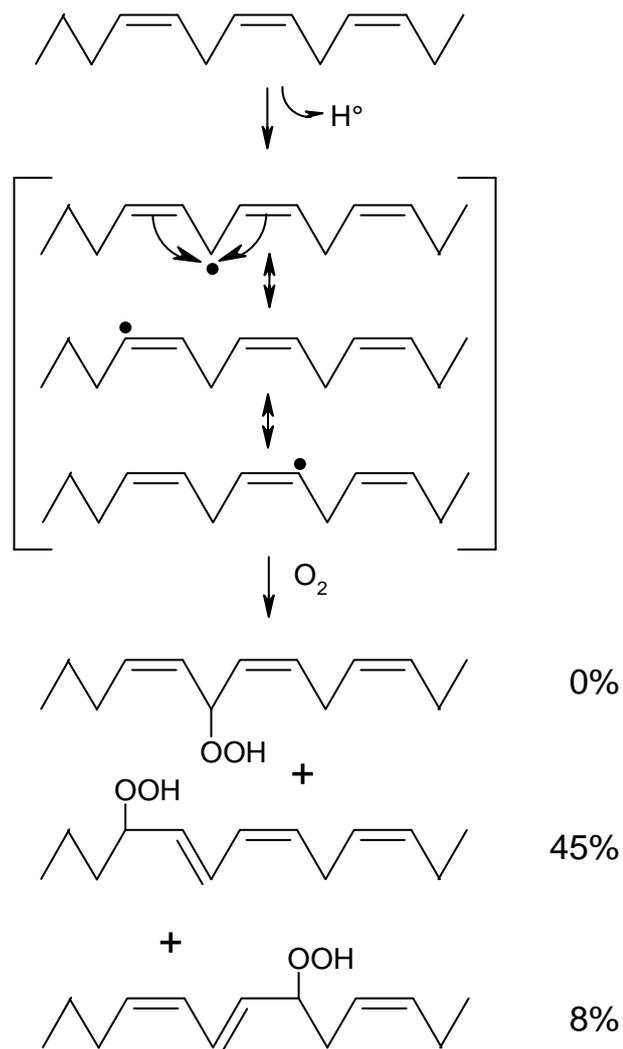


Figura 3.2 – Estabilização dos radicais livres alílicos e formação dos hidroperóxidos

Os produtos primários de oxidação são os hidroperóxidos e estes através de outras reações subsequentes, dão origem aos produtos secundários de oxidação que são substâncias tais como aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres e até polímeros pequenos como dímeros, trímeros e tetrâmeros.

3.3 O Babaçu

O babaçu é um côco de aproximadamente 8 a 15 cm de comprimento com uma composição física conforme descrita e ilustrada na Figura 3.3.

- **Externa** → fibrosa (epicarpo);
- **Intermediária** → fibrosa-amilácea (mesocarpo);
- **Interna** → lenhosa (endocarpo), na qual estão inseridas as amêndoas.

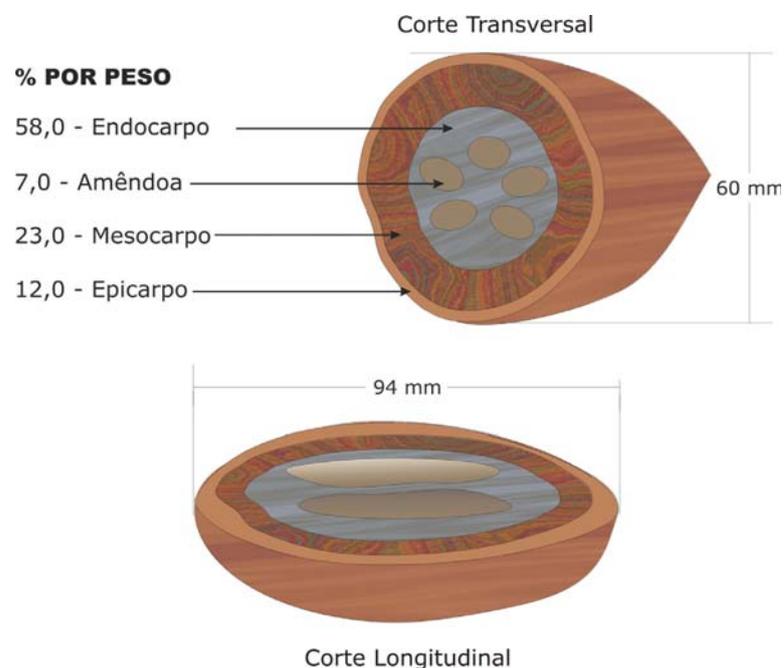


Figura 3.3 - Tamanho e composição médios de frutos do babaçu
Fonte - MAY (1990)

As amêndoas correspondem de 6 a 8 % do peso do coco integral e estão envoltas por um tegumento castanho, e são separadas umas das outras por paredes divisórias. Pesam, em média, de 3 a 4 g, e contêm entre 60 a 68 % de óleo, podendo alcançar 72 % em condições mais favoráveis de crescimento da palmeira. As amêndoas secas ao ar contêm aproximadamente 4 % de umidade, sem que este teor interfira na qualidade do óleo, e têm sido o componente do fruto mais intensivamente utilizado (SOLER et al., 2007).

No ano de 2006, 117.150 toneladas de amêndoas de babaçu, foram coletadas. O Estado do Maranhão concentrou 94,2 % da produção nacional. Conforme é visto na Tabela 3.2, os dez maiores municípios produtores, todos são maranhenses, e detêm 34,7 % da produção nacional. O primeiro produtor é o de Vargem Grande, com uma colheita de 6.499 toneladas, equivalente a 5,5 % da produção nacional. (IBGE, 2006).

Tabela 3.2 - Quantidade produzida e participações relativas e acumulada de babaçu (amêndoa), dos dez maiores municípios produtores, em ordem decrescente - 2006

Dez maiores municípios Produtores	Babaçu (amêndoa)		
	Quantidade Produzida (t)	Participações (%)	
		Relativa	Acumulada
Maranhão/Brasil	117.150	100,0	-
Vargem Grande	6.499	5,5	5,5
Pedreiras	5.511	4,7	10,3
Poção de Pedras	4.635	4,0	14,2
Chapadinha	4.395	3,8	18,0
Bacabal	3.827	3,3	21,2
Codó	3.525	3,0	24,2
Bom Lugar	3.509	3,0	27,2
São Luís Gonzaga do Maranhão	3.283	2,8	30,0
Lago da Pedra	2.806	2,4	32,4
Coroatá	2.668	2,3	34,7

Fonte: IBGE, Diretoria de Pesquisas, Coordenação de Agropecuária, Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura 2006.

O óleo de babaçu, como todo óleo vegetal, é formado predominantemente da condensação entre o glicerol e ácidos graxos formando ésteres os quais são denominados triacilglicerídeos (MORETTO e FETT, 1998). Os ácidos graxos que ocorrem com maior frequência na natureza são conhecidos pelos seus nomes comuns, como o ácido butírico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico e araquídico entre os saturados, e os ácidos oleico, linoleico, linolênico e araquidônico entre os insaturados (MORETTO e FETT, 1998; BOBBIO e BOBBIO, 2001).

3.3.1 Composição Química do Óleo de Babaçu

O óleo de babaçu é constituído por ácidos graxos saturados e insaturados conforme ilustra a Tabela 3.3 (ANVISA, 2006). Deste o ácido láurico (C 12:0) é predominante. Este fato parece facilitar a reação de transesterificação, pois os ácidos láuricos possuem cadeias carbônicas curtas que permitem uma interação mais efetiva com o agente transesterificante, de modo que se obtém um produto com excelentes características físico-químicas inclusive quando na transesterificação é utilizado um catalisador é heterogêneo (LIMA et al., 2007).

Tabela 3.3 - Composição química do óleo de babaçu

Ácidos Graxos		Composição (%)
C 8:0	Ácido Cáprico	2,6 – 7,3
C 10:0	Ácido Caprílico	1,2 – 7,6
C 12:0	Ácido Láurico	40 – 55
C 14:0	Ácido Mirístico	11 – 27
C 16:0	Ácido Palmítico	5,2 – 11
C 18:0	Ácido Esteárico	1,8 – 7,4
C 18:1	Ácido Oleico	9,0 – 2,0
C 18:2	Ácido Linoleico	1,4 – 6,6

Fonte – ANVISA, 2006

Conforme dados da ANVISA, o óleo de babaçu apresenta as seguintes propriedades físico-químicas (Tabela 3.4).

Tabela 3.4 - Propriedades físico-químicas do óleo de babaçu

Propriedades	Limites
Índice de refração	1,448 – 1,451
Densidade relativa, 40°C / 25°C	0,911 – 0,914
Índice de Iodo (Wijs)	10 – 18
Matéria insaponificável, g / 100g	Máximo 1,2%
Acidez / g de ácido oleico / 100g	0,3% (óleo clarificado) 5,0% (óleo bruto)
Índice de peróxido, meq/kg	Máximo 10

Fonte – Oleama, 2007

No Brasil, não existe um órgão que regulamenta o padrão de qualidade de óleos e gorduras para a produção de biodiesel. Entretanto,

para esta finalidade, adota-se normas de órgãos internacionais tais como: da ISO, do SMAOFD, do AOCS e da ABNT.

As análises laboratoriais utilizadas rotineiramente para a verificação do estado de conservação de óleos e gorduras incluem a determinação de características químicas como: índice de acidez, teor de ácidos graxos livres, umidade, índice de saponificação, índice de peróxido e índice de iodo.

Informações da literatura sobre a viabilidade econômica para a produção de energia a partir dos recursos da biomassa disponíveis no Brasil apontam o babaçu como uma possível fonte sustentável de biomassa para a geração de biocombustíveis (TEIXEIRA, 2005; TEIXEIRA, e CARVALHO, 2007).

As principais transformações químicas de óleos, gorduras ou ácidos graxos, em espécies que possam ser usadas como biocombustíveis, estão ilustradas na Figura 3.4.

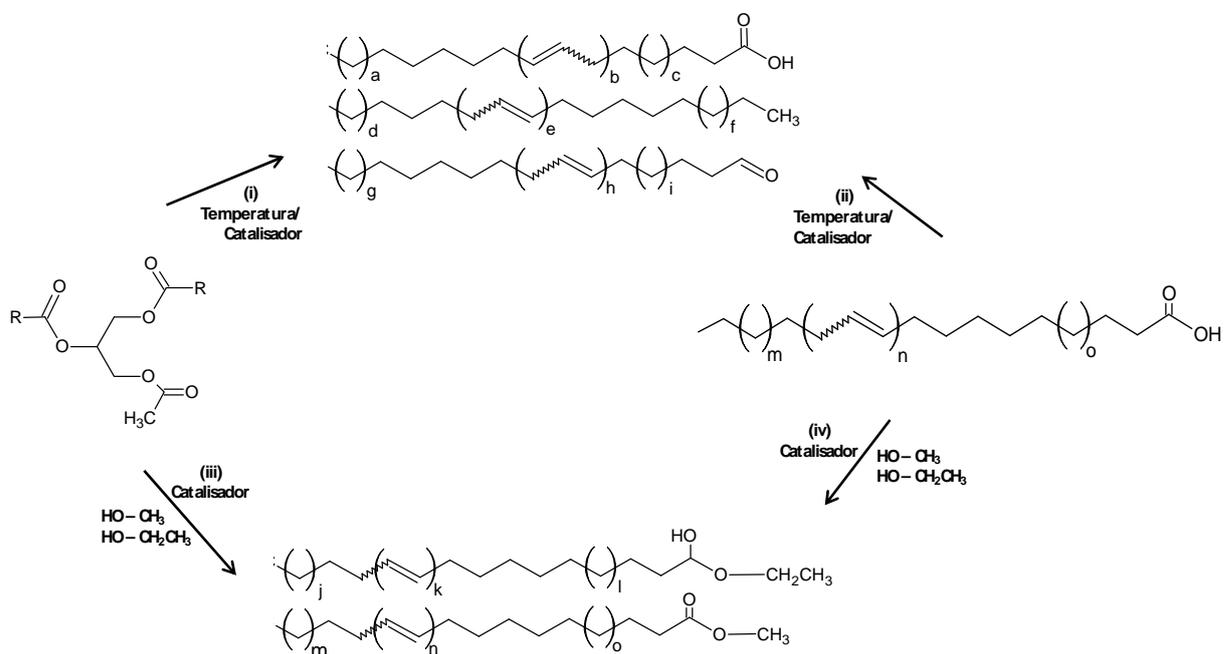


Figura 3.4 – Obtenção de biocombustíveis a partir de ácidos graxos e triacilglicerídeos

Fonte: SUAREZ et al., (2007)

O processo de **craqueamento** ou **pirólise** de óleos, gorduras ou ácidos graxos, ilustrado de forma genérica nas reações (i) e (ii), ocorre

em temperaturas acima de 350 °C, na presença ou ausência de catalisador. Nesta reação, a quebra das moléculas leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água. A segunda rota para transformar triacilglicerídeos em combustível é a **transesterificação**, ilustrada na reação (iii), que envolve a reação destes com monoálcoois de cadeias curtas em presença de um catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos. Outra rota é conhecida por **esterificação** (reação (iv)), na qual um ácido graxo reage com um monoálcool de cadeia curta, também na presença de catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos (SUAREZ et al. 2007).

3.4 O Biodiesel

De acordo com a Resolução 7/2008 da ANP, a reação para a obtenção do biodiesel, pode ser a reação de transesterificação dos triacilglicerídeos. Esta reação tem como produto, uma mistura de monoalquil ésteres.

3.4.1 Definições e considerações gerais

Segundo a Lei nº 11.097/2005, classifica-se como biodiesel qualquer "Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil".

A substituição do diesel de petróleo pelo biodiesel resultará numa qualidade do ar significativamente melhor, visto que a utilização do biodiesel possibilita: a) redução das emissões de particulados, fumaça preta e fuligem; b) redução das emissões de monóxido de carbono; c) redução da quantidade de hidrocarbonetos não queimados; d) redução das emissões de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos; e) redução da

quantidade de óxidos de enxofre (MDCI, 1985). A utilização de etanol na produção do biodiesel, lhe confere a característica de 100 % verde, pois o etanol apresenta baixa toxicidade. No Brasil, um dos maiores produtores de etanol do mundo, estimula-se estudos de seu uso em substituição ao metanol. (DANTAS, M. et al., 2007)

Além do mais, o potencial do biodiesel reside nos seguintes fatos: o Brasil apresenta uma grande diversidade de matérias-primas oleaginosas e as unidades industriais empregadas para o processo de transesterificação, têm grande flexibilidade em termos de dimensões, com pequena ou nenhuma necessidade de modificação. Portanto, é possível que esse combustível renovável, se adapte às peculiaridades regionais do país e seja desenvolvido em programas não excludentes, sob os pontos de vista social e regional.

O uso do biodiesel como combustível terá um importante papel nas políticas governamentais, não só na área social e ambiental como na econômica, tendo em vista, as vantagens que este combustível poderá desenvolver na atividade econômica do país, como: criação de emprego e geração de renda no campo com o desenvolvimento da agroindústria do biodiesel; fixação das famílias no campo com o fortalecimento sustentável da agricultura local e familiar; uso de terras inadequadas para a produção de alimentos; diminuição da dependência externa de petróleo e derivados com reflexos positivos na balança comercial; fomento à indústria nacional de bens e serviços; e sedimentação da tecnologia de produção agrícola e industrial. No Brasil, o ministério de desenvolvimento agrário com fins de promover a inclusão social e o desenvolvimento dos trabalhadores rurais, criou e regulamenta o selo combustível social a produtores e projetos de produção de biodiesel. Este selo é concedido a produtores que adquirem parte das matérias-primas da agricultura familiar, e como contrapartida o produtor ganha o direito de ter benefícios nas políticas públicas voltadas para o setor, tais como o acesso livre de participação nos leilões de biodiesel.

No entanto, se discute alguns aspectos negativos da produção dessa forma de energia alternativa. Entre esses aspectos estão o risco da falta e a elevação dos preços dos alimentos. De fato isto pode ser um problema para países pequenos em extensão territorial e situado em regiões com condições de clima e solo adversas. No contexto mundial, o Brasil ocupa uma situação privilegiada de extensão territorial, de diversidade de plantas oleaginosas e de condições de clima e solo para agricultura. Isto, aliado a programas governamentais possibilita a produção de biodiesel no país sem que haja a ameaça da falta de alimentos.

Iniciativas como o projeto de Lei 3.508/08, estabelece a obrigatoriedade que para cada hectare de terra utilizado na produção de biodiesel, outro seja destinado à produção de alimentos. Isto visa preservar o equilíbrio entre as ofertas de alimentos e energia originada da biomassa.

3.4.2 Especificação

No Brasil, o biodiesel é regulamentado, pela ANP. A determinação das características físico-químicas é feita conforme as normas nacionais da NBR e da ABNT, e das normas internacionais da ASTM, da ISO, e do CEN. A Tabela 3.5 apresenta a especificação do biodiesel B100, segundo a Resolução ANP nº 7/2008 (Anexo), que é exigida para que o produto seja utilizado no mercado brasileiro, com os seus respectivos limites de contaminantes e os métodos que devem ser empregados no seu controle de qualidade.

Tabela 3.5 - Especificação do Biodiesel (B-100)

CARACTERÍSTICA Aspecto	UNIDADE -	LIMITE LII (1)	MÉTODO		
			ABNT NBR-	ASTM D-	EN/ISO-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISSO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISSO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	EN ISSO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao Cu, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5)	6584 (10)	EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5)	6584 (10)	EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	H	6	-	-	EN 14112 (10)

Fonte: ANP, 2008

3.4.3 Etapas do processo de produção do biodiesel

O processo de produção de biodiesel constitui-se das etapas: preparação da matéria-prima, reação de transesterificação, separação de fases, recuperação e desumidificação do álcool e purificação do biodiesel. A transesterificação é um dos métodos mais empregados, visto que utiliza baixas temperaturas e tem como agentes transesterificantes, álcoois comuns, como etanol e o metanol. Isto diminui os custos e viabiliza o processo.

3.4.4 Reação de transesterificação

A transesterificação de óleos vegetais é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, onde cada etapa produz uma molécula de éster alquílico de ácido graxo, sendo o mono- e diacilglicerídeos, os intermediários da reação, e o glicerol, também chamado de glicerina, o subproduto. A Figura 3.5 ilustra as etapas da transesterificação de um triacilglicerídeo com metanol, também conhecida por metanólise.

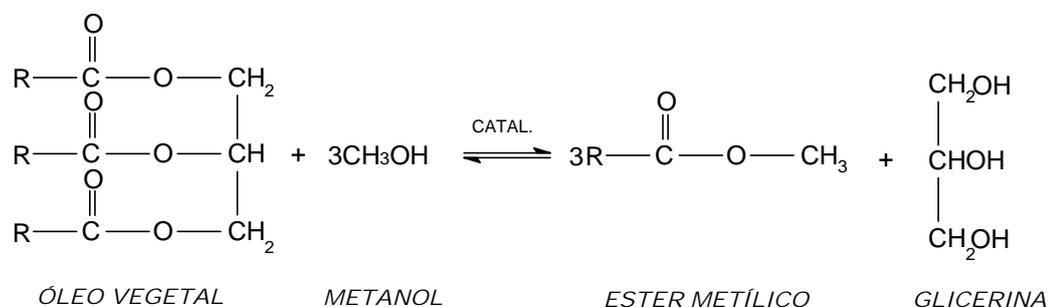


Figura 3.5 - Etapas da reação de metanólise de um triacilglicerídeo

3.4.5 Fatores que influenciam a reação de transesterificação

Os principais fatores que influenciam a reação de transesterificação são: tipo de óleo, tipo de álcool, razão molar óleo:álcool, quantidade e tipo de catalisador, e tempo de reação.

Dentre os álcoois comumente utilizados, destaca-se o metanol e o etanol. O metanol é obtido de gás natural ou extraído do petróleo, sendo assim não renovável. O etanol é um álcool considerado 100% verde, mas

a produção dos ésteres etílicos é um pouco mais complexa que a dos ésteres metílicos, exigindo maiores quantidades de álcool, mais etapas e uso de equipamentos tais como centrífugas específicas e otimizadas para uma boa separação da glicerina dos ésteres, algumas vantagens e desvantagens do uso de metanol e etanol na transesterificação de óleos, são mostradas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6- Vantagens e desvantagens do uso de metanol e etanol na transesterificação de óleos

VANTAGENS	DESVANTAGENS
Metanol	
Requer menor quantidade	É feito de gás natural ou extraído do petróleo
Melhor purificação dos ésteres metílicos por decantação e lavagens	É mais tóxico que o etanol
Melhor recuperação de excessos residuais do álcool por destilação	
Etanol	
É 100% verde (obtido da biomassa)	Requer maior quantidade
Maior oferta desse álcool no Brasil	A produção dos ésteres é mais complexa e exige um maior número de etapas
Sua produção pode favorecer a integração social	Difícil recuperação dos excessos residuais do álcool devido a azeotropia da mistura etanol-água

A seguir são mostradas algumas divulgações sobre a produção de biodiesel: Na transesterificação metílica do óleo de babaçu foram reportados os melhores resultados em teor de ésteres quando a reação processa-se, com excesso de metanol. De fato, devido à reversibilidade da reação que estequiometricamente requer 1 mol de triacilglicerídeo para 3 mols de metanol, faz-se necessário o excesso do álcool para que os equilíbrios das etapas da reação sejam deslocados para a produção de ésteres. A Figura 3.6 ilustra o efeito da variação do volume de metanol

com relação a 100 g do óleo de babaçu e 2 % de KOH (BRANDÃO et al., 2006).

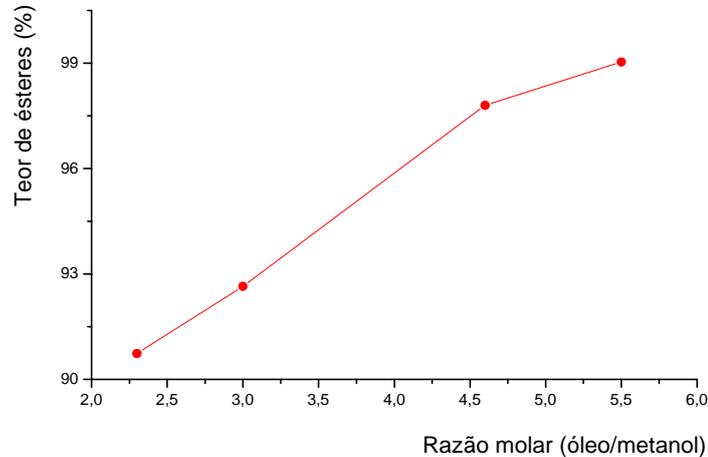


Figura 3.6 - Efeito da relação Óleo:MeOH no teor de ésteres na produção do biodiesel metílico de babaçu.
Fonte – BRANDÃO et al. (2006)

Já no caso da transesterificação etílica do óleo de babaçu, o rendimento em teor de ésteres é maior quando é utilizada uma razão molar óleo:etanol superior a 1:9 (LACERDA et al.,2005). O aumento da quantidade de álcool tendem compensar um provável bloqueio estérico do mecanismo da reação, visto que o íon etóxido é maior que o íon metóxido da transterificação metilica.

Outras variáveis a serem avaliadas para a essa reação são o tipo e a quantidade de catalisador. A catálise homogênea em meio alcalino é a rota tecnológica predominante, no meio industrial para a produção de biodiesel, devido a sua rapidez e facilidade que tornam esta opção economicamente viável (MA e HANNA, 1999; ZAGONEL e RAMOS, 2001).

Os catalisadores alcalinos são mais utilizados que os ácidos, porque as reações catalisadas por ácidos requerem maiores quantidades de álcool, tempo reacionais elevados e temperatura em torno de 70 °C. Os catalisadores básicos mais usados são os hidróxidos de sódio e de potássio. A quantidade de catalisador adicionada é extremamente importante, pois dependendo da sua origem e do estado de conservação

do óleo, boa parte da substância pode ser consumida por ácidos graxos livres desfavorecendo a transesterificação com a formação de sabão.

Conforme LIMA et al. (2007) a transesterificação alcalina do óleo de babaçu produziu respectivamente 71,8% e 62,2% de biodiesel metílico e etílico de babaçu puro. Estes valores baixos de rendimentos foram atribuídos à formação de sabão e perdas de biodiesel durante às etapas de purificação (lavagens).

Alguns estudos foram realizados utilizando catalisadores heterogêneos, tais como os complexos de estanho, chumbo e zinco na transesterificação de diversos óleos vegetais. Os óleos de babaçu e soja apresentaram maiores rendimentos na reação. Estes estudos concluíram que devido a fatores estéricos, a atividade catalítica foi mais efetiva em óleos vegetais constituídos em grande parte por triacilglicérides de cadeia curta ou com elevado grau de insaturação (PETER et al., 2002; ABREU et al. 2004; BARBOSA et al. 2005; SUAREZ et al., 2007).

O tempo de reação é outra variável importante, pois a transesterificação é um processo reversível e o equilíbrio reacional pode acontecer em tempos variáveis.

BRANDÃO et al. (2006) e LACERDA et al. (2005) observaram que no processo de produção de biodiesel metílico e etílico de babaçu, considerando a razão óleo:álcool e teor de catalisador constante, não foram verificadas variações significativas no teor de ésteres em tempos reacionais superiores a 60 minutos. A Figura 3.7 ilustra a influência do tempo de reação no teor de ésteres na produção do biodiesel metílico de babaçu.

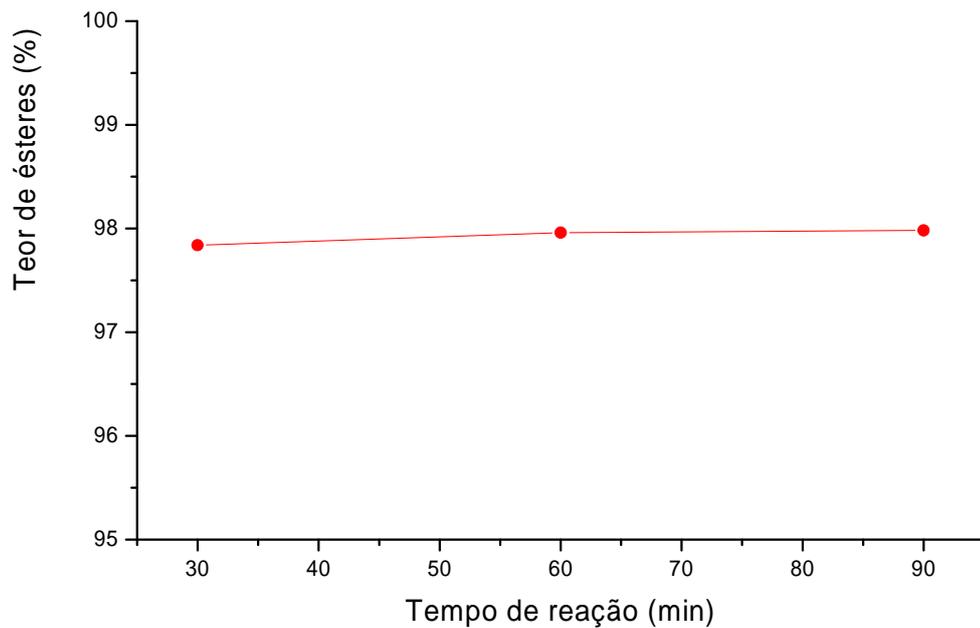


Figura 3.7 - Efeito do tempo de reação no teor de ésteres na produção do biodiesel metílico de babaçu
Fonte – BRANDÃO et al. (2006)

Além dessas variáveis, destaca-se ainda outros fatores importantes tais como, a umidade e o teor de ácidos graxos livres.

A presença de umidade provoca a hidrólise dos ésteres monoalquílicos na transesterificação e os ácidos carboxílicos, produtos da hidrólise, reagem com o catalisador alcalino formando sabão. O rendimento da transesterificação etílica em meio alcalino (2 % de NaOH) cai de 95,8 % para 73,2 % quando a concentração de água é alterada de 0,15 % à 0,66 % (BRANDÃO et al., 2006)

Na catálise ácida, o teor elevado de ácidos graxos livres é uma alternativa interessante para a obtenção de ésteres monoalquílicos. Entretanto na catálise básica, um teor elevado desses ácidos no óleo leva à produção de sabão e água, o que diminui consideravelmente o rendimento da reação principal para níveis inferiores a 90 %, principalmente quando a concentração de ácidos graxos livres é superior a 5 %.

As substâncias não transesterificantes presentes no óleo, quando em teores maiores que 2% afetam a qualidade do biocombustível

contribuindo para o depósito de materiais em bicos injetores, aumento da viscosidade, e conseqüentemente aumento da capacidade de cristalização do biodiesel a baixas temperaturas (TECBIO, 2006).

Para fins de praticidade e economia de recursos a reação de transesterificação metílica do óleo de babaçu deverá ser realizada à temperatura em torno de 25 °C, visto que, não foi observada variação significativa do efeito da temperatura sobre o rendimento do biodiesel.

3.4.6 Estabilidade Oxidativa do Biodiesel

O biodiesel por ser um combustível derivado de óleos e gorduras também está sujeito a oxidação tais fatores como longos tempos de armazenamento, exposição ao calor e ao ar, presença de traços de metais e peróxidos podem favorecer processos oxidativos e afetar a qualidade do biodiesel.

A estabilidade oxidativa do biodiesel conforme discutido no item 3.2 dependem notadamente das proporções diferentes de ácidos graxos saturados e insaturados presentes nos óleos e gorduras vegetais utilizados na transesterificação. Ácidos graxos saturados, são mais estáveis que os insaturados, a presença de insaturações favorecem processos oxidativos (KNOTHE, 2005, EYCHENNE et al., 1998).

Para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel são utilizados testes de oxidação acelerada. Dentre os quais o método do Rancimat é o oficial e baseia-se na metodologia do ensaio acelerado proposto inicialmente por Hadorn e Zurcher (ANTONIASSI, 2001).

Outro teste que está sendo utilizado é o método petroOXY, que baseia-se no consumo de oxigênio pela amostra, quando esta é aquecida a uma temperatura de 120 °C sobre pressão de 700 kPa. O ensaio considera o tempo necessário para uma queda de pressão total de 10 % e obtém-se o OIT pela curva pressão x tempo (GALVÃO, 2007).

Entretanto, a Norma Européia EN 14112 estabelece que a estabilidade oxidativa do biodiesel seja determinada pelo método do

Rancimat a uma temperatura de 110 °C, com a exigência de um tempo mínimo de análise de 6 horas para o aparecimento dos produtos primários de oxidação. As técnicas de análises térmicas tais como termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial e calorimetria exploratória diferencial pressurizada têm sido utilizadas amplamente para estabelecer parâmetros de comparação em análises de oxidação de outras substâncias tais como lubrificantes sintéticos e óleos de aviação (SHARMA e STIPANOVIC, 2003).

Como o biodiesel pode ser obtido de várias matrizes oleaginosas, o conhecimento sobre a estabilidade oxidativa é importante para estabelecer condições adequadas de armazenamento e transporte para o produto.

O esquema básico de funcionamento do Rancimat conforme ilustrado na Figura 3.8, consiste na passagem de fluxo de ar através da amostra mantida sob aquecimento constante, que para o biodiesel é 110 °C por um período mínimo de 6 horas.

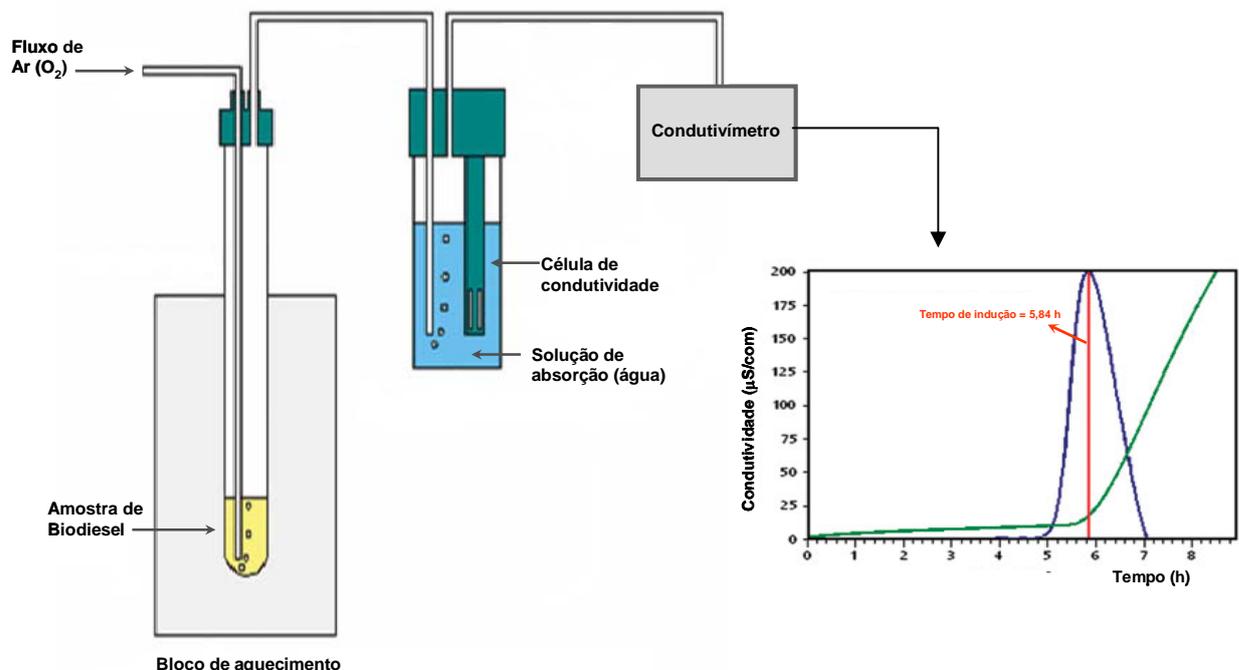


Figura 3.8 – Esquema básico de funcionamento do Rancimat para o teste de oxidação acelerada

Após passado pela amostra, o ar é recebido e lavado em água deionizada, que é monitorada continuamente por um condutivímetro durante o teste. Os produtos de oxidação são solubilizados, e a perda da estabilidade oxidativa da amostra se manifesta no momento em que ocorre um aumento da condutividade elétrica na água. Os compostos dissolvidos na água podem ser identificados por técnicas complementares como, por exemplo, cromatografia gasosa. O teste do Rancimat é um dos métodos mais utilizados para estabelecer prognósticos sobre a estabilidade oxidativa de óleos e de biodiesel, porém necessita de maiores quantidades de amostras, de ar e requer tempos maiores para a realização das análises que o P-DSC e petroOXY.

3.5 Análise Térmica

3.5.1 Definição

Segundo o Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas (ICTAC), o termo "análises térmicas" abrange um conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação é monitorada em função do tempo ou da temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada.

3.5.2 Histórico

Alguns registros mostram a utilização de análises térmicas como termoanalíticos; No século XIV estudos termogravimétricos já eram utilizados no processo de refinamento do ouro. Em 1963 a termogravimetria alcançou o seu apogeu com Duval, que estudou a estabilidade térmica de vários precipitados e desenvolveu a automatização da técnica. Sabe-se ainda que termobalanças foram construídas ainda no início XIX por Nerst e Riesenfeld (1903), Brill (1905), Truchot (1907), Urbain e Boulanger (1912). Outras técnicas tais como a Análise Térmica

Diferencial (DTA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) também já eram utilizadas no século XIX; Em 1887 essas técnicas analíticas, foram empregadas na mineralogia para a identificação de argilas, por Lê Chatelier (WENDHAUSEN et al., 2004).

Em tempos mais recentes com o desenvolvimento tecnológico, foi possível a criação de instrumentos automatizados controlados por microprocessadores, esses novos equipamentos ainda podem ser acoplados a outros tais como espectrômetro de massa, cromatógrafo e infravermelho, isto permite realizar análises rápidas e precisas. Esses equipamentos são capazes de fornecer informações rápidas e precisas sobre o comportamento térmico de substâncias orgânicas e inorgânicas tais como combustíveis, polímeros, argilas cerâmicas, fármacos e solo (LIMA et al., 2007).

Dentre as técnicas termoanalíticas mais utilizadas destacam-se a Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Mecânica Térmica (TMA) e Análise Mecânica Dinâmica (DMA).

3.6 Alguns métodos de análises térmicas

3.6.1 Termogravimetria

A Termogravimetria (TG) é uma das técnicas de análise térmica em que as variações de massa da amostra (ganho ou perda) são monitoradas como uma função da temperatura e/ou tempo, enquanto esta é submetida a um programa controlado de temperatura, sob uma atmosfera especificada (HALWALKAR e MA, 1990; MATOS e FELSNER, 1998).

A avaliação de massa de uma amostra é resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química, como a degradação, decomposição e oxidação (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002). Essa variação de massa é acompanhada utilizando-se uma termobalança.

A Termobalança consiste na combinação de uma microbalança eletrônica adequada com um forno e um programador linear de temperatura, permitindo a pesagem contínua da amostra em função da temperatura, à medida que a amostra é aquecida ou resfriada (SKOOG et al., 1998).

A partir da curva TG pode-se obter a curva DTG que consiste na derivada da TG. A DTG mostra os dados de uma maneira mais fácil de visualizar o ponto inicial e final da decomposição. Como exemplos de aplicação de DTG pode-se citar cálculos de variações de massa em reações sobrepostas, distinção de eventos térmicos quando estes são comparados com as informações de DTA, análise quantitativa por medida da altura do pico e distinção de reações sobrepostas.

Os métodos termogravimétricos classificam-se em dinâmico, isotérmico e quase-isotérmico. No método dinâmico a perda de massa é continuamente registrada à medida que a temperatura aumenta, este método é o mais geral. No método isotérmico o registro da variação de massa da amostra é feito variando-se o tempo, e mantendo-se a temperatura constante. Este método é muito difundido em trabalhos de cinética química. No método quase isotérmico, a partir do momento em que começa a perda de massa da amostra ($\Delta m \neq 0$), a temperatura é mantida constante até que a massa se estabilize novamente ($\Delta m = 0$), neste momento recomeça-se o aquecimento, e assim, este procedimento pode ser efetuado em cada etapa da decomposição térmica. A Figura 3.9 ilustra o padrão típico das curvas que são obtidas nos principais métodos termogravimétricos: dinâmicos (a), isotérmico (b) e quase isotérmico (c).

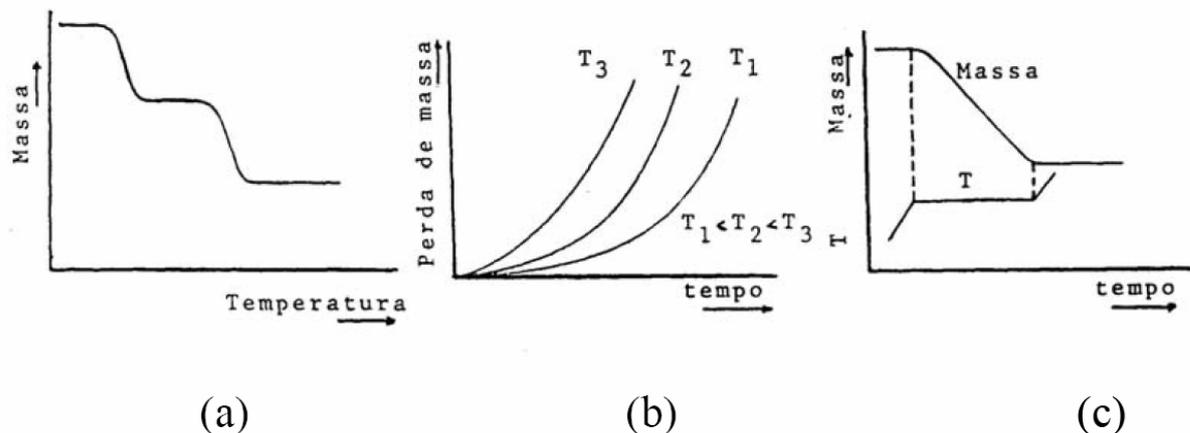


Figura 3.9 – Curvas típicas dos principais métodos termogravimétricos

3.6.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de DSC mede a diferença de energia liberada ou fornecida entre a amostra e um material de referência inerte termicamente, enquanto, a amostra e a referência são submetidas a uma programação de temperatura. O equipamento utilizado nesta técnica foi denominado Calorímetro Exploratório Diferencial.

O DSC mede as variações de energia térmica para manter em equilíbrio as temperaturas da amostra e do material de referência, durante o evento térmico. As transições entálpicas endotérmicas e exotérmicas ocorrem devido às mudanças de estados físicos (fusão, ebulição, sublimação e vaporização) ou às reações químicas tais como: desidratação, dissociação, decomposição, oxidação e redução. Em geral, fusão, vaporização e redução produzem efeitos endotérmicos, enquanto cristalização, oxidação e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos.

Estudos de eventos térmicos, tais como: comportamento de fusão e cristalização; cinética de reações; calor específico; identificação e determinação quantitativa de substâncias são exemplos de aplicações da técnica de DSC.

3.6.3 Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (P-DSC)

A estabilidade oxidativa de uma substância é definida como a sua capacidade de resistir à oxidação. Esta resistência é expressa pelo período de indução que é o tempo em horas entre o início da medição e o aparecimento dos produtos primários de oxidação (ANTONIASSI, 2001).

A P-DSC é uma variação da DSC, e mede a liberação de energia da reação de oxidação de uma amostra quando esta é submetida a uma programação de temperatura e pressão (DUNN, 2006).

O uso da pressão permite trabalhar em temperaturas baixas. A P-DSC utiliza pouca quantidade de amostra e é realizada em tempo relativamente curto, demonstrando ser eficaz, de alta reprodutibilidade e versátil, sendo fundamental para a determinação e o acompanhamento de processos oxidativos dados por outras técnicas, tais como: teste de oxidação acelerada, que possibilita a determinação do tempo de indução oxidativa (OIT), espectrometrias de Ressonância Magnética Nuclear e de Infravermelho, que possibilitam a identificação destas degradações (CANDEIA et al., 2007).

O OIT, em horas, é dado pelo início da medição até o início da oxidação da amostra, onde se observa elevada liberação de energia em relação à linha de base que mede o fluxo de calor. A P-DSC pode ser aplicada em várias áreas tais como: indústrias farmacêutica, química, petroquímica, plásticos e gêneros alimentícios (GALVÃO, 2007).

3.6.4 Calorimetria Exploratória Diferencial com Temperatura Modulada (TMDSC)

A técnica de TMDSC é uma modificação da DSC convencional, porém com informações sobre as características reversíveis e não reversíveis dos eventos térmicos. Estas informações complementares possibilitam ao pesquisador obter detalhes sobre características moleculares e físico-químicas da amostra. Desta forma, o equipamento possui a mesma estrutura da célula do DSC convencional, sendo diferenciado pelo perfil da

temperatura diferencial (aquecimento/resfriamento) aplicados à amostra e à referência via forno.

3.6.5 Estudos de análise térmica do óleo vegetal e do biodiesel

Vários estudos sobre o comportamento cinético e a estabilidade térmica e oxidativa de óleos vegetais e do biodiesel, conforme mostrados a seguir, têm sido realizados por TG, DTA e DSC.

Nas análises termogravimétricas do óleo de babaçu *in natura* LIMA et al. (2007) observaram uma única etapa de decomposição com de perda de massa 96,46 % em 397,26 °C. Este perfil de decomposição foi atribuído a uma única substância ou a uma mistura de substâncias com pequenas diferenças de massas moleculares. Através das curvas TG/DTG do óleo de babaçu, feitas em atmosferas de nitrogênio e na razão de aquecimento de 10 °C. min⁻¹, observaram que a perda de massa ocorre em duas etapas, a 180 °C e 440 °C. Essas perdas de massa foram atribuídas à decomposição e carbonização do óleo. As informações das curvas DTA evidenciaram a vaporização do óleo a 192 °C e a 402 °C.

DANTAS, H. et al. (2007) em seus estudos, avaliaram os perfis termogravimétricos do óleo e do biodiesel de algodão e concluíram que o óleo foi estável até 314 °C, o biodiesel metílico até 127 °C e o biodiesel etílico até 122 °C. Também concluíram que no processo de decomposição térmica, há formação de compostos intermediários.

Na avaliação do comportamento térmico do óleo de araticum, FARIA et al. (2007) observaram por meio das curvas TG/DTG, perda de massa entre 320 a 478 °C referentes à decomposição e carbonização do material. Um pico endotérmico em 419 °C observado nas curvas DTA, foi atribuído às reações sucessivas de perda de massa do óleo de araticum (SHEN e ALEXANDER, 1999).

No estudo para a avaliação da estabilidade térmica do óleo e do biodiesel metílico de mamona, foi observado que as curvas TG/DTG do óleo apresentaram três etapas de perda de massa nos intervalos de

temperatura de 221 a 395, 395 a 482 e 482 a 573 °C com respectivas perdas de massa de 56, 31 e 12 %. Essa decomposição foi atribuída, sobretudo ao ácido ricinoleico, constituinte majoritário do óleo. Os dados de DSC indicam três transições exotérmicas conferidas ao processo de combustão com picos de temperaturas de 347, 434 e 541 °C, com entalpias de 2041,6 e 1314 Jg⁻¹, respectivamente (CONCEIÇÃO et al., 2007).

Para o biodiesel metílico e mamona as curvas TG/DTG ilustram duas etapas de degradação nos intervalos de temperatura de 151 a 297 e 297 a 382 °C com respectivas perdas de massa de 93 e 4 % atribuídas à decomposição e/ou à vaporização do ricinoleato de metila. As curvas de DSC apresentam três transições exotérmicas com picos de temperaturas de 200, 331 e 443 °C com respectivas entalpias de 17, 249 e 117 J.g⁻¹ atribuídas ao processo de combustão dos ésteres metílicos. No tratamento do biodiesel a temperatura constante de 210 °C por 48 horas foram observados sedimentos insolúveis que sugeriram serem produtos de polimerização oxidativa de hidroperóxidos.

Para o biodiesel metílico de pequi, as informações de TG/DTG e DSC indicam baixa estabilidade térmica com apenas uma etapa de perda de massa no intervalo de 112,94 a 294,82 °C a qual é atribuída à decomposição dos ésteres metílicos (NASCIMENTO et al., 2007).

No estudo termogravimétrico das amostras de biodiesel metílico e etílico de babaçu, LIMA et al. (2007) observaram um comportamento térmico similar em termos de percentuais de perda de massa e em faixa de temperatura de decomposição. Os percentuais de perda de massa de 96,06% e 89,69 % nas temperaturas de 218,29 °C e 379,63 °C para o biodiesel metílico e 235,47 a 388,46 °C para o biodiesel etílico, são atribuídos à decomposição das misturas de ésteres metílicos e etílicos derivados de ácidos graxos de cadeias carbônicas de oito a dezoito átomos de carbono, que fazem parte da constituição química do óleo de babaçu (YUAN et al., 2005).

Capítulo 4

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A primeira etapa do trabalho consistiu na caracterização físico-química do óleo de babaçu, produção, caracterização e análise cromatográfica gasosa do biodiesel metílico e etílico de babaçu, desenvolvida no núcleo de biodiesel da UFMA. A segunda etapa foi desenvolvida no Laboratório de Combustíveis da UFPB e consistiu no estudo térmico do óleo de babaçu, do biodiesel e das misturas biodiesel/diesel. As análises para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel pelo teste de Rancimat consistiram na terceira etapa, e foram realizadas no Instituto de Oleoquímica da UFPA.

4.1 Análise físico-química do óleo de babaçu

A análise físico-química do óleo seguiu as normas internacionais do SMAOFD e da ASTM. As propriedades utilizadas na especificação do óleo e os respectivos métodos são mostrados a seguir na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Propriedade e métodos para especificação do óleo de babaçu

Propriedades	Métodos
Índice de Acidez (mg KOH/g óleo)	SMAOFD 2.201
Índice de Saponificação (mg KOH/g óleo)	SMAOFD 2.202
Percentual dos ácidos graxos	SMAOFD 2.301
Matéria insaponificável (%)	SMAOFD 2.401
Índice de peróxido (%)	SMAOFD 2.501
Umidade e matéria volátil (%)	SMAOFD 2.602
Índice de iodo (%)	SMAOFD 2.505
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s)	ASTM D 445
Massa específica a 20°C (kg/m ³)	ASTM D 4052

4.1.1 Índice de Acidez, mg KOH/g óleo

A conservação do óleo é indicada pelo índice de acidez, que é definida como a massa de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar os ácidos livres de 1 g da amostra.

Esse método consiste em analisar uma quantidade conhecida de óleo com uma mistura de etanol e éter etílico, seguido de titulação de ácido graxo livre com solução etanólica de KOH.

$$IA = \frac{56,1 \times V \times N \times f}{m} \quad (\text{Equação 01})$$

Onde, IA é o índice de acidez; V é o volume, em mL, da solução de KOH; N é a normalidade da solução de KOH usada; f é o fator de correção da solução de KOH e m é a massa, em g, da amostra.

4.1.2 Índice de Saponificação, mg KOH/g óleo

O índice de saponificação é definido como o número de mg de KOH necessário para neutralizar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de 1 g da amostra. É uma indicação da quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo peso molecular, pois é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes.

O método consiste em aquecer a amostra em banho-maria com solução alcoólica de KOH em refluxo, por 1 hora. Adicionar o indicador, fenolftaleína, e titular o excesso de soda com ácido clorídrico padronizado.

$$IS = \frac{E_{q-g} \times (V_2 - V_1) \times N \times f}{m} \quad (\text{Equação 02})$$

Onde, IS é o índice de saponificação; E_{q-g} é o equivalente grama do KOH, V_1 é o volume, em mL, da solução de HCl, usada no teste em branco; V_2 é o volume, em mL, da solução de HCl, usada no teste com o óleo; N é a normalidade da solução de HCl usada; f é o fator de correção da solução de HCl; e m é a massa, em g, da amostra.

4.1.3 Percentual dos ácidos graxos, %

O método consiste em preparar ésteres metílicos de ácidos graxos a partir de óleos vegetais ou de gordura animal, através de uma metanólise de glicerídeos em meio alcalino.

Após a metanólise determina-se o percentual de ésteres metílicos de ácidos graxos, por Cromatografia Gasosa, através de um Cromatógrafo a gás, marca VARIAN, modelo CP-3800, acoplado a um detector de ionização em chama (CG-DIC) e uma coluna capilar de sílica fundida VARIAN (5 % fenil e 95 % dimetilpolisiloxano) com dimensões de 30 m x

0,25 mm d.i. e 0,25 µm de espessura do filme sob as seguintes condições cromatográficas:

- **Volume Injetado:** 1,0 µL
- **Injetor de divisão de Fluxo:** 1:50
- **Temperatura do Injetor:** 290 °C
- **Gás de Arraste:** Hélio (99,95 %)
- **Fluxo da Coluna:** 1,2 mL/min
- **Programação da Temperatura do Forno:** 150 °C/1 min; de 150 a 240 °C (10 °C/min) e 240°C por 2 min; de 240 a 300°C (15 °C/min⁻¹) e 300 °C por 5 min;
- **Temperatura do Detector:** 300°C

O percentual de ácidos graxos é obtido pela Equação abaixo, que converte o teor de ésteres em ácidos graxos.

$$\text{AcidosGraxos (\%)} = \frac{PM_{ac.graxo}}{PM_{ester}} \times \text{Éster(\%)} \quad (\text{Equação 03})$$

Onde, AcidosGraxos (%) é o percentual do ácido graxo; $PM_{ac.graxo}$ é o peso molecular do ácido graxo; $PM_{éster}$ é o peso molecular do respectivo éster; e Éster (%) é o percentual do éster.

4.1.4 Matéria insaponificável, %

Neste método é determinado o material que depois da saponificação com hidróxido alcalino do óleo, é extraído por solvente específico, nesse caso o éter etílico, permanecendo não volátil em torno de 80 °C.

O cálculo da quantidade da matéria insaponificável no óleo vegetal é feito pela equação:

$$MI(\%) = \frac{(m_1 - 0,28 \times V \times N \times f) \times 100}{m} \quad (\text{Equação 04})$$

Onde, MI é o percentual da matéria insaponificável, m é a massa da amostra, m_1 é a massa do resíduo seco, V é o volume da solução de hidróxido de potássio, N é a concentração da solução de KOH e f é o fator de correção da solução de KOH.

4.1.5 Índice de peróxido, %

A determinação do Índice de peróxido (IP) é uma medida do conteúdo de oxigênio reativo em termos de miliequivalentes de oxigênio por 1 Kg de óleo ou gordura. O IP é determinado dissolvendo-se um peso de gordura em uma solução de ácido acético-clorofórmio, adicionando-se iodeto de potássio e titulando o iodo liberado com solução padrão e tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), usando amido como indicador. O resultado é expresso como equivalente de peróxido por 100 g de amostra, seguindo a seguinte Equação:

$$IP = \frac{(V_2 - V_1) \times N \times f}{m} \times 100 \quad (\text{Equação 05})$$

Onde, IP é o índice de peróxido; V_1 é o volume (mL) da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ usada no teste em branco; V_2 é o volume (mL) da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ usada no teste com o óleo; N é a normalidade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ usada; f é o fator de correção da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e m é a massa, em g, da amostra.

4.1.6 Umidade e matéria volátil, %

O método determina teor de umidade e matéria volátil em óleo e gordura, através do aquecimento da porção teste a 103 °C, por várias etapas até que a substância volátil seja completamente eliminada. A umidade é responsável pela diminuição da energia, por causa do aumento da concentração de ácidos graxos livres, e é recomendável que seja menor do que 1% o conteúdo de umidade.

A umidade da amostra é calculada por pesagem, aquecimento perda de peso e é determinado através da seguinte Equação:

$$U(\%) = \frac{(m - m_1) \times 100}{m} \quad (\text{Equação 06})$$

Onde, U é o percentual de umidade e matéria volátil; m é a massa da amostra inicial e m_1 é a massa da amostra final.

4.1.7 Índice de iodo, gramas de iodo/100 g de óleo

O índice de iodo determinado por cálculo aplica-se á análise de Triacilglicerídeos e de ácidos graxos livres e seus produtos hidrogenados. Este método determina o índice de iodo de óleos comestíveis diretamente da composição de ácidos graxos instaurados obtidos a partir da análise por cromatografia em fase gasosa.

O índice de iodo (gramas de iodo/100 g de óleo) foi calculado de acordo com a Equação:

$$I = \frac{(B - A) \times f \times 1,27}{m} \quad (\text{Equação 07})$$

Em que, B é n^o. de mL de solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L gasto na titulação do branco; A é o n^o de mL de solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L gasto na titulação da amostra; f é o fator da solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L; m é a massa da amostra em gramas; e 1,27 é centiequivalente do Iodo.

Segundo CECCHI (2003), esta determinação é importante para a classificação de óleos e gorduras e para o controle de alguns processamentos. Para cada óleo existe um intervalo característico do valor do índice de iodo; cujo valor também está relacionado com o método empregado em sua determinação, geralmente pelo método de Hubl, Wijs, que é utilizado e laboratórios oficiais de vários países enquanto o método de Hanus é e laboratórios de indústrias e nas análises para fins comerciais.

4.1.8. Viscosidade Cinemática a 40°C, mm²/s

Este método de teste é um procedimento para determinação da viscosidade cinemática de produtos líquidos, tanto transparentes quanto opacos, pela medição do tempo de um volume de líquido fluindo sob gravidade através de um viscosímetro capilar de vidro calibrado. A viscosidade dinâmica pode ser obtida pela multiplicação da viscosidade cinemática, medida pela densidade do líquido.

O método é consiste em medir o tempo de um volume de líquido fluindo, sob gravidade, através do viscosímetro Cannon-Fenske em banho termostático a 40 ° C. Para calcular a viscosidade das amostras usa-se a seguinte equação:

$$\nu = K (t - \vartheta) \quad (\text{Equação 08})$$

Onde ν é a viscosidade cinemática, K é a constante capilar, t é o tempo e ϑ é o fator de correção.

4.1.9 Massa específica a 20°C, Kg/m³

Densidade é a massa por unidade de volume a uma temperatura especificada. Densidade relativa ou massa específica é a razão da densidade de um material a uma temperatura estabelecida e da densidade da água a uma temperatura estabelecida.

Este método cobre a determinação da densidade ou densidade relativa de destilados de petróleo e óleos viscosos que podem ser manuseados normalmente como líquidos à temperatura de teste entre 15 e 35°C. Ele consiste em introduzir um pequeno volume (aproximadamente 0.7 mL) de amostra líquida dentro de um tubo de amostra oscilante e a mudança na frequência de oscilação causada pela mudança na massa do tubo é usada em conjunto com o dado de calibração para determinar a densidade da amostra.

4.2 Obtenção do biodiesel de babaçu

Para a reação de transesterificação utilizou-se : Óleo de babaçu clarificado fornecido pela empresa Oleaginosas Maranhenses (OLEAMA); Metanol (Merck P.A., pureza 99,8 %); Etanol (Merck P.A., pureza 99,8 %); Hidróxido de Potássio (Merck P.A., pureza 84,5 %).

A síntese do biodiesel metílico e/ou etílico, a partir da utilização do óleo de babaçu clarificado consiste em geral na realização das principais etapas: a) desumidificação do óleo; b) obtenção do íon alcóxido (reagente de transesterificação) através mistura do álcool com o catalisador, KOH;

c) agitação da mistura do óleo e reagente de transesterificação; d) separação das fases biodiesel e glicerina; purificação através de sucessivas lavagens com solução aquosa de ácido clorídrico a 1 % e água; e) desumidificação do biodiesel.

A Figura 4.1 apresenta as etapas do processo de obtenção do biodiesel.

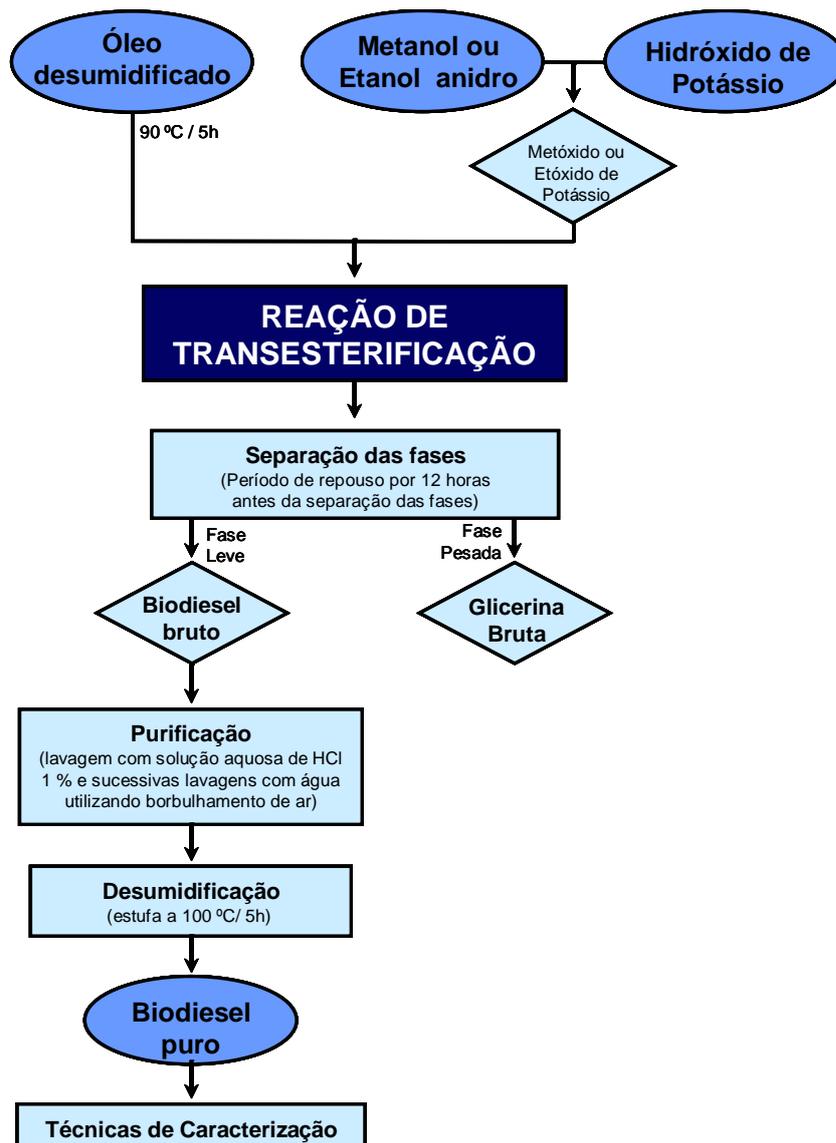


Figura 4.1 – Fluxograma do processo de produção do biodiesel

As Figuras 4.2(a) e 4.2(b) ilustram respectivamente, a decantação da mistura biodiesel/glicerina e lavagem do biodiesel.

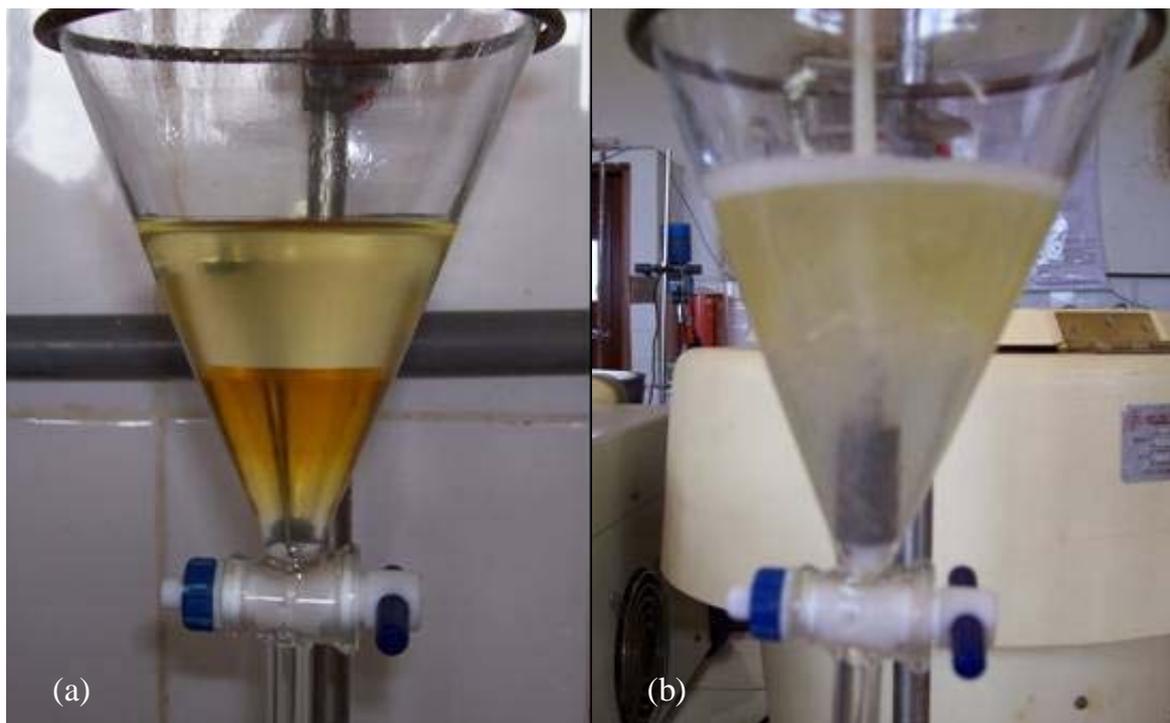


Figura 4.2 – (a) Processo de decantação e (b) Lavagem do biodiesel.

4.3 Preparação das misturas biodiesel/diesel

As misturas biodiesel com diesel mineral metropolitano (S-500) foram obtidas nas percentagens volumétricas de 5 % (B5), 10 % (B10), 15 % (B15) e 20 % (B20) de incorporação do biodiesel ao diesel mineral.

4.4 Obtenção do rendimento da reação

4.4.1 Determinação do rendimento do biodiesel puro

A determinação do rendimento da reação de transesterificação do óleo de babaçu foi realizada a partir do rendimento de biodiesel em massa (m) e do teor de ésteres (E). A pureza do biodiesel em teor de ésteres foi obtida pelo somatório percentual de todos os ésteres metílicos ou etílicos, dependendo da rota a ser realizada, obtidos por análise cromatográfica (CG/DIC).

O rendimento percentual do biodiesel puro, dado por R (%) é obtido pela Equação 09.

$$R (\%) = \frac{m_{biod} \times MM_{\acute{o}leo} \times E}{m_{\acute{o}leo} \times MM_{biod}} \times 100 \quad (\text{Equa\c{c}\~{a}o 09})$$

onde:

m_{biod} = massa do biodiesel purificado

$MM_{\acute{o}leo}$ = Massa Molar do \acute{o}leo de baba\c{c}u

E = pureza do biodiesel em teor de \acute{e}steres

$m_{\acute{o}leo}$ = massa do \acute{o}leo

MM_{biod} = Massa Molar m\acute{e}dia do biodiesel

4.5 An\acute{a}lises f\acute{is}ico-qu\�{m}icas do biodiesel met\�{il}ico e et\�{il}ico de baba\c{c}u e suas misturas

A Caracteriza\c{c}\~{a}o f\acute{is}ico-qu\�{m}ica das amostras de biodiesel, met\�{il}ico e et\�{il}ico de baba\c{c}u (B100) e das misturas biodiesel/diesel nas propor\c{c}\~{o}es 5 % (B5), 10 % (B10), 15 % (B15) e 20 % (B20), foram feitas de acordo com as normas internacionais ASTM, ISO, CEN e nacionais da ABNT, conforme a resolu\c{c}\~{a}o n\acute{u}mero 07/2008 da ANP. A Tabela 4.2, apresenta os m\acute{e}todos utilizados para especifica\c{c}\~{a}o do biodiesel e misturas.

Tabela 4.2 - Propriedades e m\acute{e}todos para a especifica\c{c}\~{a}o do Biodiesel e misturas

Propriedades	M\acute{e}todos
Viscosidade Cinem\acute{a}tica (mm ² /s) a 40\text{C}	ASTM D 445
Massa espec\�{i}fica a 20\text{C} (kg/m ³)	ASTM D 4052
Ponto de Fulgor (\text{C})	ASTM D 93
Res\�{d}uo de Carbono (% massa), m\acute{a}x.	ASTM D 4530
Enxofre Total (% massa), m\acute{a}x.	ASTM D 4294
Corrosividade ao cobre	ASTM D 130
Estabilidade oxidativa	EN 14112
Teor de \acute{E}steres (% massa), m\acute{a}x.	ABNT NBR 15342
\c{A}lcool, Metanol ou Etanol, (% massa), m\acute{a}x.	ABNT NBR 15343
Glicerina livre (% massa), m\acute{a}x.	ASTM D 6584

Fonte - ANP, 2008

4.5.1 Viscosidade Cinemática a 40°C, mm²/s

A viscosidade do biodiesel metílico e etílico de babaçu, e das suas misturas com o diesel, foi determinada utilizando o mesmo método conforme descrito no item 4.1.8.

4.5.2 Massa específica a 20°C, Kg/m³

A massa específica do biodiesel e das misturas foi determinada conforme item 4.1.9.

4.5.3 Ponto de Fulgor, °C

A temperatura do ponto de fulgor é uma medida da tendência da amostra de formar uma mistura inflamável com o ar sob condições controladas. É uma das propriedades que podem ser consideradas na avaliação das condições perigosas de inflamabilidade. Pode ser aplicado na detecção de contaminantes de materiais não voláteis ou não inflamáveis com materiais voláteis ou inflamáveis.

A amostra é colocada na cuba de ensaio e submetida a aquecimento lento e constante. Uma fonte de ignição é introduzida na cuba a intervalos regulares. O ponto de fulgor é a menor temperatura em a aplicação da chama faz com que o vapor acima da amostra entre em ignição.

4.5.4 Resíduo de Carbono, % massa

Este método faz a determinação da quantidade de resíduo de carbono deixada após a evaporação e pirólise de um óleo, e destina-se a proporcionar alguma indicação da tendência relativa à formação de coque.

A amostra, após ser pesada dentro de um bulbo de vidro especial, possuindo uma abertura capilar, é colocada num forno metálico mantido a aproximadamente 550 °C. Esta é aquecida rapidamente até o ponto em que toda a substância volátil é evaporada para fora do bulbo, com ou sem decomposição. O resíduo mais pesado permanece no bulbo e sofre reações de craqueamento e coqueamento. Depois o resíduo de carbono

fica sujeito à decomposição ainda mais lenta ou a uma ligeira oxidação, em virtude da possibilidade de aspiração de ar para dentro do bulbo. Após esse aquecimento, o bulbo é removido, resfriado no dessecador e pesado novamente. O resíduo remanescente é calculado como percentagem da amostra original e reportado como resíduo de carbono Ramsbottom.

4.5.5 Enxofre Total, % massa

Esse método é usado na determinação do teor de enxofre em óleo diesel e gasolina automotiva através da técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva de modo a garantir a confiabilidade dos resultados assim como, assegurar a integridade do equipamento.

A técnica consiste em encaixar o anel menor no corpo da célula e depois colocar o filme na extremidade estreita do corpo da célula. Prender o filme, encaixando o anel maior no anel menor. Encaixar a base da célula à extremidade estreita do corpo da célula. Colocar uma alíquota da amostra na cavidade interna da célula. Colocar a célula no compartimento de amostra do equipamento de fluorescência de raio X.

4.5.6 Corrosividade ao cobre

A corrosão pode afetar todos os materiais em contato com o combustível, particularmente os componentes do motor, e equipamentos de armazenamento e manutenção. Este parâmetro é uma indicação das possíveis dificuldades de corrosão com cobre, bronze ou metal.

Uma quantidade de enxofre contida no combustível é ativamente corrosivo e é conhecido como enxofre ativo. Ácidos (como ácidos graxos) presentes também podem causar corrosão. Estes são medidos como uma taxa de corrosão de lâmina de cobre que indica que podem surgir problemas de armazenamento e manutenção. Os ácidos também estão incluídos neste parâmetro, estão relacionados ao índice de acidez (ou

índice de neutralização). Isto afeta a operabilidade do motor e propriedades do óleo lubrificante.

4.5.7 Estabilidade oxidativa

Para a determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel, foram utilizados os respectivos testes de oxidação acelerada, Rancimat e P-DSC, conforme descrito nos itens 3.4.6 e 3.6.3.

4.5.8 Teor de Ésteres, % massa; Álcool, Metanol ou Etanol, % massa; Glicerina livre, % massa

O teor de ésteres, álcool (metanol ou etanol) e glicerina livre nas amostras de biodiesel foram obtidos por Cromatografia Gasosa, usando as mesmas condições cromatográficas mencionadas no item 4.1.3.

4.6 Cromatografia Gasosa

O óleo de babaçu após caracterização físico-química foi submetido a uma metanólise em meio alcalino e os ésteres obtidos foram analisados utilizando um Cromatógrafo a gás, conforme a metodologia descrita no item 4.1.3.

Após a transesterificação, o teor de ésteres metílicos ou etílicos das misturas foi obtido utilizando as mesmas condições cromatográficas aplicadas para o óleo.

A padronização através de padrões externos, onde injeta-se um padrão de mistura de ésteres metílicos, utilizando o mesmo método para a identificação dos picos no cromatograma de cada amostra dos ésteres provenientes da alcóolise dos triacilglicerídeos que compõem o óleo de babaçu. Para as amostras de biodiesel etílico, como os cromatogramas apresentam o mesmo perfil do biodiesel metílico, no entanto com tempos de retenção diferentes, identificaram-se por comparação.

4.7 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de infravermelho do biodiesel, foram obtidos em pastilhas de KBr, tiveram como objetivo verificar as vibrações moleculares dos principais grupos funcionais presentes. Utilizou-se para este fim, um espectrômetro de infravermelho BOMEM modelo MB-102. A faixa de frequência da radiação eletromagnética empregada foi de 4000-400 cm^{-1} .

4.8 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C , assim como os espectros de IV foram feitos para confirmar a reação de transesterificação; Estes foram obtidos através de um espectrofotômetro VARIAN, modelo GEMINI 300 BB, utilizou-se clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente.

4.9 Análise Térmica

4.9.1 Termogravimetria (TG)

As curvas de TG/DTG dinâmicas foram obtidas em um analisador térmico modelo SDT 2960 da TA Instruments, e objetivaram verificar o perfil de decomposição térmica do óleo, do biodiesel e das misturas. Utilizou-se ± 10 mg de amostra, com razão de aquecimento de 10 $^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ sob intervalo de temperatura de 25 a 600 $^\circ\text{C}$, em atmosferas de ar sintético e nitrogênio com fluxo de gás de 100 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$ para biodiesel, e em atmosfera de ar sintético para o óleo de babaçu.

4.9.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de DSC foram obtidas em condições não isotérmicas em um analisador térmico DSC 2920 da TA Instruments, e objetivaram verificar as transições entálpicas endotérmicas e exotérmicas dos processos térmicos. Utilizou-se ± 10 mg de amostra, no intervalo de 25 a 600 $^\circ\text{C}$ sob atmosfera de ar sintético com fluxo de gás de 100 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$.

4.9.3 Calorimetria Exploratória Diferencial com Modulação de Temperatura (TMDSC)

As curvas de TMDSC foram realizadas para verificar o comportamento do biodiesel e das misturas durante a fusão e solidificação, e foram feitas em um analisador térmico DSC 2920 da TA Instruments. Utilizou-se nestas análises ± 10 mg de amostra sob atmosfera de nitrogênio. Para as curvas de resfriamento usou-se o intervalo de 40 a -60 °C, e para as curvas de aquecimento -60 a 100 °C, com modulação de temperatura ± 1 °C.min⁻¹.

4.9.4 Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (P-DSC)

Para as análises de P-DSC, utilizou-se um Calorímetro Exploratório Diferencial acoplado a uma célula de pressão DSC 2920 da TA Instruments, sob condições dinâmicas e isotérmicas de análises, e objetivaram determinar o OIT; As curvas de P-DSC dinâmicas foram obtidas com ± 10 mg de amostra em atmosfera de oxigênio, pressão de 1400 kPa e com razão de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, no intervalo de temperatura de 25 a 600 °C. E as isotérmicas foram obtidas nas mesmas condições, mas em temperatura constante de 140 °C.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados referentes à caracterização do óleo, caracterização físico-química e a avaliação térmica do biodiesel de babaçu e suas respectivas misturas binárias.

5.1 Caracterização do óleo de babaçu

A determinação das características físico-químicas do óleo foi necessária para indicar o estado de conservação da matéria-prima a ser utilizada na reação de transesterificação, e consequentemente garantir a produção de um biodiesel de boa qualidade. Embora não exista uma especificação definida para óleos vegetais destinados a produção de biodiesel, considera-se como referência a especificação dos parâmetros gerais definidos ANVISA.

5.1.1 Propriedades físico-químicas

A Tabela 5.1 ilustra os dados de análises físico-químicas obtidos para o óleo e os limites de alguns parâmetros estabelecidos pela ANVISA para óleos vegetais.

Tabela 5.1 - Caracterização físico-química do óleo de babaçu

Parâmetros	Óleo de babaçu	ANVISA
Ácidos graxos livres (%)	0,06	0,3%
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	1,26	-
Índice de peróxido (meq/Kg óleo)	1,14	Máximo 10
Índice de iodo (Wijs)	16,60	10 – 18
Índice de saponificação (mg KOH/g óleo)	130,0	-
Umidade e matéria volátil (%)	0,038	-
Matéria insaponificável (g/100g óleo)	1,13	Máximo 1,2%
Massa Específica, 20 °C (Kg/m ³)	0,920	0,911 – 0,914
Viscosidade Cinemática, 40 °C	30,10	-

Geralmente, considera-se como apropriado para a produção de biodiesel, o óleo com teores de umidade, acidez e índice de peróxidos abaixo de 0,5 %, 2 mg de KOH/g e 10 mg de O₂/Kg de óleo

respectivamente (CANAKCI e GERPEN, 2001). Portanto, de acordo com os dados contidos na Tabela 5.1, conclui-se que o óleo de babaçu, utilizado no presente trabalho, encontra-se adequado para a produção de biodiesel.

5.1.2 Composição química

5.1.2.1 Análise espectroscópica na região do infravermelho

A análise qualitativa do óleo de babaçu na região do infravermelho revelou bandas características de absorção dos principais grupos funcionais presentes nas moléculas de óleo (Figura 5.1).

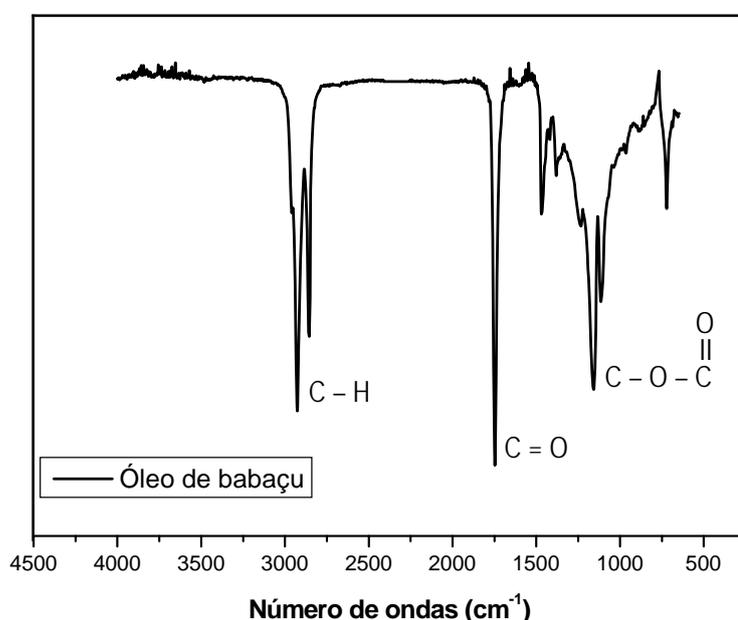


Figura 5.1 – Espectro de infravermelho do óleo de babaçu em KBr

O espectro ilustra, as bandas de absorção vibracionais na região de 2928 a 2950 cm⁻¹ atribuídas as deformações axiais das ligações C-H (saturado). A absorção intensa em torno de 1750 cm⁻¹ refere-se ao estiramento da ligação C=O. Confirma-se o grupo funcional dos ésteres

$$\text{C}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$$
 pela absorção intensa em 1180 cm⁻¹ (SILVERSTEIN et al., 2007)

5.1.2.2 Análise cromatográfica

A composição do óleo de babaçu, por meio do teor de ácidos graxos, foi determinada pelo percentual de ésteres obtidos na metanólise do óleo, em meio alcalino pela utilização de técnica de cromatografia gasosa (CG-DIC). A Tabela 5.2 apresenta o teor de ácidos graxos presentes no óleo analisado.

Tabela 5.2 – Percentual de ácidos graxos presentes no óleo

Ácidos Graxos		Massa Molar	Teor (%)
Nome IUPAC	Nome Trivial		
Ác. Octanóico	Ác. Caprílico (C 08:0)	144	6,8
Ác. Decanóico	Ác. Cáprico (C 10:0)	172	6,3
Ác. Dodecanóico	Ác. Láurico (C 12:0)	200	41,0
Ác. Tetradecanóico	Ác. Mirístico (C 14:0)	228	16,2
Ác. Hexadecanóico	Ác. Palmítico (C 16:0)	256	9,4
Ác. Octadecanóico	Ác. Esteárico (C 18:0)	284	3,4
Ác. 9-octadecenóico	Ác. Oleico (C 18:1)	282	14,2
Ác. 9,12-octadecadienóico	Ác. Linoleico (C 18:2)	280	2,5

O óleo de babaçu apresenta Massa Molar (MM) média de 700,35g/mol, calculada através da equação 8, que consiste no somatório da multiplicação do percentual molar dos ácidos graxos presentes no óleo e sua massa molar, multiplicado por três e dividido pelo somatório do percentual molar dos ácidos graxos total que compõem o óleo.

$$MM_{oleo} = \frac{\sum (\%_{molar\ do\ ac.\ graxo} \times MM_{ac.\ graxo})}{\sum (\%_{molar\ do\ ac.\ graxo})} \times 3 + 38,04 \quad (\text{Equação 10})$$

Em que:

MM_{oleo} = Massa Molar média do óleo vegetal (g/mol);

$\%_{molar\ do\ ac.\ graxo}$ = Percentual molar dos ácidos graxos contidos no óleo;

$MM_{ácido\ graxo}$ = Massa Molar dos ácidos graxos;

38,04 = diferença entre a massa molecular da glicerina e as três moléculas de água que substituem a glicerina.

5.2 Produção do biodiesel de babaçu

As amostras do biodiesel metílico e etílico foram obtidas pela transesterificação alcalina do óleo de babaçu clarificado, (acidez 1,26 mg KOH/g de óleo) com metanol ou etanol (99,8% de pureza) em excesso, utilizando como catalisador, o hidróxido de potássio.

5.3 Caracterização do biodiesel metílico e etílico de babaçu

5.3.1 Análise cromatográfica

Os ésteres metílicos e etílicos foram analisados por Cromatografia Gasosa (CG-DIC), conforme condições descritas na página 34 e objetivou determinar e quantificar a conversão do óleo, em teor de ésteres. Todas as análises apresentaram perfis de eluição cromatográficos similares.

As Figuras 5.2 e 5.3 ilustram os cromatogramas dos ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel, obtidos pelas rotas metílicas e etílicas, respectivamente. Os resultados demonstraram que as amostras de biodiesel de babaçu são constituídas pelos ésteres, correspondente aos ácidos graxos que compõem o óleo de babaçu. Observa-se também a predominância dos ésteres saturados laureato (C 12:0), miristato (C 14:0) e palmitato (C 16:0); Uma vez que a estabilidade oxidativa é menor quando existe uma maior quantidade de ésteres insaturados, o maior percentual de ésteres saturados indica que o biodiesel de babaçu deve possuir boa estabilidade a oxidação.

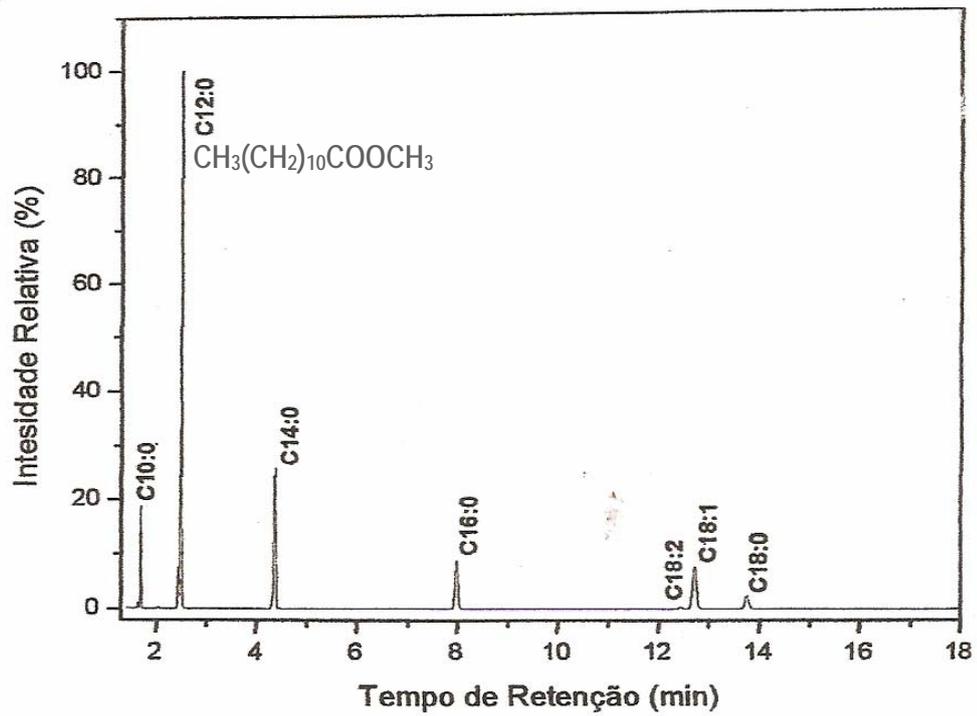


Figura 5.2 - Cromatograma do biodiesel metílico de babaçu

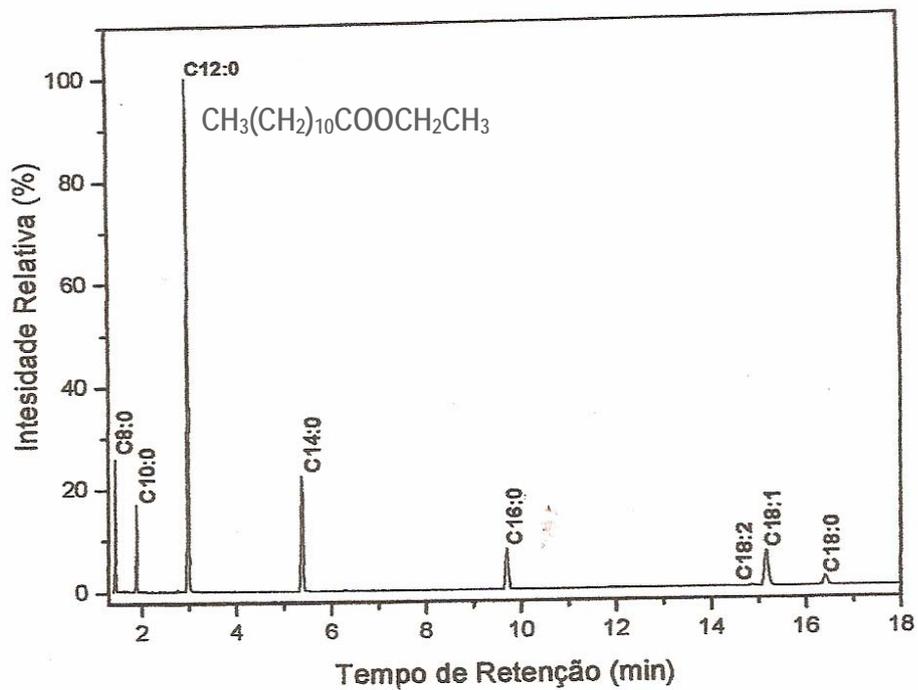


Figura 5.3 - Cromatograma do biodiesel etílico de babaçu

5.3.2 Análises espectroscópicas de Infravermelho (IV), e de Ressonância Magnética Nuclear (RMN¹H e RMN¹³C)

As técnicas espectroscópicas foram utilizadas para verificar a transesterificação do óleo de babaçu, e confirmar as informações sobre a composição química do biodiesel obtida por cromatografia gasosa.

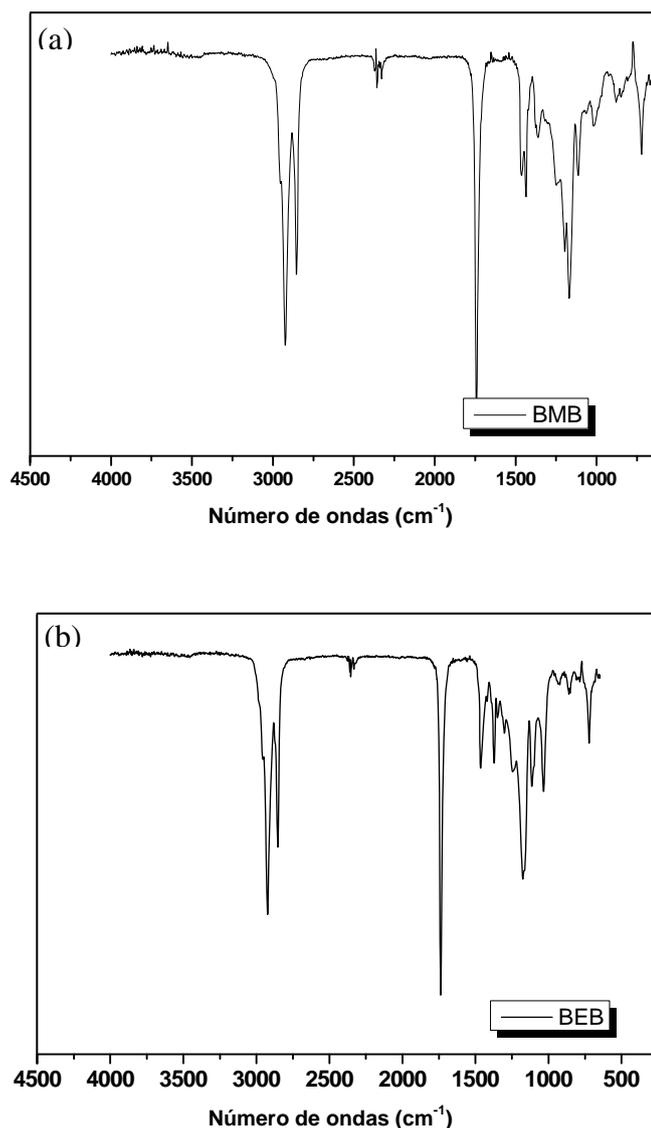


Figura 5.4 - Espectros de Infravermelho do biodiesel metílico (a) e etílico (b) em KBr

A análise da região de IV foi utilizada para a identificação das absorções características dos grupos funcionais presentes nos ésteres. Nos espectros do biodiesel, nas rotas metílica e etílica, Figuras 5.4 (a) e

(b), foram observadas bandas de absorção características de deformação axial intensa do grupo C=O (carbonila) e uma absorção axial média do C-O (éster) nas regiões de 1753 cm^{-1} e 1220 cm^{-1} respectivamente. Os grupos metilênicos $(\text{CH}_2)_n$ da cadeia carbônica dos ésteres foram confirmados pelas bandas nas regiões de 3000 cm^{-1} e 720 cm^{-1} , referentes aos movimentos vibracionais de deformações axiais, e de deformações angulares das ligações C-H respectivamente (SILVERSTEIN et al., 2007).

Os dados espectroscópicos de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) não só confirmaram a obtenção dos ésteres, como forneceram informações sobre a pureza do biodiesel de babaçu. No espectro de RMN ^1H do biodiesel metílico, Figura 5.5, observou-se os seguintes sinais: um singlete em 3,2 ppm o qual foi atribuído aos hidrogênios metílicos do grupo do éster; um tripleto em 2,26 ppm atribuído ao metileno α -carbonila; e um multiplete na região de, 2,0 a 1,0 ppm referente aos grupos metilênicos da cadeia carbônica dos ésteres. O sinal em 5,3 ppm refere-se a prótons olefínicos e a sua baixa intensidade está relacionada à pouca quantidade de ésteres insaturados presentes.

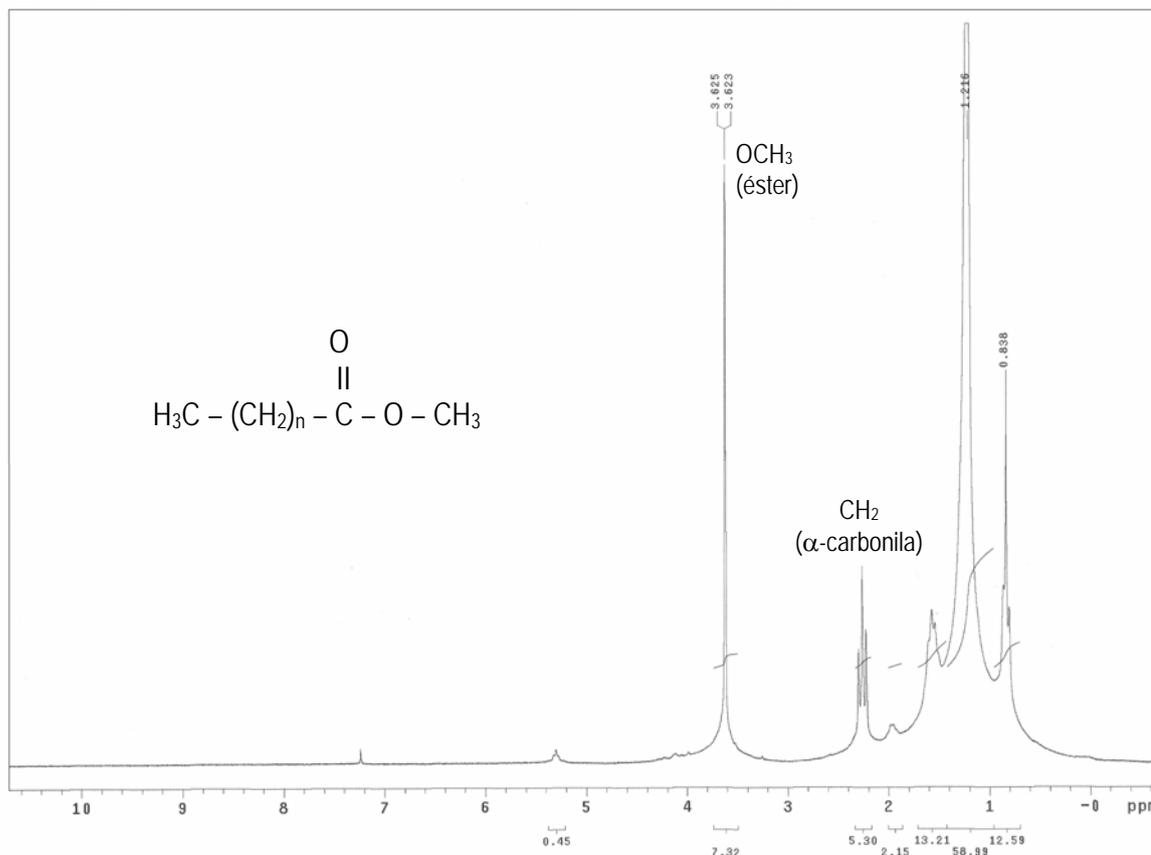


Figura 5.5 – Espectro de RMN ^1H do biodiesel metílico em CDCl_3

No espectro de RMN ^1H do biodiesel etílico Figura 5.6, observa-se o mesmo padrão de sinais na região de 1,0 e 2,0 ppm, caracterizando a semelhança de composição química dos ésteres, que constituem os biodieseis metílico e etílico, os quais são provenientes dos mesmos ácidos graxos do óleo de babaçu. A confirmação da transesterificação etílica do óleo foi obtida pela observação do sinal em 4,1 ppm, um quarteto, referente ao acoplamento dos hidrogênios metilênicos com os hidrogênios

metílicos presentes no grupo éster ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

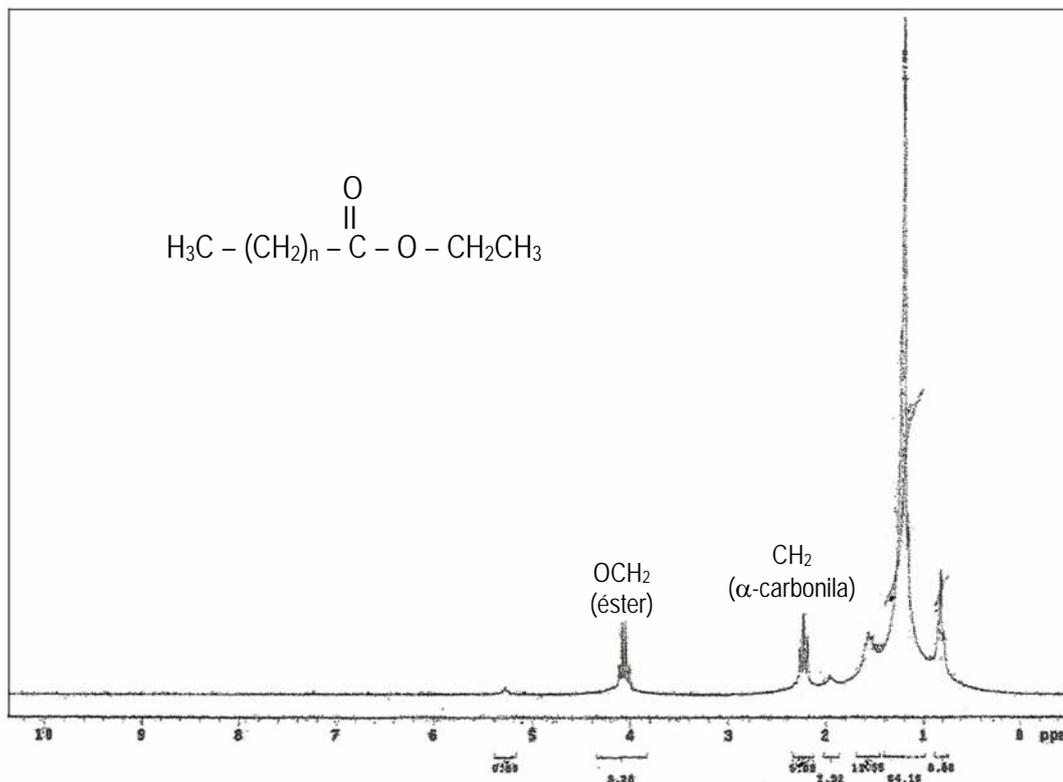


Figura 5.6 – Espectro de RMN ^1H do biodiesel etílico em CDCl_3

Os dados de RMN ^{13}C do biodiesel metílico mostrados na Figura 5.7, confirmam a formação dos ésteres pela presença dos sinais em 174,30 e 51,37 ppm os quais são referentes aos respectivos carbonos dos grupos $\text{C}=\text{O}$ e $\text{O}-\text{CH}_3$.

Embora as informações de RMN sejam para uma mistura de ésteres, esses dados são úteis também para verificar uma possível contaminação da matéria prima por outros óleos vegetais que apresentam em sua constituição química triacilglicerídeos insaturados. No presente trabalho, a baixa intensidade de sinais de hidrogênio ligados a carbonos olefínicos, no espectro de RMN ^1H , na região de 4,0 a 6,0 ppm e de carbonos hibridizados sp^2 no espectro de RMN ^{13}C , que frequentemente ocorrem de 130 a 140 ppm, indicam que a composição do óleo e do biodiesel de babaçu é predominantemente saturada, enfatizando os dados obtidos por cromatografia gasosa.

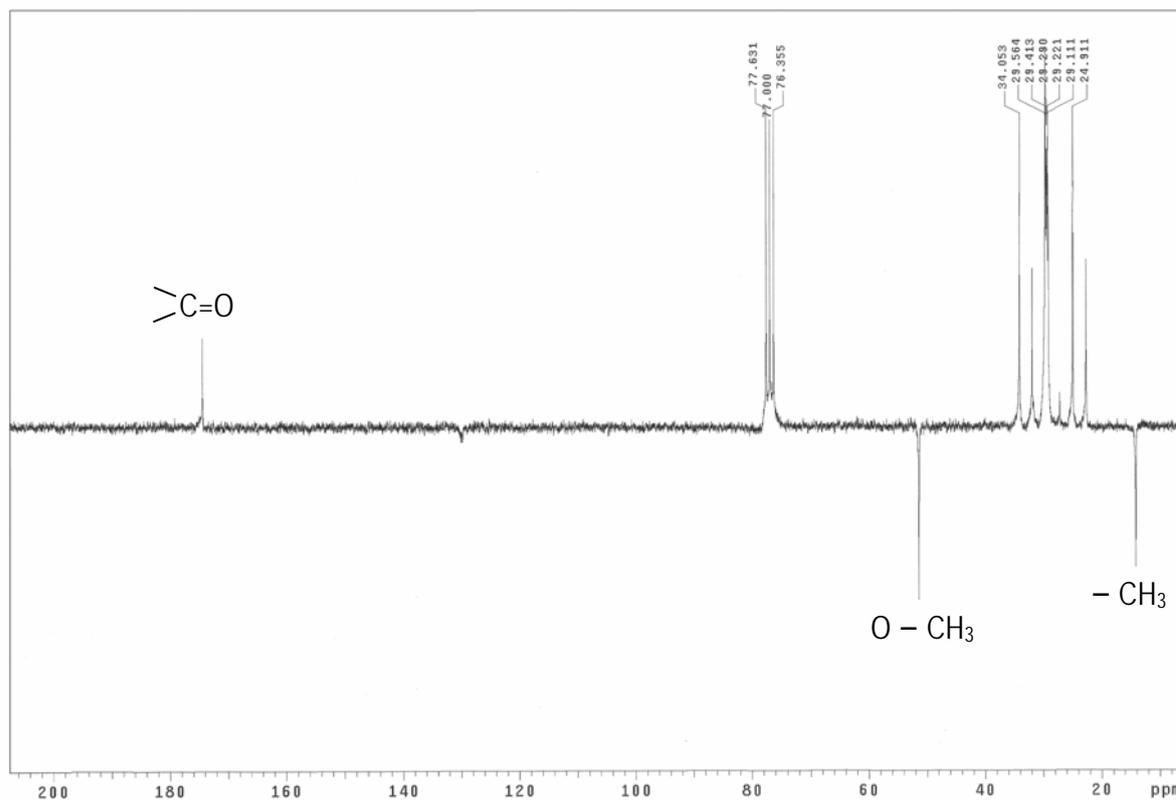


Figura 5.7 – Espectro de RMN ^{13}C do biodiesel metílico em CDCl_3

5.3.3 Propriedades físico-químicas do biodiesel metílico e etílico de babaçu

A qualidade das amostras de biodiesel foi avaliada por meio de alguns parâmetros de caracterização ilustrados na Tabela 5.3. Utilizou-se para este fim as normas estabelecidas pela Resolução 7/2008 da ANP. Observa-se que, as propriedades físico-químicas do biodiesel metílico e etílico de babaçu, encontram-se dentro dos limites estabelecidos, confirmando o potencial do biodiesel de babaçu como fonte alternativa de combustível.

Tabela 5.3 - Propriedades físico-químicas do biodiesel metílico e etílico de babaçu

Propriedades físico-químicas	BMB	BEB	Limite (ANP)	Métodos
Massa específica, 20°C (Kg/m ³)	877,8	880,5	850-900	ASTM D 4052
Viscosidade Cinemática, 40°C (mm ² /s)	3,07	3,5	3,0-6,0	ASTM D 445
Ponto de fulgor (°C), mín.	116	120	100	ASTM D 93
Corrosividade ao Cobre, 50°C, máx.	1	1	1	ASTM D 130
Enxofre Total (mg/Kg), máx.	0	0	50	ASTM D 5453
Índice de cetano	38,6	38,4	anotar	ASTM D 976
Ponto de entupimento (°C)	-3	+9	19	ASTM D 6371
Índice de acidez (mg KOH/g), máx.	0,10	0,20	0,50	ASTM D 664
Estabilidade Oxidativa	Superior a 6 h	Superior a 6 h	6 h	EN 14112
Teor de ésteres (%), mín	98,0	97,6	96,5	EN 14103
Glicerina livre (%), máx.	0,02	0,01	0,02	ASTM D 6584

5.4 Estudo Térmico

A avaliação do comportamento térmico do óleo, do biodiesel e das misturas biodiesel/diesel, foi realizada utilizando-se as técnicas análises térmicas de TG, DSC e TMDSC. As técnicas de oxidação acelerada, P-DSC e Rancimat, foram utilizadas para a avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel puro.

5.4.1 Óleo de babaçu

Os perfis termogravimétricos e calorimétricos do óleo de babaçu, foram obtidos em atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 mL.min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob intervalo de temperatura de 25 a 600 °C.

As curvas TG/DTG, Figura 5.8, indicaram duas etapas de decomposição térmica nos intervalos de 209,3 a 436,3 e 436,3 a 561,2 C, com respectivas perdas de massa de 92,1 e 0,1 %. A primeira etapa deve-se provavelmente a decomposição de ácidos graxos com cadeias de 8 a 16 átomos de carbonos e a segunda etapa provavelmente a decomposição dos demais ácidos graxos saturados e insaturados de cadeias carbônicas maiores como o esteárico (C18:0), o oleico (C18:1) e o linoleico (C18:2). Observa-se que houve formação de resíduo com aproximadamente 7,8 % da massa de óleo, isto pode ser atribuído à

formação de goma associada ao processo de decomposição. Estes resultados estão de acordo com os obtidos nas mesmas condições de análises por SANTOS et al., (2007). Neste trabalho a primeira etapa ocorreu no intervalo de 181 a 441 °C com perda de 89,6 % de massa. E a segunda no intervalo de 441 a 563 °C com perda de 9,3 % de massa do óleo.

A temperatura inicial de decomposição de 209,3 °C indica que o óleo possui boa estabilidade térmica. E os perfis das curvas TG/DTG indicam que as moléculas de triacilglicerídeos que constituem o óleo são formadas principalmente por resíduos de ácidos graxos como estruturas moleculares semelhantes.

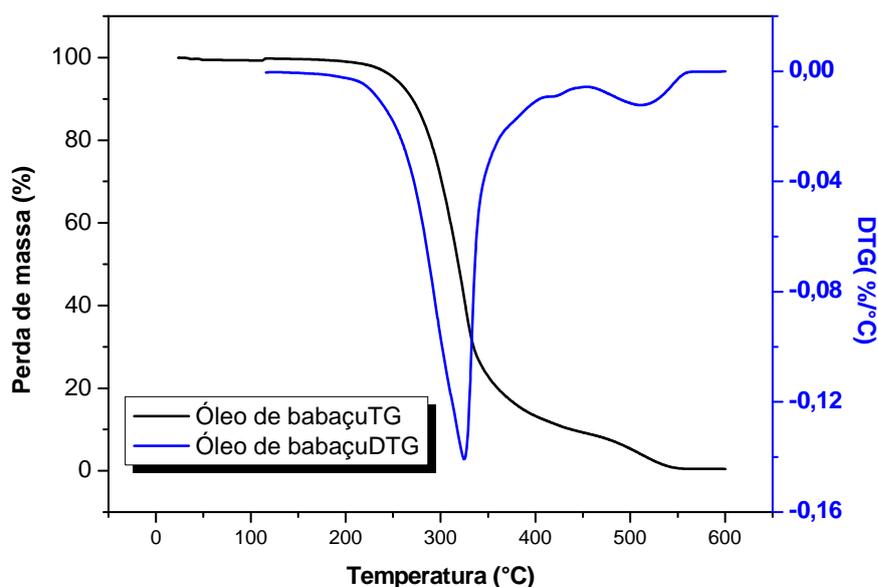


Figura 5.8 – Curvas de TG/DTG do Óleo de Babaçu em atmosfera de ar sintético

A técnica de calorimetria exploratória diferencial foi utilizada com o objetivo de verificar os tipos de transições entálpicas relacionadas a processos físicos e/ou químicos que ocorrem durante a decomposição térmica do óleo.

O perfil calorimétrico do óleo nas condições de análises ilustrado na Figura 5.9, indicou duas transições exotérmicas com temperaturas de pico de 321,1 e 512,0 °C. Estes eventos térmicos estão associados a vaporização e a combustão de ácidos graxos que formam as moléculas de triacilglicerídeos presentes no óleo.

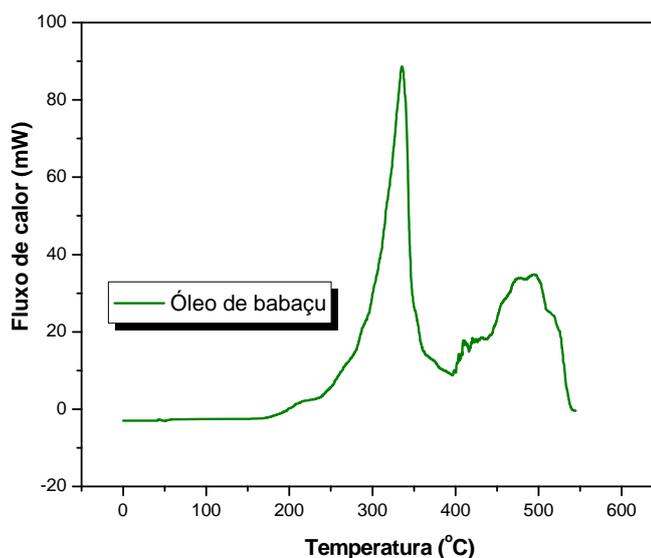


Figura 5.9 - Curva de DSC do Óleo de Babaçu em atmosfera de ar sintético

5.4.2 Biodiesel metílico e etílico

Os perfis termogravimétricos do BMB, em atmosfera de ar sintético (oxidante) e nitrogênio (inerte) são ilustrados nas Figuras 5.10(a) e (b). Ambas as curvas ilustram que o BMB tem boa estabilidade térmica e possuem duas etapas de decomposição. Em atmosfera de ar sintético o processo de degradação térmica ocorre nos intervalos de 90,0 a 259,5 °C e 259,5 a 475,9 °C, com respectivas perdas de massa de 94,1 e 5,3 %. Em atmosfera de nitrogênio a decomposição nos intervalos de temperatura de 95 a 221,7 °C e 221,7 a 405,6 °C.

Os maiores patamares de perdas de massa (aproximadamente 94%) podem ser atribuídos às misturas de ésteres metílicos derivados de

ácidos graxos saturados de cadeia variando de 8 a 18 átomos de carbonos. A outra etapa pode ser associada à carbonização da amostra.

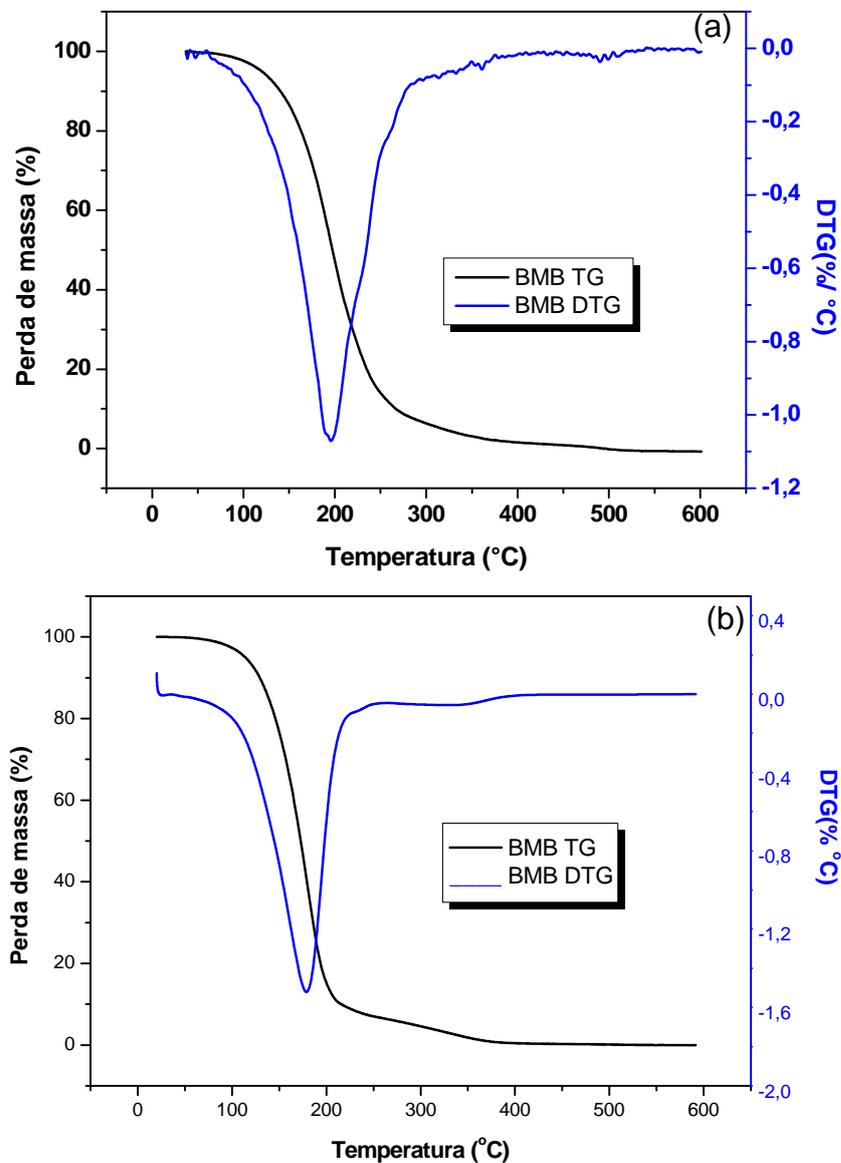


Figura 5.10 – Curvas de TG/DTG do BMB em atmosfera de ar sintético (a) e em nitrogênio (b)

Para o BEB as curvas TG/DTG obtidas em atmosfera de ar sintético, Figura 5.11(a), e em atmosfera de nitrogênio, Figura 5.11(b), indicaram que o biodiesel apresenta apenas uma etapa de decomposição. Sendo que, em atmosfera de ar sintético a degradação térmica ocorre no intervalo de 86 a 252 °C com perda de 97,0 % de massa, enquanto que

na atmosfera de nitrogênio o intervalo é de 60 a 250 °C, com perda de massa de 97,8 %. Esses intervalos térmicos são atribuídos à decomposição e combustão dos ésteres etílicos dos ácidos graxos que compõem o biodiesel.

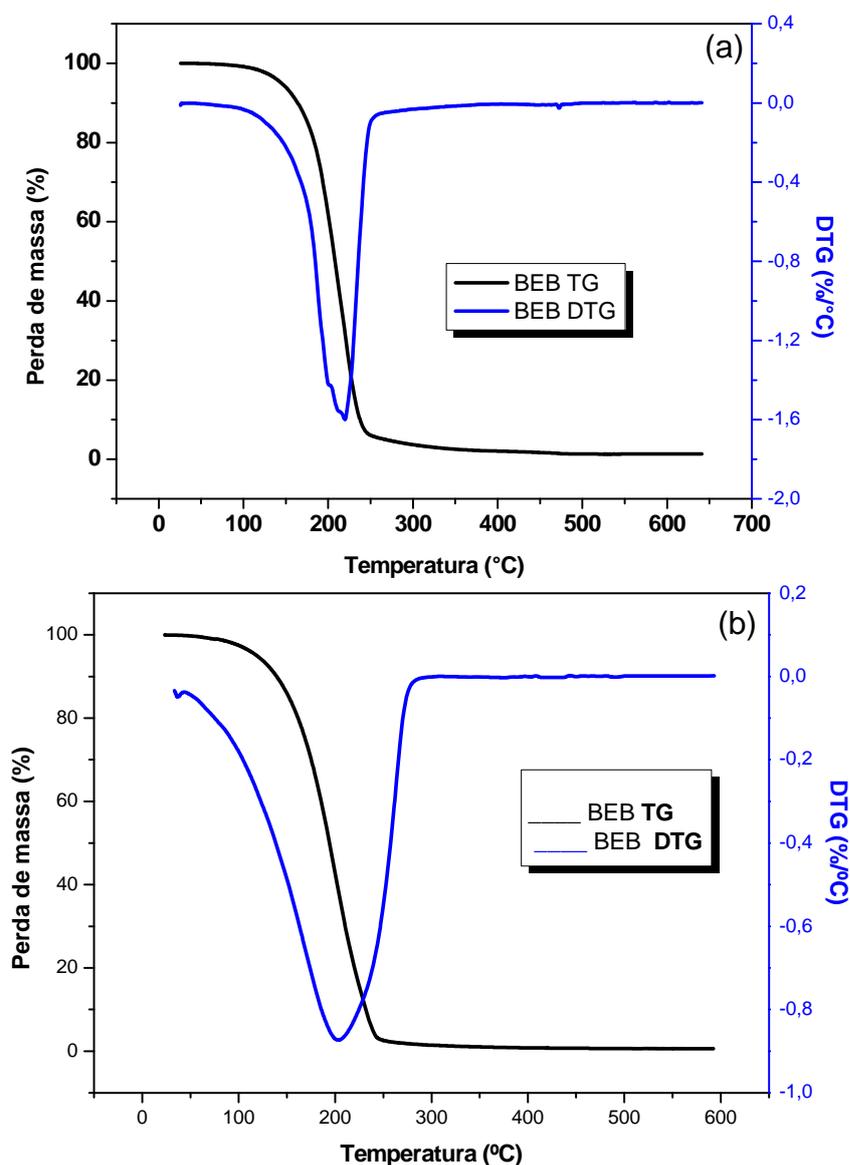


Figura 5.11 – Curvas de TG/DTG do BEB em atmosfera de ar sintético (a) e em nitrogênio (b)

As análises calorimétricas das amostras de biodiesel metílico e etílico de babaçu como mostra a Figura 5.12, apresentaram cinco transições entálpicas. A primeira endotérmica atribuída à vaporização dos ésteres provavelmente o laureato, maior constituinte, com temperaturas

de pico de 195 °C para o BMB e 198 °C para o BEB. Este evento é confirmado pela análise de P-DSC, Figura 5.21, visto que as curvas não apresentaram nenhuma transição nestas temperaturas, pois nesta análise a amostra foi submetida a pressões elevadas que impedem a volatilização da mesma.

As demais transições são do tipo exotérmicas, e provavelmente estão associadas à vaporização e combustão dos ésteres de maiores pesos moleculares (C_{16} a C_{18}). Estes eventos ocorrem com temperaturas de pico de 269,6; 342,9; 385,2 e 506,1 °C para o BMB e de 244,4; 313,9; 425,9 e 505,4 °C para o BEB.

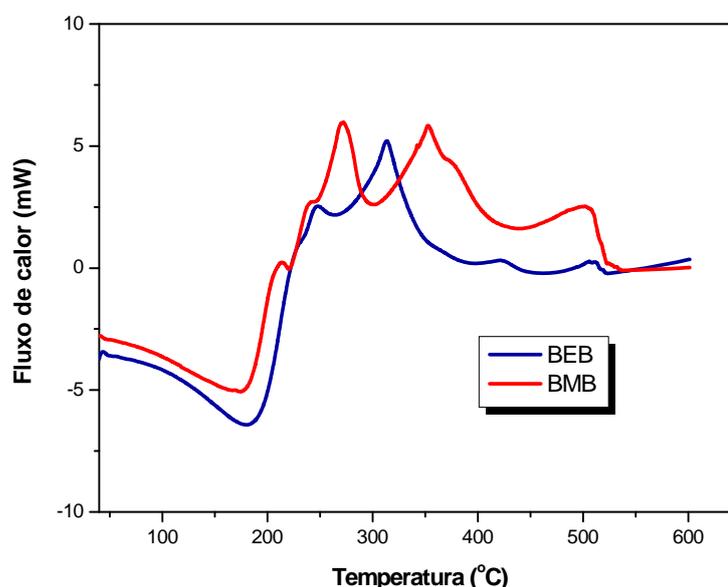


Figura 5.12 - Curvas de DSC do BMB e BEB em atmosfera de ar sintético

Os perfis termogravimétricos e calorimétricos observados para os biodieseis de babaçu confirmam a predominância de ésteres com massas moleculares semelhantes.

5.4.3 Misturas binárias biodiesel/diesel

As curvas de TG, Figura 5.13(a) e (b), e DTG, Figura 5.14(a) e (b), das misturas do BMB em atmosfera de ar sintético e em atmosfera de nitrogênio ilustram o perfis semelhantes, com dois eventos de

decomposição térmica. O primeiro atribui-se à vaporização e decomposição de hidrocarbonetos provenientes do diesel e ésteres metílicos do biodiesel, e o segundo a combustão das amostras.

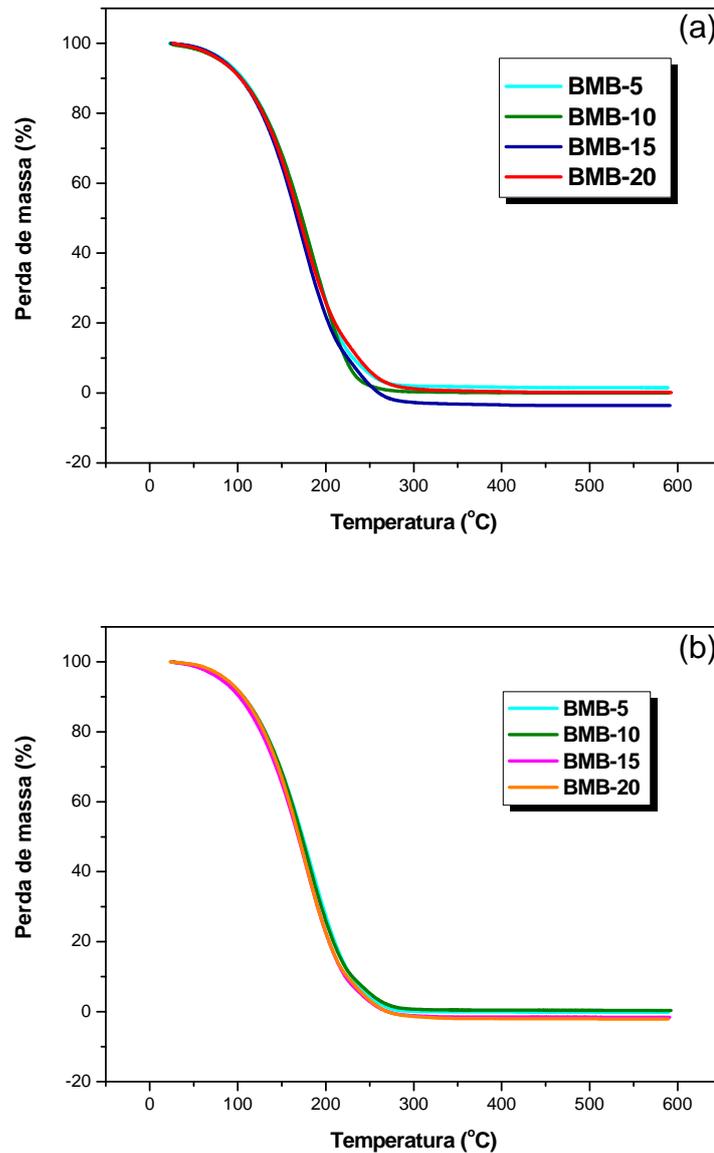


Figura 5.13 - Curvas de TG para misturas BMB em atmosfera de ar sintético (a) e nitrogênio (b)

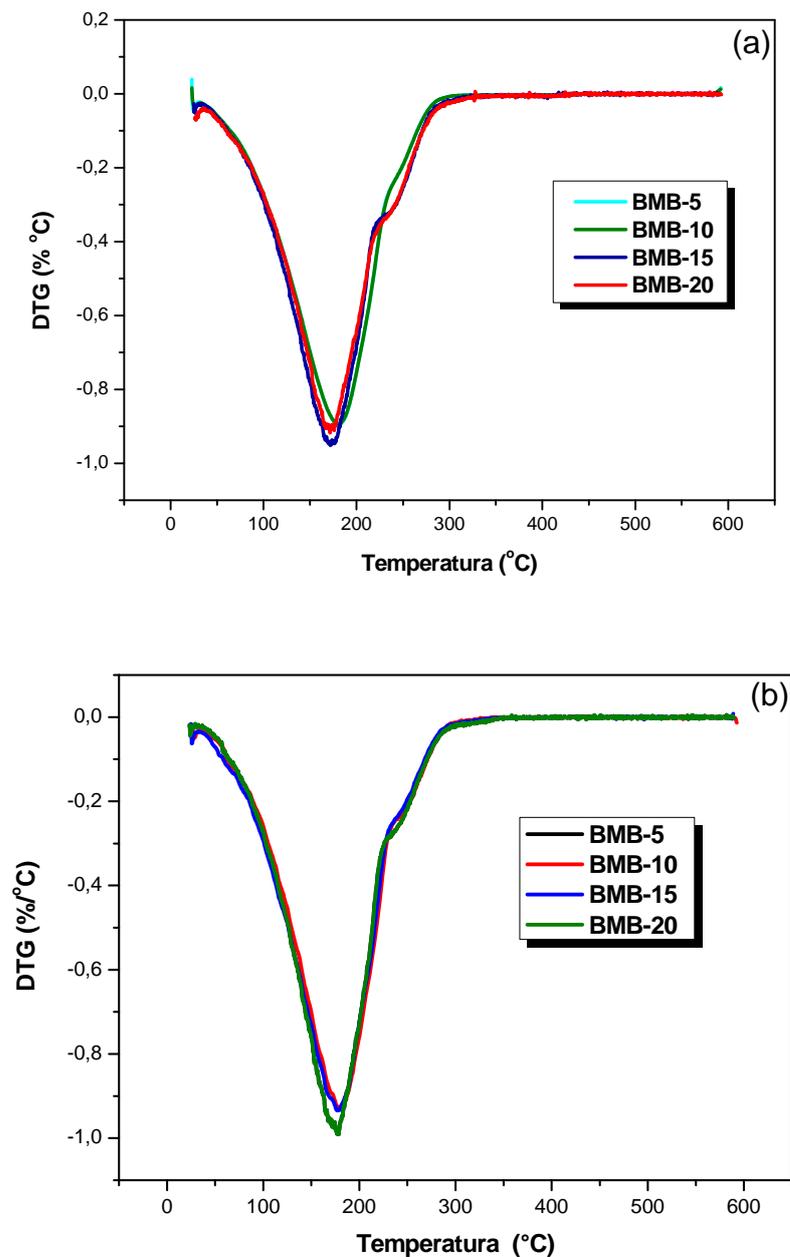


Figura 5.14 - Curvas de DTG para misturas BMB em atmosfera de ar sintético (a) e nitrogênio (b)

Observa-se nas Figuras 5.13 e 5.14 que o perfil de decomposição das misturas do BMB nas proporções analisadas foi semelhante ao perfil de decomposição do diesel puro conforme mostrado na Figura 5.15. Este fato indica a maior contribuição do diesel no processo de decomposição das amostras analisadas.

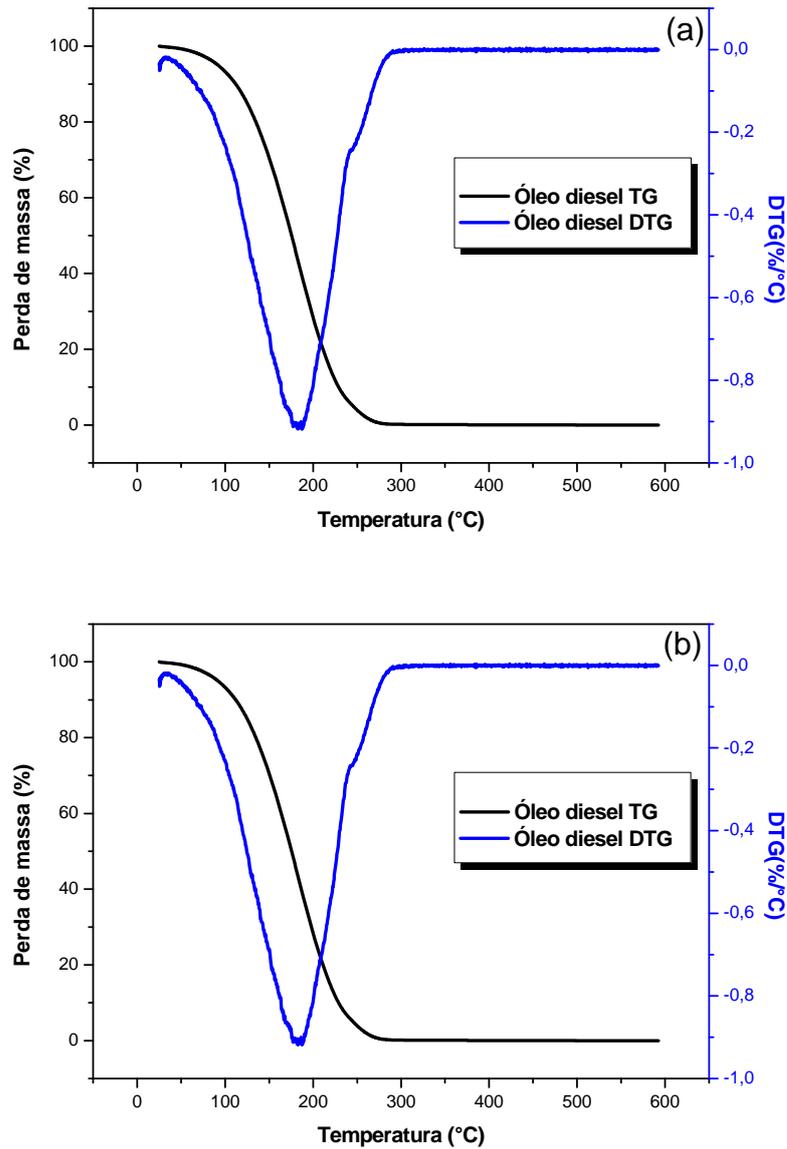


Figura 5.15 – Curvas de TG /DTG do Óleo Diesel em atmosfera de ar sintético (a) e em atmosfera de nitrogênio (b)

A Tabela 5.4, refere-se as temperaturas iniciais e finais com respectivas perdas de massa das etapas da decomposição térmica das misturas do BMB e do diesel.

Tabela 5.4 – Resultados termogravimétricos para as misturas do biodiesel metílico de babaçu

Amostras	Etapas (°C) Atmosfera de ar sintético	Perda de massa (%)	Etapas (°C) Atmosfera de N ₂	Perda de massa (%)
BMB 5	23,0 – 238,3	91,9	27,2 – 241,3	93,3
	238,3 – 314,8	6,2	241,3 – 308,7	6,5
BMB 10	28,9 – 235,2	89,7	29,5 – 235,3	91,1
	235,2 – 318,1	8,0	235,3 – 335,9	8,2
BMB 15	29,0 – 233,6	93,0	26,0 – 235,3	93,7
	233,6 – 312,7	6,9	235,3 – 330,0	7,7
BMB 20	26,0 – 223,3	85,2	30,2 – 230,0	91,4
	223,2 – 315,6	14,5	230,0 – 350,0	10,3
Diesel	27,2 – 240,0	94,0	25,0 – 245,1	94,9
	240,0 – 302,7	5,7	245,1 – 305,7	5,0

O perfil termogravimétrico para as misturas do biodiesel etílico feito em atmosferas de ar sintético e nitrogênio, Figuras 5.16 e 5.17, na razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ apresentou um único evento térmico. As temperaturas iniciais e finais com as respectivas perdas de massa estão listadas na Tabela 5.5.

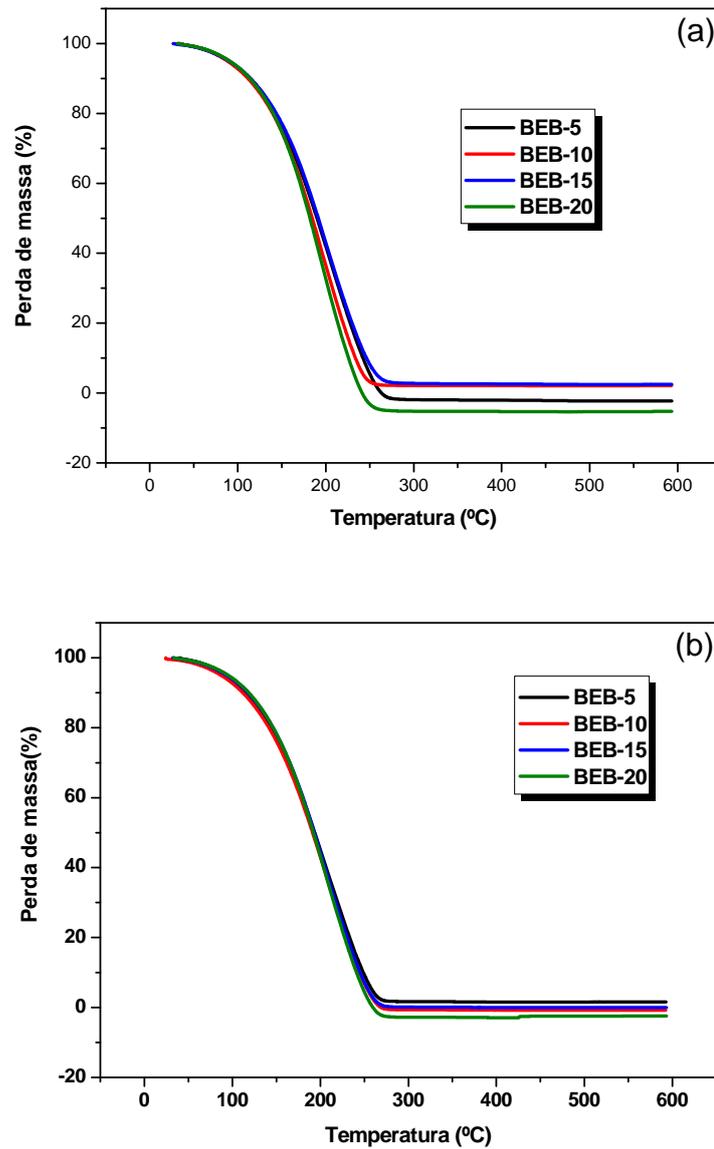


Figura 5.16 – Curvas de TG para misturas BEB em atmosfera de ar sintético (a) e nitrogênio (b)

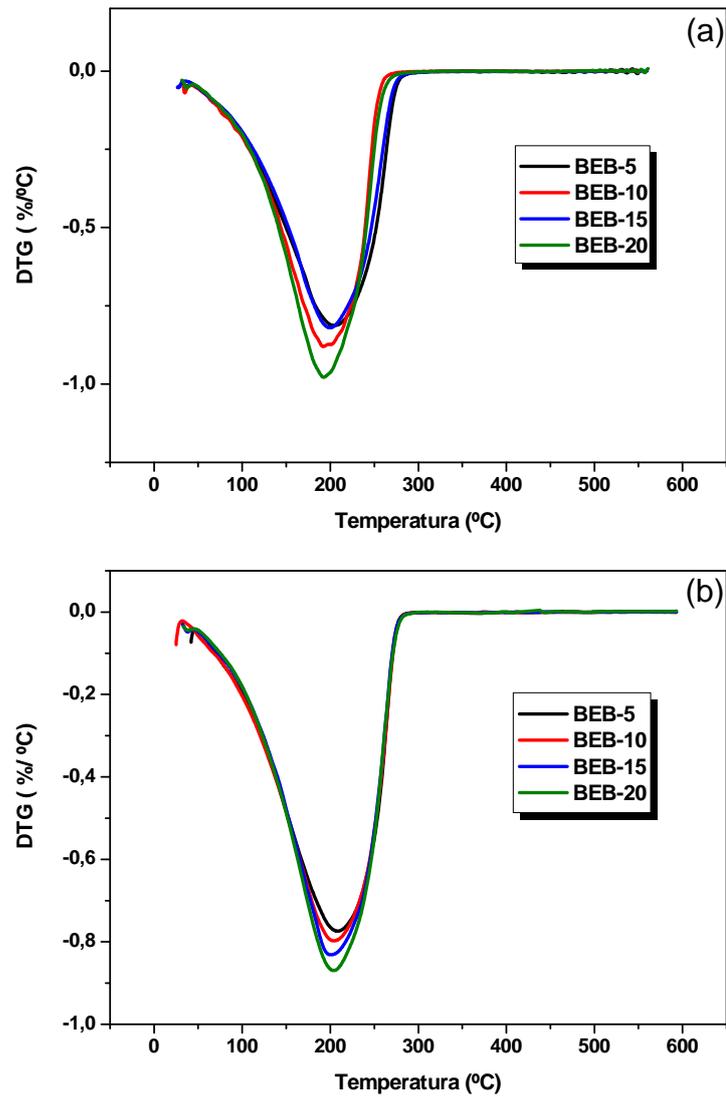


Figura 5.17 – Curvas de DTG para misturas BEB em atmosfera de ar sintético (a) e nitrogênio (b)

Tabela 5.5 – Resultados termogravimétricos para as misturas do biodiesel etílico de babaçu

Misturas	Temperatura Inicial (°C)	Temperatura Final (°C)	Perda de massa (%)
Em atmosfera de ar sintético			
BEB 05	35,7	266,3	99,8
BEB 10	40,8	251,2	96,3
BEB 15	48,3	269,3	96,2
BEB 20	57,4	245,1	100,0
Em atmosfera de Nitrogênio			
BEB 05	48,4	281,5	97,6
BEB 10	50,6	287,5	99,5
BEB 15	49,1	279,8	98,2
BEB 20	57,9	286,9	99,3

Nas misturas o maior teor de diesel, favorece o início da decomposição em temperaturas menores, se comparados com os biodieseis metílico e etílico puros, nos quais iniciaram seus respectivos processos de degradação térmica em 93 °C e 86 °C.

As curvas de DSC para as misturas do BMB e para as misturas do BEB, Figura 5.18(a) e (b), ilustram um mesmo perfil calorimétrico com quatro transições, uma endotérmica e três exotérmicas com temperaturas iniciais, de pico e respectivas entalpias final conforme ilustrado na Tabela 5.6.

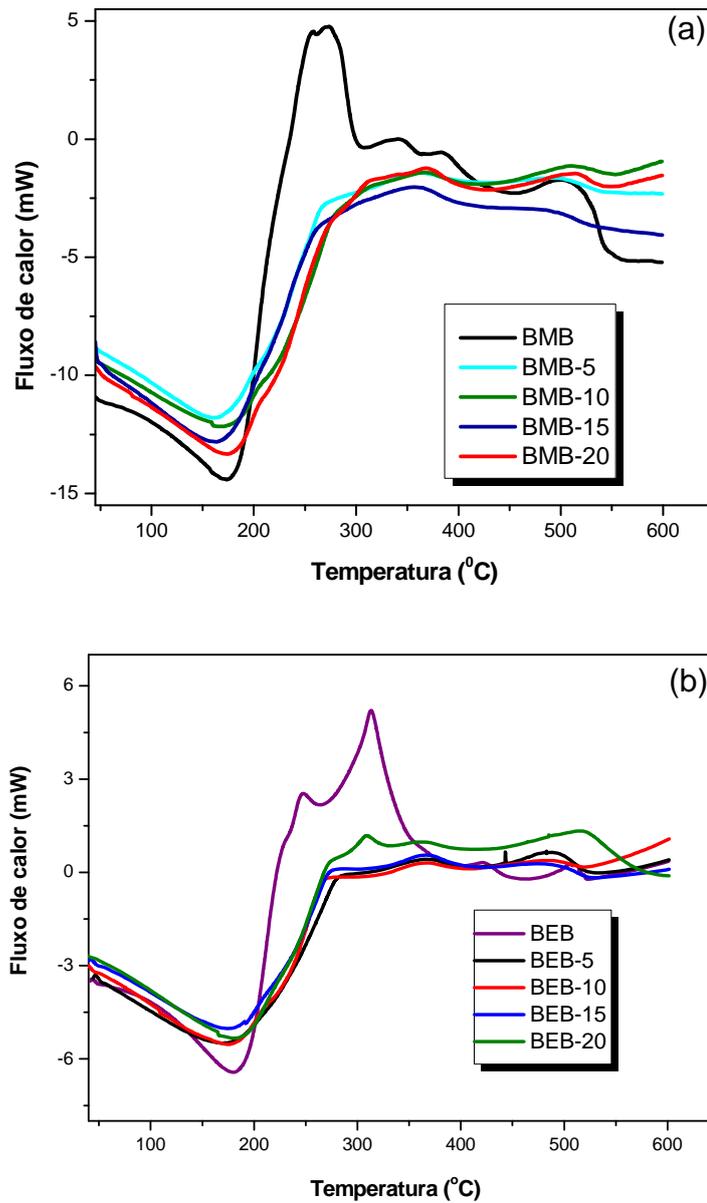


Figura 5.18 – Curvas de DSC em atmosfera de oxigênio para as misturas do BMB (a) e BEB (b)

Tabela 5.6 - Transições entálpicas para as misturas do BMB e do BEB

Mistura	1ª Transição (°C)				2ª Transição (°C)				3ª Transição (°C)				4ª Transição (°C)			
	t _{inic}	t _{pico}	t _{fin}	E(J.g ⁻¹)	t _{inic}	t _{pico}	t _{fin}	E(J.g ⁻¹)	t _{inic}	t _{pico}	t _{fin}	E(J.g ⁻¹)	t _{inic}	t _{pico}	t _{fin}	E(J.g ⁻¹)
BMB 05	41,8	161,3	248,3	340,8	252,1	278,3	316,3	17,8	319,2	257,7	412,3	15,2	437,9	501,8	540,9	13,0
BMB 10	45,0	172,7	250,1	400,2	254,7	285,1	315,7	14,9	318,5	366,8	410,1	15,1	452,8	506,5	553,8	15,14
BMB 15	51,2	165,6	259,6	420,1	263,3	283,2	312,5	13,5	325,3	352,0	408,0	52,0	433,3	485,4	530,3	10,6
BMB 20	57,0	176,2	263,7	454,8	266,4	287,8	316,4	14,1	335,9	369,3	430,8	16,8	457,2	514,1	552,3	18,4
BEB 05	48,0	185,5	261,7	248,3	265,1	277,0	298,3	12,3	310,8	361,4	402,6	11,9	446,3	482,9	539,8	16,9
BEB 10	57,4	187,3	267,0	254,1	268,5	279,2	301,4	11,7	323,6	359,9	404,7	7,2	450,0	477,6	524,1	15,2
BEB 15	64,3	192,5	272,8	280,2	274,6	280,2	303,9	12,8	329,1	365,1	406,3	9,3	448,2	476,0	524,9	22,5
BEB 20	63,6	191,8	276,1	291,6	279,3	285,1	307,4	12,4	329,7	363,4	408,9	15,2	450,1	478,1	549,8	23,6

As transições endotérmicas são atribuídas provavelmente à vaporização de ésteres e de hidrocarbonetos de menores massas moleculares. Os demais eventos estão associados à combustão das amostras. Neste conjunto comparativo de curvas observa-se que para as misturas, a maior massa do diesel com moléculas de 12 a 16 átomos de carbonos, faz a solvatação das moléculas de ésteres presentes em menor quantidade, o que permite o comportamento das curvas DSC das misturas semelhante à curva do diesel, Figura 5.19.

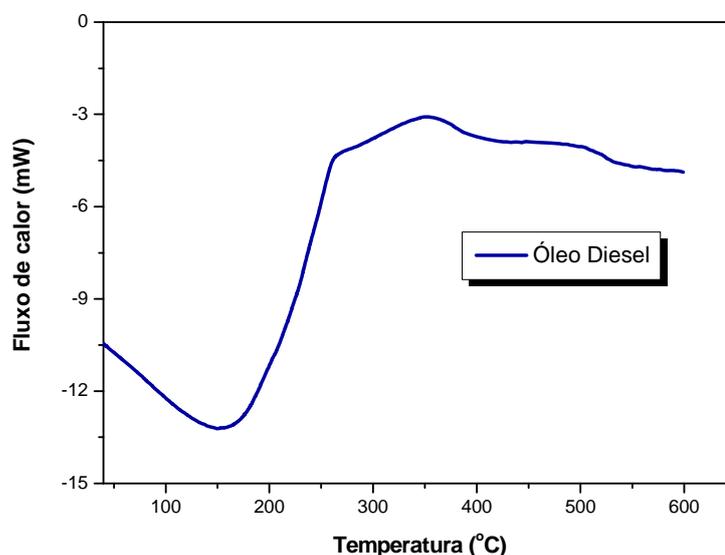


Figura 5.19 - Curva de DSC do diesel em atmosfera de ar sintético

5.5 Estudos de Oxidação

5.5.1 Óleo de babaçu

A curva de P-DSC no modo dinâmico do óleo de babaçu é apresentada na Figura 5.20. A partir desta é possível determinar a temperatura de oxidação e avaliar a resistência do óleo aos processos oxidativos.

Embora o P-DSC seja uma técnica de oxidação acelerada ela fornece informações que podem servir como referencial para fins de armazenamento e transporte visto que comumente a oxidação natural é mais lenta.

Observa-se na Figura 5.20 que o início da oxidação térmica ocorre em torno de 145 °C provavelmente com a fragmentação das moléculas de triacilglicerídeos. A formação dos demais produtos de oxidação podem gerar moléculas poliméricas cuja decomposição ocorrem em temperaturas mais elevadas caracterizando as demais etapas do processo (propagação e terminação). Acima de 250 °C nota-se que ocorreu a formação do gel polimérico, ou seja, a goma. Essas informações aliadas as de cromatografia gasosa, que indica a composição predominantemente saturada da mistura de triacilglicerídeos que compõem o óleo, indicam que este possui boa resistência à oxidação.

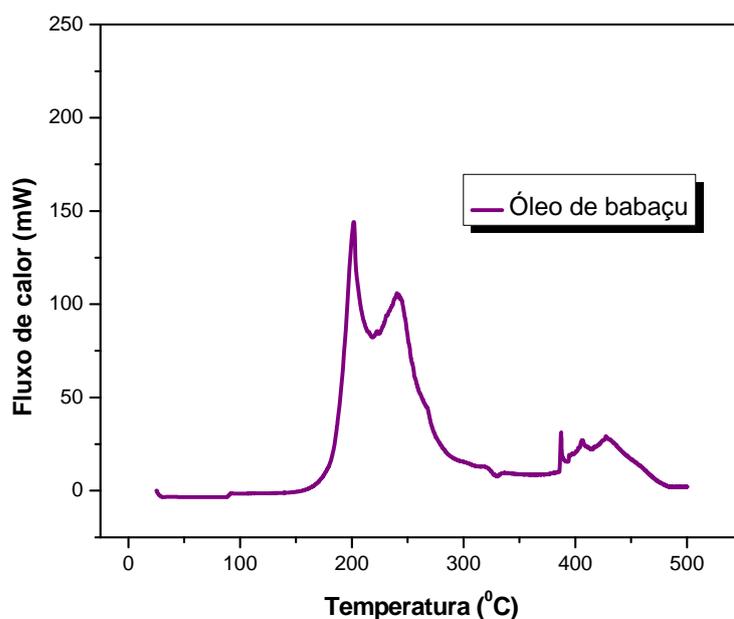


Figura 5.20 - Curva de P-DSC do Óleo de Babaçu em atmosfera de oxigênio

5.5.2 Biodiesel metílico e etílico

As informações referentes aos processos oxidativos indicaram que as amostras de biodiesel metílico e etílico possuem significativa resistência à oxidação. Nas análises de P-DSC isotérmicas observou-se que o tempo de indução oxidativa (OIT) para o BMB e BEB foi superior a 20 horas a 140 °C, Figura 5.21 (a). Isto significa que durante este período não foi

observada nenhuma liberação de energia em relação a linha base do fluxo de calor. Nos experimentos de P-DSC dinâmicas observou-se que a resistência à oxidação do biodiesel metílico e etílico ocorre até 140 °C, e que as temperaturas de picos do processo oxidativo ocorrem em 180 °C para o BMB e 170 °C para BEB conforme mostra a Figura 5.21 (b). Estes resultados indicam que o BMB é ligeiramente mais estável à oxidação do que o BEB, e também, corroboram com as informações de composição química das amostras de biodiesel obtida por cromatografia gasosa, no qual indica a predominância dos ésteres saturados.

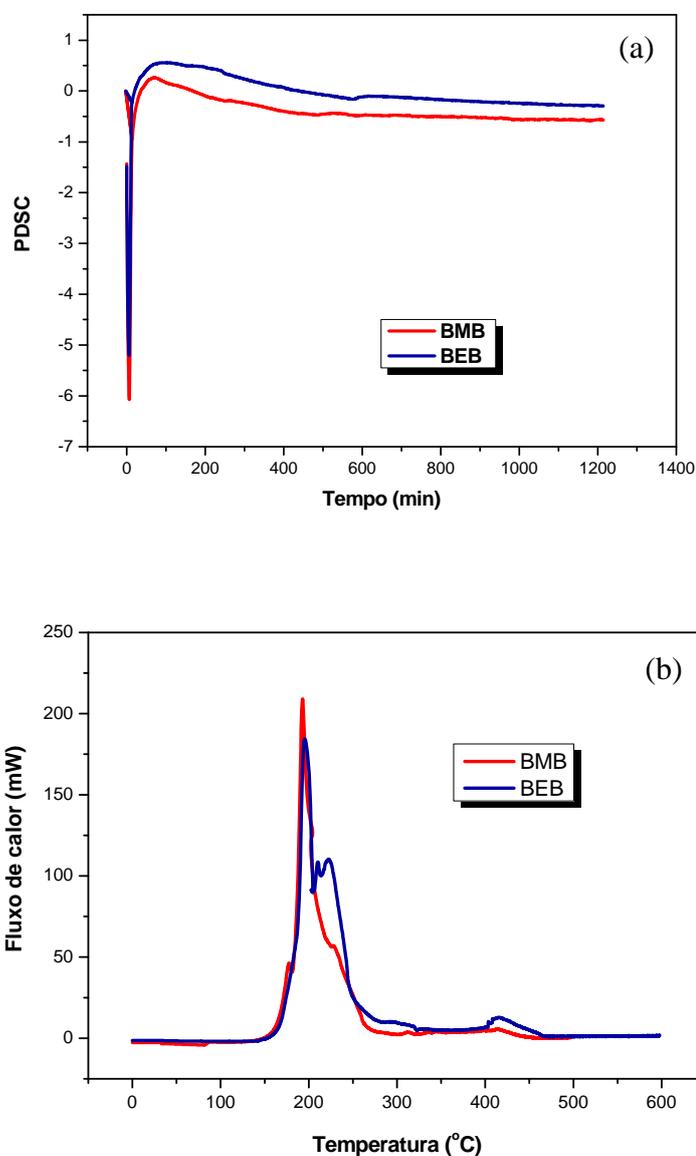


Figura 5.21 - Curvas de P-DSC isotérmicas (a) e dinâmicas (b) para o BMB e BEB em atmosfera de oxigênio

Na curva de Rancimat do BMB, Figura 5.22, observa-se que no período de 30 minutos de análise, a condutividade elétrica da água deionizada alcança o valor de $65 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Este fato evidencia a vaporização e arraste de moléculas de ésteres menores para a água, como o caprilato e caproato de metila os quais são hidrolisados aos ácidos carboxílicos correspondentes e metanol. A vaporização e hidrólise dos ésteres pode ser corroborada pelo aspecto uniforme da curva, pelo aumento de condutividade elétrica da água e pelas informações de P-DSC isotérmicas que indicaram que o tempo de indução oxidativa (OIT) é superior a 20 horas. Na análise de P-DSC a amostra é mantida sob pressão, fato que impede a vaporização dos ésteres.

As reações oxidativas com formação de produtos mais polares indicam acontecer após 9,0 h de análise, que pode ser justificado pela ligeira inflexão da curva. Com maiores teores de produtos de oxidação, a condutividade elétrica da água atinge valores superiores a $170 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Supõe-se que a partir desse tempo de análise, a molécula do BMB perde resistência à oxidação.

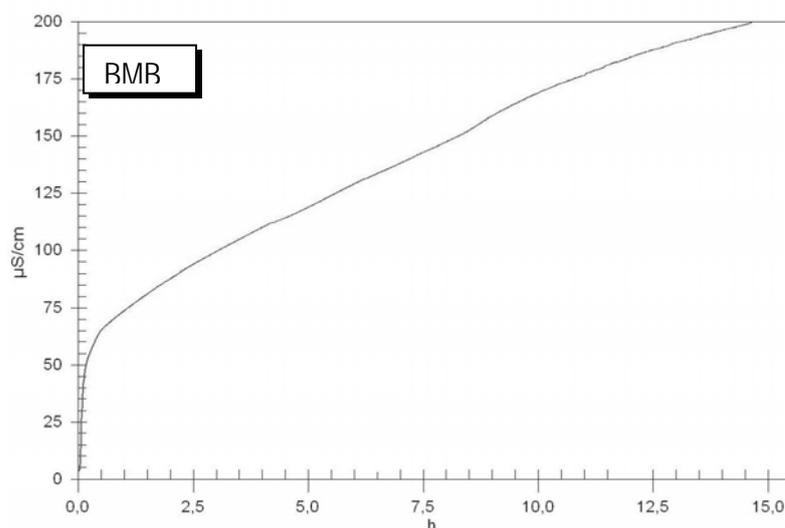


Figura 5.22 – Curva de Rancimat do BMB em atmosfera de oxigênio

Na análise de Rancimat para o BEB conforme mostra a Figura 5.23, é evidenciado uma curva com inclinação que indica uma razão quase que constante entre o aumento da condutividade elétrica da água e o tempo

de análise. Verifica-se que a condutividade de $100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, tomada como referência, só foi alcançada após o período de 7,5 h, superior, portanto, ao tempo necessário para atingir a mesma condutividade na análise do BMB. Esta necessidade de maior tempo, pode ser justificada devido os ácidos carboxílicos obtidos a partir da hidrólise dos ésteres etílicos serem mais densos, menos voláteis e menos solúveis em água que os seus homólogos metílicos e também devido a menor solubilidade do etanol na água que o metanol.

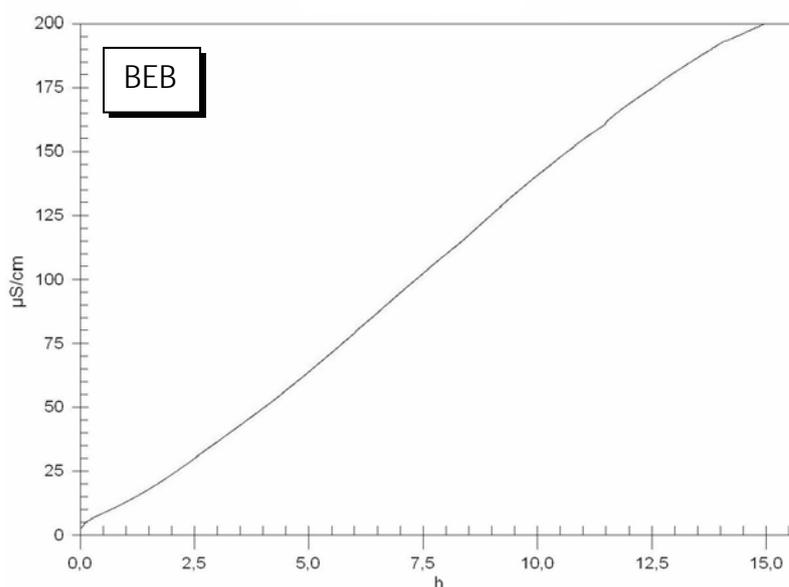


Figura 5.23 – Curva de Rancimat do BEB em atmosfera de oxigênio

De acordo com as evidências das análises de Rancimat e P-DSC e das informações obtidas sobre a composição química do óleo de babaçu dadas por cromatografia gasosa pode-se concluir que, o biodiesel de babaçu possui boa resistência à oxidação e atende as especificações da ANP para o teste de estabilidade oxidativa. Contudo para fins conclusivos, sugere-se o teste petroOXY, pois nestas análises os resultados incluem tanto os produtos voláteis quanto os não voláteis de oxidação.

5.6 Comportamento do biodiesel e misturas durante a fusão e solidificação

AS curvas de TMDSC do BMB e do BEB, em atmosfera de N₂, Figura 5.24(a) e (b), mostram que nas análises reversíveis e irreversíveis, a ocorrência de um evento endotérmico e outro exotérmico pronunciado, os quais são referentes respectivamente, à fusão e ao congelamento das amostras, porém, esses eventos são mais definidos para o BMB, isto indica que o BMB possui um arranjo molecular mais organizado que o BEB. As temperaturas de cristalização observadas para o BMB e BEB foram respectivamente -4 e 8 °C, esses dados estão bem próximos dos valores de temperatura observados para o ponto de entupimento de filtro a frio, que foram -3 °C para o BMB e 9 °C para o BEB. A temperatura mais elevada para o BEB pode ser justificada pelo aumento da cadeia carbônica dos ésteres etílicos.

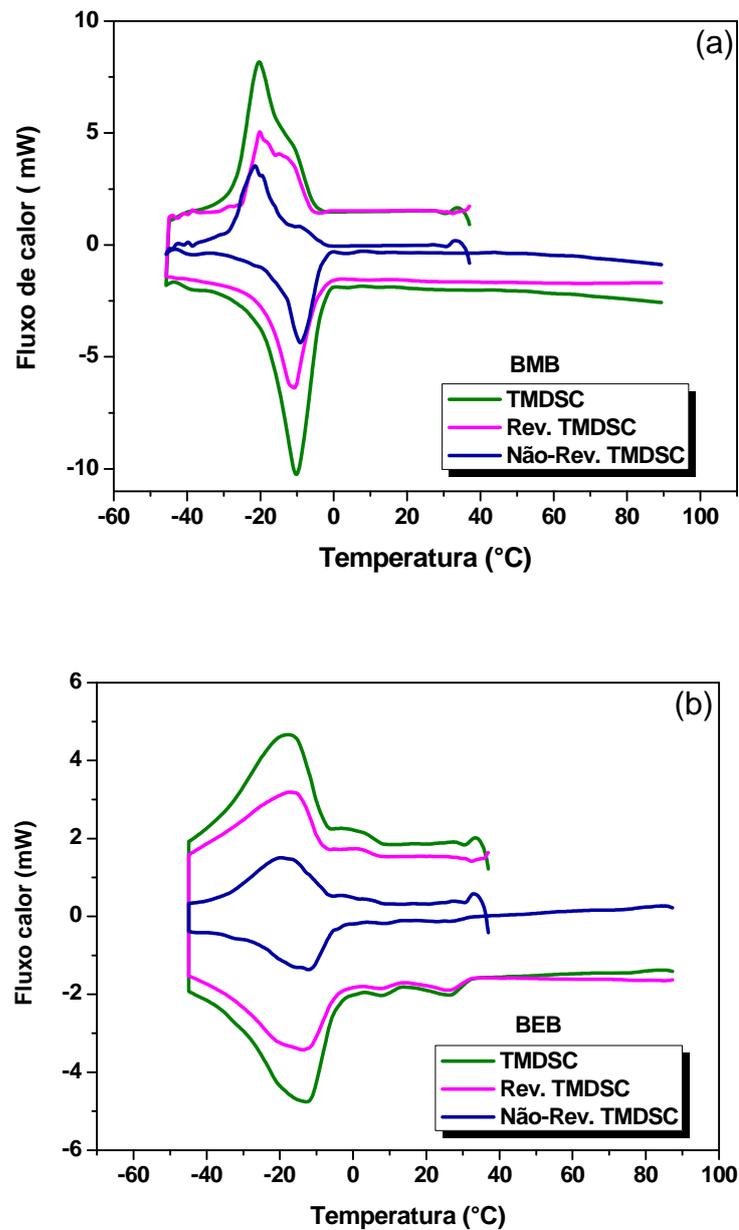


Figura 5.24 - Curvas de TMDSC para o BMB (a) e BEB (b) em atmosfera de nitrogênio

As curvas TMDSC de resfriamento e aquecimento das misturas do BMB e BEB estão apresentadas nas Figuras 5.25 (a) e (b) e nas Figuras 5.26 (a) e (b). As temperaturas de fusão e de cristalização (início da solidificação), definida como temperatura *on set*, durante o processo de resfriamento (CLAUDY et al., 1985) estão disponibilizados na Tabela 5.7.

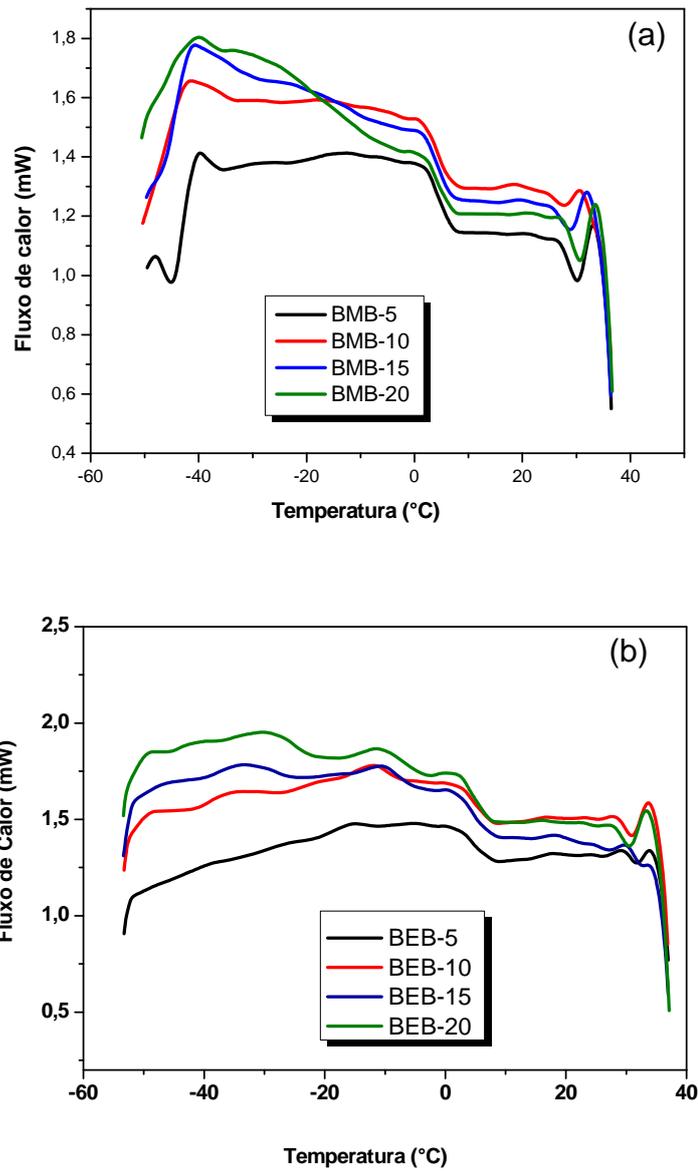


Figura 5.25 - Curvas de TMDSC de resfriamento para as misturas do BMB (a) e BEB (b)

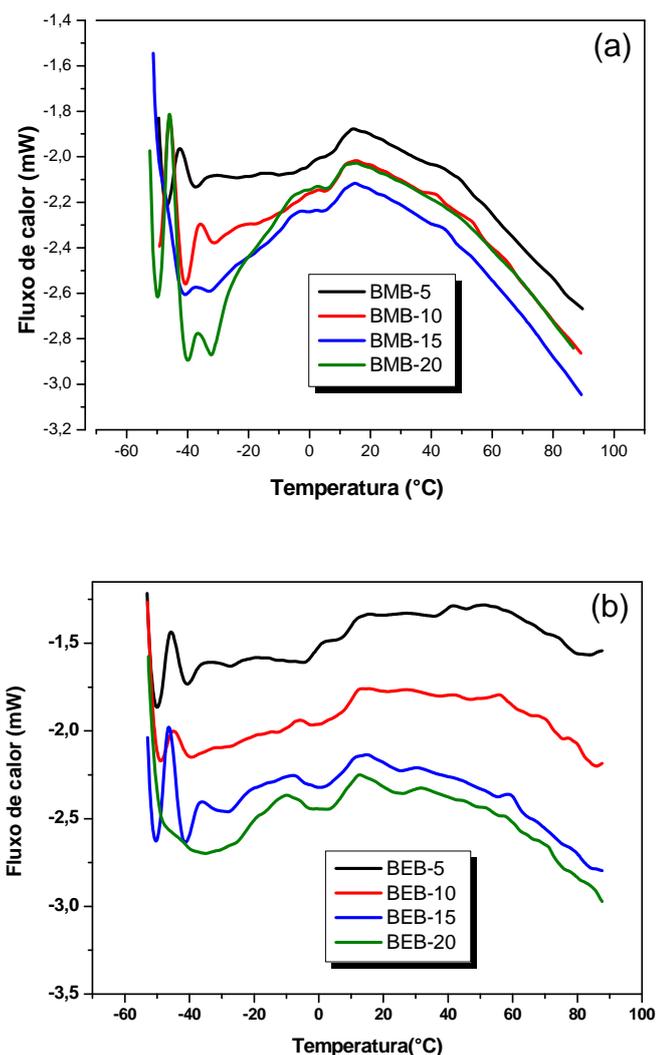


Figura 5.26 - Curvas de TMDSC de aquecimento para as misturas do BMB (a) e BEB (b)

Tabela 5.7 - Temperaturas de cristalização (T_C) e fusão (T_f) das misturas do BMB e BEB

Amostras BMB	T_C (°C)	T_f (°C)	Amostra BEB	T_C (°C)	T_f (°C)
BMB-5	7	-38	BEB-5	26	-4
BMB-10	7	-32	BEB-10	26	-4
BMB-15	7	-33	BEB-15	26	-28
BMB-20	7	-33	BEB-20	26	-35

As baixas temperaturas de fusão e de cristalização das misturas indicam à existência de fracas forças atrativas entre as moléculas, porém estas são mais elevadas que as temperaturas dos biodieseis puros, justificado pelo aumento de densidade relacionado á presença do diesel.

Capítulo 6

CONCLUSÕES

- 1- Os resultados da caracterização físico-química do óleo de babaçu evidenciaram um bom estado de conservação, sendo assim, apropriado para o uso na obtenção de biodiesel, sem a necessidade de tratamento prévio.
- 2- Os ensaios de caracterização físico-química das amostras de biodiesel metílico e etílico indicaram que os parâmetros analisados estavam dentro dos limites permitidos pelo regulamento técnico nº 1/2008, anexo a Resolução 7/2008 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).
- 3- As informações obtidas por cromatografia gasosa, e por espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear confirmaram a composição química predominantemente saturada dos ésteres de ácidos graxos, que formam o biodiesel.
- 4- Verificou-se pelas curvas de TG/DTG que em atmosfera de ar, o óleo de babaçu apresentou estabilidade térmica superior aos BMB, BEB e misturas com o diesel. No óleo, o início da decomposição ocorreu em 209,3 °C, enquanto os BMB e BEB permaneceram estáveis até 90 e 86 °C, respectivamente. Para as misturas do BMB, o início da decomposição ocorreu em torno de 22,7 °C, e para as misturas do BEB em torno de 51,0 °C.
- 5- As curvas de DSC do BMB, do BEB e das misturas com o diesel, exibiram perfis calorimétricos distintos. As amostras de biodiesel puro apresentaram cinco transições entálpicas, enquanto as misturas quatro. A primeira transição foi do tipo endotérmica, tanto para o BMB, BEB e suas misturas, e estão associadas provavelmente à volatilização de ésteres e hidrocarbonetos de menores pesos moleculares. As demais transições foram do tipo exotérmicas o que se sugere à combustão das amostras.
- 6- As temperaturas de cristalização para o BMB e BEB, obtidas por TMDSC apresentaram resultados compatíveis com os valores encontrados para o ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF). Este ponto corresponde a -3 °C encontrado para o BMB, que está de acordo com as especificações

da ANP e indica que este biodiesel pode ser utilizado em qualquer região do país.

7- Quanto à estabilidade oxidativa, as análises de P-DSC não isotérmicas indicaram que o BMB é mais estável à oxidação que o BEB. A temperatura inicial do processo oxidativo foi em torno de 140 °C para ambas amostras de biodiesel, e as temperaturas que caracterizam as etapas de propagação e terminação da oxidação ocorreram em 180 °C para o BMB e 170 °C para o BEB.

8- As análises de Rancimat indicaram que as reações de oxidação do biodiesel de babaçu parecem acontecer após 8 horas de análises, tempo superiores ao exigido pela ANP que é de no mínimo 6 horas. Conforme, observado a técnica de P-DSC forneceu maiores informações sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel de babaçu, visto que foi possível determinar a temperatura de oxidação, dado importante para definir as melhores condições de armazenamento e tempo de vida de prateleira para o produto.

Capítulo 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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*, **29**: 209, 2004.

ANP - Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustível. Resolução nº. 7, de 19 de março de 2008 (DOU 20.3.2008). Regulamento Técnico nº 01/ 2008. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2008a.

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

BARBOSA, S. L.; DABDOUB, M. J.; HURTADO, G.R.; KLEIN, S.I.; CUNHA, C. R.; BARONI, A. C.M.; SANTANA, B. M.; ANDRADE, P.B.; ARAÚJO, M. L.; BOTOLETO, D. A. Catalisadores ácidos de fase sólida em reações de esterificação. 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005.

BRANDÃO, K. S. R.; SILVA, F. C.; LOUZEIRO, H. C.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; MOURA, K. R. M. Otimização do processo de produção de biodiesel metílico e etílico de babaçu. *I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, artigos técnicos-científicos*, 2006.

BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*. 4 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. V. 2.

CANAKCI, M., GERPEN, J. Van. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Transactions of the ASAE*. **44**: 6, 1429, 2001.

CANDEIA, R. A.; FREITAS, J. C. O.; SOUZA, M. A. F.; CONCEIÇÃO, M. M.; SANTOS, I. M. G.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A.G. Thermal and rheological behavior of diesel and methanol biodiesel blends. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. **87**: 653, 2007.

CECCHI, H. M. *Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos*. 2 ed. Campinas: UNICAMP, 2003.

CLAUDY, D.; LÉTOFFE, J.; NEFF, B.; DOMIN, B. Diesel fuels: determination of onset crystallization temperature, pour point and cold filter plugging point by differential scanning calorimetry. Correlation with standard test methods. *Fuel*, **65: 861, 1986.**

CONCEIÇÃO, M. M.; FERNANDES Jr, V. J. BEZERRA, A. F.; SILVA, M. C. D.; SANTOS, I. M. G.; SILVA, F. C.; SOUZA, A. G. Dinamic kinetic calculation of castor oil biodiesel. *Journal of thermal analysis and*, **87: 865, 2007.**

DANTAS, H. J.; SOUZA, A. G.; SILVA, M. C. D.; SANTOS, I. M. G.; FERNANDES Jr, V. J.; SINFRÔNIO, F. S. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; NOVAK, C. S. Thermal and kinetic evaluation of cotton oil biodiesel. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, **90: 945, 2007.**

DANTAS, M. B.; ALMEIDA, A. A. F.; CONCEIÇÃO, M. M.; FERNANDES Jr, V. J.; SANTOS, I. M. G.; SILVA, F. C.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. G. Characterization and kinetic compensation effect of corn biodiesel. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, **87: 847, 2007**

DUNN, R. O. Oxidative Stability of Biodiesel by Dinamic mode Pressurized Differential Scanning Calorimetry (P-DSC). *American Society of Agriculture and Biological Engineers*, **49:1633, 2006.**

EUROPEAN STANDARD EN 14112, Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). Brussels: European Committee for Standardization, 2003.

EYCHENNE, V. MOULOUGUI, Z.; GASET, A. Thermal behavior of neopentylpolyol esters - Comparison between determination by TGA-DTA and flash point. *Thermochimica Acta*, **320: 201, 1998.**

GALVÃO, L. P. F. de C. Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona. Dissertação de Mestrado. Programa de pós-graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2007. 159 f.

GARCIA, M.J.A.; LUQUE, C.M.D.; VALCARCEL, M. Factors affecting the gravimetric determination of the oxidative stability of oils. *Journal of the American oil Chemists' Society*, **70: 3, 1993**.

GARDNER, R.; KASI, S.; ELLIS, E. M. Detoxication of the environmental pollutant acrolein by a rat liver aldo-keto reductase. *Toxicology Letters*, **148: 65, 2004**.

GIOLITO, E. I. e IONASHIRO, M. Nomenclatura, Padrões e Apresentação dos Resultados em Análise Térmica. *Cerâmica*, **26, 1724. 1980**.

HALLWALKAR, V. R.; MA, C. Y. Thermal analysis of food. 1 ed. Elsevier Science, Londres, 1990.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção da Extração Vegetal e Silvicultura. 21, 2006.

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

LACERDA, F. B.; SILVA, F. C.; MELO, C. K.; BRANDÃO, K. S. R.; CARDIAS, H. T. C. Otimização das condições reacionais do processo de produção de biodiesel etílico a partir do óleo de babaçu (*Orbignya martiana*) Encontro Nacional dos estudantes de Química, São Luís, **2005**.

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

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel Production: a review. *Bioresource Technology*, **70: 1, 1999**.

MATOS, J. R.; FELSNER, M. L. Análise da Estabilidade Térmica e Temperatura de Oxidação de Óleos Comestíveis Comerciais por Termogravimetria. *Assoc. Brás. Quim.* **47, 1998**.

MAY, Peter Herman. Palmeiras em chamas; Transformações Agrárias e Justiça Social na Zona do Babaçu. São Luis, EMAPA/FINEP/Fundação FORD, 1990.

- MDCI - Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior. Secretaria de Tecnologia Industrial. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais. Brasília: STI/CIT, 1985.
- MENEGHETTI, S. M.; MEDEIROS, A.; MENEGHETTI, M. R. Ethanolysis of Castor and Cottonseed Oil: A Systematic Study Using Classical Catalysts. *JAOCS*, **83: 9, 2006**.
- MORETTO, E.; FETT, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na industria de alimentos. São Paulo: Ed. UFSC: Florianópolis, 1989.
- MOTHE, C. G.; AZEVEDO, A. D. Análise térmica de Materiais, 2002. Ed. I Editora. São Paulo, 2002.
- MOTHÉ, C. G.; CORREIA, A. D. Z.; CAITANO, M.; CASTRO, B. C. S. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de mamona. *Revista Analytica*, **19: 2005**.
- NASCIMENTO, U. M.; BRANDÃO, K. S. R.; SILVA, F. C.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M. Caracterização Físico-química e térmica do biodiesel metílico de pequi (Caryocar Coriaceum seed oil). Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria, 2007.
- PETER, S. K. F.; GANSWINDT, R.; NEUNER, H. P.; WEIDNER, E.; Alcoholysis of triacylglycerols by heterogeneous catalysis. *European Journal of Lipid Science and Technology*. **104, 324, 2002**.
- POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z.; History and Policy of biodiesel in Brazil. *Energy Policy*, **2007**.
- RAMALHO, V. C ; JORGE, N, Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos, *Química Nova*, **29: 755, 2006**.
- SANTOS, N. A. *Propriedades termooxidativas e de fluxo de Biodiesel de Babaçu – Orbignya Phalerata*. João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química, UFPB, 2008. Dissertação de mestrado, 159p.

SANTOS, N. A.; TAVARES, M. L. A.; ROSENHAIM, R.; SILVA, F. C.; FERNANDES Jr, V. J.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Thermogravimetric route. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. **87: 649, 2007.**

SHARMA, B. K.; STIPANOVIC, A. J. Development of a new oxidation stability test method for lubricating oils using high-pressure differential scanning calorimetry, *Thermochim. Acta*, **402: 1, 2003.**

SHEN, L. ALEXANDER, K. S. A Thermal analysis study of long chain fatty acids. *Thermochim. Acta*, **340, 1999.**

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 7 ed. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2007.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMANN, T. A. Principles of instrumental analysis, 5 ed., Saunders; New York, USA, 1998.

SMAOFD - Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. International Union of Pure and Applied Chemistry. 7ª ed. Boston, method 2507, IUPAC, 1987.

SMOUSE, T. H. Factors affecting oil quality and stability. In: WARNER, K.; ESKIN, N. A. M. Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods. Champaign, IL: AOCS, **17, 1995.**

SOLER, M. P.; MUTO, E. F.; VITALI, A. A. Tecnologia de quebra do coco babaçu (*Orbignya speciosa*). *Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas*, **27: 717, 2007.**

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*, **30:667, 2007.**

TECBIO. Disponível em: [Http://www.tecbio.com.br/biodieselnoBrasil](http://www.tecbio.com.br/biodieselnoBrasil)
Acessado em 12.09.2006.

TEIXEIRA, M. A. Heat and Power demands in babassu palm oil extraction industry in Brazil. *Energy Conversion and Management* **46: 2068, 2005.**

TEIXEIRA, M. A.; CARVALHO, M.G. Regulatory mechanism for biomass renewable energy in Brazil, a case study of the Brazilian Babassu oil extraction industry. *Energy*, **32: 999, 2007.**

WENDHAUSEN, P. A. P.; RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. Análises Térmicas. Apostila Técnica, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil. 2004.

YUAN, W.; HANSEN, A. C.; ZHANG, Q. Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels. *Fuel*, **84, 943 2005.**

ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais. *Revista de Química Industrial*, **717: 17, 2001.**

ANEXOS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP, no uso de suas atribuições,

Considerando o disposto no inciso I, art. 8º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 e com base na Resolução de Diretoria nº 207, de 19 de março de 2008,

Considerando o interesse para o País em apresentar sucedâneos para o óleo diesel;

Considerando a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que define o biodiesel como um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil;

Considerando as diretrizes emanadas pelo Conselho Nacional de Política Energética – CNPE, quanto à produção e ao percentual de biodiesel na mistura óleo diesel/biodiesel a ser comercializado; e

Considerando a necessidade de estabelecer as normas e especificações do combustível para proteger os consumidores, resolve:

Art. 1º Fica estabelecida no Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução, a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional.

Parágrafo único. O biodiesel deverá ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 2% em volume a partir de 1º de janeiro de 2008 ou em proporção definida por legislação aplicável.

Art. 2º Para efeitos desta Resolução, define-se:

I – biodiesel – B100 – combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução;

II – mistura óleo diesel/biodiesel – BX – combustível comercial composto de (100-X)% em volume de óleo diesel, conforme especificação da ANP, e X% em volume do biodiesel, que deverá atender à regulamentação vigente;

III – mistura autorizada óleo diesel/biodiesel – combustível composto de biodiesel e óleo diesel em proporção definida quando da autorização concedida para uso experimental ou para uso específico conforme legislação específica;

IV – produtor de biodiesel – pessoa jurídica autorizada pela ANP para a produção de biodiesel;

V – distribuidor – pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura óleo diesel/biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos;

VI – batelada – quantidade segregada de produto em um único tanque que possa ser caracterizada por um "Certificado da Qualidade".

Art. 3º O biodiesel só poderá ser comercializado pelos Produtores, Importadores e Exportadores de biodiesel, Distribuidores e Refinarias autorizadas pela ANP.

§ 1º Somente os Distribuidores e as Refinarias autorizados pela ANP poderão proceder mistura óleo diesel/biodiesel para efetivar sua comercialização.

§ 2º É vedada a comercialização do biodiesel diretamente de produtores, importadores ou exportadores a revendedores.

Art. 4º Os Produtores e Importadores de biodiesel deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 2 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha, de 1 (um) litro, referente à batelada do produto comercializado, armazenado em embalagem apropriada de 1 (um) litro de capacidade, fechada com batoque e tampa plástica com lacre, que deixe evidências em caso de violação, mantida em local protegido de luminosidade e acompanhada de Certificado da Qualidade.

§ 1º O Certificado da Qualidade deverá indicar a data de produção, as matérias-primas utilizadas para obtenção do biodiesel, suas respectivas proporções e observar todos os itens da especificação constante do Regulamento Técnico, bem como ser firmado pelo responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas, com a indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 2º O produto somente poderá ser liberado para a comercialização após a sua certificação, com a emissão do respectivo Certificado da Qualidade, que deverá acompanhar o produto.

§ 3º Após a data de análise de controle de qualidade da amostra, constante do Certificado da Qualidade, se o produto não for comercializado no prazo máximo de 1 (um) mês, deverá ser novamente analisada a massa específica a 20°C. Caso a diferença encontrada com relação à massa específica a 20°C do Certificado da Qualidade seja inferior a 3,0 kg/m³, deverão ser novamente avaliadas o teor de água, o índice de acidez e a estabilidade à oxidação a 110°C. Caso a diferença seja superior a 3,0 kg/m³, deverá ser realizada a recertificação completa segundo esta Resolução.

§ 4º As análises constantes do Certificado da Qualidade só poderão ser realizadas em laboratório do próprio produtor ou contratado, os quais deverão ser inspecionados pela ANP.

§ 5º Os laboratórios contratados mencionados no parágrafo anterior deverão cadastrar-se junto à ANP, após inspeção da ANP, conforme protocolo indicado no sítio da ANP.

§ 6º No caso de certificação do biodiesel utilizando laboratório próprio e contratado, o Produtor deverá emitir Certificado da Qualidade único, agrupando todos os resultados que tenha recebido do laboratório cadastrado pela ANP. Esse Certificado deverá indicar o laboratório responsável por cada ensaio.

§ 7º A amostra-testemunha e seu Certificado da Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária, pelo prazo mínimo de 2 meses e 12 meses, respectivamente.

§ 8º Os Produtores deverão enviar à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês, os dados de qualidade constantes dos Certificados da Qualidade, emitidos no mês anterior, com a devida indicação do material graxo e álcool usados para a produção do biodiesel certificado.

§ 9º Os Produtores deverão enviar à ANP, até 15 (quinze) dias após o final de cada trimestre civil, os resultados de uma análise completa (considerando todas as características e métodos da especificação) de uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre correspondente e, em caso de nesse período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar um número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

§ 10. Os dados de qualidade mencionados nos parágrafos oitavo e nono deste artigo deverão ser encaminhados, em formato eletrônico, seguindo os modelos disponíveis no sítio da ANP, para o endereço: cerbiodiesel@anp.gov.br.

§ 11. A ANP poderá cancelar o cadastro de laboratório indicado pelo Produtor, quando da detecção de não-conformidade quanto ao processo de certificação de biodiesel.

Art. 5º A documentação fiscal, referente às operações de comercialização e de transferência de biodiesel realizadas pelos Produtores e Importadores de biodiesel, deverá ser acompanhada de cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico.

Parágrafo único. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverão estar indicados, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.

Art. 6º A ANP poderá, a qualquer tempo, submeter os Produtores e Importadores de biodiesel, bem como os laboratórios contratados à inspeção técnica de qualidade sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução, bem como coletar amostra de biodiesel para análise em laboratórios contratados.

§ 1º Esta inspeção técnica poderá ser executada diretamente pela ANP com apoio de entidade contratada ou órgão competente sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto na qualidade e confiabilidade das atividades de que trata esta Resolução.

§ 2º O produtor ou laboratório cadastrado na ANP ficará obrigado a apresentar documentação comprobatória das atividades envolvidas no controle de qualidade do biodiesel, caso seja solicitado.

Art. 7º É proibida adição ao biodiesel de: corante em qualquer etapa e quaisquer substâncias que alterem a qualidade do biodiesel na etapa de distribuição.

Art. 8º A adição de aditivos ao biodiesel na fase de produção deve ser informada no Certificado da Qualidade, cabendo classificar o tipo.

Art. 9º O não atendimento ao estabelecido na presente Resolução sujeita os infratores às sanções administrativas previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999, sem prejuízo das penalidades de natureza civil e penal.

Art. 10. Os casos não contemplados nesta Resolução serão analisados pela Diretoria da ANP.

Art. 11. Fica concedido, aos produtores e importadores de biodiesel, o prazo máximo de até 30 de junho de 2008 para atendimento ao disposto no Regulamento Técnico anexo a esta Resolução, período no qual poderão ainda atender à especificação constante da Resolução ANP nº 42, de 24 de novembro 2004.

Art. 12. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União.

Art. 13. Fica revogada a Resolução ANP nº 42, de 24 de novembro 2004, observados os termos do art. 11 desta Resolução.

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

ANEXO 1

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 1/2008

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel, de origem nacional ou importada, a ser comercializado em território nacional adicionado na proporção prevista na legislação aplicável ao óleo diesel conforme a especificação em vigor, e em misturas específicas autorizadas pela ANP.

2. Normas Aplicáveis

A determinação das características do biodiesel será feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).

Os dados de incerteza, repetitividade e reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados neste Regulamento devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em uma amostra representativa do mesmo obtida segundo métodos ABNT NBR 14883 – Petróleo e produtos de petróleo – Amostragem manual ou ASTM D 4057 – Prática para Amostragem de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo (Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products) ou ISO 5555 (Animal and vegetable fats and oils – Sampling).

As características constantes da Tabela de Especificação deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

2.1. Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos – Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e °API – Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo – Determinação da corrosividade – método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo – Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15341	Biodiesel – Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15342	Biodiesel – Determinação de monoglicerídeos, diglicerídeos e ésteres totais em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa

NBR 15343	Biodiesel – Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel – Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel de mamona
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica

2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D445	Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D613	Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D664	Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
ASTM D874	Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D1298	Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer
ASTM D4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D4530	Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D4951	Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ASTM D5453	Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D6304	Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fisher Titration
ASTM D6371	Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
ASTM D6584	Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography
ASTM D6890	Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber

2.3. Métodos EN/ ISSO

MÉTODO	TÍTULO
EN 116	Determination of Cold Filter Plugging Point
EN ISO 2160	Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test
EN ISO 3104	Petroleum Products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products – Laboratory determination of density – Hydrometer method
EN ISO 3679	Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup method
EN ISO 3987	Petroleum Products – Lubricating oils and additives – Determination of sulfated ash
EN ISO 5165	Diesel fuels – Determination of the ignition quality of diesel fuels – Cetane engine
EN 10370	Petroleum Products – Determination of carbon residue – Micro Method
EN ISO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube
EN ISO 12662	Liquid Petroleum Products – Determination of contamination in middle distillates
EN ISO 12937	Petroleum Products – Determination of water – Coulometric Karl Fischer Titration
EN 14103	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value
EN 14105	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content – (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol content
EN 14107	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)

EN ISO 20846	Petroleum Products – Determination of low sulfur content – Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products – Determination of sulfur content of automotive fuels – Wavelength- dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Tabela I: Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93 -	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116

a frio, máx.					
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5) - -	6584 (10) -	- EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5) -	6584 (10) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	- - EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)

Nota:

(1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.

(2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.

(3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.

(5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:

a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;

b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;

c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;

d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.

(6) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.

(7) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

(8) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.

(9) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.

(10) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

ANEXO 2

TABELA I - PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO

CIDADES DA FEDERAÇÃO	LIMITE MÁXIMO, °C											
	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
SP – MG – MS	12	12	12	7	3	3	3	3	7	9	9	12
GO/DF – MT – ES – RJ	12	12	12	10	5	5	5	8	8	10	12	12
PR – SC- RS	10	10	7	7	0	0	0	0	0	7	7	10

TABELA III – ESPECIFICAÇÃO DO CORANTE PARA O ÓLEO DIESEL INTERIOR

CARACTERÍSTICA	ESPECIFICAÇÃO	MÉTODO
Aspecto	Líquido	Visual
Color Index	Solvente Red	-
Cor	Vermelho Intenso	Visual
Massa Específica a 20 °C, Kg/m ³	990 a 1020	Picnômetro
Absorvância, 520 a 540 nm	0,600 – 0,650	(*)

(*) A Absorvância deve ser determinada em uma solução volumétrica de 20mg/L do corante em tolueno P.A., medida em célula de caminho ótico de 1cm, na faixa especificada para o comprimento de onda.