

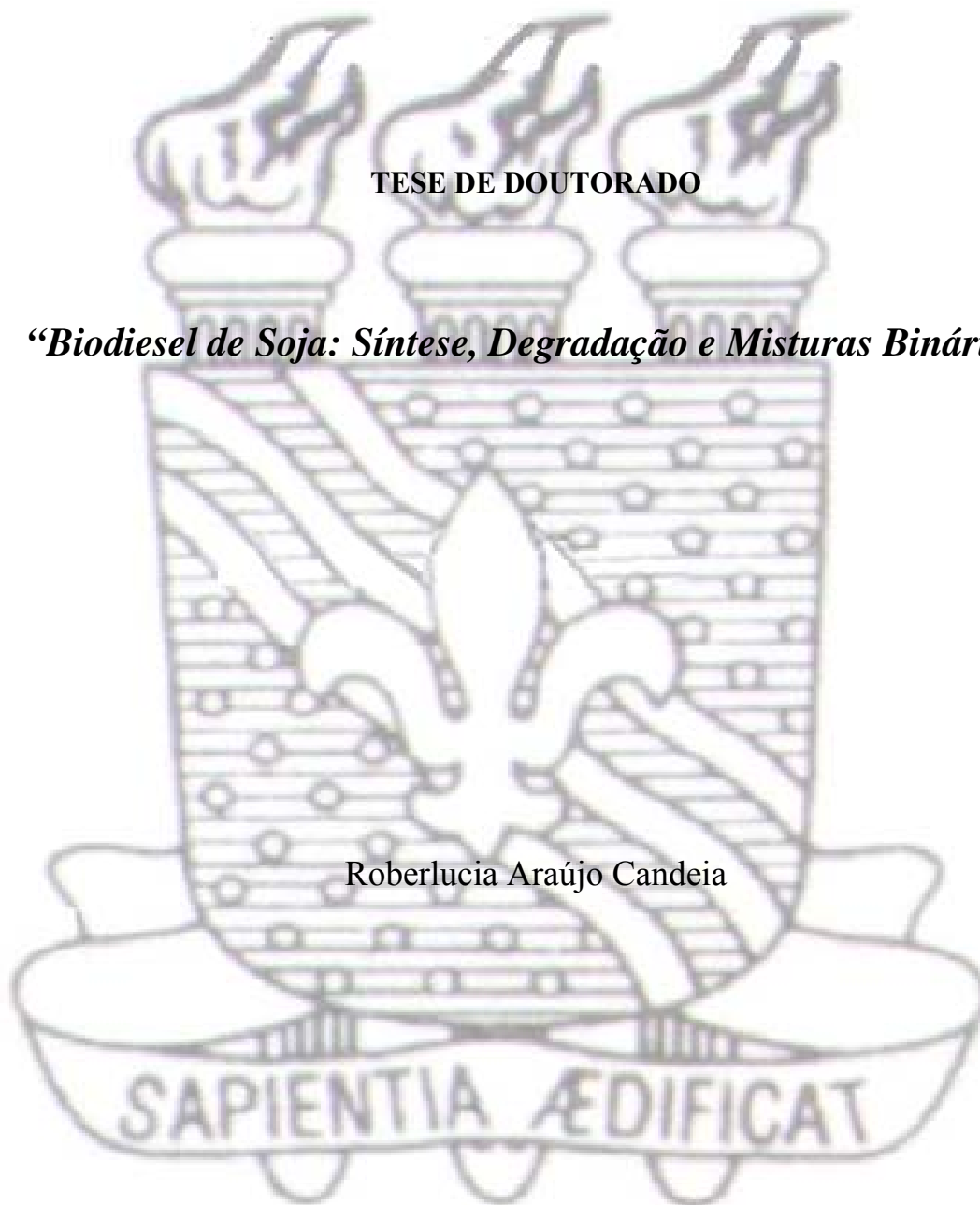


Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

“Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias”

Roberlucia Araújo Candeia



João Pessoa – PB - Brasil

Fev - 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 Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias”

Roberlucia Araújo Candeia*

Tese apresentada ao Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutora em Química (Orgânica).

Orientadores: Prof^o. Dr. Antonio Gouveia de Souza
Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos

*Bolsista: CAPES

João Pessoa – PB

Fev - 2008

SAPIENTIA AEDIFICAT

C216b

Candeia, Roberlucia Araújo.

Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias / Roberlucia Araújo Candeia. – João Pessoa, 2008.

132p.: il.-

Orientador: Antonio Gouveia de Souza e Ieda Maria Garcia dos Santos.

Tese (Doutorado) UFPB/CCEN.

1. Química Orgânica. 2. Biodiesel de soja.
3. Mistura biodiesel/diesel. 4. Estabilidade termo-Oxidativa.

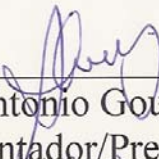
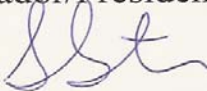
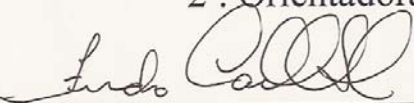
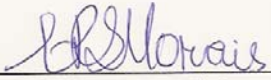
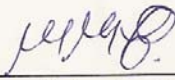
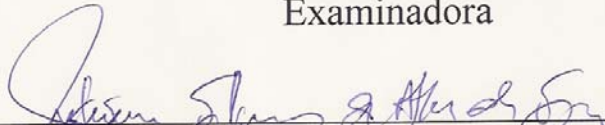
UFPB/BC

CDU:547(043)

Tese de Doutorado submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutora em Química (Orgânica)

Aprovada em 14/02/2008

Banca Examinadora:

 <hr/>
Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza Orientador/Presidente
 <hr/>
Prof.ª Dr.ª Ieda Maria Garcia dos Santos 2.ª. Orientadora
 <hr/>
Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva Examinador
 <hr/>
Prof.ª Dr.ª Crislene Rodrigues da Silva Moraes Examinadora
 <hr/>
Prof.ª Dr.ª Marta Maria da Conceição Examinadora
 <hr/>
Prof.ª Dr.ª Petrônio Filgueiras de Athayde Filho Examinadora

*Dedico esta tese aos :
meus pais (Lúcia e Roberto),
ao Marcelo com sua maravilhosa família,
por terem me apoiado em todos os instantes.*

Agradecimentos

- ✦ À Deus e a Nossa Senhora por terem concedido a graça de poder realizar mais um trabalho acadêmico na minha vida;
- ✦ Aos meus pais, familiares, e a Marcelo com toda a sua família por me darem forças, conselhos, e todo o apoio possível;
- ✦ Aos meus orientadores, Dr. Antônio Gouveia de Souza e Dra. Iêda M^a. Garcia dos Santos, pelo profissionalismo, orientações, amizade, além de tornarem possível a realização deste trabalho;
- ✦ As professoras Dra. Marta Maria da Conceição e a Dra. Marta Célia D. Silva, pelo apoio, ensinamento, sugestões contidas neste trabalho e amizade;
- ✦ Ao Dr. Francisco Sávio pelas análises de TG/FTIR e TG/MS realizadas no laboratório do Prof^o. Dr. Csaba Novák (Hungria);
- ✦ Ao Professor Msc. José Ribeiro e aos seus alunos (Carmem, José Renato,...) da UFPI pela colaboração no início do trabalho (síntese do biodiesel);
- ✦ Aos Professores Dr. Fernando C. Silva e Dra. Aldaléia Marques, ambos da UFMA, por colaborar com a realização das análises de cromatografia e ponto de entupimento a frio, respectivamente nos seus laboratórios;
- ✦ Ao Laboratório de combustíveis da UFRN pelo apoio com a análise de teor de enxofre;
- ✦ Aos professores Dra. M^a da Conceição (Tia Conça), Msc. Everaldo Alves (Everaldinho) e Dr. José Rodrigues pela amizade, apoio e esclarecimentos de dúvidas;
- ✦ A turma maravilhosa da qual fiz parte com muita honra do ciclo de amizade, Soraya Alves, Marcos, Geuza, Hermesson, Ivanete e Fabiana, pela amizade, cumplicidade e orientações de vida em todos os momentos;
- ✦ Aos amigos maravilhosos Raul, Gabriel, Vasco e Manuel que me ajudaram a esclarecer alguns pontos-chaves no decorrer do trabalho, além de também, ter absorvido outros conhecimentos na área operacional dos equipamentos;
- ✦ A galera animada do LaCoM, no qual o fazem do laboratório uma grande família. De modo que, nestes 4 anos de tese, convivi com pessoas maravilhosas como: Soraia (Mama), Camila, Daniele, Márcia, Mary, Carol, Sayonara (Espeto), Jailson, Amanda, Carlos Emmerson, José Carlos, Herbert, Luiza, Aline, Fagner, Mary, Renata, Nataly,

Marileide, Evaneide, Christiano, Júlio, André, Kassandra, Glauco etc. pelo companheirismo e amizade;

- ✦ Aos técnicos Lúcia e Rogério pela seriedade e competência em realizar as análises de TG e IR respectivamente. E ao técnico Vicente do LTF em realizar as análises de RMN¹H. E aqueles que contribuíram na realização das demais análises contidas neste estudo;
- ✦ Ao amigo Marcos Pequeno (Secretário) pela amizade;
- ✦ A CAPES, pelo financiamento concedido neste estudo;
- ✦ E a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Muito Obrigada!

Título: Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias

Autora: Roberlucia Araújo Candeia

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

Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos

Resumo

O presente trabalho buscou investigar os biodieseis provenientes da transesterificação do óleo de soja com álcool metílico e etílico, via catálise básica, e elucidar as suas estabilidades termo-oxidativas durante o aquecimento (análise térmica e viscosidade) e durante o armazenamento por 90 dias (calorimetria exploratória diferencial pressurizada (P-DSC) e espectrofotometria de absorção UV-visível). Também foi observado o comportamento dos referidos biodieseis, inseridos em misturas binárias com o diesel fóssil nas proporções de 5, 15, 25 e 50 %. As sínteses dos biodieseis nas vias metanólica e etanólica processaram-se sob condições de: razão molar óleo-álcool de 1:6 (m/m), 1 % de KOH, temperatura de 32 °C, lavagem com HCl 0,1 M e água quente. Os rendimentos reacionais em relação à massa inicial do óleo de soja para o biodiesel nas vias metanólica e etanólica, foram de 98,1 e 96,0 %, com purezas de 96,08 e 97,51 %, respectivamente. Nas análises físico-químicas, todos os parâmetros para ambos biodieseis derivados do óleo de soja satisfizeram as exigências dos limites permitidos pelo Regulamento Técnico nº 4 da ANP. No estudo térmico, as curvas termogravimétricas evidenciaram que os biodieseis são mais voláteis em relação ao óleo de soja, e mais estáveis em relação ao diesel fóssil, e, portanto, o biodiesel é mais seguro em termos de armazenagem, manuseio e utilização como combustível. O estudo do armazenamento revelou que ocorreu redução nas temperaturas iniciais, nos tempos de indução oxidativa (OIT) e das energias entálpicas ao longo do processo de armazenagem. Por sua vez, acredita-se que as espécies formadas neste processo, causam a deterioração deste combustível, produzindo produtos secundários, tais como: aldeídos cetônicos α , β etilênicos além de outros compostos oxigenados que podem levar a formação de compostos insolúveis. As misturas binárias apresentaram propriedades similares ao diesel, além de favorecer a redução da viscosidade do biodiesel puro, promovendo maior eficiência no escoamento, enquanto que as volatilidades se assemelham ao diesel fóssil. Então, o biodiesel de soja e misturas B5, B15, B25 e B50 são aplicáveis como combustível alternativo.

Palavras-chave: Biodiesel de Soja, Transesterificação, Mistura Biodiesel/Diesel, Armazenagem, Estabilidade Termo-Oxidativa.

Title: Soybean Biodiesel: Synthesis, Degradation and Binary Mixtures

Author: Roberlucia Araújo Candeia

Supervisor: Prof^o. Dr. Antônio Gouveia de Souza

Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos

Abstract

The present work aims to investigate the biodiesel obtained from transesterification of soybean oil with methylic and ethylic alcohol, using basic catalysis. The thermo-oxidative stability of biodiesel during heating (thermal analysis) and during 90 days storing was evaluated (pressurized differential scanning calorimetry and UV-visible spectroscopy). The behavior of the biodiesel/diesel binary mixtures was evaluated in the proportions of 5, 15, 25 and 50 %. Synthesis was done using an oil/alcohol molar ratio of 1:6 (m/m), 1 % of KOH at 32 °C, with washing by HCl 0.1 M and hot water. The reaction yield in relation to the initial soybean oil mass was 98.1 and 96.0 % by methanolic and ethanolic route respectively, while purities of methylic and ethylic esters were 96.08 and 97.51 %. According the physico-chemical analysis, all parameters are in accordance to the limits established by the Technical Regulation n. 4 of the ANP. In the thermal study, results show that biodiesel is more volatile than soybean oil and more stable than diesel, leading to a higher security during storage, handle and use as fuel. Storage study indicated that a decrease in the onset of oxidative induction temperature (OIT) and enthalpic energy occurred during storage process. Moreover, we believe that chemical compounds formed during storage cause the deterioration of the fuel, forming secondary products, as aldehydes, α -ketones and β -ethylenes, besides other oxygenated compounds. Binary mixtures have properties similar to diesel ones, favoring the decrease in the pure biodiesel viscosity, leading to a higher draining efficiency, while volatility is similar to diesel one. It can be conclude that soybean biodiesel and B5, B15, B25 and B50 mixtures can be used as alternative fuel.

Key-words: Soybean Biodiesel, Transesterification, Biodiesel/Diesel Blends, Storage, Thermo-Oxidative Stability.

Publicações Decorrente do Trabalho

CANDEIA, R. A., FREITAS, Julio C O, SOUZA, M A F, CONCEIÇÃO, M M, SANTOS, I M^a G, SOLEDADE, Luiz E. B., SOUZA, A G., Thermal and Rheological Behavior of Diesel and Methanol Biodiesel Blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* , v.87, p.653 - 656, 2007.

CANDEIA, R. A.; FREITAS, J C O; SILVA, Fernando C.; CONCEIÇÃO, M M; SANTOS, I M^a G; SOUZA, A G. Análise Comparativa do Biodiesel Derivado do Óleo de Soja Obtido com Diferentes Álcoois. *Revista Biodiesel. Brasil*, Edição 12^a, 2006, p.30-32.

Sumário

LISTA DE FIGURAS.....	XIII
LISTA DE TABELAS.....	XV
LISTA DE SÍGLAS E ABREVIATURAS	XVI
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
2.1 Objetivo Geral	5
2.2 Objetivos Específicos.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
3.1 Matérias-Primas para Combustíveis Renováveis.....	8
3.1.1 Fontes Oleaginosas para o Combustível Renovável.....	8
3.1.2 O Óleo de Soja.....	11
3.2 Biodiesel.....	14
3.2.1 Propriedades e Especificações.....	17
3.2.2 Biodiesel do Óleo de Soja	19
3.3 Reação de Transesterificação	19
3.3.1 Álcool Metílico x Álcool Etílico	23
3.3.2 Catalisador	24
3.4 Estabilidade Oxidativa	25
4. METODOLOGIA.....	30
4.1 Preparação da Matéria-Prima (Óleo de Soja)	30

4.2 Síntese do Biodiesel.....	30
4.2.1 Obtenção do Biodiesel por via Metanólica e Etanólica.....	30
4.3 Preparação das Misturas Biodiesel / Diesel Fóssil.....	33
4.4 Ensaios de Envelhecimento Acelerado dos Biodieseis Metílico e Etílico.....	33
4.5 Procedimento de Armazenagem do Biodiesel Metílico e Etílico	34
4.6 Técnicas de Caracterização	35
4.6.1 Parâmetros Físico-químicos	35
4.6.2 Análise da Viscosidade Absoluta	36
4.6.3 Cromatografia em Fase Gasosa	37
4.6.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear Protônica (RMN ¹ H)	38
4.6.5 Análise Térmica.....	38
4.6.6 Termogravimetria Acoplada a Espectroscopia de Infravermelho (TG-FTIR)	39
4.6.7 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta- Visível.....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 Propriedades Físicas e Químicas do Óleo de Soja.....	42
5.1.1 Perfil dos Ácidos Graxos do Óleo de Soja Obtido por Cromatografia Gasosa.....	43
5.1.2 Ressonância Magnética Nuclear Protônica (RMN ¹ H) para o Óleo de Soja.....	44
5.2 Avaliação da Síntese dos Biodieseis Metílico e Etílico.....	47
5.2.1 Propriedades Físicas e Químicas dos Biodieseis Metílico e Etílico.....	47
5.2.2 Perfis Cromatográficos dos Biodieseis obtidos pelas Rotas Metílica e Etílica	50
5.2.3 Ressonância Magnética Nuclear Protônica (RMN ¹ H) dos Biodieseis Metílico e Etílico	52
5.2.4 Influência da Reação de Transesterificação na Viscosidade Absoluta	55
5.3 Decomposições Térmicas dos Óleos e dos Combustíveis	56
5.3.1 Perfil Termogravimétrico em Diferentes Atmosferas e Razões de Aquecimento.....	56
5.3.2 Avaliação das Curvas TMDSC	64
5.3.3 Estudo dos Produtos Gasosos por Termogravimetria Acoplada à Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (TG-FTIR)	66
5.3.4 Perfil da Viscosidade com a Oxidação - Envelhecimento Acelerado	68

5.4 Estudos do Armazenamento dos Biodieseis na via Metanólica e Etanólica.....	69
5.4.1 Estabilidade Termo-Oxidativa através da Técnica de P-DSC.....	69
5.4.2 Estabilidade Termo-Oxidação através da Espectroscopia de Absorção no UV-Visível	75
5.5 Estudos das Misturas Biodiesel/Diesel.....	77
5.5.1 Propriedades Físicas e Químicas	77
5.5.2 Avaliação dos Perfis Térmicos das Misturas Biodiesel/Diesel	79
5.5.3 Perfil das Misturas Biodiesel/ Diesel através da Espectroscopia UV-Visível.....	81
6. CONCLUSÕES.....	83
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
APÊNDICES	94
ANEXOS	99

Lista de Figuras

Figura 3. 1 Potencialidade Brasileira na Produção de Oleaginosas em cada Região.	10
Figura 3. 2 A Soja.....	11
Figura 3. 3 Mapa da Fronteira Agrícola Brasileira correspondente à Produção de Soja.	14
Figura 3. 4 Reação Geral de Transesterificação do Triacilglicerídeo.	20
Figura 3. 5 Mecanismo em Etapas da Reação de Transesterificação.....	21
Figura 3. 6 Mecanismo da Transesterificação do Óleo Vegetal via Catálise Alcalina.	24
Figura 3. 7 Reação de Saponificação de Ésteres.	25
Figura 3. 8 Esquema Geral da Autoxidação de Ácidos Graxos Poliinsaturados.....	26
Figura 4. 1 Fluxograma da Síntese do Biodiesel (Metílico ou Etilico).	32
Figura 4. 2 Esquema Ilustrativo para Mistura do Biodiesel (Metílico ou Etilico) ao Diesel. ...	33
Figura 4. 3 Esquema do processo de envelhecimento acelerado do biodiesel.	34
Figura 4. 4 Recipientes de Aço-Carbono.....	35
Figura 5. 1 Espectro de RMN ¹ H do Óleo de Soja (CDCl ₃ , 200 MHz), com Ampliação na Região 4,0 a 4,4 ppm, e uma das Prováveis Estruturas (Sendo R1 = Ácido Linoléico).	46
Figura 5. 2 Espectro de RMN ¹ H referente ao Biodiesel Metílico (CDCl ₃ , 200 MHz), com exemplo de uma das Prováveis Estruturas (Linoleato de Metila).	53
Figura 5. 3 Espectro de RMN ¹ H referente ao Biodiesel Etilico (CDCl ₃ , 200 MHz), com exemplo de uma das Prováveis Estruturas (Linoleato de Etila).	54
Figura 5. 4 Valores da Viscosidade Antes e Após o Processo de Transesterificação, e o Diesel como Referência.....	55
Figura 5. 5 Viscosidade versus a Variação da Temperatura referente aos Biodieseis de Soja Metílico (BSM) e Etilico (BSE) e Diesel.	56
Figura 5. 6 Curvas TG do Óleo de Soja nas Atmosferas de Ar Sintético (a) e Nitrogênio (b), com Razões de Aquecimento 10, 15 e 20 °C.min ⁻¹ . E Curvas DTG do Óleo de Soja em Atmosferas de Ar Sintético (c) e Nitrogênio (d) na Razão de Aquecimento de 10 °C. min ⁻¹ ..	57
Figura 5. 7 Curvas TG do Diesel fóssil em Atmosfera de Ar Sintético (a) e Nitrogênio (b), com Razões de Aquecimento 10, 15 e 20 °C.min ⁻¹ . E Curvas DTG nas Atmosferas de Ar Sintético (c) e Nitrogênio (d) na Razão de 10 °C. min ⁻¹	59

Figura 5. 8 Curvas TG do Biodiesel Metílico em Atmosfera de Ar Sintético (a) e Nitrogênio, com Razões de Aquecimentos de 10, 15 e 20 °C. min ⁻¹ . (b) E Curvas DTG do Biodiesel Metílico em Atmosferas de Ar Sintético (c) e Nitrogênio (d) na Razão de 10 °C. min ⁻¹	60
Figura 5. 9 Curvas TG do Biodiesel Etílico em Atmosfera de Ar Sintético (a) e Nitrogênio, com Razões de Aquecimentos de 10, 15 e 20 °C. min ⁻¹ (b). E Curvas DTG do Biodiesel Etílico em Atmosferas de Ar Sintético (c) e Nitrogênio (d) na Razão de 10 °C. min ⁻¹	62
Figura 5. 10 Curvas TMDSC sob Atmosfera de Nitrogênio, referentes às Amostras: Óleo de Soja (a), Diesel Fóssil (b), Biodieseis Metílico (c) e Etílico (d).	65
Figura 5. 11 Curvas TG/DTG referente aos Biodieseis Metílico (a) e Etílico (b).	66
Figura 5. 12 Espectros FTIR Correspondentes à Temperatura de Pico Máximo (DTG) do Biodiesel Metílico (a) e do Biodiesel Etílico (b).	67
Figura 5. 13 Viscosidade versus Tempo de Degradação do Biodiesel Metílico (a) e Etílico (b), ambos Degradado nas Temperaturas de 150, 170, 190 e 210 °C.	69
Figura 5. 14 Curvas Dinâmicas (a) e Isotermas (b) dos Biodieseis Metílico e Etílico, Antes de serem Armazenados.....	71
Figura 5. 15 Curvas Dinâmicas Correspondentes aos Tempos de Armazenagem: 15 a 90 dias para o Biodiesel de Soja Metílico (a) e Etílico (b).	72
Figura 5. 16 Mecanismo de uma Degradação Oxidativa em Éster.	73
Figura 5. 17 Curvas Isotérmicas referentes aos Tempos de Armazenagem de: 15 a 45 dias para o Biodiesel de Soja Metílico (a) e Etílico (b) na Temperatura de 110 °C, enquanto de 60 a 90 dias para o Biodiesel de Soja Metílico (c) e Etílico (d) a Temperatura foi de 100 °C.	74
Figura 5. 18 Espectros UV-Visível referentes aos Biodieseis Metílico e Etílico, Antes de serem Armazenados.....	76
Figura 5. 19 Espectros UV-visível referentes aos Tempos de Armazenagem de: 15 a 90 dias para o Biodiesel de Soja Metílico (a) e Etílico (b).	77
Figura 5. 20 Curvas TG das Misturas Biodiesel/Diesel Fóssil: Metílico em Atmosfera de Ar Sintético (a) e Nitrogênio (b), e Etílico em Atmosfera de Ar Sintético (c) e Nitrogênio (d). ..	79
Figura 5. 21 Espectros UV-visível das Misturas Binárias: Biodiesel Metílico/Diesel Fóssil (a) e Biodiesel Etílico/Diesel Fóssil (b).	81

Lista de Tabelas

Tabela 3. 1 Características de Algumas Oleaginosas com Potencial para Obtenção do Biodiesel.....	11
Tabela 3. 2 Composição de Ácidos Graxos do Óleo de Soja.....	12
Tabela 3. 3 Principais Falhas nos Motores a Diesel.....	18
Tabela 4. 1 Reagentes Utilizados na Produção do Biodiesel.....	30
Tabela 4. 2 Análises e seus Respetivos Métodos Adotados para Especificar o Óleo vegetal.....	35
Tabela 4. 3 Análises e seus Respetivos Métodos Adotados para Especificar o Biodiesel Puro e Misturas Biodiesel/Diesel.....	36
Tabela 4. 4 Programação do Cromatógrafo à Gás.....	37
Tabela 5. 1 Parâmetros Químicos do Óleo de Soja Usado no Experimento.....	43
Tabela 5. 2 Composição de Ácidos Graxos do Óleo de Soja.....	44
Tabela 5. 3 Atribuição dos Picos Detectados por RMN ¹ H.....	45
Tabela 5. 4 Características Físicas e Químicas dos Biodieseis Metílico e Etílico.....	49
Tabela 5. 5 Composição dos Ésteres de Ácidos Graxos Alquílicos referente aos Biodieseis Metílico e Etílico.....	50
Tabela 5. 6 Dados Termogravimétricos do Óleo de Soja na Razão de Aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	57
Tabela 5. 7 Dados Termogravimétricos do Diesel Fóssil na Razão de Aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	59
Tabela 5. 8 Dados Termogravimétricos do Biodiesel Metílico na Razão de Aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	61
Tabela 5. 9 Dados Termogravimétricos do Biodiesel Etílico na Razão de Aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	63
Tabela 5. 10 Resultados dos Tempos de Oxidação (OIT) realizados a uma Pressão de 1400 kPa.....	74
Tabela 5. 11 Características Físicas e Químicas das Misturas Biodiesel Metílico/Diesel.....	78
Tabela 5. 12 Características Físicas e Químicas das Misturas Biodiesel Etílico/Diesel.....	78
Tabela 5. 13 Dados Termogravimétricos referentes às Misturas Biodiesel/Diesel Fóssil.....	80

Lista de Siglas e Abreviaturas

UFC = Universidade Federal do Ceará;

m_0 = massa inicial de óleo;

m_b = massa final do biodiesel puro;

TG – Termogravimetria;

DTG – Termogravimetria Derivada;

DTA – Análise Térmica Diferencial;

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial;

TMDSC = Calorimetria Exploratória Diferencial com Temperatura Modulada;

P-DSC = Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada

RMN ^1H – Ressonância Magnética Protônica;

B5 - 5% de biodiesel e 95% de diesel fóssil;

B15 -15% de biodiesel e 85% de diesel fóssil;

B20 - 20% de biodiesel e 80% de diesel fóssil;

B25 - 25% de biodiesel e 75%de diesel fóssil;

B50 - 50% de biodiesel e 50% de diesel fóssil;

B100 = Biodiesel puro;

D100 = Diesel puro;

BSM = Biodiesel de Soja Metílico;

BSE = Biodiesel de Soja Etílico;

TG-FTIR = Termogravimetria acoplada a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier;

FTIR = Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier;

OIT = tempo de indução oxidativa

Capítulo I

Introdução

1. Introdução

Em 1973, ocorreu a crise do petróleo, provocada por fatores políticos e econômicos. Conseqüentemente, todos os países importadores desse produto fóssil foram afetados, inclusive o Brasil. Desde então, a busca por novas fontes alternativas de energia tem motivado a classe científica a desenvolver tecnologias, as quais permitam substituir gradualmente o combustível fóssil por fontes energéticas renováveis. E atualmente, estas pesquisas vêm sendo aceleradas devido às mudanças climáticas associadas à liberação de gases da queima de combustíveis fósseis, ao alto preço internacional do petróleo e à preocupação com o desenvolvimento sustentável.

Neste sentido, retomou-se a idéia de utilizar os óleos vegetais como alternativa para substituição ao diesel em motores de ignição por compressão. As primeiras experiências processaram-se ao final do século XIX, pela companhia Otto, que apresentou um protótipo de motor na Exposição Universal de Paris, em 1900, acionado com óleo de amendoim (cultura que naquela época era muito difundida nas colônias francesas da África).

A princípio, os resultados foram satisfatórios quanto ao funcionamento do óleo no motor a diesel. Entretanto, foi constatado que a aplicação direta do óleo vegetal no motor apresentava algumas não-conformidades, tais como: elevada viscosidade, baixa volatilidade, formação de goma, dentre outras. Mesmo assim, Rudolf Diesel acreditava que, futuramente, estes problemas seriam resolvidos e tornar-se-ia possível utilizar os óleos vegetais como combustível para motores de combustão interna.

Com o passar dos anos, inúmeras experiências com biocombustíveis alternativos passaram a ser investigadas e aprimoradas, a fim de incorporar competitividade diante dos combustíveis fósseis, e que o motor do ciclo a diesel não sofresse grandes adaptações e problemas em relação ao seu desempenho.

Uma destas experiências foi desenvolvida no Brasil com o Programa Nacional do Alcool (PROALCOOL), na década de 70, quando foi desencadeada outra crise no setor petrolífero. Um grande avanço ocorreu no setor da agroindústria e da economia brasileira, o que propiciou a redução do custo de produção do etanol, fazendo com que esse chegasse a valores equivalentes ao custo da gasolina. O Programa Nacional do Alcool apresentou saldo satisfatório, superando as ambiciosas metas, o que demonstra o valor da potencialidade da

biomassa no Brasil. Por outro lado, lamentavelmente, o álcool beneficia apenas os veículos leves, de passeio.

Com o passar dos anos, foram tomadas medidas no sentido de implementar o etanol na matriz energética nacional, tais como: estabelecer um mecanismo fiscal definido para a relação gasolina-etanol; retornar à produção passiva de carros movidos a álcool e bicomcombustível; criar um programa de incentivo a fim de obter uma maior utilização dos subprodutos da cana-de-açúcar. A partir de então, o crescimento e o posicionamento do etanol no Brasil fez com que seja uma alternativa de energia renovável, gerador de empregos no campo e renda, dentre outros fatores. Com isto, o Brasil é considerado líder mundial na oferta de etanol e poderá manter seu nível desde que sejam desenvolvidas inovações que agreguem valor ao etanol.

Em meados da década de 1970, foi também criado o programa PRODIESEL, que visava obter a partir de óleos vegetais um combustível alternativo ao diesel mineral. Todavia, tal programa não obteve êxito na época, por razões de diminuição de preço dos barris de petróleo e o desinteresse da Petrobrás. Desde então, o programa ficou paralisado. Nesta mesma década, a UFC também desenvolveu o querosene vegetal de aviação para o Ministério da Aeronáutica. Após os testes em aviões a jato, o combustível foi homologado pelo Centro Técnico Aeroespacial.

Apesar da quase auto-suficiência em produção do petróleo pela Petrobrás, a extração do petróleo em território brasileiro é complicada e seu custo-benefício tende a elevar-se, devido às novas bacias petrolíferas estarem situadas em locais de difícil acesso, como por exemplo, em águas profundas. Diante de tal circunstância, o Brasil retoma as pesquisas sobre fontes renováveis e alternativas ao petróleo, com o foco estratégico, social e ambiental, implementando o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico Biodiesel (PROBIODIESEL), instituído oficialmente na matriz energética brasileira a partir da lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005.

Atualmente, o governo brasileiro incrementou o uso comercial de biocombustíveis na matriz energética através da lei nº 11.097, de 13/01/2005. Esta lei relata sobre a introdução do biodiesel, além de prever o uso opcional de blendas (biodiesel/diesel fóssil). A comercialização opcional teve início com a mistura B2 até final de 2007; em 2008, B2 se tornou obrigatória; entre 2008 e 2013, será dada continuidade à comercialização de blendas com até 5% de biodiesel, quando o B5 será obrigatório. Caberá a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) monitorá-las, certificando-as da qualidade da

mistura biodiesel/diesel através de análises laboratoriais evitando que o produto seja adulterado, como acontece com a gasolina e o álcool (Resolução ANP nº 15 – Anexo II).

De modo que o biodiesel é uma opção interessante e promissora para projetos ambientais, sociais e econômicos. Entre esses projetos, destaca-se a venda dos créditos de carbono - o Protocolo de Kyoto determina que os países em desenvolvimento sejam agraciados com investimentos financeiros em programas ambientais definidos pelo próprio Protocolo, dentre eles o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), bem como que possam negociar com os países desenvolvidos os Certificados de Emissões Reduzidas, as chamadas CER. Além disso, o biodiesel é oriundo de fonte renovável (óleos vegetais, gorduras animais, óleos usados para cocção de alimentos, e gorduras residuais), biodegradável e seus níveis de emissão de poluentes são bem inferiores aos associados a derivados fósseis. Em relação os fatores econômicos e sociais, o biodiesel surge como outra fonte de renda para o setor da agroindústria, gerando empregos e renda no setor rural e ampliação da área plantada.

Diante de todo este contexto, vários estudos vêm sendo desenvolvidos a fim de aperfeiçoar a síntese do biodiesel (para cada oleaginosa que se propõe como matéria-prima), buscando aprimorar as suas propriedades físico-químicas, e então, solucionar problemas na área de controle de qualidade, armazenamento e outros.

Inúmeras pesquisas abordam vantagens e desvantagens referentes ao biodiesel de soja, que vai desde a oleaginosa – soja, passando pela obtenção do biodiesel por vários processos químicos (transesterificação, craqueamento etc.), incluindo, também, as propriedades físico-químicas do biodiesel. Entretanto, poucos trabalhos retratam parâmetros como: estabilidade termo-oxidativa (e quando este fator é focado no processo de armazenamento, a literatura demonstra ser escassa); desempenho do biodiesel ou misturas binárias (biodiesel/diesel fóssil) no motor do ciclo a diesel; aditivos; propriedades físico-químicas de misturas binárias; dentre outros. De modo que, o presente trabalho aborda o desenvolvimento do estudo com biocombustíveis provenientes do óleo de soja nas vias metanólica e etanólica, caracterizando-os físico-quimicamente, acompanhando-os durante o processo de armazenamento, e enfocando em especial o critério da estabilidade termo-oxidativa, e verificando o comportamento de ambos quando misturados com o diesel fóssil nas proporções de 5, 15, 25 e 50 %.

Capítulo II

Objetivos

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem o objetivo de investigar as propriedades físico-químicas de biodieseis obtidos pela reação de transesterificação do óleo de soja nas rotas metílica e etílica, via catálise básica. Visa também, estudar as suas estabilidades termo-oxidativas durante 90 dias de armazenagem. Além de observar o comportamento das misturas biodiesel/diesel fóssil nas proporções de 5, 15, 25 e 50% em função da concentração do biodiesel, com o intuito de aplicá-las também como combustíveis alternativos.

2.2 Objetivos Específicos

- ❖ Sintetizar, pela reação de transesterificação via catálise básica, os ésteres metílicos e etílicos; a partir do óleo de soja previamente caracterizado, monitorando o processo reacional pela Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e Cromatografia Gasosa. E também avaliar pela viscosidade absoluta a influencia desta reação;
- ❖ Caracterizar os biodieseis metílico e etílico físico-quimicamente;
- ❖ Estudar o perfil da decomposição térmica: do óleo de soja, dos biodieseis puros, do diesel e misturas binárias (biodiesel/diesel fóssil), através de análise térmica, visando estabelecer a natureza do comportamento e estabilidade térmica e termo-oxidativa. Além de também, verificar os grupos funcionais liberados pelo biodieseis metílico e etílico pela técnica de TG/FTIR;
- ❖ Estudar durante o período de 90 dias de armazenagem, o biodiesel metílico e etílico, inserindo-os em recipiente de aço carbono, sob variações climáticas

(verão e inverno), com o objetivo de determinar a estabilidade termo-oxidativa pelas técnicas de P-DSC e espectroscopia de absorção UV-vísivel;

- ❖ Verificar o comportamento das misturas biodiesel/diesel, em função do aumento na concentração do biodiesel nas proporções de: 5, 15, 25 e 50%, através de métodos físico-químicos e espectroscopia de absorção UV-vísivel.

Capítulo III

Revisão Bibliográfica

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Matérias-Primas para Combustíveis Renováveis

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

3.1.1 Fontes Oleaginosas para o Combustível Renovável

Desta forma, as opções de fontes de matéria-prima para produção dos combustíveis renováveis são bem diversificadas, entretanto, as principais fontes para a produção de biodiesel são:

a) **Óleos Vegetais** – são enquadrados na categoria de óleos fixos e essenciais ou voláteis. Entre as inúmeras oleaginosas que se têm conhecimento na literatura, as mais comumente usadas são as de: soja, canola (ou colza), milho, mamona, girassol, amendoim, algodão, palma, babaçu, entre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas.

Os óleos essenciais, não são apropriados como matérias-primas para a produção de biodiesel, devido serem óleos voláteis constituídos de misturas de terpenos e fenóis, dentre outras substâncias aromáticas. No entanto, alguns óleos essenciais podem ser utilizados, *in natura*, em motores do ciclo a diesel, especialmente em mistura com o óleo diesel fóssil e/ou com o biodiesel. Além de também serem usados como matéria-prima para o biodiesel, tal

como o óleo da andiroba (SILVA, 2005). São exemplos de óleos essenciais: o óleo de pinho, o óleo da casca de laranja, o óleo de andiroba, o óleo de marmeleiro, o óleo da casca da castanha de caju (lcc) e outros.

b) Gorduras de animais – as gorduras e óleos de animais são semelhantes, nas suas estruturas químicas aos óleos vegetais, sendo diferenciados na distribuição e nos tipos dos ácidos graxos combinados com o glicerol; assim, podem ser transformados em biodiesel: sebo bovino, óleo de peixe, óleo de mocotó, banha de porco, entre outras.

c) Óleos Usados e Gorduras Residuais – são os resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais, como de: lanchonetes, restaurantes e cozinhas industriais, comerciais e domésticas (frituras de alimentos); os esgotos ricos em matéria graxa, possível de extraírem-se óleos e gorduras; águas residuais de processos de indústrias de alimentos, como de pescados, couro etc.

Todas essas matérias-primas são compostas por triacilglicerídeos, proveniente de fontes de lipídios renováveis. Logo, podem ser usados puros ou em mistura com o diesel, ou com álcool nos motores ciclo a diesel já que possuem alto índice de cetano. Entretanto, segundo estudos de Knothe e Steidley (2005) e Meher *et al.* (2006), os óleos vegetais *in natura*, não são ideais para aplicações diretas ao motor, por apresentar não-conformidade do tipo:

- Ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor;
- Obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores;
- Diluição parcial do combustível no lubrificante;
- Comprometimento da durabilidade do motor;
- Aumento considerável em custo de manutenção.

Para tentar reduzir tais problemas descritos, atribuíram-se algumas soluções: diluição de óleos vegetais com diesel fóssil; formação de microemulsões dos óleos vegetais com álcoois de cadeia curta; pirólise dos óleos vegetais; e reação de transesterificação (VARGAS *et al.*, 1998; ZAGONEL *et al.*, 2000).

Em relação ao biodiesel, segundo estudos de Ramos e colaboradores (2003), para que a sua qualidade seja garantida, certos óleos vegetais *in natura* poderão exigir etapas de pré-tratamento ou de refino, citando como exemplo, a soja, cujo óleo é rico em gomas e fosfolipídios, que devem ser retirados na etapa de degomagem. E no caso dos óleos usados, estes passarão por processos de pré-tratamento como filtragem, e em seguida é realizada a correção da acidez, para só então serem manuseados na produção de biodiesel.

Diante de toda diversidade de oleaginosas promissoras para a produção do biodiesel no Brasil, faz-se necessárias avaliações perante as suas reais potencialidades tecnológicas, econômicas, agrícolas, levando em consideração as características da regionalização (Figura 3.1), como sazonalidade e escala periódica, características físicas e químicas, por exemplo, teor de óleo no grão ou amêndoa, composição, e outros (Tabela 3.1).



Fonte: Atlas de Biodiesel – Potencialidade Brasileira para Produção e Consumo de Combustíveis Vegetais.

Figura 3. 1 Potencialidade Brasileira na Produção de Oleaginosa em cada Região.

Tabela 3. 1 Características de Algumas Oleaginosas com Potencial para Obtenção do Biodiesel.

Espécie	Origem do Óleo	Conteúdo do Óleo	Meses de Colheita	Rendimento em Óleo (t/ha)
Dendê (<i>Elaeis guineensis</i> N.)	Amêndoa	22	12	3,0 - 6,0
Babaçu (<i>Attalea speciosa</i> M.)	Amêndoa	66	12	0,4 - 0,8
Girassol (<i>Helianthus annuus</i>)	Grão	38 – 48	3	0,5 - 1,5
Colza (<i>Brassica campestris</i>)	Grão	40 – 48	3	0,5 – 0,9
Mamona (<i>Ricinus communis</i>)	Grão	43 – 45	3	0,5 – 1,0
Amendoim (<i>Arachis hipogaea</i>)	Grão	40 – 50	3	0,6 – 0,8
Soja (<i>Glycine max</i>)	Grão	18 – 20	3	0,2 – 0,6

Fonte: MACEDO & NOGUEIRA, 2004.

3.1.2 O Óleo de Soja

A soja é um dos produtos agrícolas mais antigos que o homem conhece. Sua planta (Figura 3.2), pertencente à classe Dicotyledoneae, subclasse Archichlamydae, ordem Rosales, subordem Leguminosinae, família Leguminosae, subfamília Papilionaceae, tribo Phaseoleae, gênero *Glycine* L., subgênero *Glycine* (Moench) e à espécie *Glycine max* (L.) Merrill.



Fonte: Researches_Soja e CODETEC, respectivamente.

Figura 3. 2 A Soja.

O cultivo da soja originou-se na região leste da China, o qual passou por evolução entre duas espécies de soja selvagem, que foram domesticadas e melhoradas por cientistas da antiga China. Sua importância na dieta alimentar da antiga civilização chinesa era tal, que a soja, juntamente com o trigo, o arroz, o centeio e o milheto, era considerada um grão sagrado, com direito a cerimoniais ritualísticos na época da sementeira e da colheita.

A soja possui excelente capacidade de adaptação, semelhante ao cultivo de feijão, preferindo terras sílico-argilosas férteis, nunca úmidas e nem ácidas, podendo ainda ser semeadas duas vezes ao ano (setembro-outubro e fevereiro-março). O grão possui textura macia, sabor pouco amargo, elevados teores de ácido ascórbico e β -Caroteno e baixas quantidades de fatores antinutricionais, com 17-19% de proteínas e 35-40% de gordura (SIMONNE *et al.*, 2000; MARQUES, 2006; EMBRAPA SOJA, 2007).

Cerca de 99% dos triacilglicerídeos presentes no óleo de soja (Figura 3.2), são compostos pelos ácidos graxos: esteárico, linolênico, palmítico, oléico e linoléico (MA e HANNA, 1999; NETO *et al.*, 2000), conforme pode ser observado na Tabela 3.2. Além disso, ainda existem pequenas quantidades de componentes não-glicerídicos, tais como: fitoesteróis, ceras, hidrocarbonetos, carotenóides, tocoferóis e fosfatídeos.

Tabela 3. 2 Composição de Ácidos Graxos do Óleo de Soja.

Ácidos Graxos Saturados	Nº de Carbonos	Concentração (%)
Láurico	C 12:0	0,1 (máx.)
Mirístico	C 14:0	0,2 (máx.)
Palmítico	C 16:0	9,9 – 12,2
Esteárico	C 18:0	3 – 5,4
Araquídico	C 20:0	0,2 – 0,5
Behênico	C 22:0	0,3 – 0,7
Lignocérico	C 24:0	0,4 (máx.)
Ácidos Graxos Insaturados	Nº de Carbonos	Concentração (%)
Palmitoléico	C 16:1 (9)	Traços – 0,2
Oléico	C 18:1 (9)	17,7 - 26
Linoléico	C 18:2 (9,12)	49,7 – 56,9
Linolênico	C 18:3 (9,12,15)	5,5- 9,5
Gadoléico	C 20:1 (5)	0,1 – 0,3
Erúcico	C 22:1	0,3 (máx.)

Fonte: EMBRAPA

No Brasil, a introdução da soja iniciou-se com os primeiros materiais genéticos vindos dos Estados Unidos e testados no Estado da Bahia em 1882, trazida por Gustavo Dutra (professor da Escola de Agronomia da Bahia), a fim de estudar o cultivo como uma cultura

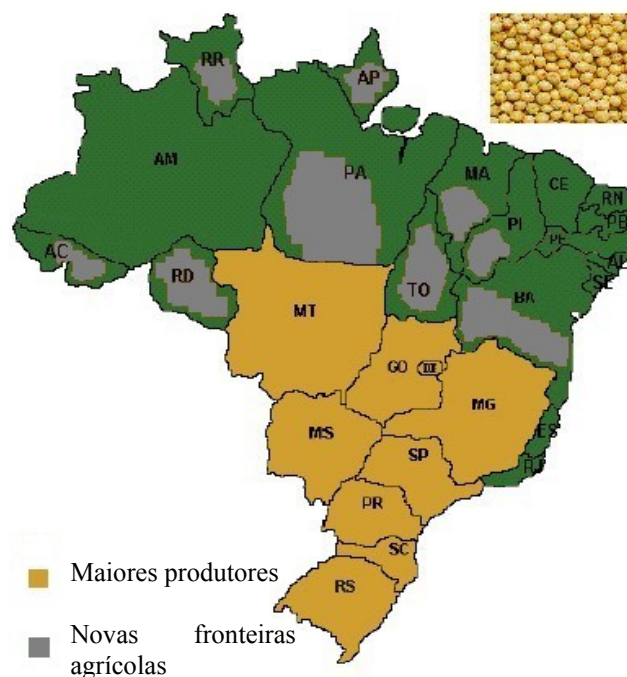
forrageira. A partir da década de 70, a cultura da soja teve sua ascensão, ou seja, evoluiu significativamente, devido à política de subsídios ao trigo, visando auto-suficiência.

A soja é uma das culturas que mais cresceu nos últimos 32 anos, em todo o planeta, chegando a uma produção de 189,2 milhões de toneladas. Atualmente, é a única oleaginosa com escala produtiva suficiente para produzir de imediato este combustível. Isso ocorre porque cerca de 90 % da produção brasileira de óleo é derivado dessa matéria-prima. Entretanto, segundo Freitas (2004), apesar da produção da soja ser abundante, o atual nível de suprimentos não a torna ainda apta a fornecer o volume de óleo suficiente para abastecer o novo segmento do mercado como produção do biodiesel. Isso poderia tornar-se possível mediante fomento à produção primária, implicando na solução de três problemas:

- 1) Escassez de estudos sobre custo/benefício para oleaginosa;
- 2) Desmatamento de cerrado;
- 3) Efeitos sobre os preços de mercado da cadeia produtiva da soja.

A soja domina o mercado mundial tanto de proteína vegetal como de óleo comestível. E o Brasil (desde 2004), ocupa o segundo lugar de maior produtor de soja do mundo, com uma produção estimada pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) de aproximadamente 59,4 milhões de toneladas (safra 07/08), que vem a suprir o seu mercado interno e ainda exportar para diversos países do mundo (Potencial da Soja na Produção Brasileira, 2006; AGROSOFT BRASIL, 2007).

A CONAB aponta o cerrado como a região de maior produção de soja no Brasil, com destaque para o estado do Mato Grosso (1º lugar na produção de soja do Brasil), que aumentou sua produção para 16,3 milhões de toneladas (safra 07/08). O estado do Paraná assume o 2º lugar na produção de soja, com uma produção de aproximadamente 11,7 milhões de toneladas, e o Rio Grande do Sul o 3º lugar ficando com 9,5 milhões de toneladas. Juntos eles representam aproximadamente 70% da produção nacional (Centro de Inteligência Soja, 2007). A Figura 3.3, ilustra os principais Estados produtores de grãos e o avanço das fronteiras agrícolas em direção ao Norte/Nordeste brasileiro.



Fonte: MARQUES, 2006.

Figura 3. 3 Mapa da Fronteira Agrícola Brasileira correspondente à Produção de Soja.

Portanto, o óleo de soja, que surgiu como um subproduto do processamento do farelo tornou-se um dos líderes mundiais no mercado de óleos. O mesmo possui inúmeras aplicabilidades, e sendo também fonte de matéria-prima para as margarinas, maionese etc. (MORETTO e FETT, 1998). A sua mais recente aplicação é para a produção do biodiesel.

3.2 Biodiesel

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, definiu o Biocombustível como sendo: *“Combustível derivado da biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”*. E para o Biodiesel, a definição na mesma lei foi: *“Biocombustível derivado da biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”*.

Quimicamente, o biodiesel pode ser definido como um combustível alternativo constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animal e/ou residual, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão.

Segundo a literatura, (WANG *et al.*, 2000; OLIVEIRA e COSTA, 2002; Biodiversidade, 2004; TecBio, 2004; GERPEN, 2005), o biodiesel aponta algumas vantagens e desvantagens. São elas:

a) Vantagens:

- Ausência de enxofre e compostos aromáticos. Desta forma, nos proporcionam uma combustão limpa, e sem a formação de SO₂ (gás que provoca a chuva ácida), e de compostos cancerígenos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos);
- Tem número de cetano elevado (superior a 50) e conseqüentemente, elevado poder de auto-ignição e combustão. E, este fator é refletido de modo especial na partida a frio, no ruído do motor e no gradiente de pressão nos motores a diesel;
- Possui teor médio de oxigênio em torno de 11% e composição química homogênea, favorecendo uma combustão mais completa, eficiente, além de expelir menos resíduos para a atmosfera;
- Possui maior ponto de fulgor quando comparado ao diesel convencional, de modo que, em condições normais de transporte, manuseio e armazenamento, não é inflamável, proporcionando uma maior segurança;
- Apresenta expressiva melhora na lubrificação do motor, proporcionando maior longevidade do mesmo e seus entornos;
- É biodegradável, e não tóxico.

b) Desvantagens:

- O biodiesel possui um menor poder calorífico. Todavia, esta desvantagem é bastante pequena em torno de 5% em relação ao diesel convencional;
- Cristalização em baixas temperaturas: Em regiões de clima muito frio, a viscosidade do biodiesel aumenta bastante. Assim como o diesel, podem ocorrer formações de pequenos cristais, que se unem e impedem o bom funcionamento do motor. Porém, existem diversas precauções que podem ser tomadas para

contornar este problema. Como por exemplo, o uso de aditivo ou de mistura biodiesel/diesel mineral, dentre outros;

Todas estas características apontadas são importantes para a viabilização do biodiesel, nos aspectos:

- **Ambiental** - O gás carbônico liberado durante a combustão do biodiesel nos motores pode ser absorvido durante a fase de crescimento das próprias plantas oleaginosas utilizadas para a obtenção dos óleos vegetais, favorecendo então, a fixação do carbono atmosférico como matéria orgânica, e promovendo a diminuição de CO₂ na atmosfera, o que reduziria o aquecimento global. Deste modo, o biodiesel possibilitaria ao Brasil o atendimento dos compromissos firmados no âmbito do Protocolo de Kyoto sobre a redução de emissões de gases que provocam efeito estufa;
- **Social** - Destaca-se a possibilidade de ampliação da área plantada e de geração de trabalho e renda no meio rural;
- **Tecnológico** - O biodiesel promoverá o aprimoramento de tecnologias, favorecendo a indústria nacional de bens e serviços. Uma vez que não haveria a necessidade de adaptações dos motores do ciclo a diesel com injeção direta de combustível, a utilização do biodiesel (especificado dentro das normas de qualidade da ANP) puro ou misturado ao diesel convencional, melhoraria o desempenho dos motores onde fosse empregado;
- **Econômico** - Ressalta a possibilidade de produção de biodiesel contribuir para a redução da dependência externa do país, com a substituição de parte do diesel mineral importado, favorecendo a balança comercial do país. Segundo dados estatísticos da ANP, o Brasil importou em 2006, 3.545.075 m³ de diesel, no valor total de US\$ 1.746.709.380, e em 2007, os gastos com a importação de petróleo chegaram a US\$ 2.053.875.429 para 3.686.051 m³ de óleo diesel (ANP, 2007).

Logo, inúmeros trabalhos vêm sendo desenvolvidos e aprimorados, com o intuito de não só utilizar o biodiesel puro nos motores por compressão, mas misturá-lo ao diesel fóssil, em proporções ajustadas de forma que a mistura resultante, quando empregada na combustão do motor a diesel, minimize tanto os efeitos nocivos ambientais, como os fatores que afetam a vida útil do motor. Essa mistura é representada em todo o mundo por “BXX”, em que o XX

significa a percentagem de biodiesel nessa mistura (por exemplo: B20 significa 20% do biodiesel e 80% de diesel) (The Non Technical Barriers Network, 1998). O biodiesel pode ser ainda aplicado como aditivo.

3.2.1 Propriedades e Especificações

O biodiesel é produzido das mais variadas fontes de óleos vegetais, gorduras animais e/ou residuais, e estas, por sua vez, são de origem e características físico-químicas diversificadas. Faz-se necessária, uma padronização do controle de qualidade para o combustível, com o intuito de garantir um bom desempenho do motor a diesel, sem que este sofra não-conformidade. Logo, a padronização é um pré-requisito para que o produto desejado (por exemplo, biodiesel), seja introduzido no mercado comercial. Deste modo, países como: a Alemanha (primeiro país no mundo a definir e aprovar os padrões do biodiesel proveniente do óleo de canola como combustível), Áustria, Itália, França, República Tcheca e os Estados Unidos estabeleceram padrões e diretrizes para a qualidade do biodiesel.

No Brasil, as especificações foram editadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), com as portarias: nº 240 (a qual consiste do uso de combustíveis não especificados, isto é, aquelas cujas características não estão definidas por dispositivos legais expedidos pela ANP), e a de nº 255 (trata das limitações que oferece para o aproveitamento de todos os óleos vegetais que se encontram disponíveis no território nacional. No entanto, é importante frisar que a especificação define a qualidade do produto a ser utilizado puro, ou seja, sem a sua diluição com diesel de petróleo). Essas portarias foram baseadas nas normas da Alemanha (DIN) e dos Estados Unidos (ASTM), entretanto, a regulamentação da produção, comercialização e o uso do biodiesel, ainda encontram-se em fase de questionamentos em alguns itens impostos na especificação brasileira (ALBUQUERQUE, 2006; ANP, 2005).

Os parâmetros de qualidade atribuídos ao biodiesel podem ser definidos em dois grupos, que são: parâmetros gerais, ou seja, características físico-químicas (índice de cetano, ponto de fulgor, viscosidade, destilação, e outros), e a composição química e pureza dos ésteres alquílicos dos ácidos graxos (glicerina livre e total, índice de iodo, quantidade de mono-, di-, e triacilglicerídeos etc.) (MITTELBAACH, 1996).

Diante de todos estes parâmetros, a preocupação maior é com a estabilidade oxidativa. De fato, o biodiesel quando oxidado pode conduzir à formação de ácidos orgânicos, água, peróxidos e produtos de polimerização, que são responsáveis pelo ataque de peças do motor,

reduzindo o seu tempo de vida útil. A Tabela 3.3 ilustra os principais problemas e falhas em motores a diesel que utilizam o biodiesel como combustível.

Tabela 3. 3 Principais Falhas nos Motores a Diesel.

Característica do Combustível	Efeito	Falha
Ésteres metílicos de ácidos graxos	Causa a corrosão e Ruptura dos elastômeros.	Fuga de combustível.
Metanol livre	Corrói o alumínio e o zinco; Baixa o ponto de inflamação.	Corrosão.
Catalisador	Compostos de sódio e potássio; Partículas sólidas.	Entupimento dos injetores.
Água dissolvida	Formação de ácidos graxos.	Entupimento dos filtros.
Água livre em misturas	Corrosão; Permite a existência de bactérias; Aumenta a condutividade elétrica.	Corrosão e Formação de depósitos.
Glicerina livre, mono e diglicerídeos	Corrói metais não ferrosos; Ensopa os filtros de celulose; Sedimentação em partes móveis.	Entupimento dos filtros e Coquefação nos injetores.
Ácidos graxos livres	Promove a corrosão do zinco; Formação de sais de ácidos graxos e de outros compostos orgânicos.	Corrosão, entupimento dos filtros e formação de depósitos.
Alta viscosidade	Gera excessivo calor, localizado nas bombas de distribuição; Maior tensão entre componentes.	Falhas em bombas e pobre atomização do combustível.
Impurezas sólidas	Problemas de lubricidade.	Reduzido tempo de serviço.
Produtos de envelhecimento		
Ácidos corrosivos (fórmico & acético)	Corrói todas as partes metálicas.	Corrosão.
Produtos de polimerização	Forma depósitos.	Entupimento dos filtros e Formação de depósitos.

Fonte: FELIZARDO, 2003.

Estudos realizados por Boldo e Ullmann (2002) e Kucek (2004), relatam os testes realizados pela Bosch (DABAGUE, 2003), em parceria com a ANFAVEA (Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores), AEA (Associação Brasileira de Engenharia Automotiva) e Sindipeças (Sindicato Nacional da Indústria de Componentes para Veículos Automotores), que constataram a degradação oxidativa do biodiesel gera resinificação que, por aderência, constitui uma das principais causas da formação de depósitos nos equipamentos de injeção. Em decorrência desse fenômeno, foi também observada uma

queda no desempenho, aumento da susceptibilidade à corrosão e diminuição da vida útil dos motores.

3.2.2 Biodiesel do Óleo de Soja

Atualmente, cerca de 85% da produção de biodiesel é proveniente do óleo de soja, e segundo o chefe-geral da Embrapa Agroenergia, Frederico Durães (2007),

"(...) Embora outras oleaginosas tenham um teor de óleo muito superior, elas ainda precisam de pesquisa e de oferta em escala, o que não existe neste momento".

“A soja não é a opção mais atrativa para produção de biodiesel, no que concerne ao custo de produção do seu óleo, quando comparada com outras oleaginosas. Entretanto, a escala de produção, as opções de conversibilidade do produto e a forma como está estruturado o seu *complexo* (cadeia produtiva da soja), colocam o biodiesel de soja como uma alternativa a ser fortemente considerada”.

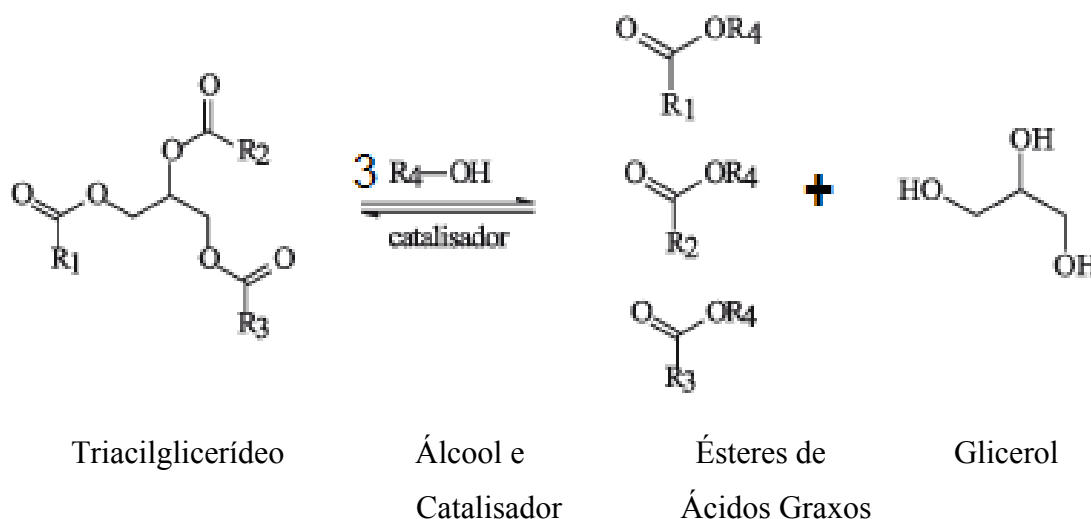
Diante deste contexto, podem ser evidenciadas várias pesquisas correspondentes ao biodiesel do óleo de soja, em que se buscam:

- Otimização da síntese do processo – A partir da reação de transesterificação dos triacilglicerídeos ou do craqueamento dos triacilglicerídeos (SHARMA et al., 1991; IDEM et al., 1997; SANTOS et al., 1998);
- Aprimoramento das especificações do biodiesel, - referindo-se ao controle de qualidade do biocombustível, a fim de que se possa assegurar melhor o desempenho no motor (FERRARI et al., 2005);
- Verificar o perfil do biodiesel de soja em misturas binárias (OLIVEIRA et al., 2006; ALISKE et al., 2007), aditivos (DOMINGOS et al., 2007) e outros;
- Observar o comportamento do biodiesel durante o processo de armazenagem, verificando a sua estabilidade oxidativa.

3.3 Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação é considerada o processo químico mais viável, no momento, em todo o mundo para a produção do biodiesel. Consiste em reagir um lipídeo (conhecidos como triacilglicerídeos ou triglicerídeos) com um mono-álcool de cadeia curta (metílico ou etílico), na presença de um catalisador (base ou ácido de Brønsted), resultando na produção de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (denominado de biodiesel)

e glicerol, conforme ilustra a Figura 3.4. Faz-se necessário na reação 3 moles do álcool para cada mol de triacilglicerídeos, além de ser utilizado excesso de álcool, de modo a aumentar o rendimento em ésteres, e favorecer o deslocamento químico dos reagentes para os produtos, permitindo ainda, a separação do glicerol formado (ALBUQUEQUER, 2006; SUAREZ et al, 2007).

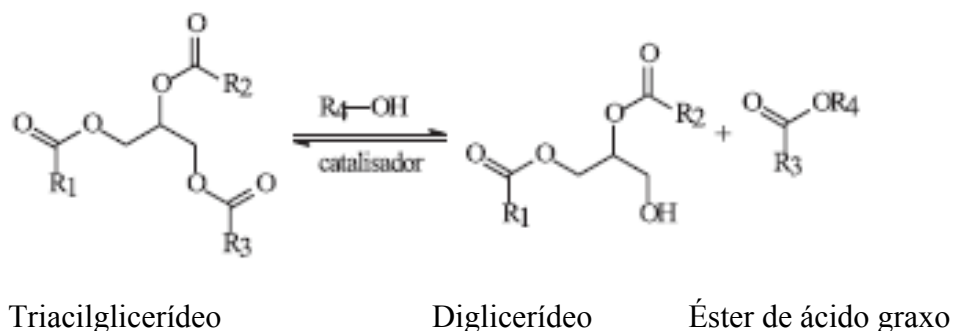
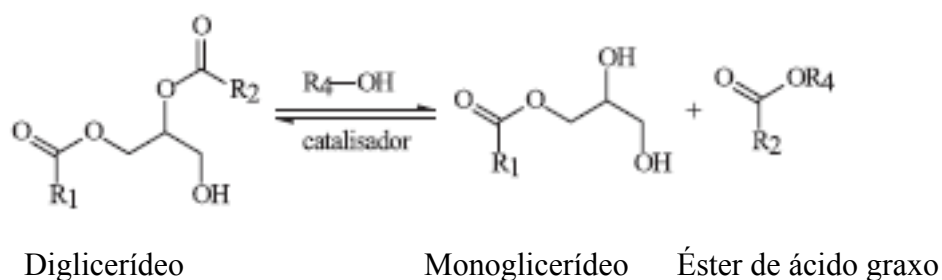
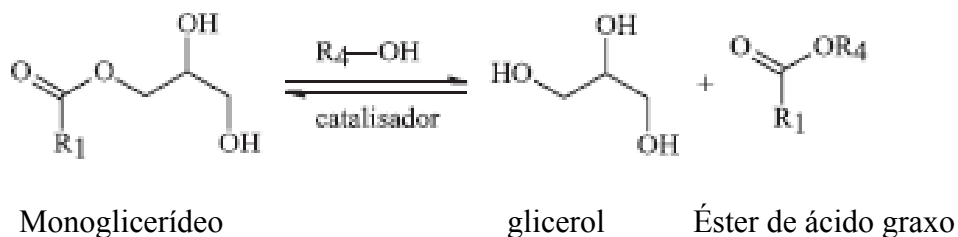


Sendo, R_1 , R_2 e R_3 cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R_4 o grupo alquí do álcool.

Fonte: SUAREZ et al, 2007.

Figura 3. 4 Reação Geral de Transesterificação do Triacilglicerídeo.

Nesta reação é promovida a quebra da molécula do triacilglicerídeo, por uma seqüência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários. Inicialmente, a molécula de triacilglicerídeo é convertida em diglicerídeo, depois em monoglicerídeo e, finalmente, em glicerol, produzindo um mol de éster a cada etapa reacional e liberando a glicerina como co-produto, que possui um de alto valor agregado, com importante aplicação comercial, por exemplo: nas indústrias químicas, farmacêuticas e de cosméticos (ZHANG et al., 2003). O mecanismo reacional em etapas está apresentado na Figura 3.5 (SUAREZ et al., 2007).

1ª Etapa:**2ª Etapa:****3ª Etapa:**

Fonte: SUAREZ et al, 2007.

Figura 3. 5 Mecanismo em Etapas da Reação de Transesterificação.

Por sua vez, o álcool é considerado o agente de transesterificação e este pode conter até oito átomos de carbono em sua cadeia. No entanto, devido às propriedades conferidas ao produto, os álcoois metílico (metanol) e etílico (etanol) figuram entre os principais agentes de transesterificação e são os mais frequentemente empregados no processo (WRIGHT *et al.*, 1944; FREEDMAN *et al.*, 1986; BARNWAL and SHARMA, 2005).

Conforme Antolín *et al.* (2003) a reação de transesterificação pode ser influenciada por alguns fatores como: a pureza dos reagentes, tipo do álcool, tipo e a quantidade de catalisador, razão molar óleo: álcool, agitação da mistura, temperatura e o tempo da reação.

Inúmeros trabalhos retratam a obtenção do biodiesel oriundo do óleo de soja pela reação de transesterificação com catalisadores do tipo homogêneo, heterogêneo e enzimático.

Zagonel (2000) abordou um planejamento fatorial observando o efeito de três fatores cinéticos sobre o rendimento do processo, visando otimizar a razão molar álcool/óleo, concentração do catalisador (KOH) e temperatura da reação, demonstrando que os procedimentos adotados para se obter a transesterificação etílica do óleo de soja degomado são reprodutíveis, e as condições consideradas ótimas são: razão molar álcool:óleo de 12:1 (m/m), concentração do catalisador de 0,8 % em massa de óleo e a temperatura da reação 40 °C, o qual se obteve razão de conversão de 94 % em massa de éster. O mesmo demonstrou também que, o óleo de fritura pode ser utilizado como matéria-prima na obtenção dos ésteres etílicos, já que os rendimentos em éster foram semelhantes aos obtidos para o óleo degomado.

Kucek e colaboradores (2007) investigaram a etanólise do óleo de soja refinado, através de um planejamento experimental cujas variáveis foram: razão molar etanol: óleo de 6:1 e 12:1, concentração de catalisador de 0,3 e 1,0 % (m/m) de NaOH e KOH, e temperaturas de reação 30 e 70 °C. De modo que, os resultados demonstraram que o emprego de concentrações elevadas de álcali gerou grandes perdas de rendimento devido à formação de sabões. O maior rendimento em ésteres em uma única etapa reacional correspondeu a 97,2 %, utilizando razão molar de 12:1 (etanol:óleo), 0,3 % (m/m) de NaOH e temperatura de 70°C, sendo que rendimentos ligeiramente menores (95,6 %) foram obtidos com o emprego de 1,0 % (m/m) de KOH a 70°C. E a variável de maior importância para a etanólise do óleo de soja foi a razão molar etanol:óleo, enquanto que a temperatura não apresentou efeito significativo no rendimento da reação. Por outro lado, rendimentos superiores a 98 % somente foram atingidos quando uma segunda etapa de etanólise foi incluída no processo, utilizando o emprego de um adsorvente para remoção do sabão e outros intermediários da reação.

Xie e colaboradores (2006 e 2007) conduziram a transesterificação do óleo de soja com catalisadores heterogêneos. Sendo que, XIE e HUANG (2006) utilizaram ZnO carregado com KF como uma base sólida catalisador, na transesterificação de óleo de soja com metanol. E verificaram que o catalisador com 15 % em massa e calcinado a 873 K indicou a melhor atividade. Já em 2007, XIE e YANG realizaram pesquisas com a transesterificação de óleo de soja para biocarburantes usando Ba – ZnO (2,5 mmol/g Ba em ZnO) como um catalisador sólido, e calcinado a 873 K durante 5 horas. E por ventura, a reação de transesterificação foi realizada em refluxo de metanol (338 K), com a razão de 12:1 (álcool:óleo) e 6 % em massa de catalisador, obteve conversão do óleo de soja de 95,8 %.

Também foi reportado o uso de catalisadores enzimáticos, tais como a lipase para alcoólise de triacilglicerídeos que vem sendo estudados por diversos autores, dentre eles Watanabe e colaboradores (2002), Nouredini et al. (2005) dentre outros, no sentido de

estabelecerem condições reacionais adequadas (solventes, temperaturas, pH, tipos de microorganismos que geram as enzimas etc.). Segundo Nouredini (2005), a transesterificação enzimática do óleo de soja com o metanol e etanol vem sendo estudada com nove lipases e destas, a *Pseudomonas cepacia*, apresenta melhor rendimento em ésteres alquílicos. Porém, estas enzimas possuem um custo muito alto, são extremamente sensíveis ao metanol e etanol, ocorrendo uma rápida desativação.

3.3.1 Álcool Metílico x Álcool Eílico

O Biodiesel utilizado em alguns países da Europa e nos Estados Unidos são constituídos de ésteres metílicos produzidos através da rota metílica. Logo, sua tecnologia de produção por esta rota é totalmente dominante. A preferência dessa rota em relação à eílica está associada a dois fatores, que são:

a) Econômicos - O metanol é mais acessível financeiramente em relação ao etanol anidro;

b) Processo de obtenção - O metanol possui uma cadeia mais curta, além de uma maior polaridade, o que facilita no processo da separação entre os ésteres e a glicerina. Já o etanol, dispõe de uma cadeia maior que o metanol, tornando os ésteres eílicos mais miscíveis na glicerina, prejudicando o processo de separação das fases. Por outro lado, possuir um carbono a mais na molécula, os ésteres eílicos elevariam o número de cetano, favorecendo uma melhor combustão nos motores a diesel.

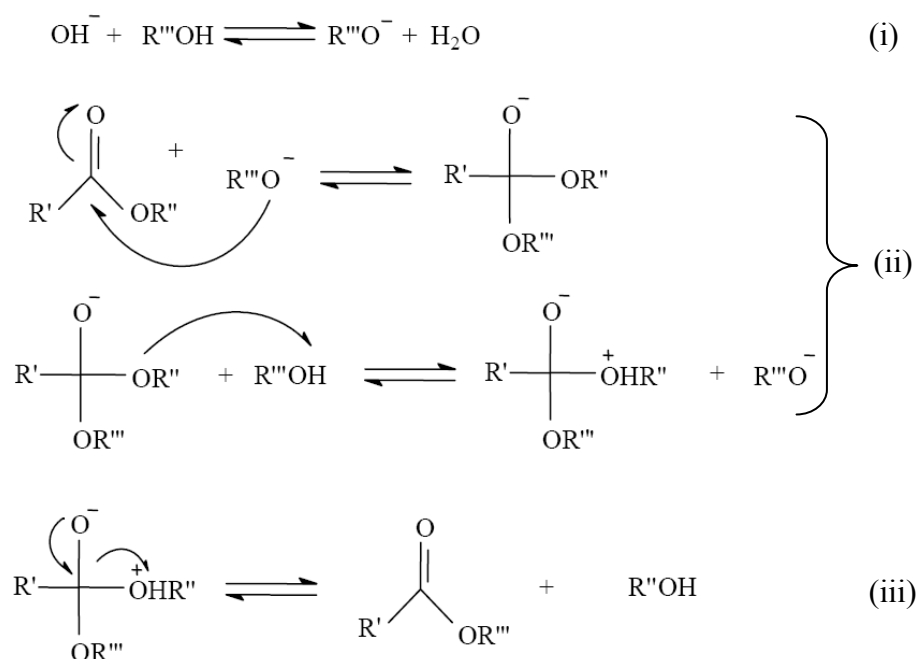
Por sua vez, o metanol (álcool metílico) em sua grande parte é proveniente de fontes fósseis, por meio de gás de síntese, a partir do metano. E em quantidades menores, pode ser processado por destilação seca da madeira. No entanto, ressalta-se que o metanol tem uma toxicidade muito elevada, trazendo malefícios à saúde tais como a cegueira e o câncer. Já o etanol (álcool eílico) apresenta a vantagem de não ser tóxico, biodegradável e ser produzido a partir de fontes renováveis.

O Brasil não é auto-suficiente em metanol, mas é em etanol devido à grande área disponível para a produção de cana-de-açúcar e oleaginosas. Anualmente, o Brasil produz cerca de 12 bilhões de litros de etanol a partir da cana-de-açúcar e tem uma capacidade ociosa de mais de 2 bilhões de litros por ano. A oferta do etanol é cerca de 30 vezes maior que a de metanol, além da grande vantagem de ser oriundo de biomassa, o que representa maior potencial de redução de emissão de gases do efeito estufa e desenvolvimento social. Sobretudo, o Brasil possui ainda a vantagem de reter recursos econômicos no país com a

produção de etanol e do biodiesel, bem como aplicar em uma tecnologia nacional (PENTEADO, 2005).

3.3.2 Catalisador

A escolha do catalisador é um fator chave para obtenção de um bom rendimento da reação química. A Figura 3.6 esquematiza detalhadamente o mecanismo da transesterificação do óleo vegetal, utilizando a catálise alcalina. A espécie ativa é um alcóxido, o qual é formado pela reação do mono-álcool com a base, conforme a reação (i). Numa catálise básica (os catalisadores mais utilizados industrialmente, são os hidróxidos de sódio e potássio), a espécie formada o alcóxido e a água levarão a reações secundárias de hidrólise e saponificação. Durante a reação, uma carbonila, por exemplo, de um triacilglicerídeo, sofre um ataque nucleofílico do alcóxido, conforme a reação (ii), formando um intermediário tetraédrico. A partir de um rearranjo deste intermediário, formam-se o éster de mono-álcool e o ânion, o qual, após a desprotonação do ácido conjugado da base formado na reação (i), regenera a base de partida e produz, neste caso, um diglicerídeo (iii). Reações similares irão ocorrer com os diglicerídeos formados, produzindo monoglicerídeos, os quais, em processos similares, formarão finalmente a glicerina.

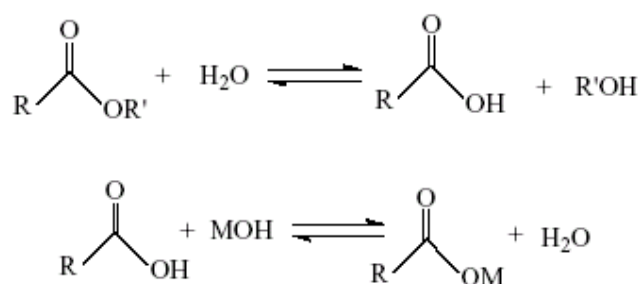


Sendo, R' = grupo alquila de cadeia longa, $\text{R}''\text{OH}$ = Diglicerídeo, e $\text{R}'''\text{OH}$ = CH_3CH_2- ou CH_3-

Fonte: KUCEK, 2004.

Figura 3. 6 Mecanismo da Transesterificação do Óleo Vegetal via Catálise Alcalina.

É reconhecido na literatura que a catálise básica tem problemas operacionais quando o óleo vegetal apresenta altos teores de ácido graxo livre, pois são formados sabões que, além de consumirem parte do catalisador durante sua formação, acabam gerando emulsões e dificultando a separação dos produtos (ésteres e glicerina) no final da reação. O mesmo ocorre quando existe quantidade considerável de água no meio reacional, pois este contaminante, leva à formação de ácidos graxos pela hidrólise dos ésteres presentes (Figura 3.7). Apesar disso, os catalisadores básicos tradicionais são largamente utilizados na indústria para obtenção de biodiesel, pois, além de serem menos agressivos aos equipamentos, apresentam atividades até 4.000 vezes superiores às verificadas para os ácidos minerais.



Sendo, $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+$ etc, $\text{R}' =$ Radical alquílico do éster graxo e $\text{R} =$ Radical graxo do éster.

Fonte: SILVA, 2005.

Figura 3. 7 Reação de Saponificação de Ésteres.

Segundo Wright *et al.* (1944), algumas especificações para os reagentes utilizados na transesterificação alcalina são:

- O óleo deve ter acidez menor do que 1 mg KOH/g, sendo que quanto maior a acidez, maior a quantidade de catalisador necessário para neutralizar;
- Todos os materiais devem ser anidros, isto porque a água causa a saponificação dos triacilglicerídeos e que acaba consumindo o catalisador, levando ao aumento da viscosidade, formando emulsões e dificultando a separação do glicerol.

3.4 Estabilidade Oxidativa

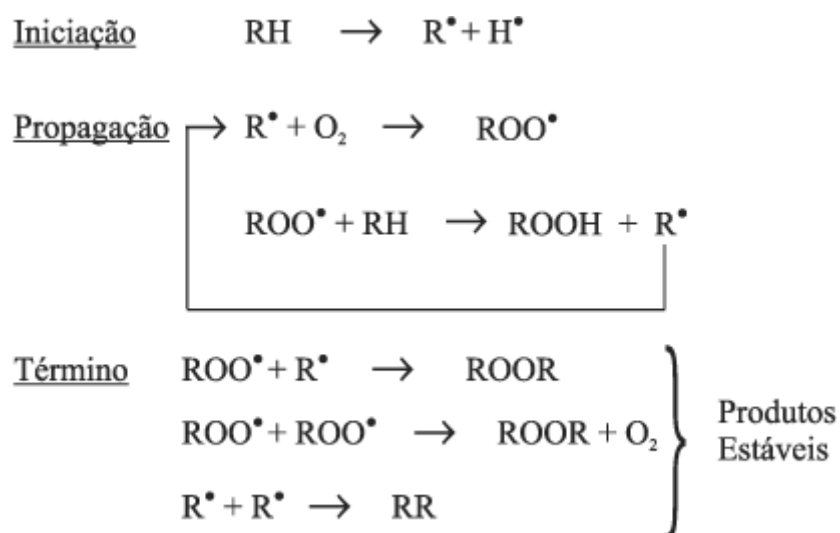
Este item, recentemente, vem sendo bastante investigado pela comunidade científica. Segundo Knothe (2006), algumas oleaginosas são portadoras de características químicas indesejadas, as quais são incorporadas pelo biodiesel, durante o processo de obtenção.

Exemplos são oleaginosas com alto grau de insaturação (tal como, a soja), que causa ao biocombustível processos de oxidações, dificultando assim, a armazenagem do mesmo.

A rancificação oxidativa não ocorre normalmente com ácidos graxos saturados, já que a formação de radicais livres, neste caso, é energeticamente desfavorável. A presença de duplas ligações na cadeia, por outro lado, diminui a energia necessária para a ruptura homolítica das ligações C-H na posição alílica, viabilizando sua oxidação (BOBBIO e BOBBIO, 2001).

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

A oxidação dos óleos e gorduras acontece através da reação em cadeia de radicais livres em três etapas: iniciação, propagação e terminação. Os produtos formados são distinguíveis por suas características organolépticas. O radical livre (R^\bullet) é uma espécie química que apresenta um número ímpar de elétrons, sendo, portanto, altamente reativo e instável (Figura 3.8).



Sendo, R^\bullet = Radical livre, RH = Ácido graxo insaturado, ROO^\bullet = Radical peróxido, $ROOH$ = Hidroperóxido.

Fonte: RAMALHO et. al, 2006.

Figura 3. 8 Esquema Geral da Autoxidação de Ácidos Graxos Poliinsaturados.

Na fase inicial ou de indução formam-se os radicais livres, não havendo alterações no odor ou sabor do óleo. Ocorre um baixo consumo de oxigênio e baixa formação de peróxido. A formação do radical livre (R^\bullet) se dá pela supressão de um átomo de hidrogênio do carbono α -metileno adjacente à dupla ligação alílico do ácido graxo insaturado. A formação dos primeiros radicais livres pode ser explicada pela ação da luz sobre o grupo alílico, pela presença de cátions de metais com Fe, Cu, Cr e pelo ataque do oxigênio singlete (1O_2) diretamente a dupla ligação (BOBBIO e BOBBIO, 2001).

A segunda etapa da oxidação de óleos e gorduras é a propagação e já apresenta cheiro e sabor desagradáveis que tendem a aumentar rapidamente. A quantidade de peróxidos e de seus produtos de decomposição aumenta rapidamente nesta fase. Esta é a etapa mais importante do processo (BOBBIO e BOBBIO, 2001; OZAWA e GONÇALVES, 2006).

A terceira etapa, ou terminação, caracteriza-se por odor e sabor fortes, alterações da cor, da viscosidade e da composição do óleo e gordura (BOBBIO e BOBBIO, 2001).

Considerando que o biodiesel é derivado do óleo, o seu processo de oxidação ocorrerá de forma semelhante.

Os produtos finais são derivados da decomposição dos hidroperóxidos, que são formados durante a oxidação, gerando aldeídos, ácidos e outros compostos oxigenados como produtos do processo de oxidação em cadeia (FREEDMAN et. al., 1989). Entretanto, duplas ligações também podem ser orientadas a reações de polimerização que levam aos produtos de maior massa molar e, eventualmente, a um aumento da viscosidade do combustível. Isto pode ocasionar a formação de espécies insolúveis que poderão entupir linhas e bombas de combustíveis.

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

O período de indução (atualmente chamado também de índice de estabilidade oxidativa) é um parâmetro comparativo muito utilizado para controle de qualidade de matérias-primas e de processo para se avaliar diferentes tipos de óleos para fritura, alterações na composição em ácidos graxos, eficiência da adição de antioxidantes, entre outros.

Existem vários métodos para se determinar a resistência à oxidação de um óleo ou gordura, que são: Método de estufa e Active Oxygen Method (AOM), Rancimat, Oil Stability Instrument (OSI), Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e

Espectrometria de infravermelho, Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (P-DSC) e outras técnicas que possibilitam a identificação destas degradações (KNOTHE, 2007).

A Resolução nº 42 de 24/11/2004 da ANP, adota a determinação da estabilidade oxidativa no biodiesel pela norma EN 14112, utilizando um equipamento denominado Rancimat, nas condições de 3,0 g de amostra, à temperatura constante de 110 °C, em atmosfera de oxigênio puro com vazão de 10 L.h⁻¹.

Neste trabalho, foi realizado o acompanhamento da estabilidade oxidativa durante o processo de armazenagem para os biodieseis, através da técnica calorimetria exploratória diferencial pressurizada (P-DSC). Esta técnica demonstra ser eficaz, de alta reprodutibilidade e versatilidade, que pode ser aplicada tanto a óleos de baixa e alta estabilidade oxidativa. Além disso, utiliza pequenas quantidades de amostra e o tempo de análise é relativamente reduzido, o que passará a beneficiar as indústrias petrolíferas.

Capítulo IV

Procedimiento Experimental

4. Metodologia

Para a síntese dos ésteres metílicos e etílicos obtidos pela reação de transesterificação, foram empregados os seguintes reagentes (Tabela 4.1).

Tabela 4. 1 Reagentes Utilizados na Produção do Biodiesel.

Reagentes	Fonte	Pureza
Óleo de Soja Refinado	Campestre S.A	-
Álcool Metílico	Merck	99,9
Álcool Etílico	Merck	99,9
Hidróxido de Potássio	Merck	99,9

4.1 Preparação da Matéria-Prima (Óleo de Soja)

O óleo de soja foi submetido à análise de acidez e umidade, visando obter melhores condições na efetivação da reação de transesterificação. A acidez foi efetuada segundo o método titulométrico Cd 3a-63 da AOCS, e que por sua vez, encontrava-se menor que 1 mg KOH/g, não precisando submetê-lo ao processo de neutralização, através de uma lavagem com uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio, seguida de uma operação de secagem ou desumidificação.

Após, a avaliação da acidez, o óleo de soja foi submetido a um processo de desumidificação em estufa a 105 °C por 15 min, e depois resfriado em dessecador por 20 min, para só então, seguir para a síntese.

4.2 Síntese do Biodiesel

4.2.1 Obtenção do Biodiesel por via Metanólica e Etanólica

As reações foram processadas separadamente, para obtenção dos ésteres metílico e etílico, sempre com razão molar de 6:1 álcool (metílico ou etílico) / óleo de soja, com 1% do catalisador (KOH), sob constante agitação e temperatura de 32 °C, em sistema fechado

durante 30 min (para álcool metílico) e 60 min (para o álcool etílico). Com isto, foi promovida a quebra da molécula do triacilglicerídeo, gerando mistura de ésteres metílicos ou etílico (dependendo do álcool utilizado na reação), dos ácidos graxos correspondentes, liberando a glicerina como subproduto (DANTAS, 2006; FUDUKA, 2001).

As misturas das rotas metílica e etílica foram transferidas, separadamente, para funis de decantação, com o intuito de separar as fases. Após o tempo de 20 min (para a rota metílica) e 40 min (para a rota etílica), foi possível observar duas fases bem distintas em cada funil de decantação: uma fase rica em ésteres (menos densa e mais clara), e outra em glicerina (mais densa e mais escura).

Após o repouso de 12 h (para a rota metílica) e 24 h (para rota etílica), a glicerina foi retirada. E o conteúdo restante em cada funil de decantação, foi submetido ao processo de lavagem, a fim de purificar os ésteres presentes, removendo impurezas e álcalis residuais. A lavagem foi feita primeiro neutralizando o meio com uma solução de HCl a 0,1 M, e depois com água destilada a 90 °C. A neutralização do catalisador foi confirmada usando como indicador a fenolftaleína 1% na água de lavagem.

Após, esse processo, os biodieseis seguiram, para serem evaporados, em uma temperatura de 100 °C por 20 min com a finalidade de retirar o álcool e água presentes. Depois, novamente adicionou-se, em cada biodiesel obtido, sulfato de sódio anidro, para remover ainda, qualquer indicio de traços de água presente. Em seguida, os ésteres foram filtrados e analisados.

De modo que o produto final (biodiesel) de cada rota foi caracterizado por parâmetros físico-químicos, térmicos, cromatográficos e espectroscópicos. Todo o procedimento é ilustrado na Figura 4.1.

Após caracterizá-los, foram efetuados os seguintes estudos: misturando o biodiesel (metílico ou etílico) com o diesel fóssil (segundo o procedimento do item 4.3); Ensaio de envelhecimento acelerado com ambos os biodieseis (item 4.4); E por fim, a execução do estudo de armazenagem por 90 dias com os biodieseis metílico e etílico, conforme item 4.5.

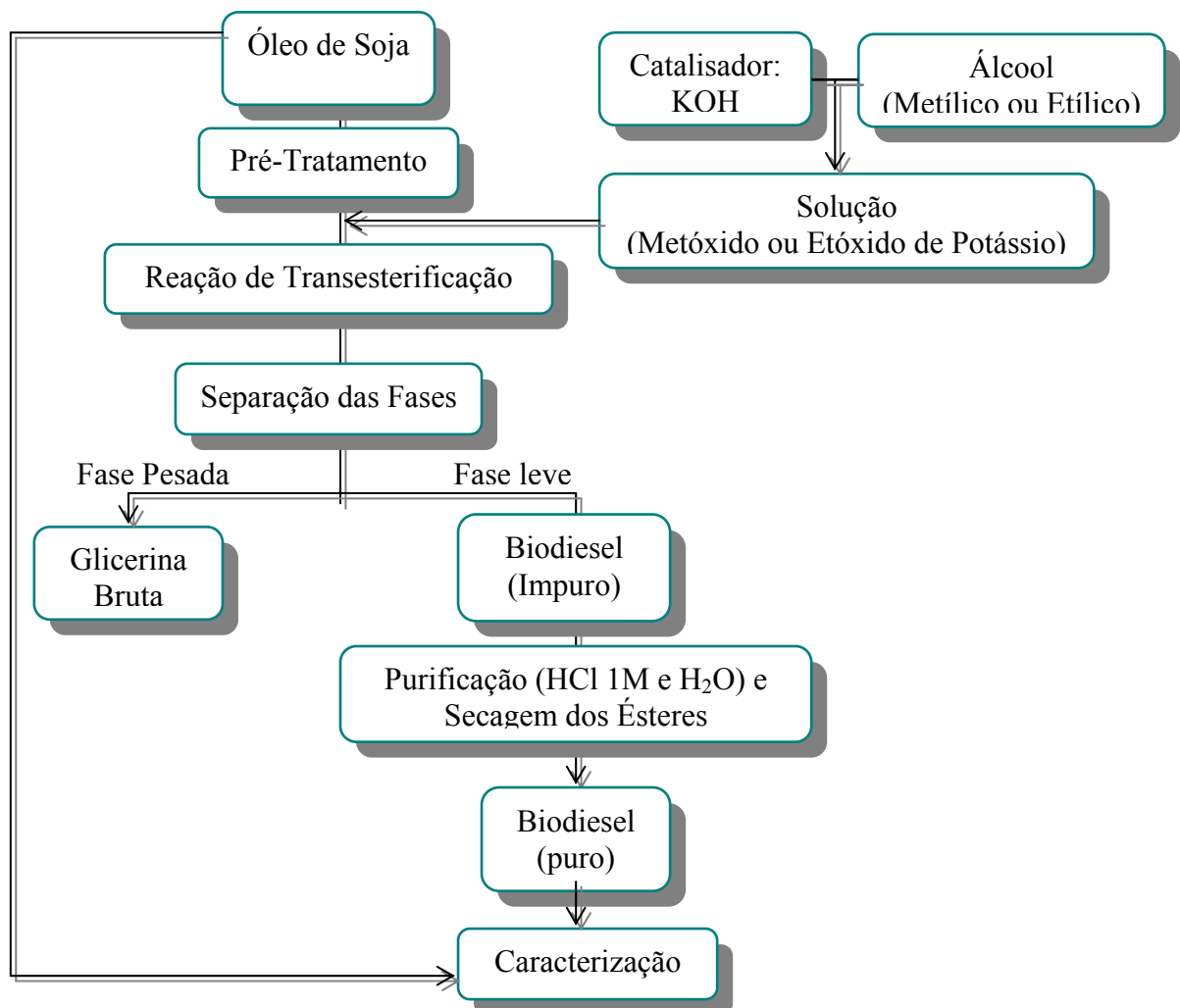


Figura 4. 1 Fluxograma da Síntese do Biodiesel (Metílico ou Etílico).

Os cálculos de rendimento foram realizados durante o transcorrer da síntese de ambos os biodieseis, tendo como referência a massa inicial de óleo (m_o), e a massa final do biodiesel puro (m_b). Com isso, o valor do rendimento do processo reacional foi obtido mediante Equação (1):

$$R = \frac{m_b}{m_o} * 100\% \quad \text{Eq. (1)}$$

4.3 Preparação das Misturas Biodiesel / Diesel Fóssil

As misturas foram efetuadas nas percentagens de incorporação de: 5% biodiesel (Metílico ou Etilico) para 95% Diesel tipo “D”, denominada pela simbologia B5, e assim sucessivamente, para as demais proporções 15% (B15), 25% (B25) e 50% (B50) em volume, conforme ilustrados na Figura 4.2. Em seguida, foram caracterizadas por métodos: Físico-químicos, Termogravimétrico e Espectroscopia de Absorção UV-visível.

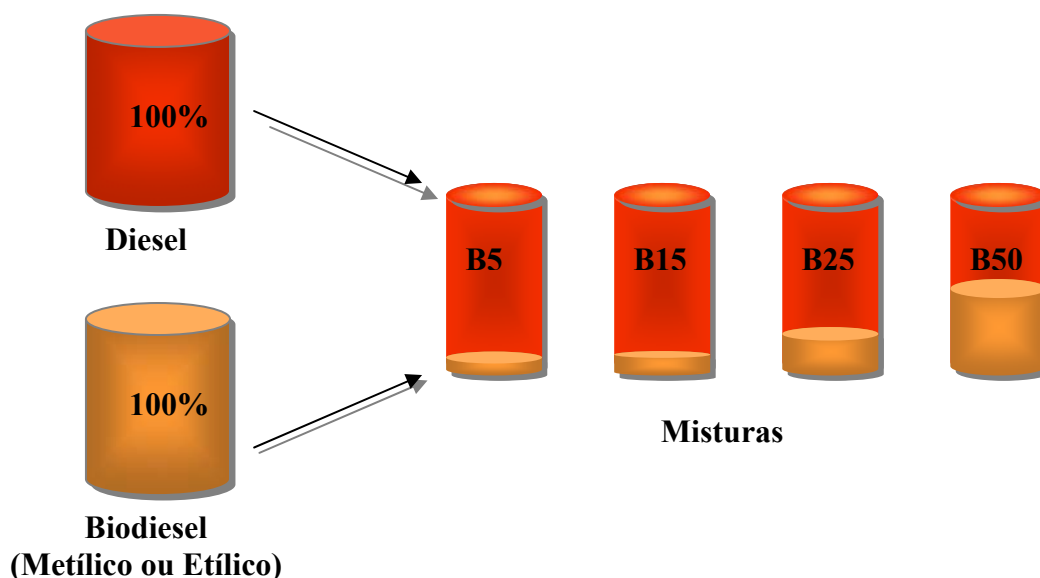


Figura 4. 2 Esquema Ilustrativo para Mistura do Biodiesel (Metílico ou Etilico) ao Diesel.

4.4 Ensaios de Envelhecimento Acelerado dos Biodieseis Metílico e Etilico

O ensaio de envelhecimento acelerado dos biodieseis metílico e etílico processou-se sob atmosfera de ar (com auxílio de uma bomba de aquário, cujo fluxo era de 30 mL min^{-1}), passando por um tubo de H_2SO_4 e depois sílica para que este ar entrasse em contato com o biodiesel isento de umidade, nas seguintes temperaturas: 150, 170, 190 e 210 °C. E, para cada temperatura foi coletada alíquota de 50 mL, nos tempo de 1, 6, 12, 24, 36 e 48 horas. Em seguida, todas as amostras coletadas foram submetidas à caracterização da viscosidade

absoluta. O sistema usado no processo de degradação térmica encontra-se ilustrado na Figura 4.3.

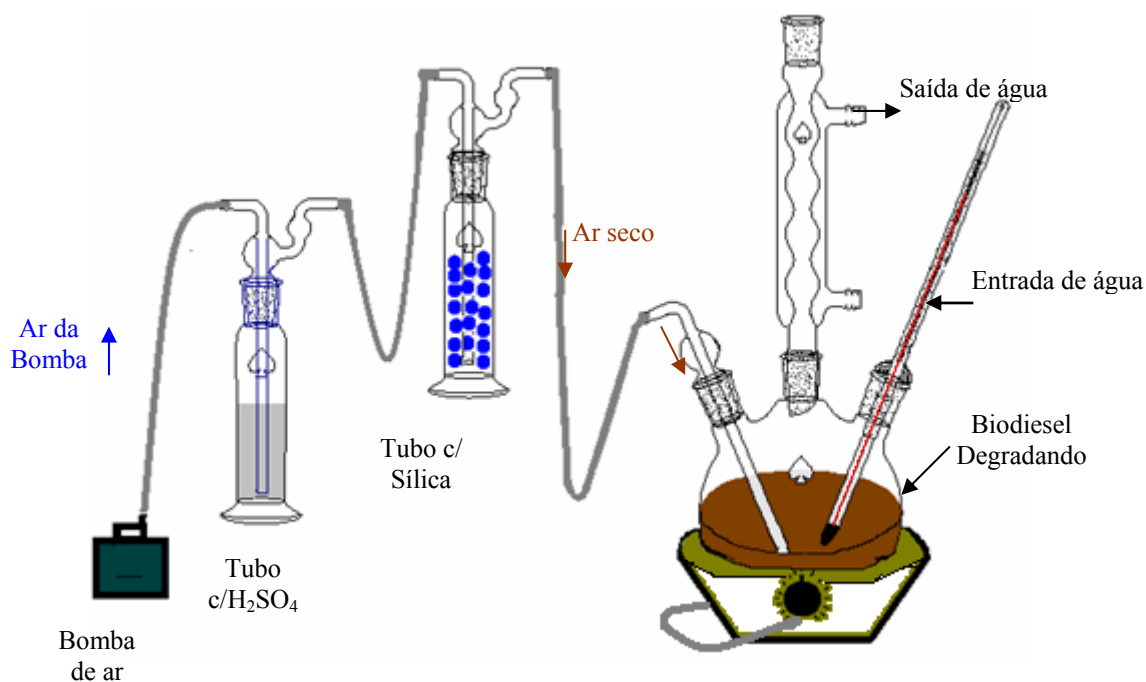


Figura 4.3 Esquema do processo de envelhecimento acelerado do biodiesel.

4.5 Procedimento de Armazenagem do Biodiesel Metílico e Etilico

Os produtos finais (biodiesel) de cada rota foram caracterizados e em seguida foram armazenados por um período de 90 dias (3 meses), durante os quais deu-se início ao acompanhamento do processo de oxidação. O estudo iniciou-se com 1 litro de biodiesel em cada recipiente. Os recipientes foram de aço-carbono com tampa de náilon, sob forma cilíndrica, com capacidade de 1,2 litros (Figura 4.4), expostos às variações climáticas (verão e inverno) do meio ambiente, entre os meses de maio a agosto, na cidade de João Pessoa - PB. As amostras foram coletadas a cada 15 dias, e identificadas como: 15, 30, 45, 60, 75, e 90 dias. As amostras coletadas eram imediatamente analisadas por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (P-DSC) e Espectroscopia de Absorção UV-vísivel.



Figura 4. 4 Recipientes de Aço-Carbono.

4.6 Técnicas de Caracterização

4.6.1 Parâmetros Físico-químicos

As análises físico-químicas para o óleo vegetal e o biodiesel da rota metílica e etílica foram realizadas de acordo com os padrões técnicos estabelecidos por órgãos competentes. Sendo que, para o óleo vegetal seguiu-se a especificação de acordo com as normas da AOCS (American Oil Chemists Society), com exceções para: Análise de umidade que foi seguida pelas normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz; e a análise de viscosidade cinemática a 40 °C foi efetuada seguindo as normas da ASTM (American Society of Testing and Materials). Sendo assim, as análises foram realizadas conforme os seguintes métodos (Tabela 4.2):

Tabela 4. 2 Análises e seus Respectivos Métodos Adotados para Especificar o Óleo vegetal.

Análises	Métodos
Índice de Iodo	Cd 1-25 da AOCS
Índice de Acidez	Cd 3a-63 da AOCS
Índice de Saponificação	TI 1a-64 da AOCS
Teor de Umidade	INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985
Viscosidade Cinemática a 40 °C	D – 445 da ASTM

Para o biodiesel puro (B100) e suas misturas biodiesel/diesel, foram adotados os parâmetros técnicos estabelecidos pela Resolução nº 42 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), e do diesel de acordo com a Portaria 310/2001 (Anexo I), que atualmente determina os padrões de qualidade nacional para o produto, tendo como referência American Society of Testing and Materials (ASTM) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). A Tabela 4.3 indica quais dos métodos de análises foram adotados neste trabalho tanto para o biodiesel puro como para as suas misturas biodiesel/diesel.

Tabela 4.3 Análises e seus Respectivos Métodos Adotados para Especificar o Biodiesel Puro e Misturas Biodiesel/Diesel.

Análises	Métodos
Massa Específica a 20 °C, Kg/m ³	ASTM D 1298
Enxofre (% m/m)	ASTM D 4294
Índice de Cetano, mín.	ASTM D 4737
Índice de Acidez	ASTM D 664
Índice de iodo	Cd 1-25 da AOCS
Glicerina livre (%)	ASTM D 6584 (8) (9)
Glicerina total (%)	ASTM D 6584 (8) (9)
Viscosidade Cinemática a 40 °C, mm ² .s ⁻¹	ASTM D 445
Destilação (°C)	ASTM D 1298
Ponto de fulgor (°C)	NBR 14598
Ponto de Entupimento de Filtro a frio	ASTM D 6371
Corrosividade ao Cobre, 3h a 50 °C, máx.	ASTM D 130

4.6.2 Análise da Viscosidade Absoluta

A viscosidade absoluta das amostras de diesel fóssil e dos biodieseis metílico e etílico foi acompanhada em um viscosímetro Brookfield LV-DVII na UFPB/Lacom, com adaptador para pequenas amostras e um spindle 18, acoplado a um controlador de temperatura, onde foi atribuída uma variação de temperatura entre ~5 a 100 °C, a fim de observar o perfil dessa viscosidade a temperaturas inferiores e superiores a 40 °C.

As amostras envelhecidas foram analisadas na temperatura de 25 °C.

4.6.3 Cromatografia em Fase Gasosa

A identificação e quantificação dos perfis dos ácidos graxos do óleo de soja e dos ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos correspondente aos biodieseis metílico e etílico, respectivamente, foram realizadas por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa da UFPB/Lacom, marca Shimadzu, modelo GC-MS QP 2010, cuja coluna capilar foi Durabond, com fase estacionária DB-5HT (30m de comprimento, 0,319 mm de diâmetro interno e 0,10 μm de espessura de filme, com intervalo de temperatura de -60 a 400 $^{\circ}\text{C}$).

Foram injetados 1 μL das amostras, com temperatura do injetor de 290 $^{\circ}\text{C}$, no modo split 1:50. A temperatura da inicial (oven) da coluna foi de 150 $^{\circ}\text{C}$ com a seguinte programação:

Tabela 4. 4 Programação do Cromatógrafo à Gás.

Razão de aquecimento ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)	Temperatura final ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura Isoterma (min)
0	150	1
2	170	1
1	185	1
5	240	2
20	300	2

Todas as análises foram efetuadas com o gás de arraste hélio, cujo fluxo foi de 42,3 $\text{cm}.\text{s}^{-1}$. A temperatura do detector de massa e a temperatura da interface foram de 250 $^{\circ}\text{C}$, com o início e o final da relação m/z de 40 e 1000, respectivamente. A caracterização dos perfis dos ácidos graxos ocorreu por comparação do espectro de massas com os padrões existentes na biblioteca do software (Mass Spectral Database NIST/EPA/NIH). Com base nos valores da área total dos picos identificados, sendo estes correspondentes a 100%, pôde-se quantificar a porcentagem de ácidos graxos em função da área relativa de cada pico.

Para não ocorrer saturação na coluna com a injeção direta da amostra do óleo de soja, esta foi submetida a um processo de esterificação, segundo metodologia proposta por Hartman & Lago (1973).

A determinação da quantidade de glicerina e de álcool presente nos biodieseis metílico e etílico, e da pureza do óleo de soja foram efetuadas, na Universidade Federal do Maranhão

(UFMA), em um cromatógrafo a gás (CG-FID), marca VARIAN CP3800, injetor split/splitless com divisão de fluxo e um detector de Ionização em Chamas (FID); Coluna capilar VARIAN (WCOT sílica fundida), fase estacionária 5 % fenil 95 % dimetilpolisiloxano com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura do filme.

O óleo de soja foi analisado empregando os métodos do Standard Methods for the Analysis of oils, fats and derivatives (SMAOFD), enquanto que para o biodiesel metílico e etílico foram seguidos às normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), Sociedade Americana para testes e materiais “American Society for Testing and Material” (ASTM).

4.6.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear Protônica (RMN¹H)

Os espectros de RMN¹H foram obtidos através de um espectrofotômetro da UFPB, com frequência de 200 MHz, marca VARIAN, modelo GEMINI 300BB, em clorofórmio deuterado.

4.6.5 Análise Térmica

A Análise Térmica é conceituada como: “um conjunto de técnicas, que permitem medir as mudanças de uma propriedade física e química de uma substância ou material em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura” (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

Neste caso, as técnicas utilizadas foram:

a) Termogravimetria (TG)

As curvas TG foram obtidas na UFPB/Lacom, em um analisador térmico, marca TA Instruments, modelo SDT 2960, através do método dinâmico de análise, com razões de aquecimento de 10, 15 e 20 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosferas de ar sintético e nitrogênio com fluxo de 110 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$ no intervalo de 28 – 600 $^{\circ}\text{C}$, utilizando cadinho de alumina, e massa da amostra de 10 mg.

b) Calorimetria Exploratória Diferencial com Temperatura Modulada (TMDSC)

As curvas TMDSC foram obtidas na UFPB/Lacom, em um calorímetro exploratório diferencial com temperatura modulada, marca TA Instruments, modelo TMDSC 2920, sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 110 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$, na razão de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e

intervalo de temperatura de -60 a 350 °C, no modo de operação Modulado ($\pm 0,2$ °C a cada 40 s), sendo utilizado cadinho de alumínio hermético, com massa da amostra de 5 mg.

c) Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (P-DSC)

As curvas P-DSC foram obtidas na UFPB/Lacom, através de um calorímetro exploratório diferencial acoplado a uma célula de pressão, marca TA Instruments, modelo DSC 2920, utilizando duas condições de análise: Análise dinâmica (a fim de auxiliar na seleção da temperatura da isoterma), e a análise isoterma (com a finalidade de determinar o período de indução à oxidação - OIT).

As curvas dinâmicas foram obtidas utilizando cadinho de Platina, com cerca de 10 mg da amostra, sob atmosfera de oxigênio e pressão de 203 psi (equivalente a 1400 kPa), com razão de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, no intervalo de temperatura de 25 a 500 °C. As isotermas foram realizadas nas mesmas condições de atmosfera, pressão e quantidade de amostra, mas com temperatura de isoterma de 110 °C (para as amostras de 0 a 45 dias) e 100 °C (para as amostras de 60 a 90 dias) por 60 min. Os valores do OIT foram determinados pela diferença do tempo onset e o tempo inicial (tempo em que a amostra atingiu a temperatura de isoterma 100 e 110 °C).

4.6.6 Termogravimetria Acoplada a Espectroscopia de Infravermelho (TG-FTIR)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em atmosfera de He (100 mLmin⁻¹), razões de aquecimento de 10 °C min⁻¹, na faixa de temperatura de 30 a 600 °C. Com o intuito de reduzir o gradiente térmico e auto-aquecimento térmico, todos os experimentos foram realizados utilizando aproximadamente 10 mg da amostra.

O perfil dos produtos gasosos envolvidos nos processos térmicos foi avaliado via acoplamento da unidade TG modelo (TA Instruments) a um espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier Excalibur (Bio-Rad). Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm⁻¹, com tempo de resolução de 0,2 s. Em todos os ensaios, foi realizada a pré-purga do sistema com He (100 mL min⁻¹).

Esta análise foi realizada no laboratório do Professor Dr. Csaba Novák (Hungria).

4.6.7 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta- Visível

Tanto as misturas biodiesel/diesel, quanto o acompanhamento dos biodieseis metílico e etílico durante o processo de armazenagem, foram avaliados por espectroscopia ultravioleta, onde se utilizou um espectrofotômetro UV/Vis na UFPB/Lacom, marca Shimadzu, modelo 2550, cuja varredura dos espectros foram de 200 a 400 nm, com cubeta de quartzo de 1 cm. Todas as amostras foram diluídas em diclorometano, na concentração de 5 ppm.

Capítulo V

Resultados e Discussão

5. Resultados e Discussão

Para se iniciar qualquer estudo, faz-se necessária uma avaliação dos parâmetros físicos e químicos das matérias-primas a serem utilizadas como base no processo. De posse desta avaliação, pode ser apontada qualquer alteração ocorrida durante a síntese ou no produto resultante. Diante deste princípio, foram investigadas algumas propriedades do óleo de soja, tido como a base da síntese do biodiesel. Também foi analisado o diesel fóssil, tido como referência em algumas análises com finalidade de comparação ao biodiesel puro, e também um dos produtos da mistura binária.

5.1 Propriedades Físicas e Químicas do Óleo de Soja

Conforme já mencionado, em capítulos anteriores deste trabalho, a reação de transesterificação pode ser influenciada por propriedades do óleo e/ou gordura, que são indesejáveis no processo de obtenção de biodiesel, além de produzir um produto de má qualidade. Diante de inúmeras propriedades envolvidas, podem ser elencadas duas: a **presença da umidade** (porque promove a desativação do catalisador, e conseqüentemente, a formação de ácidos graxos livres), e a **quantidade de ácidos graxos livres**, por favorecer a reação de saponificação, transformando os ácidos graxos em sabão e formando moléculas de água.

Freedman *et al.* (1984) e Silva (2005) relata que se a acidez do óleo for menor que 1 mg KOH/g, (independente de ter sido o óleo degomado ou refinado), não é necessário neutralizá-lo, pois, deste modo a reação procederá com maior eficiência. Também é importante frisar que a acidez elevada também pode catalisar reações intermoleculares, as quais afetariam a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão, bem como a ação corrosiva nos componentes metálicos no motor. No que competem à umidade, ambos enfatizaram que todas as matérias-primas deveriam ser anidras, com isto, o óleo deveria obter valor abaixo ou igual a 0,5% de teor de água, que é ideal para a reação de transesterificação, em virtude de não ocasionar a formação de sabão, além de favorecer o rendimento da reação.

De acordo com estes relatos, fez-se neste trabalho algumas análises químicas do óleo de soja refinado, conforme ilustra a Tabela 5.1, antes de iniciar a síntese do biodiesel. Foi

constatado que o óleo não apresentou nenhuma alteração que pudesse comprometer a qualidade do biodiesel.

Tabela 5. 1 Parâmetros Químicos do Óleo de Soja Usado no Experimento

Análises	Óleo de Soja
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,28
Ácidos Graxos Livres (%)	0,11
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	189,0
Índice de Iodo (g I ₂ /100g)	122,6
Umidade (% água)	0,06
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² .s ⁻¹)	38,40

5.1.1 Perfil dos Ácidos Graxos do Óleo de Soja Obtido por Cromatografia Gasosa

Através da cromatografia de fase gasosa foi possível determinar a composição em ácidos graxos referente ao óleo de soja comercial adotado como matéria-prima na produção do biodiesel e, conseqüentemente, quantidade e pureza de triacilglicerídeos.

De acordo com a Tabela 5.2, estão descritos os resultados (em percentuais) da composição dos ácidos graxos presentes no óleo. Também é possível, constatar a separação de todos os ácidos graxos em forma de picos no cromatograma (Apêndice A - cromatograma do óleo de soja). O óleo de soja apresentou 17,03 % de ácidos graxos saturados, 82,48% de ácidos graxos insaturados, confirmando uma maior predominância para o ácido graxo linoléico, e 0,48% de alguns traços de ácidos graxos saturados e insaturados, não identificados, perfazendo um total de 99,99 % de ácidos graxos na sua composição. Segundo análise efetuada (Apêndice B), pode ser apontado o percentual de pureza associada aos triacilglicerídeos de 97,92 %.

Tabela 5. 2 Composição de Ácidos Graxos do Óleo de Soja

Ácidos Graxos	Nº de Carbonos	Tempo de Retenção (min)	Concentração (%)
Tetradecanóico (Mirístico)	C 14:0	4,341	0,0643
Hexadecanóico (Palmítico)	C 16:0	7,995	11,9797
Octadecanóico (Esteárico)	C 18:0	13,678	4,2375
Eicosanóico (Araquídico)	C 20:0	21,084	0,3252
Docosanóico (Behênico)	C 22:0	30,695	0,4273
9- Hexadecanóico (Palmitoleíco)	C 16:1 (9)	7,444	0,0512
9-Hexadecenóico (Oléico)	C 18:1 (9)	12,798	27,7993
9,12-Octadecadienóico (Linoléico)	C 18:2 (9,12)	12,587	54,4007
9,12,15-Octadecatrienóico (Linolênico)	C 18:3 (9,12,15)	13,136	0,2314
Outros	-	-	0,4834
		Total	100

5.1.2 Ressonância Magnética Nuclear Protônica (RMN¹H) para o Óleo de Soja

De acordo com a Figura 5.1, pode ser elencada a presença dos grupos característicos da molécula do óleo em questão. No espectro de RMN¹H do óleo de soja observam-se oito conjuntos de sinais, que estão associados aos componentes apresentados na Tabela 5.3 (GHESTI, 2006; SILVERSTAIN, 2000). É importante esclarecer que a numeração de 1 a 8, identifica cada sinal que aparece no espectro de RMN¹H, correlacionando então, com a possível estrutura. E não identifica a questão da equivalência dos hidrogênios, como por exemplo, no caso das olefinas (-CH=CH-) que no ácido linoléico possui dois conjuntos, das quais os hidrogênios não são quimicamente equivalentes.

Tabela 5. 3 Atribuição dos Picos Detectados por RMN¹H

1) hidrogênios de olefina e 1') hidrogênio metino do glicerina	-CH=CH- $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{CO}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CO}_2 \end{array}$	5,20 – 5,40 ppm
2 e 2') hidrogênios metilenos do glicerina	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{CO}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CO}_2 \end{array}$	4,15 - 4,30 ppm
3) hidrogênios dialilmetilênicos (prótons alílicos internos)	-CH=CH-CH ₂ -CH=CH-	3,60 - 3,80 ppm
4) grupos metilenos α -carboxílicos	-(CH ₂) _n -CH ₂ -CO ₂	2,20 - 2,40 ppm
5) grupos vizinhos aos carbonos insaturados (prótons alílicos externos)	-CH=CH-CH ₂ -(CH ₂) _n -	1,85 - 2,15 ppm
6) grupos metilenos vizinhos aos grupos CH ₂ alílicos	CH=CH-CH ₂ -CH ₂ - (CH ₂) _n -CH ₃	1,45 - 1,65 ppm
7) grupos metilenos vizinhos aos átomos de carbono saturados	CH ₂ -(CH ₂) _n -CH ₃	1,15 - 1,40 ppm
8) grupos metílicos terminais	-(CH ₂) _n -CH ₃	0,80 - 1,0 ppm

Com a elucidação desses sinais e sabendo que a maior percentagem de ácido graxo, neste trabalho, foi do ácido linoleico, tem-se abaixo uma das prováveis estruturas do triacilglicerídeo. E a partir deste dado é possível monitorar a presença de triacilglicerídeos no material de partida e a ausência dos mesmos no produto, juntamente com o aparecimento do sinal que caracteriza os ésteres metílicos ou etílicos (dependendo o álcool utilizado na síntese), confirmando a obtenção do biodiesel.

Os sinais encontrados nos espectros de RMN¹H dos produtos formados (Figura 5.2 e 5.3) confirmam a conversão de forma bastante eficiente. O óleo de soja contém triacilglicerídeos e esses compostos são identificados, no espectro de RMN¹H, pelos sinais em $\delta = 4,15$ (dd), 4,30 (dd) e 5,35 (m) que caracterizam os hidrogênios do glicerol esterificado. Esses sinais não aparecem nos espectros dos produtos obtidos, indicando o desaparecimento do material de partida (GERIS et al., 2007).

5.2 Avaliação da Síntese dos Biodieseis Metílico e Etilico

Com a realização das duas sínteses (biodieseis metílico e etílico), sendo alterado apenas o álcool, foi observada a ocorrência de diferenciação em ambos os processos, no que diz respeito ao tempo da reação. Para se obter o biodiesel etílico, faz necessário o dobro do tempo da reação do biodiesel metílico, isto é, enquanto os ésteres de ácidos graxos metílicos levam 30 minutos para ser transesterificados por completo à temperatura de 32 °C, os ésteres de ácidos graxos etílicos levam 60 minutos. Além disso, durante a transesterificação de ambos, é possível observar uma variação de cores que vai do amarelo-alaranjado, verde escuro, ao marrom-avermelhado (sendo muito mais perceptível visualmente na obtenção dos ésteres dos ácidos graxos etílicos). Tal efeito pode ser explicado pela excitação e relaxação dos elétrons, uma vez que, está ocorrendo uma mudança estrutural para a formação dos produtos.

O tempo de decantação para a separação das fases, biodiesel e glicerina, também é diferenciado quando se compara os dois processos de obtenção. No biodiesel etílico a glicerina leva um tempo maior para se decantar do que no biodiesel metílico. Isto é justificado, devido ao álcool etílico solubilizar a glicerina.

A obtenção de altos rendimentos da reação e a purificação final dos ésteres (metílicos e etílicos) depende da eficiência com que se obtém a separação entre as fases que contêm os ésteres (fase superior) e o glicerol (fase inferior).

De modo que, o rendimento reacional para as sínteses: biodiesel na rota metílica e rota etílica, em relação à massa inicial do óleo de soja, indicaram 98,1 e 96,0 %, respectivamente, nas mesmas condições de síntese.

5.2.1 Propriedades Físicas e Químicas dos Biodieseis Metílico e Etilico

A qualidade do biodiesel produzido é um fator fundamental que condiciona um bom funcionamento e tempo de vida útil de um motor. Independentemente da rota tecnológica de produção, a aceitação do biodiesel no mercado precisa ser assegurada e, para isso, é imprescindível que esse produto esteja dentro das especificações internacionalmente aceitas para o seu uso.

No Brasil, estes parâmetros de qualidade foram inicialmente pré-fixado pela Resolução da ANP nº 42, de 24/11/2004 - Retificada em DOU 10/04/2005 (Anexo I), cuja proposta foi baseada em normas já existentes na Alemanha (DIN) e nos Estados Unidos (ASTM). No entanto, alguns destes parâmetros estão em constante estudo pela comunidade científica

brasileira, a fim de que os limites de aceitação de cada parâmetro físico-químico estejam adequados para as condições brasileiras.

Neste sentido, as análises físicas e químicas dos biocombustíveis derivados do óleo de soja neste trabalho, foram comparadas com o Regulamento Técnico nº 4 da ANP. Como pode ser observado na Tabela 5. 4, todos os valores corroboraram com os limites permitidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), satisfazendo as exigências dessa resolução. Entretanto, mesmo controlando a umidade, deixando-a, dentro dos limites estabelecidos, o biodiesel expira atenção, por ser higroscópico, pois o mesmo possui afinidade com vapor d'água. A literatura aponta que a presença de água em excesso no combustível pode provocar corrosão nos motores que o utilizam, além de favorecer o crescimento de microorganismos.

Na análise de glicerina livre foi possível comprovar a eficiência quanto à purificação dos biodieseis, uma vez que os resultados obtidos atendem à legislação que estabelece uma tolerância de no máximo 0,02% de glicerina livre no biodiesel.

O ponto de fulgor (ou ponto de ignição) indica a temperatura mínima na qual o combustível entra em combustão, sob presença de chama. Portanto, conforme ilustrado na Tabela 5.4, o ponto de ignição do biodiesel metílico (168 °C) e etílico (170 °C), estão, acima do valor mínimo permitido do pelo Regulamento Técnico nº 4 da ANP, significando maior segurança de armazenagem, manuseio e utilização do que o combustível diesel convencional.

O teor de enxofre para o biodiesel, conforme apresentado na Tabela 5.4, não é especificado pela ANP, mas recomenda-se que seja analisado em conjunto com as demais características (Anexo I), e que sejam informados os resultados para que ela possa monitorar a ocorrência de enxofre no biodiesel. É importante frisar que o biodiesel puro é isento de enxofre, pois é proveniente de óleos vegetais e/ou gorduras de animais ou residuais, mas quando adicionado ao diesel convencional incorpora o enxofre.

Os produtos derivados do enxofre são bastante danosos ao meio ambiente, ao motor e seus componentes. O enxofre forma compostos que promovem desgaste dos motores, seja através de corrosão ou de depósitos. Os óxidos de enxofre, resultantes da combustão, formam ácido sulfúrico, na presença de água, atacando cilindros e anéis de segmento, principalmente nas fases de partida a frio e aquecimento do motor (PARENTE, 2003).

O índice de iodo indica o teor de insaturação do combustível, avaliando assim, a tendência do combustível de se oxidar, e deste modo favorece a ocorrência da polimerização e formação de depósitos de “goma” nos motores do ciclo a diesel (LANG et al, 2001; WAGNER et al., 2001; KNOTHE, 2002). Logo, quanto maior for à insaturação de um ácido

graxo, maior será o índice, indicando uma maior instabilidade oxidativa, desfavorecendo aplicações industriais do biodiesel como lubrificante (LANG et.al, 2001; WAGNER et.al., 2001) e como combustível.

De acordo com a composição do óleo de soja obtido neste trabalho (Tabela 5.2) com os reportados na literatura (KNOTHE et. al, 2006), a predominância maior foi para os ácidos graxos insaturados (linoleico, oléico), o que é favorável ao processo oxidativo. Além disso, segundo reporta Knothe (2002), quanto maior for o índice de iodo ($\gg 115$ % I_2 absorvido) de um biodiesel maior será a tendência de ocorrer polimerização e formação de depósitos de “goma” nos motores do ciclo a diesel.

Tabela 5. 4 Características Físicas e Químicas dos Biodieseis Metílico e Etilico

Análises		Biodiesel		Especificação Biodiesel (ANP)
		Metílico	Etilico	
Índice de Acidez (mg KOH/g)		0,69	0,55	0,80
Índice de Iodo (g I_2 /100g)		114	105	NC
Umidade (% água)		0,04	0,05	0,05
Glicerina Livre % (m/m)		0,01	0,01	0,02
Glicerina Total % (m/m)		0,19	0,17	0,38
Viscosidade Cinemática a 40 °C ($mm^2.s^{-1}$)		5,75	5,83	NC
Massa Específica a 20 °C (kg/m^3)		882,8	878,4	(1)
Destilação (°C)	Ponto Inicial de Ebulição	327	335	(2)
	50 % Recuperado, máx.	334	341	
	85 % Recuperado, máx.	340	348	
	Ponto Final de Ebulição	352	362	
Ponto de Fulgor, min (°C)		168	170	100
Enxofre Total, máx. (%)		0,00	0,00	NC
Índice de Cetano, mín.		56	60	45
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio		-5	10	(3)
Corrosividade ao Cobre, 3 h a 50 °C, máx.		1a	1a	1a ^(*)

NC = Não citada; (1) utilizar o mesmo limite para do Diesel automotivo, tipo B: 820 a 880 Kg/m^3 ;

(2) Temperatura equivalente a pressão atmosfera; (3) Utilizar o mesmo limite correspondente ao diesel automotivo; (*) 1a é o melhor nível dentro de uma escala de corrosividade ao cobre - límpido e isento de impureza.

5.2.2 Perfis Cromatográficos dos Biodieseis obtidos pelas Rotas Metílica e Etilica

Os perfis cromatográficos de ambos os biodieseis, apresentados na Tabela 5.5, mostram a composição dos ésteres de ácidos graxos alquílicos obtidos no final de todo o processo de síntese. Em ambos os processos, podem ser constatados aumento da concentração nos ésteres de ácidos graxos saturados, metílico 19,14 % e etílico 23,17 %, visto que, antes da síntese, a concentração dos ácidos graxos saturados foi de 17 % (Tabela 5.2).

Tabela 5. 5 Composição dos Ésteres de Ácidos Graxos Alquílicos referente aos Biodieseis Metílico e Etilico

Ésteres de Ácidos Graxos	Nº de Carbono	Biodiesel Metílico		Biodiesel Etilico	
		Tempo retenção (min)	Conc. (%)	Tempo retenção (min)	Conc. (%)
Tetradecanoato (Mirístico)	C 14:0	4,299	0,0783	5,317	0,0918
Hexadecanoato (Palmítico)	C 16:0	8,003	13,3163	9,704	16,0767
Octadecanoato (Esteárico)	C 18:0	13,705	4,8139	16,231	5,8155
Eicosanoato (Araquídico)	C 20:0	21,974	0,4174	25,421	0,5176
Docosanoato (Behênico)	C 22:0	30,623	0,5173	32,367	0,6739
9- Hexadecanoato (Palmitoleíco)	C 16:1 (9)	7,390	0,0689	8,993	0,0982
9-Octadecanoato (Oléico)	C 18:1 (9)	12,955	24,5429	15,323	25,4624
9,12-Octadecadienoato (Linoléico)	C 18:2 (9,12)	12,755	55,3923	15,097	50,0894
9,12,15-Octadecatrienoato (Linolênico)	C 18:3 (9,12,15)	13,166	0,1150	15,610	0,1810
Outros	-	-	0,7377	-	0,9935
		Total	100	Total	100

Também se avaliou a pureza dos ésteres de ácidos graxos alquílicos, subtraindo a quantidade de teor de glicerina, mo- di- e triglicerídeos e álcool, ainda existente nos biodieseis, com a finalidade de se conhecer o real percentual de ácidos graxos transformados

em ésteres de ácidos graxos alquílicos. No tocante a este trabalho foram obtidos 96,08 % de pureza para os ésteres metílicos e 97,51 % de pureza em ésteres etílicos. Tais resultados são considerados excelentes, uma vez que a quantidade de ácidos graxos presente no óleo de soja foi de 97,92 % (Apêndice B).

De acordo com Kucek (2004), rendimento de 100% em ésteres não pode ser atingido quando a reação de transesterificação é realizada em uma única etapa, dada à natureza do equilíbrio regido pelo Princípio de Le Chatelier. Conforme tais estudos, a produção de um biodiesel de qualidade exige uma segunda etapa reacional, cujo emprego evita a presença de glicerídeos em níveis superiores aos estabelecidos pela especificação do produto.

Entretanto, a literatura reporta alguns estudos referente à otimização destas sínteses de biodiesel em uma única etapa. Dentre elas, destaca-se a pesquisa de Brandão (2006), uma vez que se obtêm algumas similaridades com o que foi desenvolvido neste trabalho, quanto às condições do processo de transesterificação do biodiesel metílico e etílico com o óleo de soja comercial refinado, que foram: na síntese do biodiesel metílico foi obtido rendimento em massa de 98,35 % e teor de ésteres de 96,61 %, na razão molar óleo-álcool de 1:5,84 (m/m), 1% de KOH, tempo de reação de 90 min a temperatura ambiente; Enquanto que, na síntese do biodiesel etílico, o rendimento em massa foi de 64,07 % e teor em ésteres de 97,75 %, na razão molar óleo-álcool de 1:11,8 (m/m), 2 % (p/v) de KOH por peso do óleo vegetal, a temperatura ambiente, e com tempo de reação de 60 min.

Comparando os resultados obtidos neste trabalho com os reportado por Brandão, pode-se constatar um bom aperfeiçoamento na obtenção de biodiesel nas rotas metílica e etílica, a partir da otimização das razões óleo-álcool e concentração de KOH.

5.2.3 Ressonância Magnética Nuclear Protônica (RMN¹H) dos Biodieseis Metílico e Etílico

A técnica analítica, Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN¹H) nos possibilitou monitorar variações no sinal dos hidrogênios glicerina, sendo empregada como complemento para confirmar o processo da reação de transesterificação dos triacilgliceróis presentes no óleo, levando a sua conversão em ésteres de ácidos graxos alquílicos.

Foi evidenciado nos espectros RMN¹H dos ésteres metílico (Figura 5.2) e etílico (Figura 5.3), a ausência dos sinais correspondentes aos hidrogênios do grupo CH₂ da glicerina, no intervalo de $\delta = 4$ a 4,5 ppm, existente no espectro do óleo de soja (Figura 5.1), na forma de multipletto (duplo dublete). Isso indica a transformação, em ambas as sínteses, triacilglicerídeos em ésteres de metila e ésteres de etila.

Segundo estudos de Kucek (2004) e Ghesti (2006), quando os espectros de RMN¹H, tiverem sobreposições entre os sinais dos prótons dos metilênicos da glicerina com o éster da etoxila, não é possível distingui-los, e nem se quer relacionar as áreas destes referidos prótons. Caso este fato ocorra, sabe-se que a reação não foi 100 % completa.

Os resultados obtidos indicam para o biodiesel metílico, o desaparecimento do duplo-dublete (multipletto), observado no espectro RMN¹H do óleo, para um aparecimento de um singletto muito forte na região, $\delta = 3,5 - 3,7$ ppm (Figura 5.2), correspondente ao hidrogênios da metóxila (-OCH₃). Para o biodiesel etílico, pode ser visto um quarteto bem definido ($\delta = 4,05 - 4,20$ ppm), referente aos hidrogênios metilênicos da etoxila (Figura 5.3). E o triplete referente ao CH₃ que estar acoplado ao quarteto da etoxila pode ser sugerido na região de campo alto, ou seja, maior proteção ($\delta = 1,0$ a 1,5 ppm). Confirmando assim, a transformação dos triacilglicerídeos em ésteres metílicos e etílicos.

5.2.4 Influência da Reação de Transesterificação na Viscosidade Absoluta

A Figura 5. 4 ilustra graficamente o comportamento da viscosidade absoluta para as amostras do óleo de soja, biodiesel metílico e etílico, e também do diesel fóssil com fins comparativo.

Antes do processo da transesterificação, a maior viscosidade absoluta é do óleo vegetal, devido a presença da glicerina. Depois da reação de transesterificação, com a obtenção dos biodieseis nas vias metanólica e etanólica evidenciaram-se uma redução bastante significativa dessa viscosidade, que foi proveniente da quebra dos triacilgliceróis, tendo como resultando os ésteres metílicos (BSM) e etílicos (BSE), conforme observado pelas análises de cromatografia e RMN. Comparando a viscosidade do diesel com a do biodiesel metílico e etílico, observa-se que as viscosidades absolutas dos biodieseis são bem próximas á do diesel fóssil. Portanto, isso indica mais uma vez a eficácia do processo de transesterificação. Também, é possível observar entre os biodieseis que a viscosidade do BSM é maior em relação ao BSE. Isto pode ser explicado pelo fato de o biodiesel metílico apresentar traços de glicerina, mo-, di- e triglicerídeos a mais do que o BSE, sendo de 2,80 % para o BSM e de 2,42 % para o BSE (Apêndice B).

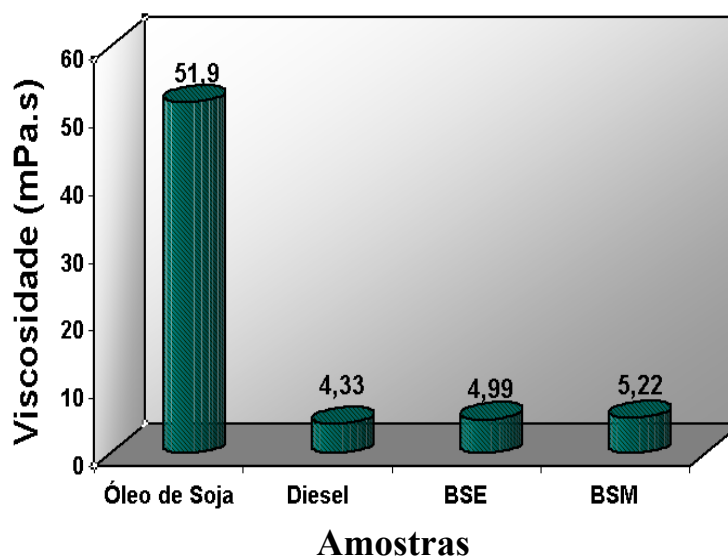


Figura 5. 4 Valores da Viscosidade Antes e Após o Processo de Transesterificação, e o Diesel como Referência.

Os comportamentos da viscosidade absoluta dos biodieseis e do diesel foram comparados variando a temperatura no intervalo de 5 a 100 °C (Figura 5. 5). Foi observado que, os biodieseis apresentaram perfis similares ao diesel, tendo este, menor viscosidade

comparado com os demais. Sobretudo, tal comportamento indica uma boa utilização destes dois combustíveis (BSM e BSE), em motores do ciclo a diesel, principalmente em países ou regiões de clima frio, pois evidencia uma menor viscosidade que o diesel fóssil, em temperatura abaixo de 11,5 °C para o BSM e 12 °C para o BSE.

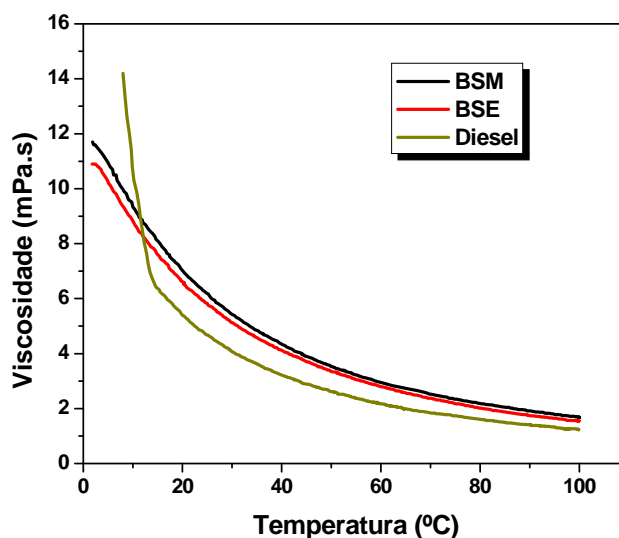


Figura 5. 5 Viscosidade versus a Variação da Temperatura referente aos Biodieseis de Soja Metílico (BSM) e Etílico (BSE) e Diesel.

5.3 Decomposições Térmicas dos Óleos e dos Combustíveis

5.3.1 Perfil Termogravimétrico em Diferentes Atmosferas e Razões de Aquecimento

As amostras do óleo de soja, diesel e biodiesel metílico e etílico foram avaliadas em diferentes atmosferas (ar sintético e nitrogênio), bem como nas razões de aquecimentos 10, 15 e 20 °C.min⁻¹. Avaliando as razões de aquecimentos, é possível constatar a ocorrência de uma maior mudança no perfil da curva na razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, que foi graficamente destacada em todas as curvas térmicas.

a) Óleo de Soja

Na curva TG, Figura 5.6 (a), sob atmosfera oxidante, pode ser observada três etapas de perda de massa entre o intervalo de 184 a 554 °C (conforme ilustra a Tabela 5.6). Já na

atmosfera de nitrogênio (Figura 5.6 (b)) ocorreu apenas uma etapa de perda de massa iniciada em 268 °C e finalizada em 493 °C, com 99,9% de perda de massa (Tabela 5.6).

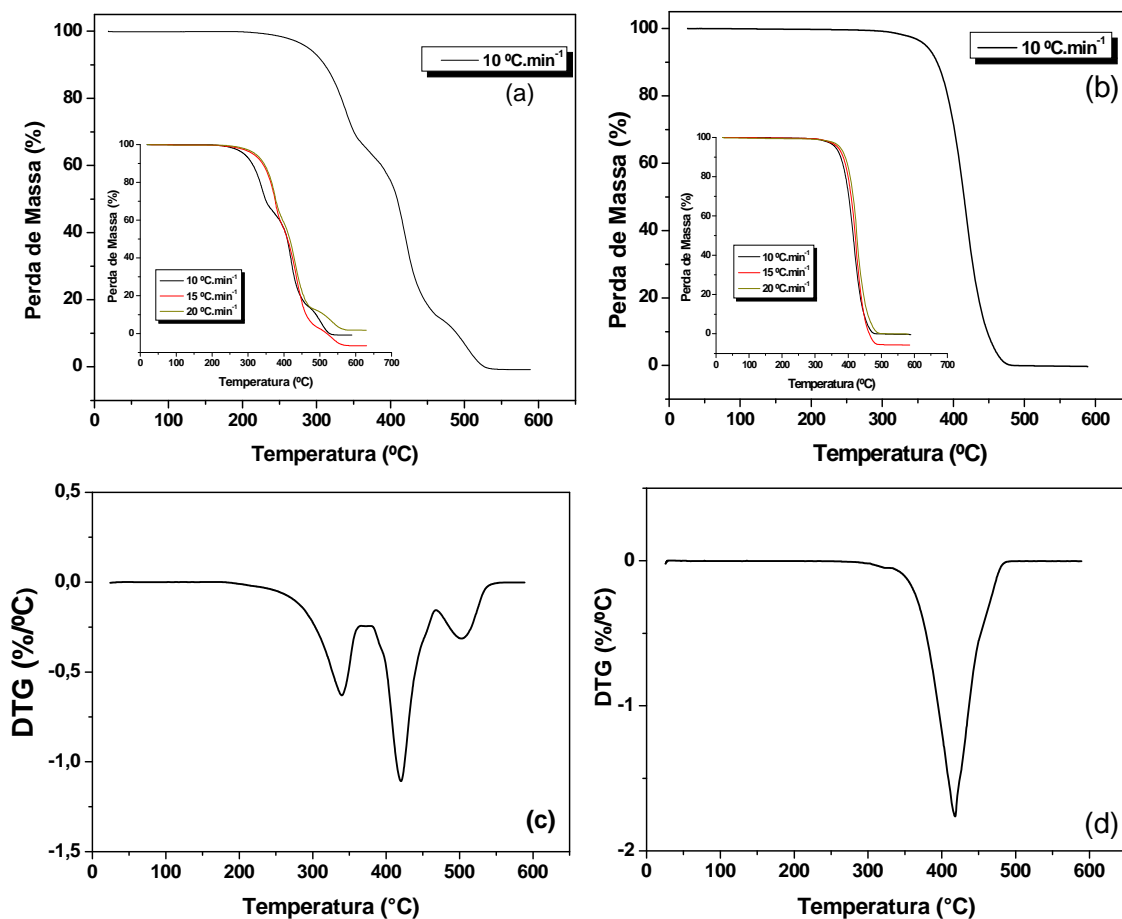


Figura 5. 6 Curvas TG do Óleo de Soja nas Atmosferas de Ar Sintético (a) e Nitrogênio (b), com Razões de Aquecimento 10, 15 e 20 °C.min⁻¹. E Curvas DTG do Óleo de Soja em Atmosferas de Ar Sintético (c) e Nitrogênio (d) na Razão de Aquecimento de 10 °C. min⁻¹.

Tabela 5. 6 Dados Termogravimétricos do Óleo de Soja na Razão de Aquecimento 10 °C.min⁻¹

Atmosfera	Etapas	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	T _{pico} (°C)	ΔMassa (%)
Ar Sintético	1	184	353	339	30,9
	2	353	464	420	54,1
	3	464	554	505	15,0
N ₂	1	268	493	416	99,9

Ao comparar as curvas dos óleos nas atmosferas de ar sintético e de nitrogênio, observa-se similaridade entre a segunda etapa em ar sintético (nas três razões de aquecimento) e a etapa em nitrogênio. Isto indica que essas etapas estão associadas à volatilização do óleo. As demais etapas em ar sintético podem ser atribuídas a combustão dos componentes de cadeia curta (1^o etapa) e posterior combustão do polímero formado durante o próprio ensaio (3^o etapa).

Sobretudo, as atmosferas tiveram influência na decomposição do óleo de soja, uma vez que, o processo de decomposição foi iniciado mais rápido sob atmosfera ar sintético (oxidante) do que nitrogênio (inerte). Tendo em vista que na atmosfera oxidante ocorre por processo de combustão, enquanto a inerte por pirólise. Por outro lado, o final da reação, em atmosfera oxidante, ocorre em temperatura maior, o que pode ser atribuído à polimerização do óleo de soja.

b) Diesel Fóssil

As curvas TG do diesel fóssil em atmosfera de ar sintético e nitrogênio (Figura 5.7 (a) e (b)), indicaram apenas uma etapa de perda de massa, correspondente aos intervalos de temperatura exposto na Tabela 5.7, atribuídos à volatilização dos hidrocarbonetos. Neste caso, não foi verificada nenhuma influência das atmosferas no diesel fóssil, pois o comportamento térmico se processou de forma semelhante em ambas. Esse comportamento indica, portanto, que o oxigênio presente no ar sintético não leva a processo oxidativo no diesel, predominando então, a volatilização.

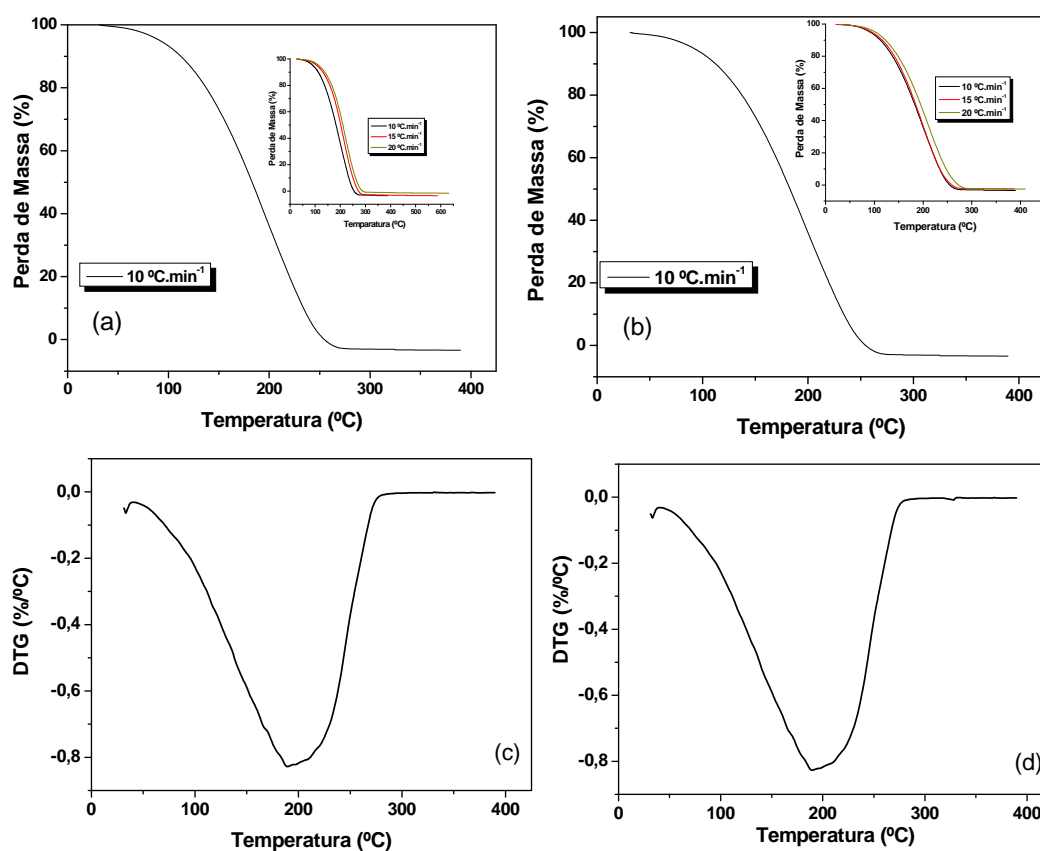


Figura 5. 7 Curvas TG do Diesel fóssil em Atmosfera de Ar Sintético (a) e Nitrogênio (b), com Razões de Aquecimento 10, 15 e 20 °C.min⁻¹. E Curvas DTG nas Atmosferas de Ar Sintético (c) e Nitrogênio (d) na Razão de Aquecimento 10 °C. min⁻¹.

Tabela 5. 7 Dados Termogravimétricos do Diesel Fóssil na Razão de Aquecimento 10 °C.min⁻¹.

Atmosfera	Etapas	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	T _{pico} (°C)	ΔMassa (%)
Ar Sintético	1	38	277	201	99,9
N ₂	1	41	274	190	99,9

c) Biodiesel Metílico e Etilico

A Figura 5.8 (a-d) apresenta o perfil do comportamento térmico do biodiesel metílico nas atmosferas de ar sintético e de nitrogênio.

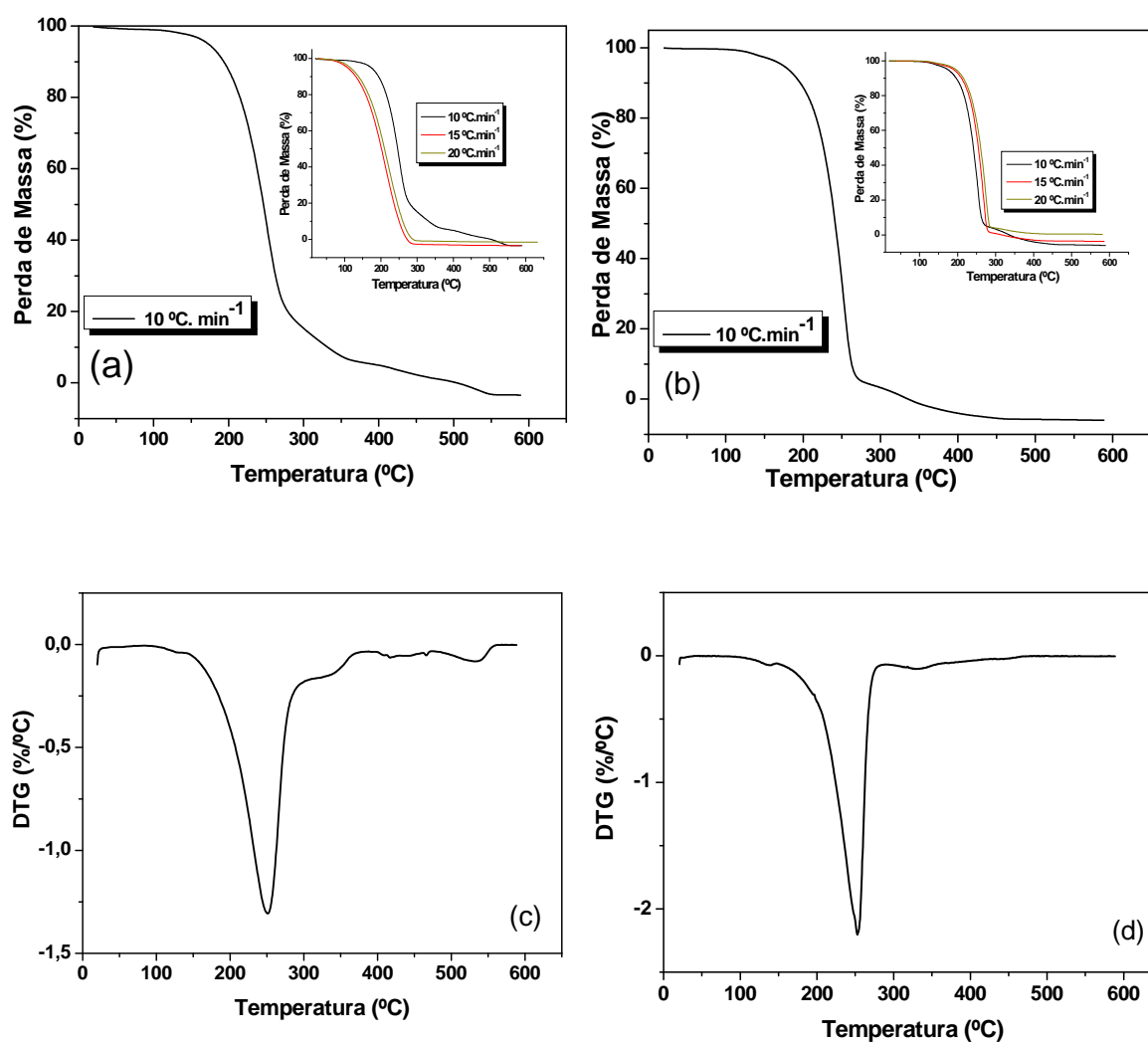


Figura 5. 8 Curvas TG do Biodiesel Metílico em Atmosfera de Ar Sintético (a) e Nitrogênio, com Razões de Aquecimentos de 10, 15 e 20 °C. min⁻¹. (b) E Curvas DTG do Biodiesel Metílico em Atmosferas de Ar Sintético (c) e Nitrogênio (d) na Razão de 10 °C. min⁻¹.

Na curva TG do biodiesel metílico em atmosfera de ar sintético (Figura 5.8 (a)), foram constatadas quatro etapas de perda de massa de: 76,9; 15,4; 5,6 e 2,2 % conforme ilustrado na Tabela 5. 8. Enquanto que, em atmosfera de nitrogênio (Figura 5.8 (b)) o biodiesel metílico consistiu de duas etapas de perda de massa de: 93,7 e 6,3 % cujos intervalos de temperatura foram respectivamente 99 - 271 e 271- 471 °C. Logo, acredita-se que a 1ª e a 2ª etapa em atmosfera de ar sintético e a 1ª etapa em atmosfera de nitrogênio estão associadas à volatilização dos ésteres metílicos (principalmente dos seus maiores componentes linoleato e oleato de metila). Processo esse, confirmado pelos valores obtidos da destilação exposto na Tabela 5.4, visto que a temperatura inicial e a final da destilação foram de 327 e 352 °C.

Quanto às últimas etapas, sugere-se que diante do aquecimento, ocorreu a polimerização do biodiesel, seguida do processo de combustão deste. De acordo com a curva TG ilustrada na Figura 5.6 (a-b), o óleo de soja acima de 400 °C apresenta este mesmo comportamento, sendo finalizado a uma temperatura de 554 °C (para a atmosfera oxidativa) e 493 °C (para a atmosfera inerte).

Tabela 5. 8 Dados Termogravimétricos do Biodiesel Metílico na Razão de Aquecimento de 10 °C.min⁻¹

Biodiesel Metílico					
Atmosfera	Etapas	T_{inicial} (°C)	T_{final} (°C)	T_{pico} (°C)	ΔMassa (%)
Ar Sintético	1	96	273	250	76,9
	2	273	358	291	15,4
	3	358	477	379	5,6
	4	477	562	534	2,2
N₂	1	99	271	253	93,7
	2	271	471	285	6,3

Para o biodiesel etílico, pode ser visto na Figura 5.9 (a-d) o comportamento térmico nas atmosferas de ar sintético e de nitrogênio, enquanto que, na Tabela 5.9 os dados termogravimétricos referente a este comportamento.

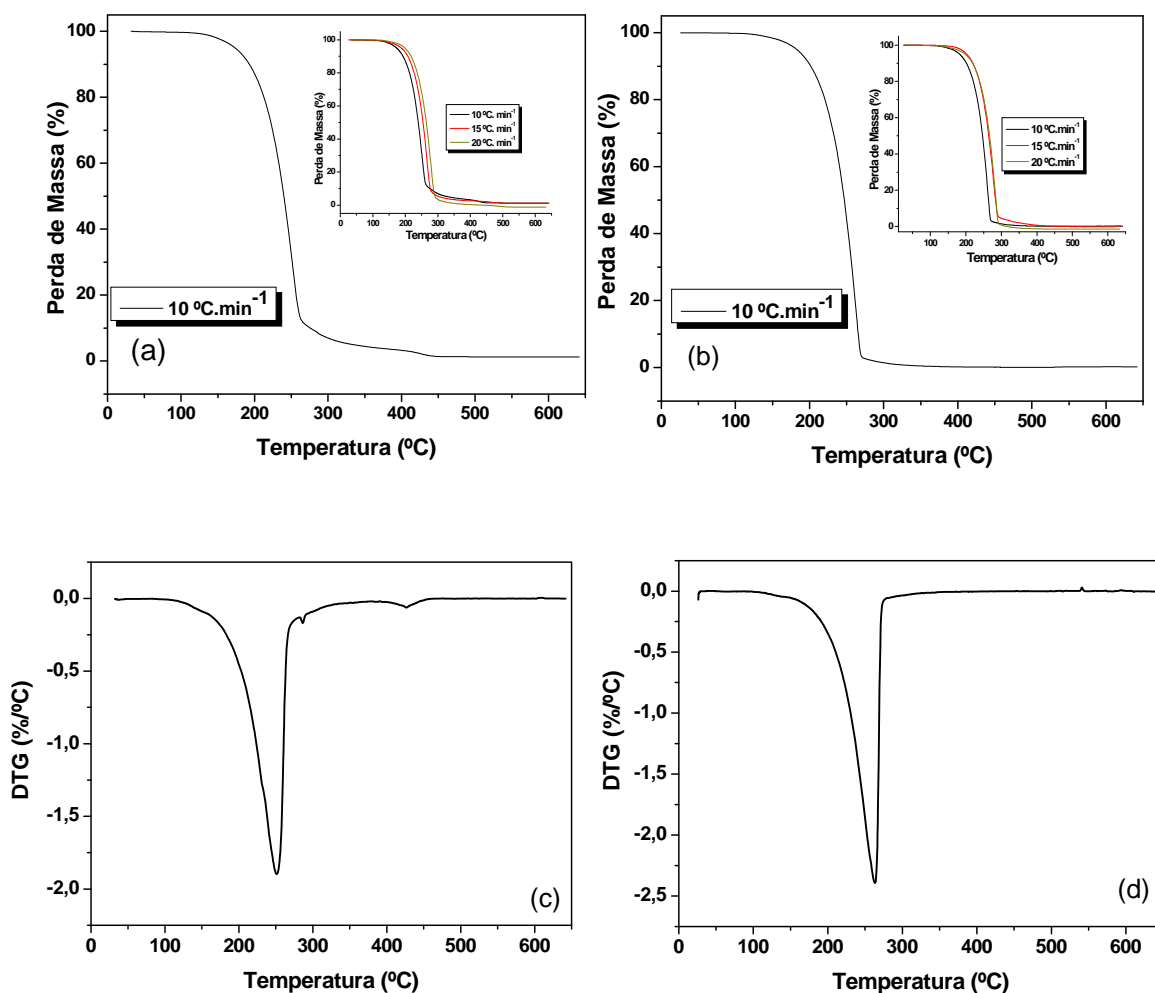


Figura 5.9 Curvas TG do Biodiesel Etílico em Atmosfera de Ar Sintético (a) e Nitrogênio, com Razões de Aquecimentos de 10, 15 e 20 °C. min⁻¹ (b). E Curvas DTG do Biodiesel Etílico em Atmosferas de Ar Sintético (c) e Nitrogênio (d) na Razão de 10 °C. min⁻¹.

Tabela 5. 9 Dados Termogravimétricos do Biodiesel Etilico na Razão de Aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

Biodiesel Etilico					
Atmosfera	Etapas	T_{inicial} (°C)	T_{final} (°C)	T_{pico} (°C)	ΔMassa (%)
Ar Sintético	1	97	266	251	88,0
	2	266	349	273	8,8
	3	349	467	336	3,2
N₂	1	99	271	262	99,99

Por sua vez, o biodiesel etílico sob atmosfera de ar sintético (Figura 5.9 a) consiste de três etapas de perda de massa, 88,0; 8,8 e 3,2 %, compreendidas nos intervalos de temperaturas de 97 - 266; 266 - 349 e 349 - 467 °C, respectivamente. Enquanto que, em atmosfera de nitrogênio (Figura 5.9 b), pode ser vista uma única etapa, correspondente ao intervalo de temperatura de 99 - 271 °C, cuja perda de massa foi de 99,99 %. Em ambos os casos a 1ª e a 2ª etapa em atmosfera de ar sintético (oxidativa) e a 1ª etapa em atmosfera de nitrogênio (inerte) estão associadas à volatilização dos ésteres etílicos, principalmente seus maiores componentes linoleato e oleato de etila. E as últimas etapas, conforme já relatados para o biodiesel metílico, acredita-se estar associado à formação do polímero, e então, a decomposição deste.

Também, confirma-se pelos resultados obtidos durante a destilação expostos na Tabela 5.4, que a temperatura inicial e a final desta para o biodiesel etílico foram de 335 e 362 °C, respectivamente.

Observando os perfis das curvas TG quanto às razões de aquecimentos, em ambos os biodieseis na atmosfera oxidativa (Figuras 5.8 (a) e 5.9 (a)), é possível constatar uma mudança no perfil das curvas obtidas na razão de aquecimento menor (10 °C.min⁻¹), principalmente em relação à etapa pós-volatilização. Tal fato pode estar relacionado com a cinética da reação de polimerização, favorecida em baixas razões de aquecimento. Observa-se que o biodiesel metílico possui, nas últimas etapas, perda de massa e temperatura maiores em relação ao biodiesel etílico. Isso indica que o BSM leva à formação de compostos mais estáveis em relação ao BSE, tendo menor estabilidade durante o aquecimento.

Ao comparar as curvas TG dos biodieseis (metílico e etílico) e do óleo de soja verifica-se que os biodieseis decompõem-se em temperaturas menores do que o óleo de soja, demonstrando ser mais volátil, e, conseqüentemente, menos estáveis. E por sua vez, ao

comparar as curvas TG dos biodieseis com o diesel fóssil, pode ser visto que os biodieseis são mais estáveis em relação ao diesel. Por isso, comprovam-se mais uma vez que o biodiesel oferece maior segurança em termos de armazenagem, manuseio e utilização como combustível.

5.3.2 Avaliação das Curvas TMDSC

Um das dificuldades de utilização do biodiesel como combustível é possuir propriedades inadequadas a baixas temperaturas. Estas propriedades estão associadas com a temperatura na qual começam a se formar cristais no biodiesel, resultando na solidificação dos ésteres de ácidos graxos saturados. Estes sólidos e cristais crescem rapidamente, aglomerando-se e entupindo as linhas de combustível e os filtros, levando a maiores problemas operacionais do veículo. Logo, à medida que a temperatura diminui mais cristais serão formados até atingir a temperatura em que não ocorre mais escoamento do combustível.

Segundo Knothe (2005) para melhorar as propriedades a baixas temperaturas, o biodiesel deve apresentar um alto percentual de insaturações. A contradição está no fato de que para garantir a estabilidade oxidativa de um biodiesel ele deve ser o mais saturado possível.

Neste contexto, a Figura 5.10 (a-d) aponta a transição de fase correspondente à temperatura de fusão/solidificação (conhecida, na área de combustíveis, como ponto de congelamento) de cada amostra em questão, através da técnica TMDSC, além de outros processos térmicos.

O ponto de congelamento do óleo de soja ocorre em $-31,68\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 5.10 a). Observa-se uma transição endotérmica na curva reversível, correspondente à temperatura de fusão, e também na curva não-reversível, podendo estar relacionado aos cristais presentes no sólido. Na curva não-reversível, também se observa duas transições exotérmicas atribuídas a possíveis rearranjos moleculares, sendo a 1ª e a 2ª com temperaturas de pico de $179,04$ e $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

A Figura 5.10 (b) ilustra que o diesel fóssil, apresenta três transições endotérmicas, associadas à fusão (ponto de congelamento) em torno de $4,43\text{ }^{\circ}\text{C}$, e à volatilização e/ou decomposição dos hidrocarbonetos nas temperaturas de $50 - 250$ e $250 - 350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para os biodieseis, Figura 5.10 (c e d) é possível evidenciar que a temperatura de fusão (Ponto de congelamento) ocorre em torno de $-1,12\text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma entalpia de $38,25\text{ J.g}^{-1}$ (via

rota metanólica), e a $-7,85\text{ }^{\circ}\text{C}$ com entalpia de $29,19\text{ J.g}^{-1}$ (via rota etanólica). Estes resultados são considerados ótimos, principalmente para países e regiões que possuem clima frio.

A curva não-reversível de ambos os biodieseis apontam duas transições exotérmicas. Para o biodiesel metílico, as temperaturas de pico são de 186 e $223\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspondente a 1ª e 2ª transição. Enquanto que, no biodiesel etílico as temperaturas de pico ocorrem a 200 e $234\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente 1ª e 2ª transição. Acredita-se que todas estas transições exotérmicas estejam associadas a possíveis rearranjos moleculares.

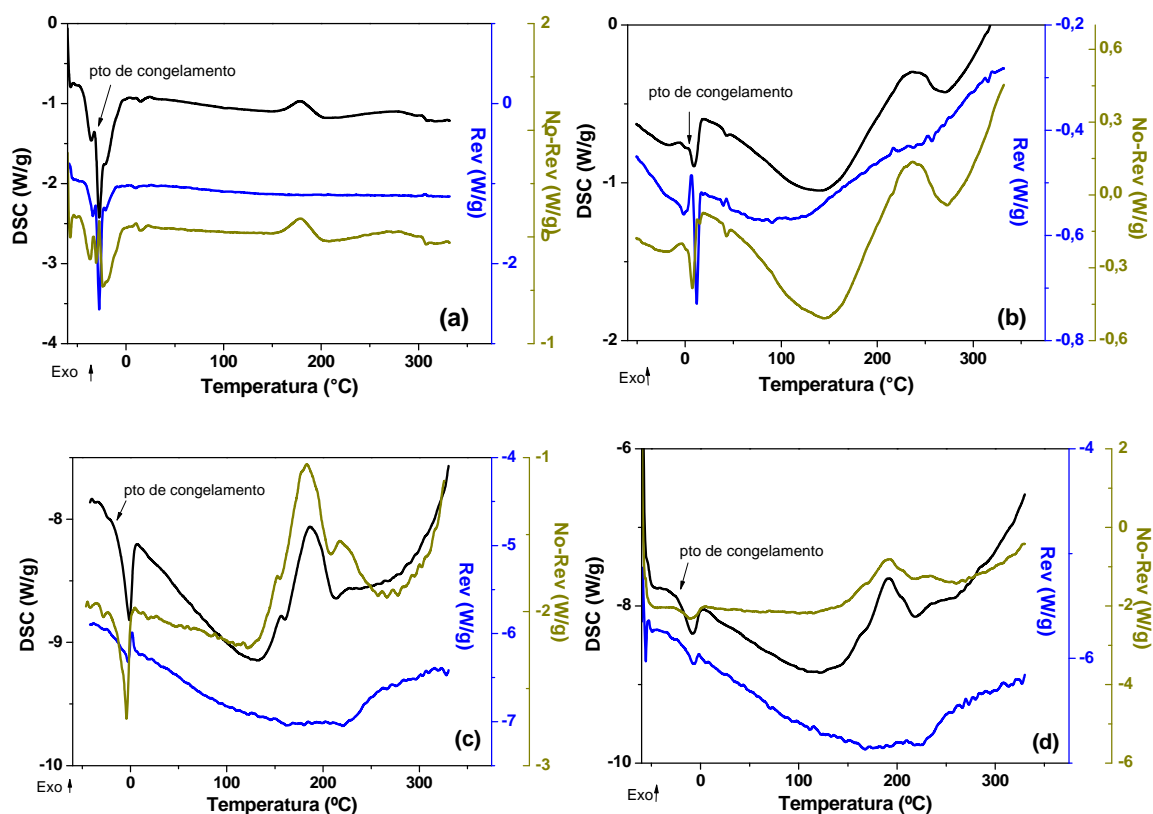


Figura 5. 10 Curvas TMDSC sob Atmosfera de Nitrogênio, referentes às Amostras: Óleo de Soja (a), Diesel Fóssil (b), Biodieseis Metílico (c) e Etílico (d).

5.3.3 Estudo dos Produtos Gasosos por Termogravimetria Acoplada à Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (TG-FTIR)

A técnica de termogravimetria acoplada à espectroscopia de infravermelho possibilitou um estudo qualitativo dos produtos gasosos liberados durante o processo de decomposição dos biodieseis via rota metanólica e etanólica. Cabe ressaltar que, a emissão de dióxido de carbono - CO₂ é uma das principais razões pelo aquecimento global, e sua concentração na atmosfera tem aumentado cerca de 0,4 % anualmente. Diante deste fato, alguns estudos relatam que o biodiesel estabelece um ciclo fechado de carbono, no qual o CO₂ é absorvido quando a planta cresce e é liberado quando o biodiesel é queimado na combustão do motor (Efeito Estufa, 2007).

Na Figura 5.11, são apresentadas as curvas TG/DTG dos biodieseis etílico e metílico. Foram avaliados, os produtos gasosos exalados no instante máximo (23 e 20 min, respectivamente, do biodiesel metílico e etílico), durante a análise termogravimétrica acoplado outra técnica, a espectroscopia de infravermelho FTIR. Como a análise foi efetuada em atmosfera inerte (hélio), podem ser apontados às mesmas bandas de absorção em ambos os biodieseis, diferenciando apenas na intensidade dos grupos vibracionais, mas com forte presença de grupos oxigenados (Figura 5.12 (a-b)). O biodiesel etílico (Figura 5.12 b) apresentou ter maior intensidade em todas as bandas vibracionais que o biodiesel na rota metílica.

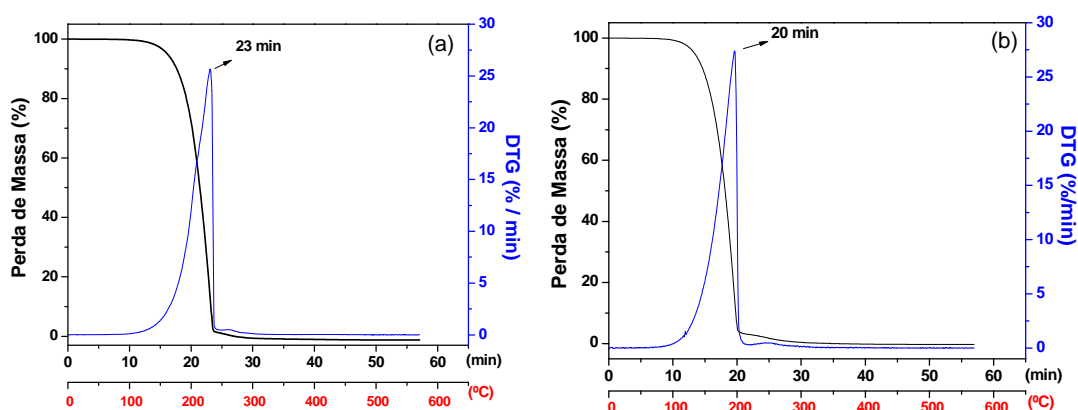


Figura 5. 11 Curvas TG/DTG referente aos Biodieseis Metílico (a) e Etílico (b).

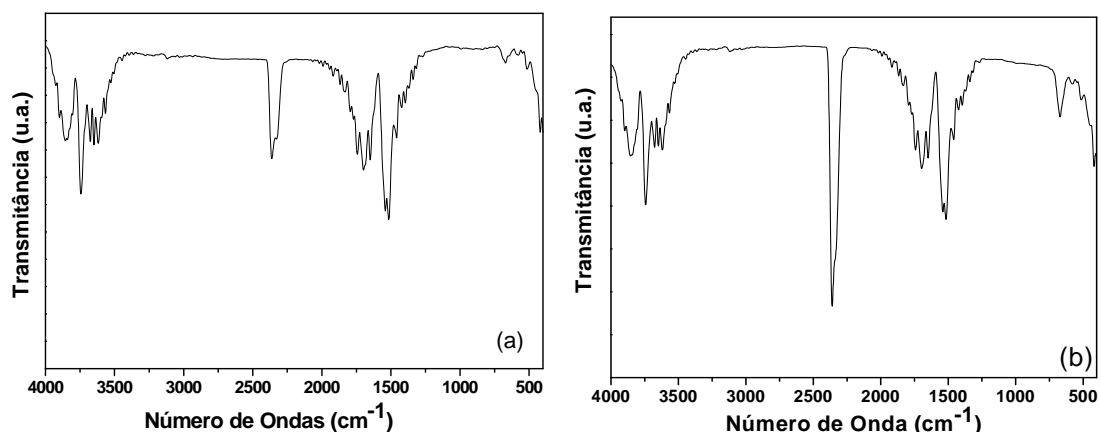


Figura 5. 12 Curvas FTIR Correspondentes à Temperatura de Pico Máximo (DTG) do Biodiesel Metílico (a) e do Biodiesel Etílico (b).

Portanto, em ambos os espectros podem ser vistos (SILVERSTAIN, 2000; Lu *et al.*, 1999):

- Na região de 3700 cm^{-1} , ocorre presença da banda vibracional de estiramento médio sugerindo ser de O-H livre;
- Na região de 2375 cm^{-1} , ocorre estiramento muito intenso podendo ser característico de ácidos carboxílicos associados, ou deformação axial de $\text{C}\equiv\text{C}$ (acreditando-se em possíveis rearranjos moleculares sofridos logo após a cisão hemolítica do fragmento, e então capturados no FTIR);
- Banda vibracional de forte intensidade em $1750\text{ a }1735\text{ cm}^{-1}$, atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{O}$, podendo ser de grupo como: cetonas, dentre outros;
- Em 1461 cm^{-1} , presença de banda vibracional de intensidade média, correspondente à deformação angular simétrica no plano do grupo metileno ($\delta_s\text{ CH}_2$);
- Na região de $1375\text{ a }1300\text{ cm}^{-1}$, aparecem algumas bandas de intensidade média referente à deformação angular simétrica C-H do grupo metila (CH_3);
- Em 670 cm^{-1} , pode ser visto possivelmente uma deformação angular assimétrica fora do plano de CH_2 ($\rho\text{ CH}_2$).

É importante frisar que o biodiesel não é um produto simples, mas sim composto por uma mistura de ésteres de ácidos graxos alquílicos. E durante o ensaio de TG-FTIR, os produtos gasosos liberados durante o aquecimento térmico podendo ser oriundos de qualquer ponto ao longo da estrutura da cadeia do éster em questão. Como também, após a liberação do

fragmento, pode ocorrer formação de arranjos estruturais com outro fragmento, ou entre si gerando novos produtos (segundo dados do Apêndice C). Acredita-se que estes rearranjos sejam ocorridos por reações de McLafferty, e /ou reações de Diels – Alder.

Conforme estudo de Osmont e de seus colaboradores (2007), baseados em cálculos quânticos teóricos, apesar da evolução nas pesquisas existentes nos últimos anos, ainda não se podem prover estimativas da termoquímica de todos os radicais esperados durante a decomposição térmica e oxidação dos ésteres de ácidos graxos metílicos (conseqüentemente também os etílicos). Poucas são as informações a respeito dos mecanismos das espécies formadas (moléculas e radicais), sendo conhecidas apenas considerações a respeito da termoquímica de C-H e C-C.

5.3.4 Perfil da Viscosidade com a Oxidação - Envelhecimento Acelerado

A Figura 5.13 (a, b) ilustra a variação da viscosidade absoluta dos biodieseis degradados em função do tempo e da temperatura de envelhecimento acelerado. Foi observado que a viscosidade de ambos os biodieseis aumenta, à medida que a temperatura de degradação foi elevada.

De acordo com estudos de degradação (Santos, 2004), há dois fatores competindo para as variações na viscosidade, a quebra de cadeia e a oxidação, sendo que a quebra de cadeia diminui a viscosidade e a oxidação aumenta. Tendo em vista estes dois fenômenos, acredita-se que no nosso caso ocorra a oxidação nos biodieseis, com a formação do polímero. Provavelmente, as cadeias dos ésteres de ácidos graxos metílicos ou etílicos (dependendo da composição do biodiesel), passam por fragmentações, despreendendo os gases voláteis. O material não volatilizado é polimerizado (GOODRUM et al., 2003).

Essa polimerização nos impossibilitou de efetuar as análises das amostras a 48 h dos biodieseis degradados (via rota metílica e etílica), na temperatura de 210 °C, devido às amostras estarem muito viscosas (aspecto de goma), dificultando o processo de leitura no viscosímetro. De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.13, é possível verificar a evolução desta viscosidade até a formação da goma ou graxa (esta formação leva ao mau funcionamento do motor).

Correlacionando os dados apresentados na Figura 5.13 com as curvas termogravimétricas dos biodieseis metílico e etílico, acredita-se que em 150 °C os radicais livres já estejam presentes, iniciando, em seguida a 2ª e a 3ª etapa do processo oxidativo, a propagação e terminação, respectivamente. Simultaneamente, ocorre a polimerização, como já

indicada pelos resultados de termogravimetria em ar, aumentando a viscosidade das amostras. E em 210 °C, as amostras possuem elevados valores de viscosidade, segundo indica as Figuras 5.13 a-b, além de um aspecto resinoso, confirmando a presença do polímero, apontada no 3º e/ou 4º etapas das curvas termogravimétricas dos biodieseis metílico e etílico, como já discutidos.

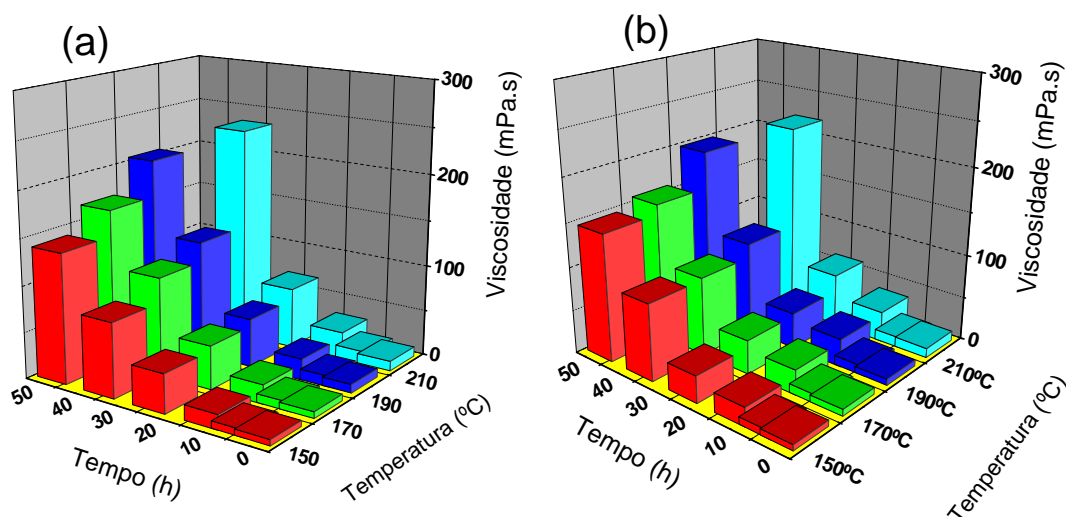


Figura 5. 13 Viscosidade versus Tempo de Degradação do Biodiesel Metílico (a) e Etílico (b), ambos Degradado nas Temperaturas de 150, 170, 190 e 210 °C.

5.4 Estudos do Armazenamento dos Biodieseis na via Metanólica e Etanólica

5.4.1 Estabilidade Termo-Oxidativa através da Técnica de P-DSC

Sendo o biodiesel proveniente de óleos e gorduras, também está susceptível a processos oxidativos por incorporar a composição química dos mesmos. Além disso, quando submetidos a longos tempos de armazenamento, a oxidação é acelerada por: exposição ao ar, luz, calor, traços de metais (presentes no tanque de armazenamento), e outros fatores que podem afetar a qualidade deste combustível, podendo ser retardada por compostos antioxidantes (DUNN, 2005; FERRARI et al., 2005; LIANG *et al.*, 1998).

Estudos reportam ainda, que a estabilidade oxidativa também se encontra intrinsecamente ligados com a qualidade destes óleos e gorduras, não dependendo apenas da composição química, mas das condições às quais a matéria-prima foi submetida durante o

processamento e condições de armazenagem da semente e do óleo (GARCIA-MESA et.al., 1993; SMOUSE, 1995).

A estabilidade oxidativa é definida como a resistência da amostra à oxidação (também denominada de auto-oxidação ou rancidez oxidativa). Para determinar esta estabilidade são utilizados métodos que monitoram a amostra na tentativa de prever a vida de prateleira (condições de envelhecimento) destes produtos, tais como: índice de peróxidos, determinação de dienos conjugados (UV-visível), Rancimat, P-DSC e outros. A partir destas análises, obtém-se como parâmetro o período de indução que é definido como o tempo para se atingir nível de rancidez detectável ou mudança na razão de oxidação.

Tendo em vista o conhecimento de diversas técnicas que podem verificar a estabilidade oxidativa de um óleo ou gordura durante o armazenamento, e conhecendo que tanto a ANP como a comunidade europeia adota o método Rancimat, buscou-se utilizar outra técnica para avaliar a estabilidade oxidativa, a análise por P-DSC. Técnica essa que diferencia do Rancimat, por ser um método rápido devido conter uma variável a mais – a pressão; possibilitando trabalhar a temperaturas baixas, e de utilizar pouca quantidade da amostra. Além destas características a principal é que a análise é realizada diretamente na amostra. Ao contrário do método Rancimat que possui a desvantagem de avaliar os produtos de volatilização da amostra.

Logo, é importante frisar que, os resultados do P-DSC não são de um armazenamento real, por que as medidas foram realizadas em condições aceleradas, isto é, utilizou-se pressão de 203 psi (1400 kPa). Torna-se necessário trazer estes valores para as condições reais de tempo de armazenagem.

Os resultados apresentados na Figura 5.14 (a-b) demonstram o comportamento dos biodieseis antes do processo de armazenamento, podendo ser indicada a primeira etapa de oxidação (iniciação) ocorrida na temperatura inicial de 136 e 146 °C para o biodiesel metílico e etílico, respectivamente, e a temperatura onset em torno de 146 °C (biodiesel metílico) e 152 °C (biodieseis etílico), atribuído a etapa de propagação e terminação do processo oxidativo (Figura 5.14 a). Em seguida, ocorre à polimerização da cadeia destes ésteres de ácidos graxos alquílicos, e conseqüentemente a formação da goma. A temperatura de pico do processo de polimerização para o biodiesel metílico e etílico é de 216,38 e 218,86 °C, respectivamente. Temperatura esta que pode ser correlacionada com o ensaio do envelhecimento acelerado do item anterior. É importante ressaltar que o processo obtido no P-DSC possui a pressão como uma variável a mais em relação ao ensaio envelhecido no item anterior, e com isto o tempo de envelhecimento é mais acelerado.

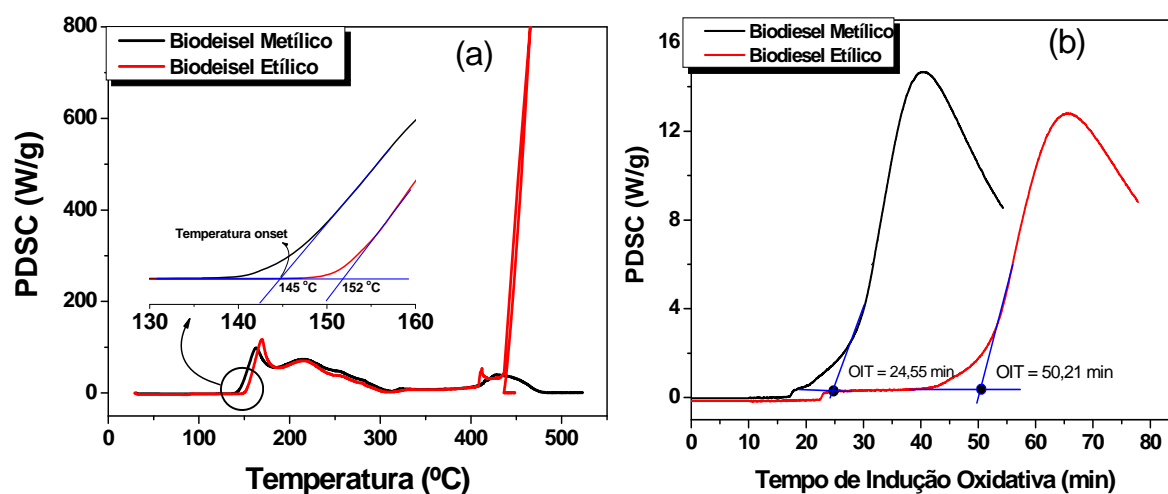


Figura 5. 14 Curvas Dinâmicas (a) e Isotermas (b) dos Biodieseis Metílico e Etilico, Antes de serem Armazenados.

Nas isotermas (Figura 5.14 b), foram determinados os tempos de indução oxidativa onset em torno de 24,55 min (biodiesel metílico) e 50,21 min (biodiesel etílico). Lembrando que este tempo de oxidação foi obtido sob uma pressão de 1400 kPa a uma temperatura de isoterma de 110 °C.

Foi realizado, durante um período de 03 meses, um estudo sobre o armazenamento com os biodieseis metílico e etílico, em recipiente de aço-carbono, sob variações climáticas do ambiente externo (exposto a sol e chuva). Acompanhou-se o desenvolvimento da estabilidade termo-oxidativa através da técnica de P-DSC, fundamentado em estudos abordados na literatura (ADHVARYU, et. al.; 2000; KODALI, 2005; DUNN, 2006).

Conforme ilustra a Figura 5.15 (a-b), observa-se que com o aumento do tempo de armazenamento ocorreu a diminuição das temperaturas iniciais referentes à oxidação das amostras de biodieseis. Pode ser constatada, em 90 dias uma redução dos valores da temperatura inicial de oxidação e onset correspondentes aos biodieseis metílico (113 e 123 °C), e etílico (97 e 117 °C). Acredita-se que esta oxidação esteja associada a fatores tais como: a presença de vapor d'água, ocasionando a formação de emulsões, bem como reações radicalares devido à presença de oxigênio entre a superfície do líquido e a tampa do recipiente, além da variação de temperatura, uma vez que os recipientes estavam expostos às condições do ambiente externo, bem como a traços de metais provenientes do recipiente.

O biodiesel obtido neste trabalho é derivado do óleo de soja, e este óleo possui uma maior percentagem de ácidos graxos insaturados, conforme já relatado anteriormente. Por sua vez, a oxidação destas substâncias graxas insaturadas procede a diferentes velocidades, dependendo do número e da posição das ligações duplas. De acordo com Knothe e colaboradores (2006), as posições CH_2 -alílicas, em relação às duplas ligações presentes nas cadeias dos ácidos graxos, são efetivamente susceptíveis à oxidação. As posições bis-alílicas em ácidos graxos polinsaturados de ocorrência natural, tais como: os ácidos linoléico (duplas ligações em $\Delta 9$ e $\Delta 12$, gerando uma posição bis-alílicas em C-11) e linolênico (duplas ligações em $\Delta 9$, $\Delta 12$ e $\Delta 15$, gerando duas posições bis-alílicas em C-11 e C-14) são ainda mais susceptíveis à auto-oxidação que as posições meramente alílicas. Logo, as espécies formadas (produtos formados), segundo abordagem em alguns estudos durante processo oxidativo, podem ser atribuídas principalmente à formação de compostos aceto-aldeídos, ácidos etc. (MOUSAVI et. al., 2005; OSSWALD et.al., 2007). De modo que, estes processos oxidativos causam a deterioração do combustível durante o período de armazenagem. A Figura 5. 16 ilustram um dos possíveis mecanismos de uma degradação oxidativa em éster (MOUSAVI et. al., 2005).

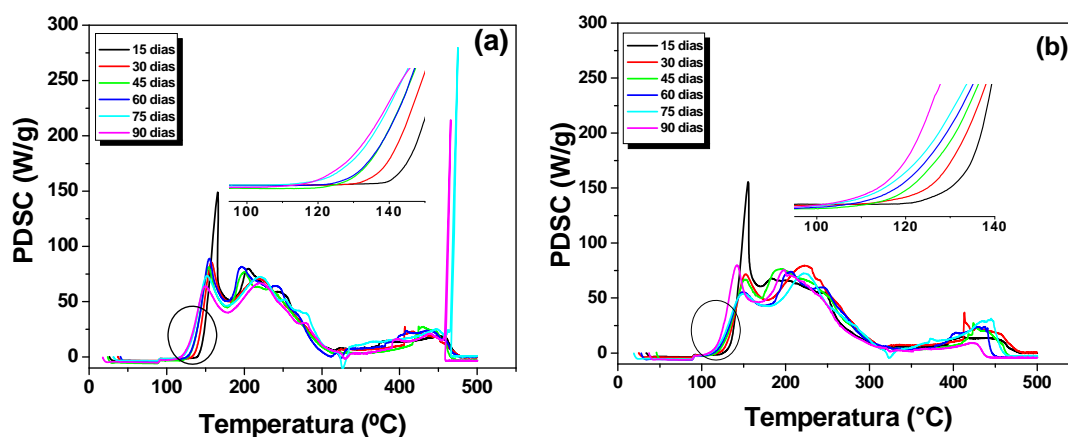
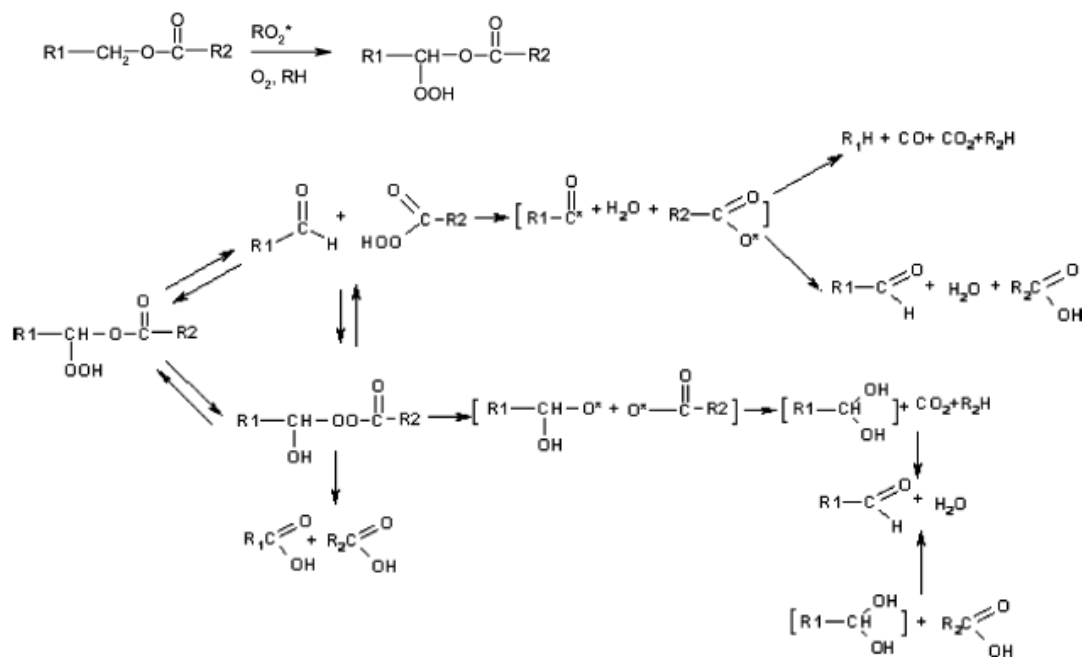


Figura 5. 15 Curvas Dinâmicas Correspondentes aos Tempos de Armazenagem: 15 a 90 dias para o Biodiesel de Soja Metílico (a) e Etilico (b).



Fonte: MOUSAVI et. al., 2005.

Figura 5. 16 Mecanismo de uma Degradação Oxidativa em Éster.

Considerando as temperaturas iniciais de oxidação de cada curva dinâmica correspondente aos biodieséis armazenados, foram realizadas as isotermas destas amostras na temperatura de 110 °C (Figura 5.17 (a–d)). Para as amostras armazenadas por períodos de 45 a 90 dias, as curvas dinâmicas indicaram redução na temperatura inicial de oxidação tornando necessária a redução da temperatura de isoterma para 100 °C, conforme abordado na Tabela 10. Por isso, em algumas amostras do biodiesel etílico não foi possível determinar o tempo de indução oxidativo (OIT), mesmo na temperatura de 100 °C. Isso indica que a indução oxidativa ocorre durante o próprio armazenamento e, portanto, durante o ensaio, ocorre a propagação da reação de polimerização.

Os resultados indicaram uma redução do OIT ao longo do tempo de armazenamento, confirmando então os resultados reportados anteriormente na Figura 5.15 (a-b). Além disso, pode ser visto na Figura 5.17 (a-d), uma diminuição do fluxo de energia, isto é das energias entálpicas, proporcional ao período de armazenagem.

O biodiesel metílico demonstra ter um comportamento mais estável em relação ao etílico, durante o armazenamento. Isto pode ser constatado de acordo com os resultados do tempo onset (tempo de oxidação) exposto na Tabela 5.10. Considerando que estes resultados foram influenciados pela pressão de 1400 kPa, ou seja, a oxidação foi acelerada por este fator,

acreditamos que em condições normais de pressão e temperatura, estes biodieseis possuem tempo de indução oxidativo muito mais elevado.

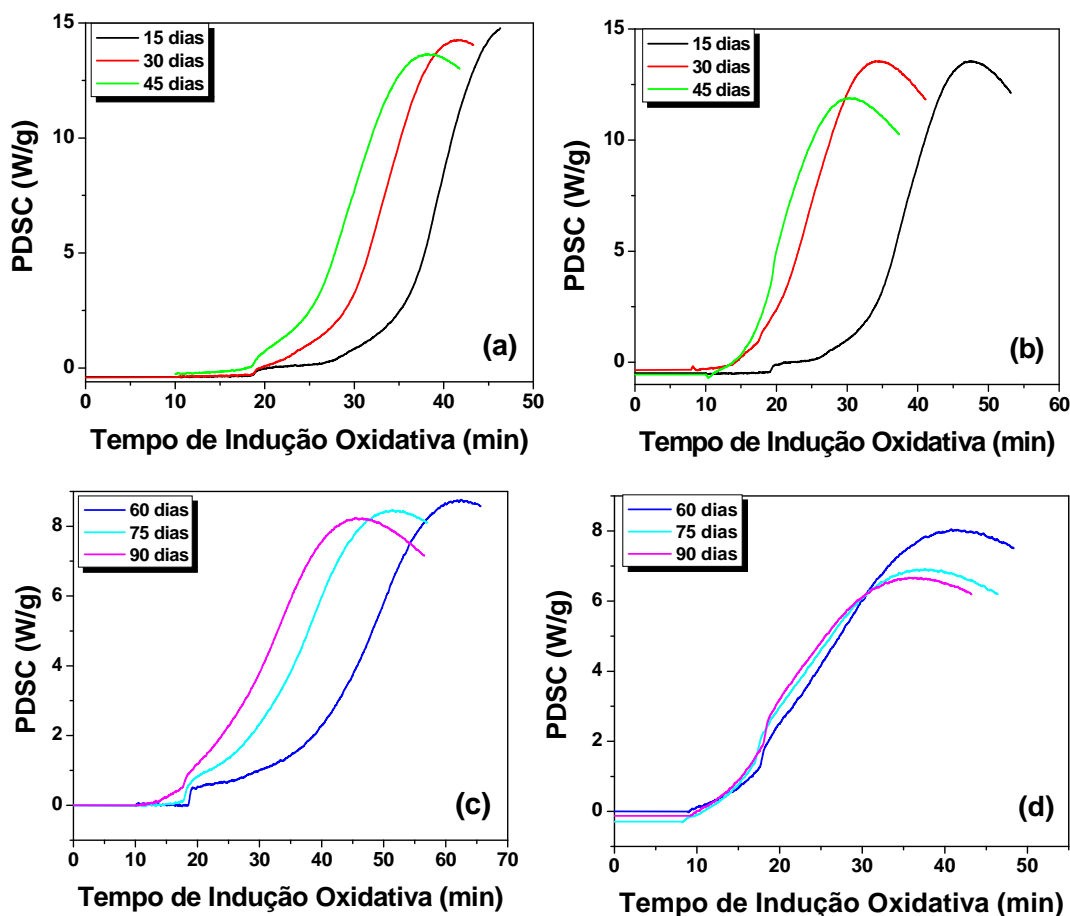


Figura 5. 17 Curvas Isotérmicas referentes aos Tempos de Armazenagem de: 15 a 45 dias para o Biodiesel de Soja Metílico (a) e Etílico (b) na Temperatura de 110 °C, enquanto de 60 a 90 dias para o Biodiesel de Soja Metílico (c) e Etílico (d) a Temperatura foi de 100 °C.

Tabela 5. 10 Resultados dos Tempos de Oxidação (OIT) realizados a uma Pressão de 1400 kPa

		Período de Armazenagem (dias)					
		15	30	45	60	75	90
Biodiesel Metílico	OIT (min) 110 °C	15,15	8,94	5,73	-	-	-
	OIT (min) 100 °C	-	-	-	19,64	12,38	7,75
Biodiesel Etílico	OIT (min) 110 °C	13,43	1,07	-	-	-	-

Observa-se, portanto, que o biodiesel metílico, apesar de menos estável que o etílico, durante o aquecimento e sob pressão, é mais estável em condições ambiente.

De acordo com os estudos de Frankel e seus colaboradores (1993) os métodos de estabilidade acelerada apresentam validade restrita, pois à medida que se submete a amostra ao aquecimento, à luz ou ao contato com metais, muda-se o mecanismo da oxidação. Assim, os resultados obtidos sofrem desvios dos valores reais, já que o comportamento do óleo nestas condições será diferente das condições normais de armazenagem. Os testes efetuados em temperatura ambiente aproximam-se da armazenagem real, mas são longos demais para terem valor e sua reprodutibilidade pode ser afetada por muitas variáveis difíceis de controlar, sob longo tempo de armazenamento.

5.4.2 Estabilidade Termo-Oxidação através da Espectroscopia de Absorção no UV-Visível

Segundo alguns estudos referentes a óleos, a oxidação de ácidos graxos polinsaturados pode ser analisada pelo aumento da absortividade na faixa do espectro ultravioleta, uma vez que durante a oxidação, lipídios contendo duplas ligações apresentam uma alteração na posição devido à ressonância na cadeia, resultando em isomerização e conjugação. Além disso, é sabido que a formação de dienos e trienos é proporcional ao ganho de oxigênio e à formação de peróxidos durante os estágios iniciais de oxidação (SILVA, 1999).

Os dienos e trienos conjugados apresentam intensa absorção em torno de 220 – 230 nm e 265 – 270 nm, respectivamente. Já a formação dos compostos aldeídos cetônicos e cetona dietilênica conjugada são encontradas na região de 265-280 nm, enquanto que os aldeídos cetônicos α , β etilênico apontam forte absorção em torno de 220 – 250 nm (ARAÚJO, 2007).

De acordo com estas informações, os perfis dos biodieseis antes de serem armazenados (Figura 5.18), apresentaram quatro fortes absorções para ambas as vias, metanólica e etanólica, em torno de: 223 e 230 nm correspondentes aos dienos; 270 nm atribuídos aos trienos; e 280 nm associados a possíveis α -dicetona e/ou α -cetoaldeído.

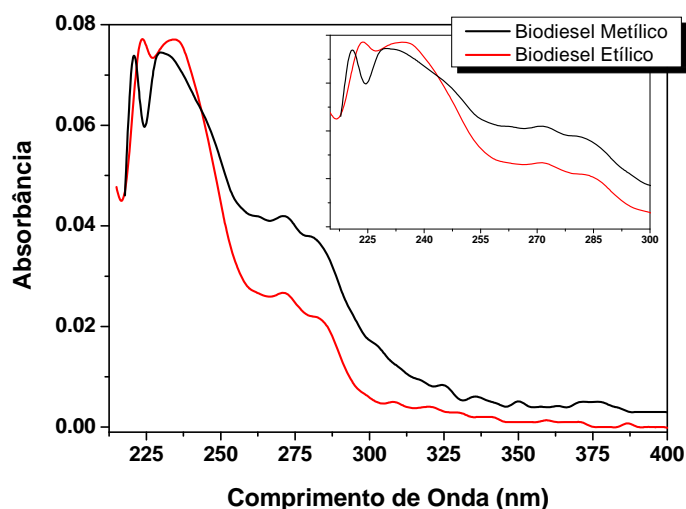


Figura 5. 18 Curvas de UV-Visível referentes aos Biodieseis Metílico e Etílico, Antes de serem Armazenados.

No decorrer do processo de armazenamento para os biodieseis nas vias metílica e etílica, é possível evidenciar em ambos (Figura 5.19 a-b), a evolução oxidativa correspondente principalmente aos produtos secundários, sugerindo em particular aos produtos aldeídos cetônicos α , β etilênicos a cerca de 235 nm. E também, à medida que aumenta o tempo de armazenagem é visto uma maior absorção na região de 235 nm, e uma redução na absorção em torno de 270 nm atribuídos aos trienos. Acreditando-se que este fato, esteja associado ao processo de polimerização, passando do início da etapa de oxidação, pela etapa de propagação enquanto outros peróxidos e dienos são formados, até a etapa de terminação.

Observando as curvas do biodiesel metílico (Figura 5.19 a) e etílico (Figura 5.19 b) em função do tempo de armazenamento, é visto que ocorre deslocamento das absorções relativas aos dienos para um valor de λ menor (efeito hipsocrômico – energia alta), além de também aumentar a intensidade da absorção (efeito hiperocrômico). Sugere-se que este fato esteja associado à formação, isomerização e/ou conjugação de insaturados oriundos de processos oxidativos, e este pode possuir diferentes variações energéticas nas transições π a π^* , bem como transições n a π^* atribuída ao grupo C=O (SKOOG et. al., 2002). A formação de dienos e trienos é proporcional ao ganho de oxigênio e à formação de peróxidos durante os estágios iniciais de oxidação (ARAÚJO, 2000). Do mesmo modo, observa-se o deslocamento dos picos em torno de 225 nm, para ~220 nm, em tempos de armazenagem mais elevados (75 e 90 dias).

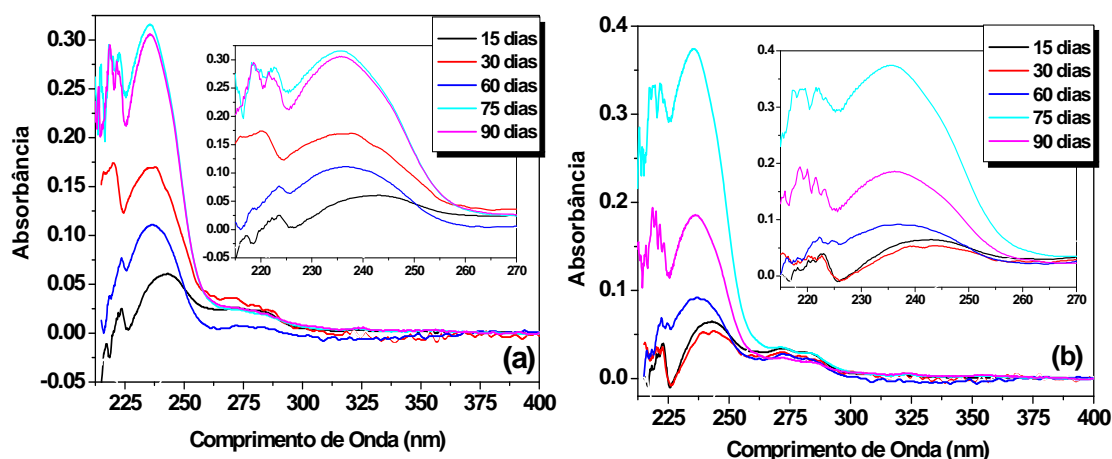


Figura 5.19 Curvas de UV-visível referentes aos Tempos de Armazenagem de: 15 a 90 dias para o Biodiesel de Soja Metílico (a) e Etilico (b).

5.5 Estudos das Misturas Biodiesel/Diesel

5.5.1 Propriedades Físicas e Químicas

As Tabelas 5.11 e 5.12 ilustram algumas propriedades referentes às misturas de biodiesel metílico/diesel e biodiesel etílico/diesel, respectivamente. É possível verificar que:

- Os resultados da viscosidade cinemática a 40 °C e massa específica a 20 °C, em ambos os sistemas, foram crescentes à medida que elevava a adição do biodiesel ao diesel. Tal aumento está relacionado ao maior peso molecular dos ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos, quando comparados ao diesel fóssil. Além disso, as insaturações e os heteroátomos nas cadeias dos triacilgliceróis também conduzem a uma maior viscosidade no biodiesel. Altas viscosidades são prejudiciais à operação de motores do ciclo a diesel, podendo atrapalhar a utilização de altas percentagens de biodiesel nas misturas;
- O teor de enxofre diminuiu à medida que a concentração de biodiesel foi aumentada na mistura. Isto é explicado porque a maioria dos combustíveis renováveis apresenta quantidades desprezíveis de enxofre, contrariamente ao diesel fóssil. O teor de enxofre elevado é uma desvantagem dos combustíveis fósseis, tanto ambientalmente (chuva ácida) como na corrosão de peças;
- As misturas apresentaram aumento significativo no índice de cetano com o aumento da concentração do biodiesel na mistura (isto é ótimo para eficiência do motor, pois, quanto maior for o número de cetano de um combustível, melhor

será a combustão desse combustível). Segundo a literatura o valor médio do índice de cetano para o biodiesel está em torno de 60, enquanto para o óleo diesel mineral a cetanagem mínima é de 42 (KNOTHE et al., 2006);

- Já para o ponto de ignição das misturas de biodiesel/diesel, é evidenciada a elevação deste parâmetro, com o aumento da concentração do biodiesel na mistura. Este parâmetro está de acordo com o início da decomposição térmica (Figura 5.20), discutidas no item 5.5.2 seguinte.

Tabela 5. 11 Características Físicas e Químicas das Misturas Biodiesel Metílico/Diesel

Análises		Diesel	B5	B15	B25	B50
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² .s ⁻¹)		3,06	4,45	4,50	4,64	4,75
Massa Específica a 20 °C (Kg/m ³)		843,6	845	848,6	852	860,6
Destilação (°C)	Pto. Inicial de Ebulição	185,3	181,6	182,6	188,7	190
	50% Recuperado, máx.	288,7	291,1	299	307	319
	85% Recuperado, máx.	355,2	352	350,6	348,5	343
	Pto. Final de Ebulição	374,2	357,9	356	354,1	350
Ponto de Fulgor, min (°C)		53	57	59	61	73
Índice de Cetano, mín.		50,9	51,5	52,2	52,3	52,9
Enxofre total, máx. (%)		0,274	0,220	0,175	0,111	0,035

Tabela 5. 12 Características Físicas e Químicas das Misturas Biodiesel Etílico/Diesel

Análises		Diesel	B5	B15	B25	B50
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² .s ⁻¹)		3,06	4,51	4,65	4,75	5,13
Massa Específica a 20 °C (Kg/m ³)		843,6	845,3	849,5	853,6	862,9
Destilação (°C)	Pto. Inicial de Ebulição	185,3	215,9	222,1	227,3	233
	50% Recuperado, máx.	288,7	295,3	306,2	315,4	339
	85% Recuperado, máx.	355,2	353,3	351,6	349,7	347
	Pto. Final de Ebulição	374,2	364,4	361,8	356,6	352
Ponto de Fulgor, min (°C)		53	57	59	61	73
Índice de Cetano, mín.		50,9	53,5	54,1	54,3	54,7
Enxofre total, máx. (%)		0,274	0,199	0,176	0,117	0,093

Comparando os resultados das misturas de biodiesel metílico e etílico com diesel fóssil, pode ser verificado que somente em três casos os resultados são maiores para o biodiesel etílico, são eles: o índice de cetano, massa específica e destilação, o que concorda com o fato de o peso molecular do biodiesel etílico ser um pouco maior do que o biodiesel metílico.

5.5.2 Avaliação dos Perfis Térmicos das Misturas Biodiesel/Diesel

As Figuras 5.20 (a, b, c, d), ilustram a variação da massa com a temperatura das misturas de biodiesel/diesel, na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosferas de ar sintético e nitrogênio.

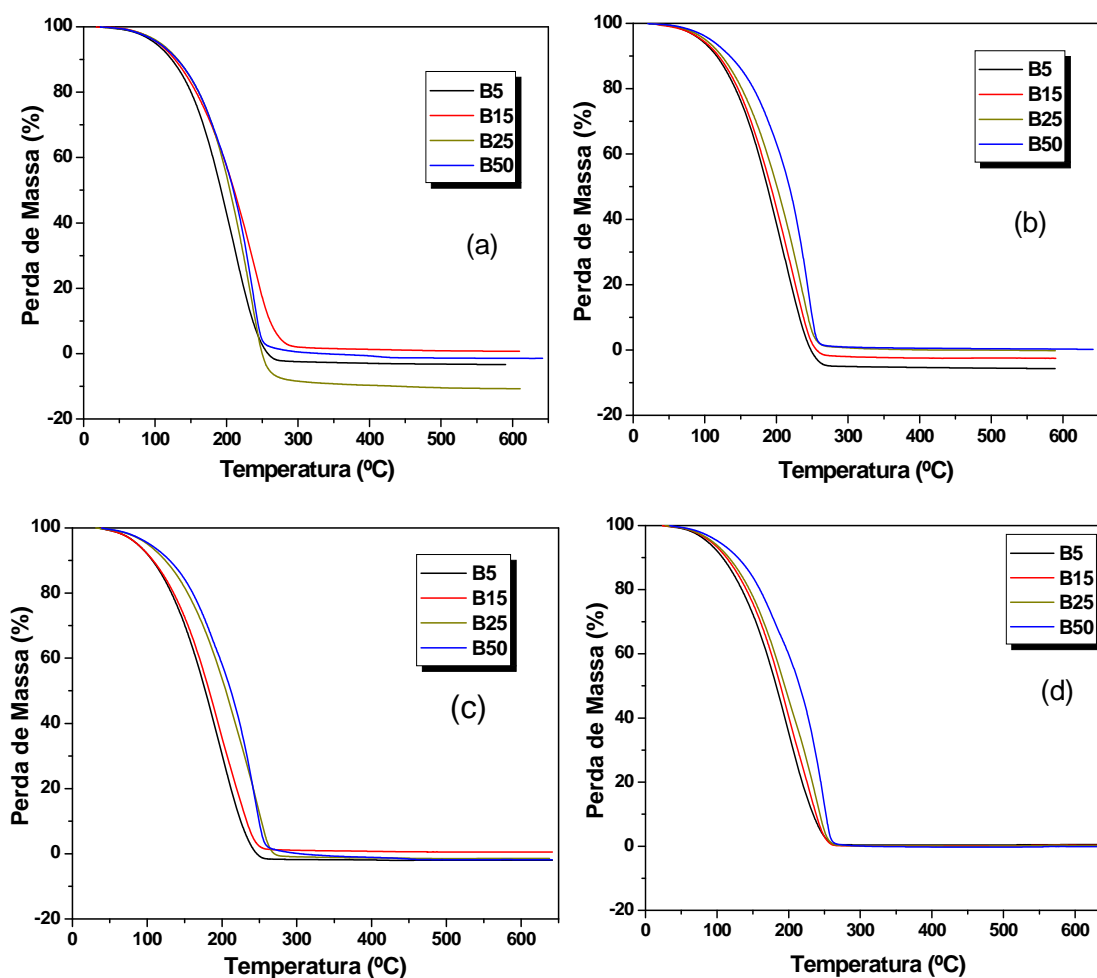


Figura 5. 20 Curvas TG das Misturas Biodiesel/Diesel Fóssil: Metílico em Atmosfera de Ar Sintético (a) e Nitrogênio (b), e Etílico em Atmosfera de Ar Sintético (c) e Nitrogênio (d).

Os resultados de análise térmica indicam apenas uma única etapa de perda de massa conforme ilustra a Tabela 5.13, referente a processo de volatilização e/ou decomposição das cadeias dos hidrocarbonetos do diesel fóssil e das cadeias dos ésteres de ácidos graxos metílicos (Figura 5.20 (a) e (b)) e etílicos (Figura 5.20 (c) e (d)). Também pode ser verificado uma alteração nos perfis das curvas em relação a concentração de biodiesel nas misturas binárias (biodiesel/diesel fóssil) na seguinte ordem: B50>B25>B15>B5, tanto para a atmosfera de ar como para de nitrogênio.

Tabela 5. 13 Dados Termogravimétricos referentes às Misturas Biodiesel/Diesel Fóssil

Biodiesel Metílico/Diesel					
Atmosfera	Amostras	T_{inicial} (°C)	T_{final} (°C)	T_{pico} (°C)	ΔMassa (%)
Ar Sintético	B5	30	285	211	99,9
	B15	33	333	329	99,9
	B25	35	341	234	99,9
	B50	36	357	233	99,9
N₂	B5	33	281	213	99,9
	B15	35	279	222	99,9
	B25	41	291	232	99,9
	B50	42	300	245	99,9
Biodiesel Etílico/Diesel					
Atmosfera	Etapas	T_{inicial} (°C)	T_{final} (°C)	T_{pico} (°C)	ΔMassa (%)
Ar Sintético	B5	39	281	199	99,9
	B15	43	293	196	99,9
	B25	45	297	233	99,9
	B50	48	327	243	99,9
N₂	B5	37	283	200	99,9
	B15	36	286	196	99,9
	B25	39	291	239	99,9
	B50	45	294	248	99,9

E comparando, as curvas TG das misturas biodiesel/diesel com as do diesel fóssil (Figura 5.7 (a-b)), é possível observar ainda que todas as misturas apresentaram temperaturas iniciais de decomposição similares ao óleo diesel.

5.5.3 Perfil das Misturas Biodiesel/ Diesel através da Espectroscopia UV-Visível

De acordo com os espectros de absorção das misturas biodiesel/diesel fóssil, nas concentrações de 5, 15, 25, e 50 (% v/v) (Figura 5.21), podem ser evidenciadas duas absorções na região de 228,9 e 260 nm, acreditando-se que sejam relativos aos dienos e compostos aldeídos cetônicos, sendo a primeira mais intensa na região de 228,9 nm. Pode ser verificado que ao aumentar a concentração do biodiesel na mistura, a absorvidade em 228,9 nm e 260 nm diminui, e este fato podem estar associados às interações ocorridas entre: as moléculas da cadeia de hidrocarbonetos do diesel (lembrando que este contém corante), e a cadeia dos ésteres de ácidos graxos alquílicos do biodiesel.

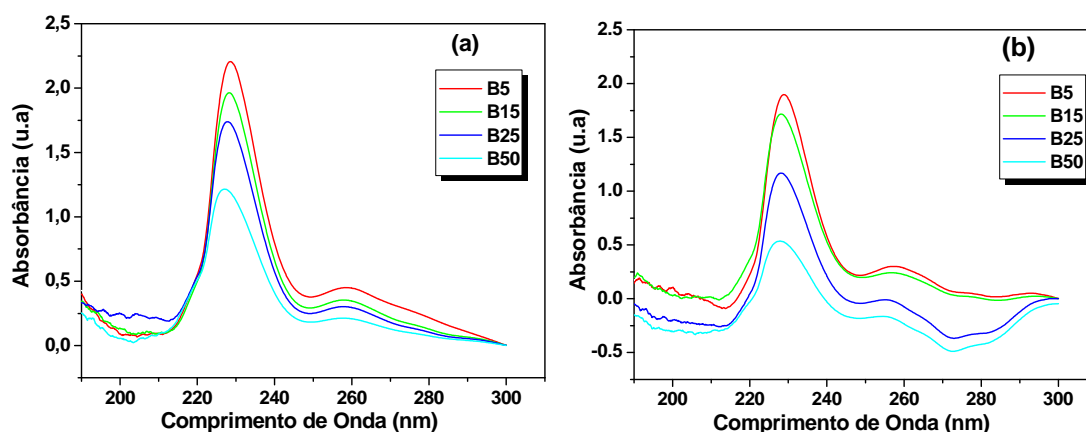


Figura 5. 21 Espectros UV-visível das Misturas Binárias: Biodiesel Metílico/Diesel Fóssil (a) e Biodiesel Etilico/Diesel Fóssil (b).

Capítulo VI

Conclusões

6. Conclusões

Verificou-se que o óleo de soja (utilizado para a obtenção dos biodieseis), o diesel fóssil (utilizado nas misturas, além de servir como referência) e os biodieseis sintetizados estavam com as propriedades dentro dos limites estabelecidos pela AOCS e ANP, respectivamente.

O rendimento reacional em relação à massa inicial do óleo de soja para o biodiesel na via metanólica e etanólica, foram de 98,1% e 96%, respectivamente. A pureza em ésteres de ácidos graxos alquílicos, neste trabalho foi de 96,08% para os ésteres metílicos, e 97,51% para os ésteres etílicos. O processo reacional foi monitorado por cromatografia gasosa e RMN¹H e medidas de viscosidade.

Os biodieseis na via metílica e etílica demonstraram um melhor escoamento no que diz respeito à viscosidade em temperaturas abaixo de aproximadamente 15 °C comparado ao diesel fóssil, o que é considerado um fator importante em motores do ciclo a diesel em países ou regiões de clima frio. Além de também, possuir ponto de congelamento em torno de -1,12 °C (via rota metanólica) e -7,85 °C (via rota etanólica). Além disso, os biodieseis têm menor volatilidade que o diesel, reduzindo o risco de transporte e manuseio.

Em relação à estabilidade térmica, observa-se que os aumentos da pressão e da temperatura em atmosfera oxidante promovem a oxidação e a polimerização dos biodieseis, sendo que o BSM possui menor estabilidade que o BSE. Esse comportamento foi observado por TG, P-DSC e no envelhecimento acelerado. Durante a decomposição, são formados grupos oxigenados e fragmentos da cadeia carbônica.

Durante o armazenamento, sob variações climáticas ocorre redução nas temperaturas iniciais de oxidação das amostras de biodieseis, bem como, no tempo de indução oxidativa (OIT) e nas energias entálpicas. Ao contrário dos resultados de degradação térmica, no armazenamento o biodiesel metílico se mostrou mais estável, indicando que, a temperatura ambiente, o mecanismo de oxidação é diferente.

Todas as misturas de biodiesel (B5 a B50), de ambas as rotas metílica e etílica, apresentaram redução significativa no teor de enxofre. Conseqüentemente, do ponto de vista ambiental maiores concentrações de biodiesel são melhores. Foi observado também um aumento significativo no índice de cetano com a adição de biodiesel ao diesel fóssil. Entretanto, a adição de biodiesel aumentou a viscosidade e reduziu a volatilidade. Assim, o uso de níveis elevados de biodiesel em motores ciclo diesel tem que ser cuidadosamente

estudado. Misturas biodiesel/diesel fóssil são boas alternativas para substituir o diesel fóssil utilizando pequenas concentrações de biodiesel.

Por conseguinte, sugere-se que os biodieseis obtidos e suas respectivas misturas são viáveis como fontes alternativas renováveis para serem aplicados como combustíveis em motores do ciclo a diesel.

Capítulo VII

Referências Bibliográficas

7. Referências Bibliográficas

ADHVARYU, A; ERHAN, S.Z.; LIU, Z.S; PEREZ, J.M. Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Thermochimica Acta*, **364:87-97, 2000**.

AGROSOFT BRASIL. *Conab estima em 135,5 milhões de toneladas safra de grãos 2007-2008*. Disponível em: <www.agrosoft.org.br>. Acessado em: 16/11/2007.

ALBUQUEQUER, G. A. *Obtenção e Caracterização Físico-química do Biodiesel de Canola (Brassica napus)*. João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), 2006. Dissertação de Mestrado. Disponível em:<<http://www.biodiesel.gov.br/rede.html>> Acessado em: 18/11/2006.

ALISKE, M. A.; ZAGONEL, G. F; COSTA, B. J.; VEIGA, W.; SAUL, C. K. Measurement of biodiesel concentration in a diesel oil mixture. *Fuel*, **86:1461–1464, 2007**.

ANP. *Petróleo e Derivados*. Agência Nacional do Petróleo, Disponível em:<<http://www.anp.gov.br>>. Acessado em: 26/04/2005.

ANP *Anuário Estatístico 2007*. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/doc/dados_estatisticos/Importacoes_e_Exportacoes_m3.xls> Acessado em: 15/11/2007.

ANTOLÍN, G.; TINAUT, F.V.; BRICEÑO, Y.; CASTAÑO, V.; PÉREZ, C.; RAMÍREZ, A. I. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. *Bioresource Technology*, **83:11-114, 2003**.

AOCS – **American Oil Chemists Society: Official and Tentative Methods**. 3ª ed., Chicago, Vol.1, 1985.

ARAÚJO, K. L. V. *Avaliação Físico-química do Óleo de Peixe*. João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), 2007. Dissertação de Mestrado.

ATLAS do BIODIESEL - Potencialidade Brasileira para Produção e Consumo de Combustíveis Vegetais. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/regioes.htm>>. Acessado em: 12/02/2007.

BARNWAL B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **9:363–378, 2005**.

BIODIVERSIDADE, Informativo on line – <<http://www.biodiversidade.com>> Acessado em 20/10/2004.

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

BOLDO, C.; ULLMANN, J. Biodiesel properties influence on the fuel: injection equipment. In: **SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE BIODIESEL**, 2002, Curitiba. Anais eletrônicos. Disponível em: <http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.html>. Acessado em: 26/ 10/ 2004.

BRANDÃO, K. S. R.; SILVA, F. C.; NASCIMENTO, U. M.; SOUZA, A.G.; CONCEIÇÃO, M.M.; MOURA, K. R. M. Otimização do processo de produção de biodiesel metílico e etílico de soja. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, Artigos Técnicos – Científicos. Brasília- DF, **vol. II, p. 127, 2006.**

Centro de Inteligência da Soja. *Notícia* 08/11/2007. Disponível no site:<<http://www.cisoja.com.br>> Acessado em 16/11/2007.

DABAGUE, R. **Programa de testes para o uso da mistura diesel/biodiesel.** In: 1º Seminário Paranaense de Biodiesel, Londrina, 2003. Anais Eletrônicos. Disponível em:<<http://www.tecpar.br/cerbio/seminario-palestras.htm>>. Acessado em 04/05/2006.

DANTAS, H. J. *Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão (Gossypium hisutum)*. João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), 2006. Dissertação de Mestrado. Disponível em:<<http://www.biodiesel.gov.br/rede.html>>. Acessado em: 13/05/2006.

DEMIRBAS, A. Biodiesel fuel from vegetable oil via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterification and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management.*, **44:2093-2109, 2003.**

DOMINGOS, A. K.; SAAD, E. B.; VECHIATTO, W. W. D; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. The Influence of BHA, BHT and TBHQ on the Oxidation Stability of Soybean Oil Ethyl Esters (Biodiesel). *J. Braz. Chem. Soc.*, **18(2):416-423, 2007.**

DURÃES, F. Soja é opção farta para biodiesel, mas com pouco rendimento. Disponível em: <<http://www.agenciabrasil.gov.br/noticias>>. Acessado em: 01/07/2007.

DUNN, R. O. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel), *Fuel Processing Technology*, **86:1071-1085, 2005.**

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

EFEITO ESTUFA - Greenhouse Effect. Disponível em:<<http://www.biodieselbr.com/efeito-estufa/co2/efeito-estufa-dioxido.htm>> Acessado em 05/05/2007.

EMBRAPA SOJA. **Tecnologia de Produção de Soja – Paraná 2007.** Londrina, PR, 2006. Disponível em: <<http://www.cnpso.embrapa.br/download/publicacao/parana2007>>. Acessado em: 07/02/2007.

FRANKEL, E. N. In Search of Better methods to Evaluate Natural Antioxidants and Oxidative Stability in Food Lipids. *Trends in Food Science & Technology*. **4(7):220-225, 1993.**

FELIZARDO, P. M. G. *Produção de Biodiesel Apartir de Óleos Usados de Frituras*. Relatório de Estágio Submetido ao Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2003.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de Soja – Razão de Conversão em Ésteres Etilícos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Geradores de Energia. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FREEDMAN, B. E BAGBY, M. O. Heat of combustion of Fatty Esters and Triglycerides. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, p. 1601-1605, 1989.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Quantitation in the analysis of transesterified soybean oil by capillary gas-chromatography. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 63, p. 1370 -1375, 1986.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H., MOUNTS, T. L. Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 61, n. 10, p. 1638-1643, 1984.

FREITAS, S. M. de. Biodiesel à base de óleo de soja é a melhor alternativa para o Brasil? *Informações Econômicas*, SP, **34(1):86-89, Jan. 2004.**

FUDUKA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Review - Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *J. Bioscience and Bioengineering*, **92(5):405-416, 2001.**

GARCIA-MESA, J. A., LUQUE DE CASTRO, M. D. E VARCARCEL, M. Factors affecting the gravimetric determination of the oxidative stability of oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, **70:245-247, 1993.**

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Quim. Nova*, **30(5):1369-1373, 2007.**

GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, **86:1097–1107, 2005.**

GHESTI, G. F. *Estudo de Catalisadores para Obtenção de Biodiesel por Transesterificação e Determinação do Rendimento por Espectroscopia Raman*. Brasília, , Instituto de Química – Laboratório de Catálise da Universidade de Brasília (UNB). 2006. Dissertação de Mestrado.

GOODRUM, J. W.; GELLER, D. P.; ADAMS, T. T. Rheological characterization of animal fats and their mixtures with #2 fuel oil. *Biomass & Bioenergy*, **24:249-256, 2003.**

HARTMAN, L.; LAGO, R. C.; Rapid preparation of fatty acid methyl ester from lipids, *Lab Pract*, London, 1973, p. 475-476.

IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. N. Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: Roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution. *Fuel Process. Technol.*, **51:101-125, 1997**.

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

KODALI, D R. Oxidative Stability Measurement of High-Stability Oils by Pressure Differential Scanning Calorimeter (PDSC). *J. Agric. Food Chem.*, **53:7649-7653, 2005**.

KNOTHE, G. Structure indices in FA Chemistry. How relevant is the iodine value? *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **79:847-854, 2002**.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology.*, **88:669-677, 2007**.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuels components. *Fuel*, **84:1059-1065, 2005**.

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

KUCEK, K. T. *Otimização da Transesterificação Etilica do Óleo de Soja em Meio Alcalino*. Curitiba, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR), 2004. Dissertação de Mestrado. Disponível em: <<http://www.quimica.ufpr.br/~cpgquim/pgq/dissert/M02203.pdf>>. Acessado em: 03/10/2005.

KUCEK KT, CESAR-OLIVEIRA MAF, WILHELM HM, et al. Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides. *Journal of the American Oil Chemists Society*, **84(4):385-392, 2007**.

LANG, X.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N.; REANEY, M. J.; HERTZ, P. B. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. *Bioresource Technology*, **80:53-60, 2001**.

Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 – **Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira**. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/lei11097_13jan2005.pdf>. Acessado em: 07/06/2007.

LIANG, C.; SCHWARZER, K. Comparison of Four Accelerated Stability Methods for Lard and Tallow With and Without Antioxidants. *Ibid.*, **75:1441-1443, 1998**.

LU, R.; PURUSHOTHAMA, S.; YANG, X.; HYATT, J.; PAN, Wei-Ping; RILEY, J. T.; LLOYD, W. G. TG/FTIR/MS study of organic compounds evolved during the co-firing of coal and refuse-derived fuels. *Fuel Processing Technology*, **59:35-50, 1999**.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel Production: a review¹. *Bioresource Technology*, **70:1-15, 1999**.

MACEDO, I C; NOGUEIRA, L A H. Avaliação do Biodiesel no Brasil. Brasília – DF, Julho, 2004.

MARQUES, B. A. *Considerações Ambientais e Energéticas na Fase de Pós-Colheita de Grãos: Estudo de Caso do Estado do Paraná*. Curitiba, Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Universidade Federal do Paraná (UFPR), 2006. Dissertação de Mestrado. Disponível em:<<http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/handle/1884/3930?mode=full>>. Acessado em: 01/01/2007.

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

MELO, E. A.; GUERRA, N.B. Ação antioxidante de Compostos Fenólicos Naturalmente presentes em Alimentos, *Bol. SBCTA*, **36(1):1-11, jan/jun. 2002**.

MITTELBAACH, M. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel. *Bioresource Technology*, **27(5):435-437, 1996**.

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

MOUSAVI, P; WANG, D; GRANT, C. S; OXENHAM, W.; HAUSER, P. J. Measuring Thermal Degradation of a Polyol Ester Lubricant in Liquid Phase. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44:5455-5464, 2005**.

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

NOUREDDINI, H.; GAO, X.; PHILKANA, R.S. Immobilized *Pseudomonas cepacia* lipase for biodiesel fuel production from soybean oil. *Bioresource Technology*, **96:769-777, 2005**.

OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O. Biodiesel: Uma Experiência de Desenvolvimento Sustentado. Rio de Janeiro. IX CBE, **4:17-72, 2002**.

OLIVEIRA, J. S.; MONTALVÃO, R.; DAHER, L.; SUAREZ, P. A.Z; RUBIM, J. C. Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies. *Talanta*, **69:1278-1284, 2006**.

OMACHI, I. H., RODRIGUES, L. G., STOLF, M., CANNAVAL, R., SOBREIRO, R. Produção de biomassa florestal para exportação: o caso da AMCEL. **Biomassa & Energia / Rede Nacional de Biomassa para Energia** – Viçosa: RENABIO: UFV. v. 1, n. 1, p. 29-36, 2004.

OSMONT, A.; CATOIRE, L.; GOKALP, L.; SWIHART, M. T. Thermochemistry of C-C and C-H Bond Breaking in Fatty Acid Methyl Esters. *Energy & Fuels*, **21:2027-2032, 2007**.

OSSWALD, P.; STRUCKMEIER, U.; KASPER, T.; KOHSE-HOINGHAUS, K.; WANG, J.; COOL, T. A.; HANSEN, N.; WESTMORELAND, P. R. Isomer-Specific Fuel Destruction Pathways in Rich Flames of Methyl Acetate and Ethyl Formate and Consequences for the Combustion Chemistry of Esters. *Phys. Chem. A*, **111**:4093-4101, 2007.

OZAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G. Oxidação lipídica y nuevos métodos analíticos de detección. *Aceites e grasas*. **2**:330-338, 2006.

PARENTE, E. J. S. *Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado*. Unigráfica: Fortaleza, Brasil, 2003.

PENTEADO, M. C. P. S. *Identificação dos gargalos e estabelecimento de um plano de ação para o sucesso do programa brasileiro de biodiesel*. São Paulo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), 2005. Dissertação de Mestrado. Disponível em:<<http://www.biodiesel.gov.br/rede.html>>. Acessado em: 22/05/2006.

Potencial da Soja na Produção Brasileira. Disponível no Site: <<http://www.portaldoagronegocio.com.br>>. Acessado em 01/12/2006.

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

RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K.; KUCEK, K. T.; WILHELM, H. M. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento**. v. 31, p. 28-37, 2003. Disponível em:<<http://www.biotecnologia.com.br>>. Acessado em: 26/08/2006.

SANTOS, J. C. O. *Estudo Termoanalítico e Cinético da Degradação Térmica de Óleos Lubrificantes Automotivos*. João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), 2004. Tese de Doutorado.

SANTOS, F. R.; FERREIRA, J. C. N.; COSTA, S. R. R. da. Decomposição Catalítica de Óleo de Soja em Presença de Diferentes Zeólitas. *Química Nova*, **21**(5):560-563, 1998.

SHARMA, B. K.; STIPANOVIC, A. J. Development of a new oxidation stability test method for lubricating oils using high-pressure differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, **402**:1-18, 2003.

SILVA, C. L. M. *Obtenção de Ésteres Etílicos a partir da Transesterificação do Óleo de Andiroba com Etanol*. Campinas, do Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2005. Dissertação de Mestrado. Disponível em:< <http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/ficha67381.htm>> Acessado em: 30/02/2006.

SILVA, F.A.M.; BORGES, M.F.M.; FERREIRA, M.A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. *Química Nova*, **22**(1):94-103, 1999.

SILVERSTAIN, R. M.; WEBSTER, F. X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 6 ed. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2000.

SIMONNE, A. H.; SMITH, M.; WEAVER, D. B.; VAIL, T.; BARNES, S.; WEI, C.I. Retention and changes of soy isoflavones and carotenoids in immature soybean seeds (Edamame), during processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **48:6061-6069, 2000.**

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

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. 1995, p. 17.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de Triglicérides em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica. *Química Nova*, **30(3):667-676, 2007.**

Tecbio. Disponível no site:<<http://www.tecbio.com.br/BiodieselnoBrasil>> Acessado em: 20/10/2004.

The Non Technical Barriers Network; Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, Paris – França, Julho 1998.

VARGAS, R. M.; SERCHELI, R.; SCHUCHARDT, U. Transesterification of Vegetable Oils: a Review; *J. Braz. Chem. Soc.*, **9(1):199-210, 1998.**

WAGNER, H.; LUTHER, R.; MANG, T. Lubricant base fluids based on renewable raw materials – Their catalytic manufacture and modification. *Appl. Catal. A*, **221:429-442, 2001.**

WANG, W. G.; LYONS, D. W.; CLARK, N. N.; GAUTAM, M. Emissions from nine heavy trucks fueled by diesel and biodiesel blend without engine modification. *Environ. Sci. Technol.*, **34:933-939, 2000.**

WATANABE, Y.; SHIMADA, Y.; SUGIHARA A.; TOMINAGA Y. Conversion of degummed soybean oil to biodiesel fuel with immobilized *Candida antarctica* lipase. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **17:151–155, 2002.**

WRIGHT, H. J.; SEGUR, J. B.; CLARK, H. V.; COBURN, S. K.; LANGDON, E. E.; DUPUIS, E. N. A Report on Ester Interchange. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **21(5):145-148, 1944.**

XIE, W. L.; HUANG, X. M. Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst. *Catalysis Letters*, **107(1-2):53-59, 2006.**

XIE, W. L.; YANG, Z. Q. Ba-ZnO catalysts for soybean oil transesterification. *Catalysis Letters*, **117(3-4):159-165, 2007.**

XIE, W.; YANG, Z. Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals. *Fuel Processing Technology*, **88:631–638, 2007.**

ZAGONEL, G. F. Obtenção e Caracterização de Biocombustíveis a partir da Transesterificação Etilica do Óleo de Soja. Curitiba, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR), 2000. Dissertação de Mestrado.

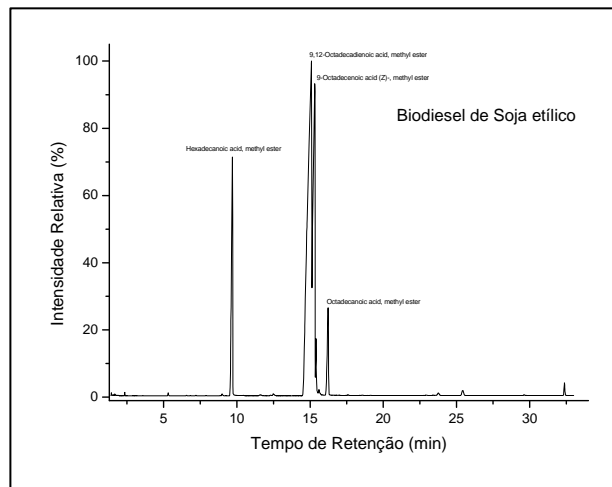
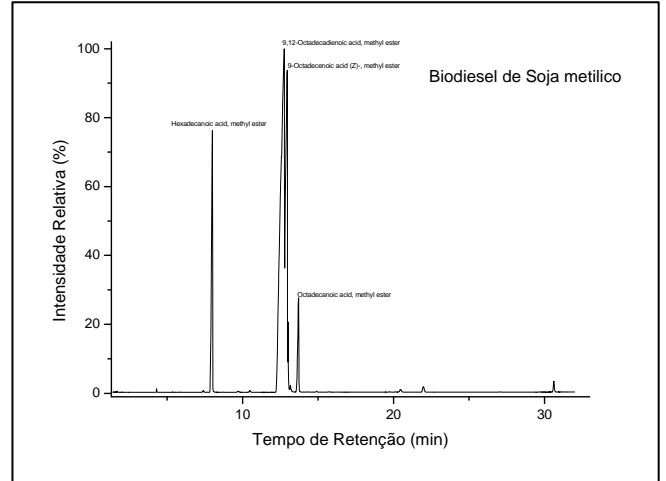
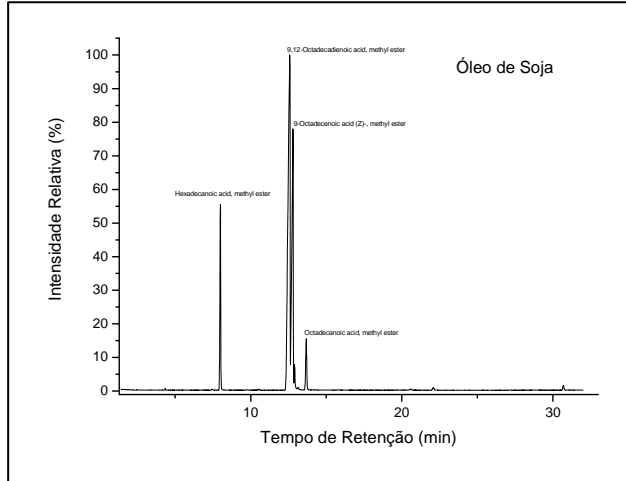
ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P.; NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S. Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel, Através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras. Química Nova, **23(4):531-537, 2000**.

ZHANG, Y.; DUBE, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. Bioresource Technology, **89:1-16, 2003**.

Apêndices

Apêndice A

Cromatogramas (Análise realizada na UFPB/ Lacom)



Apêndice B

Análises Realizadas na UFMA

1. Percentual em Ésteres do Óleo de soja antes da reação de transesterificação.

Ésteres de ácido graxos		Massa Molar	% (ésteres)
Tetradecanoato	C 14:0	242	0,1479
Hexadecanoato	C 16:0	270	17,9797
Linoleato + Oleato	C 18:2; C 18:1	294 ; 296	68,0126
Linolenato	C 18:3	292	7,2310
Outros (Não Identificados)	-	-	4,5427
Total	-	-	97,9139

2. Percentual em Ésteres depois da reação de transesterificação

2. 1. Percentual de impurezas identificadas no biodiesel de soja metílico (bsm100)

Impurezas		Massa Molar	% (teor de impurezas)
Metanol	C 1:0	32	1,1180
Glicerina	C 3:0	92	0,1572
mo-, di- e triglicerídeos	-	-	2,6384
Total	-	-	3,9136

2.1.1 Percentual de ésteres no biodiesel de soja metílico (bsm100)

Ésteres de ácido graxos		Massa Molar	% (ésteres)
Hexadecanoato	C 16:0	270	16,7004
Linoleato + Oleato	C 18:2; C 18:1	294 ; 296	51,8079
Linolenato	C 18:3	292	6,1090
Outros (Não Identificados)	-	-	21,4691
Total	-	-	96,0864

2.2. Percentual de impurezas identificadas no biodiesel de soja etílico

Impurezas		Massa Molar	% (teor de impurezas)
Etanol	C 2:0	46	0,0637
Glicerina	C 3:0	92	0,0256
mo-, di- e triglicerídeos	-	-	2,394
Total	-	-	2,4833

2.2.1 Percentual de ésteres no biodiesel de soja etílico

Ésteres de ácido graxos		Massa Molar	% (ésteres)
Tetradecanoato	C 14:0	256	0,1284
Hexadecanoato	C 16:0	284	15,6718
Linoleato + Oleato	C 18:2; C 18:1	308 ; 310	71,3816
Linolenato	C 18:3	306	5,8907
Outros (Não Identificados)	-	-	4,4442
Total	-	-	97,5167

Apêndice C

Termogravimetria Acoplada ao Espectrofotômetro de Massa (TG-MS)

Nesta técnica, puderam ser apontadas as espécies iônicas contidas nos produtos gasosos exalados durante o processo de decomposição térmica do biodiesel (Figura I (a-b)). As espécies iônicas foram capturadas mediante temperatura de pico da DTG (conforme ilustra a Figura 5.11, correspondente a cada biocombustível).

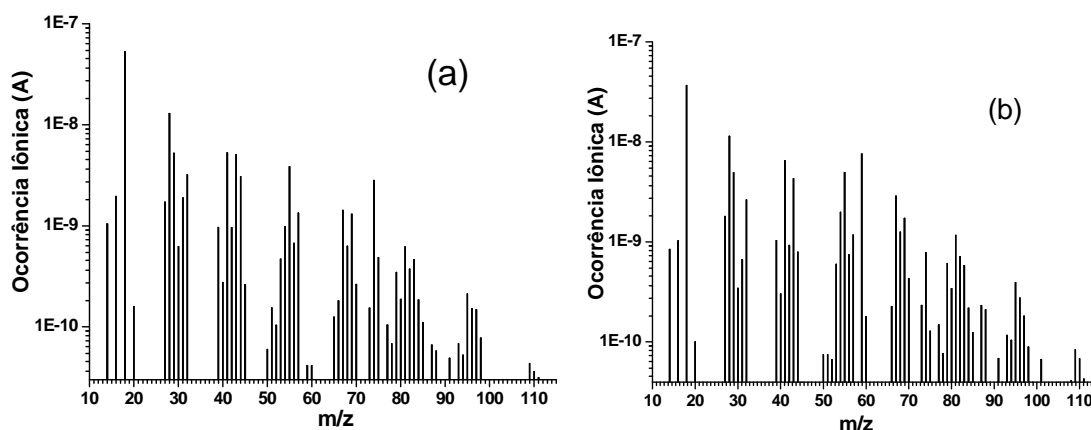


Figura I. Espectros de Massa do biodiesel metílico (a) e etílico (b) em relação à ocorrência iônica.

De acordo com os resultados de TG-MS, é importante frisar que a composição dos biodieseis, consiste de misturas de ésteres de ácidos graxos metílicos ou etílicos (dependendo do álcool utilizado durante a síntese), e por isso não são compostos puros onde se pode ver o pico base e seus íons moleculares (M^+). No nosso caso, não obteremos o pico base, mas sim picos característicos referente à amostra. Além disso, podem ser apresentados os possíveis tipos de fragmentações liberadas, bem como rearranjadas, durante o estudo termogravimétrico do biodiesel.

Em ambos os biodieseis são comuns os tipos de fragmentações, sendo que podem ser apontadas maiores intensidades em fragmentações ou ocorrência iônica na amostra do biodiesel etílico, uma vez que os álcoois utilizados na síntese do biodiesel são diferentes. Por outro lado, além das fragmentações liberadas das amostras ocorre o favorecimento dos

rearranjos do tipo McLafferty, conduzindo à formação de aceto-aldeídos, bem como possíveis clivagens alfa ocorrida primariamente no lado mais substituído do grupo carbonila, levando ao fragmento $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ com $m/z = 43$.

Anexos

Anexo I

Resolução ANP nº42

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS RESOLUÇÃO ANP Nº 42, DE 24.11.2004 – DOU 9.12.2004 – RET. DOU 19.4.2005

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP, em exercício, no uso das atribuições que lhe foram conferidas pela Portaria ANP nº 139, de 14 de julho de 2004, com base nas disposições da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997 e na Resolução de Diretoria nº 499, de 18 de novembro de 2004 e

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

Considerando a Medida Provisória nº 214, de 13 de setembro de 2004, que define o biodiesel como um combustível para 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;

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

Art. 1. Fica estabelecida, através da presente Resolução, a especificação de biodiesel, consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico nº 4/2004, parte integrante desta Resolução que poderá ser adicionado ao óleo diesel em proporção de 2% em volume, comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional.

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

I – biodiesel – B100 – combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2004, parte integrante desta Resolução;

II – mistura óleo diesel/biodiesel – B2 – combustível comercial composto de 98% em volume de óleo diesel, conforme especificação da ANP, e 2% em volume de biodiesel, que deverá atender à especificação prevista pela Portaria ANP nº 310 de 27 de dezembro de 2001 e suas alterações;

III – mistura autorizada óleo diesel/biodiesel – combustível composto de biodiesel e óleo diesel em proporção definida quando da autorização concedida para testes e uso experimental conforme previsto pela Portaria ANP nº 240, de 25 de agosto de 2003;

IV – Distribuidor de combustíveis líquidos – 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;

V – Batelada – quantidade segregada de produto que possa ser caracterizada por um “Certificado da Qualidade”.

Art. 3. O biodiesel só poderá ser comercializado pelos Produtores de biodiesel, Importadores e Exportadores de biodiesel, Distribuidores de combustíveis líquidos e Refinarias.

Parágrafo único. Somente os Distribuidores de combustíveis líquidos e as Refinarias, autorizados pela ANP poderão proceder a mistura óleo diesel/biodiesel – B2, contendo 98% em volume de óleo diesel, conforme a especificação da ANP, e 2% em volume de biodiesel, respectivamente, para efetivar sua comercialização.

Art. 4. 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 do produto comercializado, armazenado em embalagem cor âmbar de 1 (um) litro de capacidade, fechada com batoque e tampa inviolável, mantida em local refrigerado em torno de 4°C em local protegido de luminosidade e acompanhada de Certificado da Qualidade.

§ 1º O Certificado da Qualidade referente à batelada do produto deverá ser emitido antes da liberação do produto para comercialização, firmado pelo responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe e indicação das matérias-primas utilizadas para obtenção do biodiesel. Após a emissão do Certificado da Qualidade, se o produto não for comercializado no prazo máximo 3 meses, deverá ser reanalisada a estabilidade à oxidação para comercialização.

§ 2º Durante o prazo assinalado no caput deste artigo a amostra-testemunha e o respectivo Certificado da Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária.

§ 3º Os Produtores de biodiesel deverão enviar à ANP para o e-mail: cerbiodiesel@anp.gov.br até 15 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 neste 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 no formato de planilha eletrônica, devendo conter:

- I – codificação ANP do produtor de biodiesel;
- II – trimestre e ano de referência dos dados certificados;
- III – codificação ANP da matéria-prima;
- III – quadro de resultados em conformidade com o modelo abaixo:

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	MÉTODO DE ENSAIO	RESULTADO
----------------	---------	------------------	-----------

onde:

Característica – item da especificação do produto

Método de ensaio – referência do método de ensaio utilizado para determinação laboratorial
2.1. Métodos ABNT Resultado – valor encontrado na determinação laboratorial

Art. 5. Os Produtores de biodiesel deverão enviar os dados de qualidade do produto comercializado à ANP conforme Resolução ANP nº 17, de 1º de setembro de 2004 ou legislação que venha substituí-la.

Art. 6. 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. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverá estar indicado, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.

Art. 7. Para o uso automotivo só poderá ser comercializada mistura óleo diesel/biodiesel – B2, observado o estabelecido na Portaria ANP nº 310, de 27 de dezembro de 2001, e suas alterações.

Parágrafo único. Para a mistura autorizada óleo diesel/biodiesel deverá ser atendida a Portaria ANP nº 240, de 25 de agosto de 2003.

Art. 8. A ANP poderá, a qualquer tempo e às suas expensas, submeter os Produtores e Importadores de biodiesel à auditoria 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.

Art. 9. É proibida a adição de corante ao biodiesel.

Art. 10. O não atendimento ao disposto nesta Resolução sujeita o infrator às penalidades previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999.

Art. 11. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União.

Art. 12. Ficam revogadas a Portaria ANP nº 255, de 15 de setembro de 2003, e as disposições em contrário.

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

ANEXO A

REGULAMENTO TÉCNICO Nº 4/2004

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel – B100, de origem nacional ou importada a ser comercializado em território nacional adicionado na proporção de 2% em volume ao óleo diesel conforme a especificação em vigor.

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:

MÉTODO	TÍTULO
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e API – Método do densímetro
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 10441	Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14598	Produtos de petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 9842	Produtos de petróleo – Determinação do teor de cinzas
NBR 14359	Produtos de petróleo – Determinação da corrosividade – método da lâmina de cobre
NBR 14747	Óleo Diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 14448	Produtos de petróleo – Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica

2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D 1298	Massa Específica, Densidade Relativa e Grau API de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo pelo Método do Hidrômetro Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum

	and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
ASTM D 4052	Massa Específica e Densidade Relativa pelo Densímetro Digital Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D 445	Viscosidade Cinemática de Líquidos Transparentes e Opacos Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D 2709	Água e Sedimentos nos Combustíveis Destilados Médios por Centrifugação Water and Sediment in Middle Distillate Fuels by Centrifuge
ASTM D 93	Ponto de Fulgor pelo Vaso Fechado Pensky-Martens Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D 1160	Destilação de Produtos de Petróleo a Pressão Reduzida Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure
ASTM D 4530	Determinação de Resíduo de Carbono (Método Micro) Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D 189	Resíduo de Carbono Conradson de Produtos de Petróleo Conradson Carbon Residue of Petroleum Products
ASTM D 874	Cinzas Sulfatadas de Óleos Lubrificantes e Aditivos Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D 4294	Enxofre em Produtos de Petróleo por Espectrometria de Fluorescência de Raios X- Energia Dispersiva Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy
ASTM D 5453	Enxofre Total em Hidrocarbonetos Líquidos, Combustíveis para Motor e Óleos por Fluorescência de Ultravioleta Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D 4951	Determinação de Elementos de Aditivos em Óleos Lubrificantes por Espectrometria de Emissão de Plasma Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ASTM D 130	Detecção da Corrosividade ao Cobre de Produtos de Petróleo pelo Teste de Lâmina de Cobre Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D 613	Número de Cetano de Óleo Diesel Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D 6371	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio de Óleo Diesel e Óleos de Aquecimento Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
ASTM D 664	Índice de Acidez dos Produtos de Petróleo por Titulação Potenciométrica Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
ASTM D 6584	Determinação da Glicerina Livre e Total em Biodiesel Metil Ésteres por Cromatografia Gasosa Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography

2.3. Métodos ISO/EN

MÉTODO	TÍTULO
EN ISO 3104	Produtos de Petróleo – Líquidos opacos e transparentes – Determinação de viscosidade cinemática e cálculo de viscosidade dinâmica Petroleum Products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 12937	Produtos de Petróleo – Determinação de água – Método de Titulação Karl Fischer Petroleum Products – Determination of water – Coulometric Karl Fischer Titration Method
EN ISO 12662	Produtos Líquidos de Petróleo – Determinação de contaminação em destilados médios Liquid Petroleum Products – Determination of contamination in middle distillates
ISSO/CD 3679	Produtos de Petróleo – Determinação de ponto de fulgor – Equilíbrio de fases em vaso fechado Petroleum Products – Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup
EN 14103	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de teor de éster e ácido linolênico metil éster Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN ISO 10370	Produtos de Petróleo – Determinação de Resíduo de Carbono (Método Micro) Petroleum Products – Determination of carbon residue – Micro Method
ISO 3987	Produtos de Petróleo – Óleos Lubrificantes e Aditivos – Determinação de Cinzas Sulfatadas Petroleum Products – Lubricating oils and additives – Determination of sulfated ash
EN ISO 14596	Produtos de Petróleo – Determinação de Enxofre – Espectrometria de Fluorescência de Raio X Petroleum Products – Determination of sulfur content – Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry
EN 14108	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Sódio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Gorduras e derivados de óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Potássio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN ISO 3679	Determinação do ponto de fulgor – Método do vaso fechado equilíbrio rápido Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup method
EN 14108	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Sódio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Gorduras e derivados de óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de teor de Potássio por Espectrometria de Absorção Atômica

	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14538	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de teor de Ca e Mg por Espectrometria de Emissão de Plasma Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of Ca and Mg content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma(ICP OES)
EN 14107	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Fósforo por Espectrometria de Emissão de Plasma Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN ISO 2160	Produtos de Petróleo – Corrosividade ao Cobre – Teste de Lâmina de Cobre Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test
EN ISO 5165	Óleo Diesel – Determinação de Qualidade de Ignição – Método Cetano Diesel fuels – Determination of the ignition quality of diesel fuels – Cetane engine method
EN 14104	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação do Índice de Acidez Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value
EN 14105	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Glicerina livre e mono-, di- e triglicerídeo – (Método de Referência) Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol and mono-, di- and triglyceride content – (Reference Method)
EN 14106	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Glicerina Livre Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol content
EN 14110	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Metanol Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of methanol content
EN 14111	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Índice de Iodo Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value
EN 14112	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação da estabilidade à oxidação (teste de oxidação acelerada) Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)

Tabela I: Especificação do Biodiesel B100

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-

Massa específica a 20°C	kg/m ³	Anotar (2)	7148, 14065	1298, 4052	-
Viscosidade Cinemática a 40°C,	Mm ² /s	Anotar (3)	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos, máx. (4)	% volume	0,050	-	2709	-
Contaminação Total (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598 -	93 -	- EN ISO3679
Teor de éster (6)	% massa	Anotar	-	-	EN 14103
Destilação; 90% vol. recuperados, máx.	°C	360 (5)	-	1160	-
Resíduo de carbono dos 100% destilados, máx.	% massa	0,10	- -	4530, 189	EN ISO 10370, -
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total (6)	% massa	Anotar	- -	4294 5453 -	- EN ISO 14596
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	10	- -	- -	EN 14108 EN 14109
Cálcio + Magnésio (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 14538
Fósforo (6)	mg/kg	Anotar	-	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (6)	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(7)	14747	6371	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,80	14448 -	664 -	- EN 14104 (8)
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	- - -	6584 (8) (9) - -	- EN 14105 (8) (9) EN 14106 (8) (9)
Glicerina total, máx.	% massa	0,38	- -	6584 (8) (9) -	- EN 14105 (8) (9)
Monoglicérides (6).	% massa	Anotar	- -	6584 (8) (9) -	- EN 14105 (8) (9)
Diglicérides (6)	% massa	Anotar	- -	6584 (8) (9) -	- EN 14105 (8) (9)

Triglicerídeos (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	-
			-	-	EN 14105 (8) (9)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	EN 14110 (8)
Índice de lodo (6)		Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	h	6	-	-	EN 14112 (8)

Nota:

(1) LII – Límpido e isento de impurezas.

(2) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para massa específica a 20°C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(3) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para viscosidade a 40°C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(4) O método EN ISO12937 poderá ser utilizado para quantificar a água não dispensando a análise e registro do valor obtido para água e sedimentos pelo método ASTM D 2709 no Certificado da Qualidade.

(5) Temperatura equivalente na pressão atmosférica.

(6) 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.

(7) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para ponto de entupimento de filtro a frio constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(8) Os métodos referenciados demandam validação para as oleaginosas nacionais e rota de produção etílica.

(9) Não aplicáveis para as análises mono-, di-, triglicerídeos, glicerina livre e glicerina total de palmiste e coco. No caso de biodiesel oriundo de mamona deverão ser utilizados, enquanto não padronizada norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT para esta determinação, os métodos: do Centro de Pesquisas da Petrobrás – CENPES constantes do ANEXO B para glicerina livre e total, mono e diglicerídeos, triglicerídeos.

ANEXO B

Metodologias para análise de biodiesel de mamona

Autores: Danielle Sant Anna Gonçalves, Emmanuelle Sales Retori, Fátima Regina Dutra Faria, Gláucia Pires Leal, Klaire de Oliveira Cerqueira, Manoel J. R. Guimarães Neto, Marco Antonio Gomes Teixeira, Rosimery Souza do Carmo, Rosana Cardoso Lopes Pereira e Simone de Britto Araújo (Fundação Gorceix)

CENPES/PDEDS/QM

Novembro /2004

I – Introdução

A especificação do biodiesel a ser produzido no Brasil consta da Portaria nº 255/03 da Agência Nacional de Petróleo. Com relação às análises de glicerina livre, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos, o método ASTM D6584 é indicado. Porém, em testes realizados no CENPES, foi verificado que esta metodologia não era adequada ao biodiesel de mamona, sendo necessário desenvolvimento de novos métodos de análise.

Assim após alguns testes, desenvolveram-se as metodologias descritas neste documento tanto para acompanhamento do processo de produção de biodiesel, bem como para atendimento aos requisitos de qualidade do produto final.

Capítulo 1:

DETERMINAÇÃO DE GLICERINA LIVRE EM BIODIESEL POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

1. OBJETIVO

Este padrão prescreve o método para a determinação de glicerina livre em biodiesel, por cromatografia em fase gasosa. Este método é aplicável para biodiesel proveniente de qualquer oleaginosa, incluindo mamona.

2. DEFINIÇÕES

- Biodiesel – combustível renovável produzido a partir de óleos de origem vegetal ou animal, a ser utilizado em misturas com óleo diesel.

3. RESUMO DO MÉTODO

A amostra é analisada por cromatografia em fase gasosa, utilizando-se a técnica de padronização interna para quantificação do teor de glicerina livre presente no biodiesel.

4. APARELHAGEM

4.1. Cromatógrafo a gás.

Cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização por chama de hidrogênio, injetor tipo on-column e forno com capacidade de realizar programação de temperatura.

4.2. Computador

Instrumento eletrônico para obtenção das áreas dos picos.

4.3. Coluna

Coluna capilar de sílica fundida, com fase estacionária 50% cianopropil-fenil e 50% dimetilpolisiloxano e dimensões 30m x 0,25mm x 0,25µm.

4.4. Amostrador automático.

4.5. Balança analítica.

5. MATERIAIS E REAGENTES

5.1. Etanol, pureza maior que 99%.

5.2. Frasco com capacidade de 2mL para amostrador automático.

5.3. Frasco de solvente e descarte para amostrador automático.

5.4. Frasco com capacidade de 10mL com tampa.

5.5. Microseringa com capacidade de 5.0µL ou 10.0µL.

5.6. Etilenoglicol (padrão interno), pureza maior que 99%.

5.7. Glicerina, pureza maior que 99%.

5.8. Hidrogênio, pureza 99,999%.

5.9. Nitrogênio, pureza 99,999%.

5.10. Ar sintético, pureza 99,999%.

5.11. Hélio, pureza 99,999%.

6. PROCEDIMENTO

6.1. Preparo da aparelhagem.

6.1.1. Instalar as extremidades da coluna no injetor capilar e no detector do cromatógrafo, seguindo procedimentos descritos no manual do equipamento utilizado.

6.1.2. Estabelecer uma pressão de 7.6psi de hélio na coluna (vazão de cerca de 0.5mL/min).

6.1.3. Ajustar as seguintes condições de operação no cromatógrafo:

- a) Temperatura inicial: 75°C durante 0min.
- b) Rampa 1:
Programação = 10°C/min.
Temperatura final = 210°C.
Tempo final = 52min.
- c) Gás de arraste: hélio.
- d) Temperatura do detector: 300°C.
- e) Temperatura do injetor: acompanha temperatura do forno do cromatógrafo.
- f) Vazão de nitrogênio para o detector ("gás make-up"): 30mL/min (Nota 1).
- g) Vazão de hidrogênio para o detector: 35mL/min (Nota 1).
- h) Vazão de ar sintético para o detector: 350mL/min (Nota 1).
- i) Volume a ser injetado: 1.0µL.
- j) Estabelecer o tempo de análise em 66min.

6.1.4. Realizar uma corrida em branco e avaliar se a linha base se encontra estável.

6.1.5. Após estabilização do sistema, realizar a compensação eletrônica do sinal, para eliminar o desvio da linha base devido à programação da temperatura do forno.

Nota 1: Devem ser usados os valores de vazão recomendados pelo fabricante.

6.2. Preparo da Curva de Calibração.

6.2.1. Preparar soluções de glicerina em etanol, em diferentes concentrações. As soluções preparadas devem estar numa faixa de concentração que normalmente são encontradas nas amostras.

6.2.2. A cada solução preparada, adicionar o padrão interno a uma concentração constante e próxima de 1% m/m.

6.2.3. Diluir aproximadamente 0.2 gramas desta solução em cerca de 4mL de etanol.

6.2.4. Injetar cada solução pelo menos três vezes.

6.2.5. Identificar os picos de glicerina e etilenoglicol, de acordo com o cromatograma padrão anexo, e obter as respectivas áreas.

6.2.6. Calcular a relação das áreas entre os picos de acordo com a expressão a seguir:

$$RA(n) = \frac{A(n) \text{ Substância}}{A(n) \text{ PI}}$$

Onde:

RA (n) = relação entre as áreas da substância de interesse e do padrão interno

A (n) Substância = área do componente de interesse (glicerina)

A(n) PI = área do padrão interno (etilenoglicol)

n = número correspondente à solução preparada

6.2.7. Criar uma curva de calibração, colocando no eixo das ordenadas os valores das relações de área e, no eixo das abscissas os valores de concentração dos respectivos componentes nas soluções.

6.3. Preparo da amostra contendo padrão interno.

6.3.1. Em frasco de 10mL, previamente tarado, pesar cerca de 0,2g da amostra.

6.3.2. Adicionar, com o auxílio de uma seringa microlítica, uma quantidade de padrão interno de modo a resultar numa concentração final de 1% m/m do padrão interno em relação à amostra (cerca de 0,0020g).

6.3.3. Adicionar cerca de 4mL de etanol ao frasco. Homogeneizar bem a amostra.

6.4. Execução do ensaio.

6.4.1. Injetar 1.0µL da solução da amostra de biodiesel + padrão interno, pelo menos três vezes.

6.4.2. Identificar a glicerina a partir do tempo de retenção obtido através da solução padrão injetada para cálculo de fator de resposta. O anexo apresenta um cromatograma de uma solução padrão e um outro obtido a partir da análise de uma amostra de biodiesel de mamona.

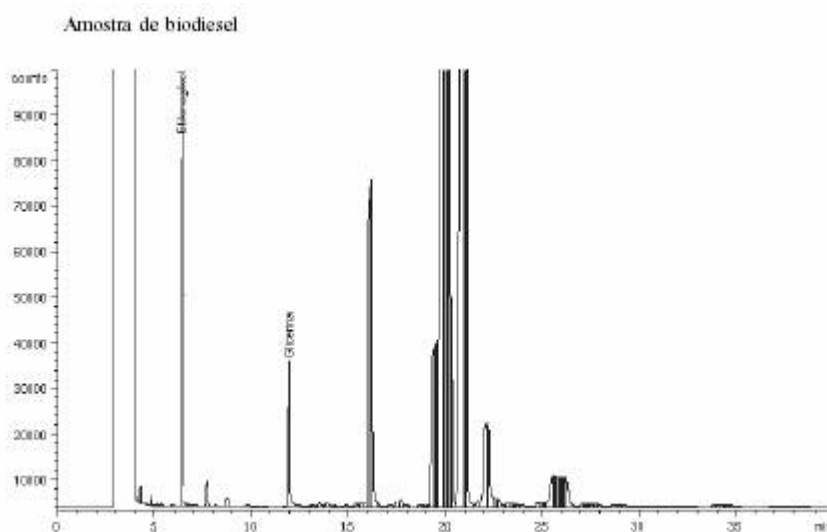
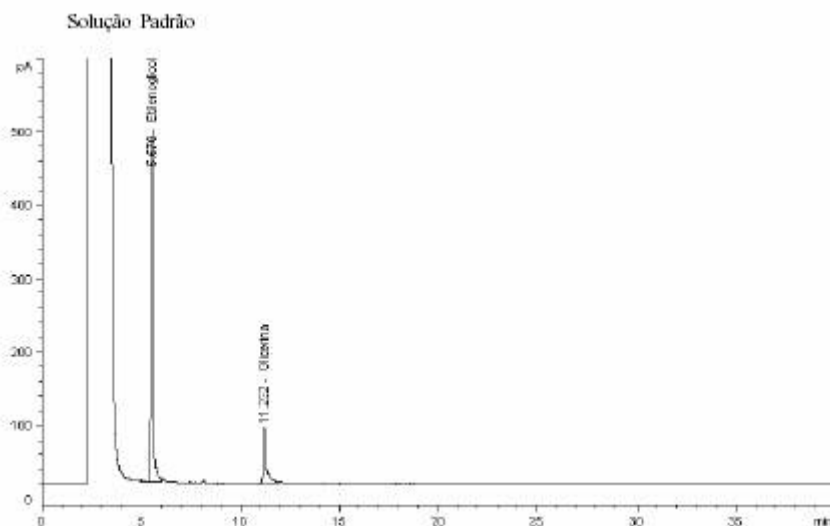
7. CÁLCULOS E RESULTADOS

7.1 Obter as áreas dos picos das substâncias de interesse através da integração correta dos mesmos.

7.2. Calcular a relação entre as áreas dos picos da glicerina e etilenoglicol (AGlicerina/APadrão Interno), para cada injeção. Calcular a média destes valores.

7.3. Inserir este valor médio de relação de áreas na equação da curva de calibração, obtendo-se então o valor da concentração da glicerina na amostra.

ANEXO



Capítulo 2:

DETERMINAÇÃO DE MONOGLICERÍDEOS, DIGLICERÍDEOS E ÉSTERES TOTAIS EM BIODIESEL DE MAMONA POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

1. OBJETIVO

Este padrão prescreve o método para a determinação de monoglicerídeos, diglicerídeos e ésteres totais em biodiesel de mamona por cromatografia gasosa.

2. DEFINIÇÕES

- Biodiesel – combustível renovável produzido a partir de óleos de origem vegetal ou animal, a ser utilizado em misturas com óleo diesel.

- Ésteres totais – somatório de todos os ésteres obtidos a partir dos ácidos graxos presentes na matéria-prima usada na produção do biodiesel.

- Monoglicerídeos – somatório dos teores de monopalmitina, monolinoleína, monooleína, monoricinoleína e outros monoglicerídeos presentes no biodiesel.

- Diglicerídeos – somatório dos teores de dilinoleína, dioleína, diricinoleína e outros diglicerídeos presentes no biodiesel.

3. RESUMO DO MÉTODO

A amostra é analisada por cromatografia em fase gasosa, utilizando-se adição de padrão interno para quantificação de monoglicerídeos, diglicerídeos e ésteres totais presentes no biodiesel. A quantificação é realizada utilizando-se padronização interna e fatores de correção de resposta para o detector de ionização de chama.

4. APARELHAGEM

4.1. Cromatógrafo a gás.

Cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização por chama de hidrogênio, injetor tipo oncolumn e forno com capacidade de processar 3 rampas de programação de temperatura, no mínimo.

4.2. Computador.

Instrumento eletrônico para obtenção das áreas dos picos.

4.3. Coluna.

Coluna capilar de sílica fundida, com fase estacionária 95% de dimetilpolisiloxano e 5% de fenilmetilpolisiloxano e dimensões 30m x 0,25mm x 0,1µm.

4.4. Amostrador automático.

4.5. Balança analítica.

5. MATERIAIS E REAGENTES

5.1. Clorofórmio P.A..

5.2. Piridina P.A..

5.3. Frasco com capacidade de 2mL para amostrador automático.

5.4. Frasco de solvente e descarte para amostrador automático.

5.5. Frasco âmbar de 20mL, com tampa.

5.6. Micro-seringa com capacidade de 5.0µL ou 10µL.

5.7. Pipetas Pasteur.

5.8. Tricaprina (1,2,3 – tridecanolilglicerol), pureza maior que 99%.

5.9. Monooleína (1-mono[cis-9-octadecenoil]-rac-glicerol), pureza maior que 99%.

5.10. Dioleína (1,3-di[cis-octadecenoil]-glicerol), pureza maior que 99%.

5.11. Éster behênico (docosanoato de metila), pureza maior que 99%.

5.12. Hidrogênio, pureza de 99,999%.

5.13. Nitrogênio, pureza de 99,999%.

5.14. Ar sintético, pureza de 99,999%.

5.15. Hélio, pureza de 99,999%.

6. PROCEDIMENTO

6.1. Preparação da aparelhagem.

6.1.1. Instalar as extremidades da coluna no injetor capilar e no detector do cromatógrafo, seguindo procedimentos descritos no manual do equipamento utilizado.

6.1.2. Estabelecer uma pressão de 26.5psi de hélio na coluna (vazão de cerca de 3mL/min).

6.1.3. Ajustar as seguintes condições de operação no cromatógrafo:

a) Temperatura inicial: 50°C durante 1 min.

b) Rampa 1:

Programação = 15°C/min.

Temperatura final = 180°C.

Tempo final = 0 min.

Rampa 2: Programação = 7°C/min.

Temperatura final = 230°C.

Tempo final = 0 min.

Rampa 3: Programação = 20°C/min.

Temperatura final = 380°C.

Tempo final = 10min.

c) Gás de arraste: hélio.

e) Temperatura do detector: 380°C.

f) Temperatura do injetor: desligado.

g) Vazão de nitrogênio auxiliar para o detector (make-up): 30mL/min (Nota 1).

h) Vazão de hidrogênio para o detector: 35mL/min (Nota 1).

i) Vazão de ar sintético para o detector: 350mL/min (Nota 1).

j) Volume a ser injetado: 1.0µL.

k) Estabelecer o tempo total de análise em 35min.

Nota 1: Devem ser usados os valores de vazão recomendados pelo fabricante.

6.2. Cálculo dos fatores de resposta relativos ao padrão interno.

6.2.1. Preparar uma solução dos padrões de monooleína, dioleína, docosanoato de metila e tricaprina.

6.2.2. Pesar num frasco âmbar de 20mL, 0,1g de monooleína, de dioleína e de docosanoato de metila. Adicionar massa de padrão interno tricaprina de modo a resultar em uma concentração final de 5%mm. Acrescentar 10mL de piridina.

6.2.3. Injetar 1µL da solução, identificar os picos e obter as áreas correspondentes a cada componente.

6.2.4. Calcular os fatores de resposta absolutos como mostrado a seguir:

– Fatores absolutos:

$f_{abs} \text{ substância} = \text{concentração substância} / \text{área substância}$

onde:

$f_{abs} \text{ substância} = \text{fator de resposta absoluto de cada substância}$

substância = monooleína, dioleína, éster, tricaprina (padrão interno)

6.2.5. Calcular os fatores relativos como mostrado abaixo (nota 2):

– Fatores relativos:

$f_{rel} \text{ substância} = f_{abs} \text{ substância} / f_{abs} \text{ tricaprina}$

onde:

$f_{rel} \text{ substância} = \text{fator de resposta de cada substância em relação ao tricaprina}$

substância = monooleína, dioleína, e éster .

Nota 2: O fator relativo será utilizado para corrigir o percentual final de cada substância.

6.3. Preparo da amostra contendo padrão interno.

6.3.1. Em frasco âmbar de 20mL, previamente tarado, pesar cerca de 0,1g da amostra.

6.3.2. Adicionar, com o auxílio de uma espátula, massa de padrão interno tricaprina de modo a resultar em uma concentração final de 5%mm (cerca de 0,0050g).

6.3.3. Adicionar cerca de 10mL de clorofórmio ao frasco. Homogeneizar bem a amostra. Transferir para o frasco do amostrador automático.

6.4. Execução do ensaio.

6.4.1. Realizar uma corrida em branco e avaliar se a linha base se encontra estável.

6.4.2. Após estabilização do sistema, realizar a compensação eletrônica do sinal, para eliminar o desvio da linha base devido à programação da temperatura do forno.

6.4.3. Injetar 1.0µL da solução da amostra + padrão interno, pelo menos duas vezes.

6.4.4. Identificar os componentes de interesse, utilizando o cromatograma do Anexo I (Nota 3).

Nota 3: A identificação dos picos referentes aos monoglicerídeos, diglicerídeos e ésteres deve ser realizada a partir de um cromatograma padrão obtido após análise por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG/EM).

7. CÁLCULOS E RESULTADOS

7.1 Obter as áreas dos picos das substâncias de interesse da amostra, através da integração correta dos mesmos.

7.2. Após obtenção das áreas correspondentes a cada pico, calcular as respectivas concentrações como descrito abaixo:

$$\% \text{ Substância} = \frac{\% \text{ Tricaprina} \times A_{\text{substância}} \times \text{frel}_{\text{substância}}}{A_{\text{Tricaprina}} \times \text{frel}_{\text{Tricaprina}}}$$

Onde:

% substância = concentração da substância de interesse, em % massa.

% Tricaprina = concentração da Tricaprina, em % massa.

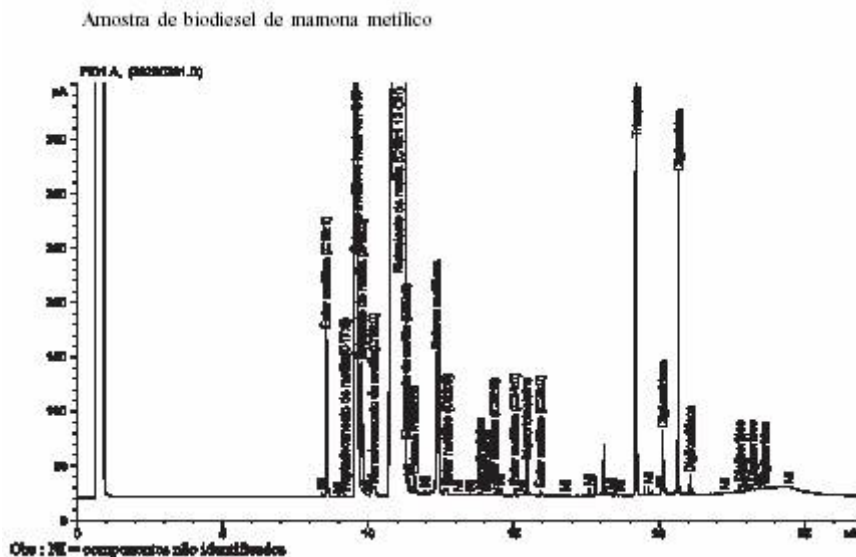
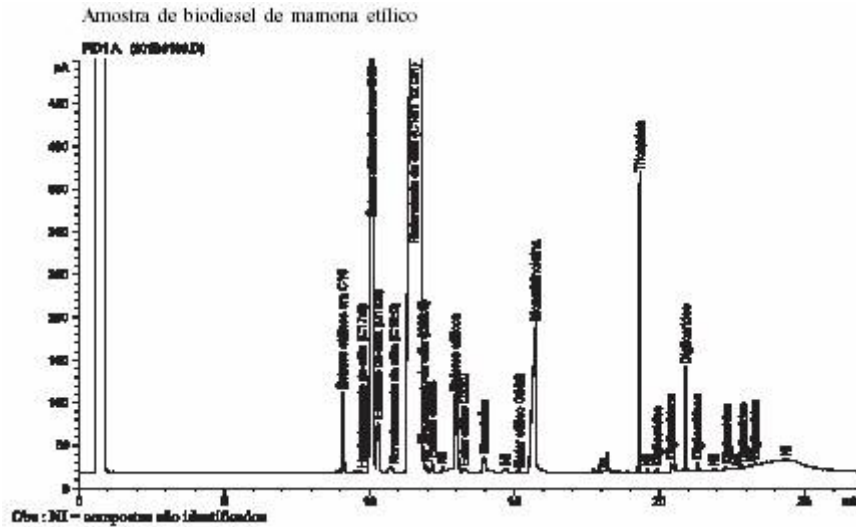
Asubstância = área da substância.

frelsubstância = fator relativo da substância.

A_{Tricaprina} = área da Tricaprina (Padrão Interno).

frel_{Tricaprina} = 1,0

7.3. A concentração, em %mm, de cada substância é obtida a partir de uma média entre os valores encontrados para as 2 injeções da amostra.



Capítulo 3:

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METANOL E/OU ETANOL EM BODIESEL POR CROMATOGRÁFIA EM FASE GASOSA

1. OBJETIVO

Este método descreve a determinação da concentração de metanol e etanol em biodiesel por cromatografia gasosa. É aplicável a amostras de biodiesel provenientes de qualquer oleaginosa, incluindo mamona.

2. DEFINIÇÕES

- Biodiesel – combustível renovável produzido a partir de óleos de origem vegetal ou animal, a ser utilizado em misturas com óleo diesel.

3. RESUMO DO MÉTODO

A amostra é analisada por cromatografia em fase gasosa, utilizando-se a técnica de padronização interna para quantificação do teor de etanol e/ou metanol presentes no biodiesel. O padrão interno utilizado é o tert-butanol.

4. APARELHAGEM

4.1 Cromatógrafo a gás.

Cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização por chama de hidrogênio, injetor tipo split/splitless e forno com capacidade de realizar de programação de temperatura.

4.2. Computador.

Instrumento eletrônico para obtenção das áreas dos picos.

4.3. Coluna.

Coluna capilar de sílica fundida, com fase estacionária 100% metil silicone e dimensões 30m x 0,32mm x 3µm.

4.4. Amostrador automático.

4.5. Balança analítica.

5. MATERIAIS E REAGENTES

5.1. Metanol, pureza maior que 99%.

5.2. Etanol, pureza maior que 99%.

5.3. n-Butanol, pureza maior que 99%.

5.4. terc-Butanol (padrão interno), pureza maior que 99%.

5.5. Hidrogênio, pureza 99,999%.

5.6. Ar sintético, pureza 99,999%.

5.7. Nitrogênio, pureza 99,999%.

5.8. Micro-seringa com capacidade de 10,0µL.

5.9. Pipetas Pasteur.

5.10. Frascos com capacidade de 2mL para amostrador automático.

6. PROCEDIMENTO

6.1. Preparo da Aparelhagem.

6.1.1. Instalar as extremidades da coluna no injetor capilar e no detector do cromatógrafo, seguindo o procedimento descrito no manual do equipamento utilizado.

6.1.2. Ajustar as seguintes condições de operação no cromatógrafo:

a) Temperatura no injetor: 175°C.

b) Temperatura no detector: 260°C.

c) Temperatura inicial da coluna: 50°C por 6min.

d) Rampa 1:

Programação: 20°C/min.

Temperatura final: 260°C.

Tempo final: 50min.

e) Gás de arraste: hidrogênio.

f) Pressão na entrada da coluna: 12Psi.

g) Vazão de split: 50mL/min.

h) Vazão de Hidrogênio no detector: 30mL/min (Nota 1).

i) Vazão de Nitrogênio no detector: 30mL/min (Nota 1).

j) Vazão de Ar sintético no detector: 350 a 400mL/min (Nota 1).

6.1.3. Testar vazamentos.

6.1.4. Volume a ser injetado: 1,0µL.

6.1.5. Realizar uma corrida em branco e avaliar a qualidade do detector.

6.1.6. Estando o sinal estável realizar uma compensação do sinal do detector.

Nota 1: Devem ser usados os valores de vazão recomendados pelo fabricante.

6.2. Preparo da Curva de Calibração.

6.2.1. Preparar soluções com os padrões de interesse contendo diferentes concentrações (% em massa) utilizando o n-butanol como solvente. As soluções preparadas devem estar numa faixa de concentrações que normalmente são encontradas nas amostras.

6.2.2. A cada solução preparada adicionar o padrão interno de modo a resultar numa concentração final constante, em torno de 10% em massa.

6.2.3. Injetar cada solução pelo menos três vezes.

6.2.4. Identificar os picos de etanol e/ou metanol e terc-butanol, de acordo com o cromatograma padrão anexo, e obter as respectivas áreas.

6.2.5. Obter as áreas dos picos de metanol, etanol e terc-butanol. Fazer uma média de três injeções de cada solução padrão.

6.2.6. Calcular a relação das áreas entre os picos de acordo com a expressão abaixo:

$$R_{a(m)} = \frac{A_m}{A_{PI}}$$

Onde:

Ra(m) – relação de área do componente m.

A_m – área obtida do componente m.

API – área obtida do padrão interno (terc-Butanol).

6.2.7. Criar uma curva de calibração, colocando no eixo das abcissas os valores das relações de área e, no eixo das ordenadas os valores de concentração dos respectivos componentes nas soluções.

6.3. Preparo da Amostra.

6.3.1. Em um frasco de amostrador automático, previamente tarado, pesar aproximadamente 1g da amostra.

6.3.2. Adicionar, com o auxílio de uma pipeta, uma quantidade de padrão interno, para que este fique numa concentração de 10% mm na amostra.

6.4. Execução do ensaio.

6.4.1. Injetar 1,0μL da amostra pura, para confirmar que não há presença de compostos que co-eluem com o terc-butanol.

6.4.2. Em seguida, injetar 1,0μL da amostra adicionada do padrão interno.

6.4.3. Repetir a injeção pelo menos três vezes, para avaliar a repetitividade das injeções.

6.4.4. Identificar no cromatograma da amostra os componentes a serem quantificados, metanol e/ou etanol, a partir da identificação dos mesmos nos cromatogramas das soluções padrões.

7. CÁLCULOS E RESULTADOS

7.1. Obter as áreas dos picos das substâncias de interesse presentes na amostra através da integração correta dos mesmos.

7.2. Calcular a relação das áreas referentes ao componente de interesse de acordo com a expressão descrita no item 6.2.5.

7.3. Em seguida, insere-se esta relação obtida na curva de calibração do respectivo componente e faz-se uma interpolação a fim de que se encontre a correspondente concentração do componente na amostra.

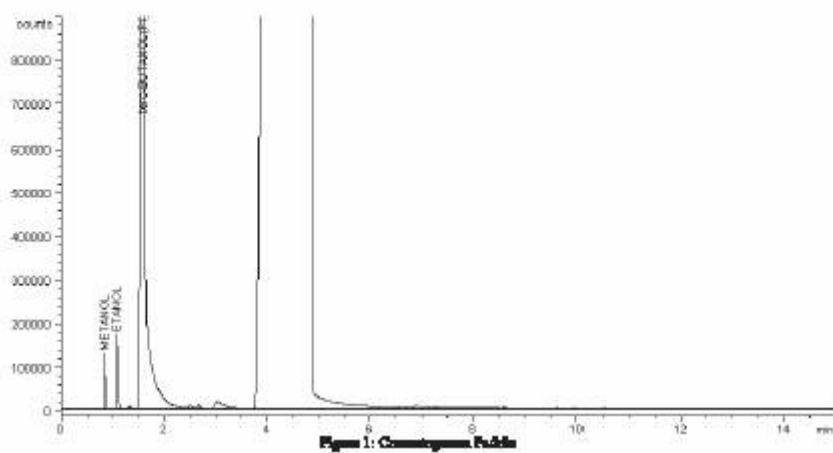
7.4. É feita uma média entre os valores obtidos para as três injeções da amostra.

7.5. O resultado é dado em percentagem (%) mássica do álcool correspondente.

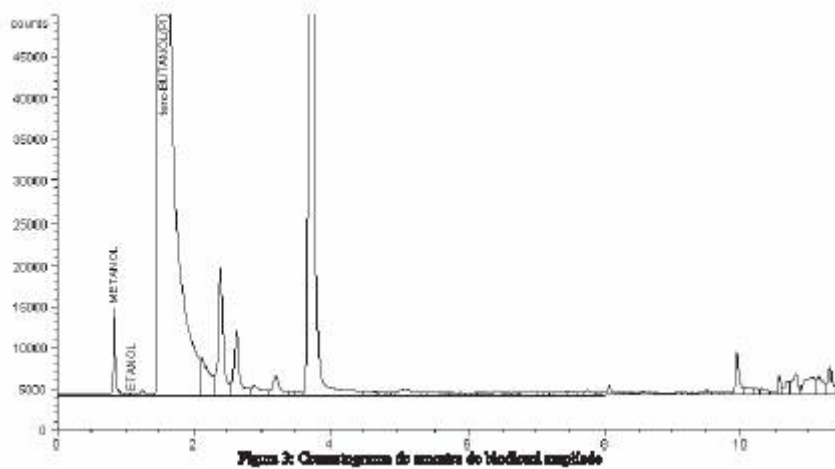
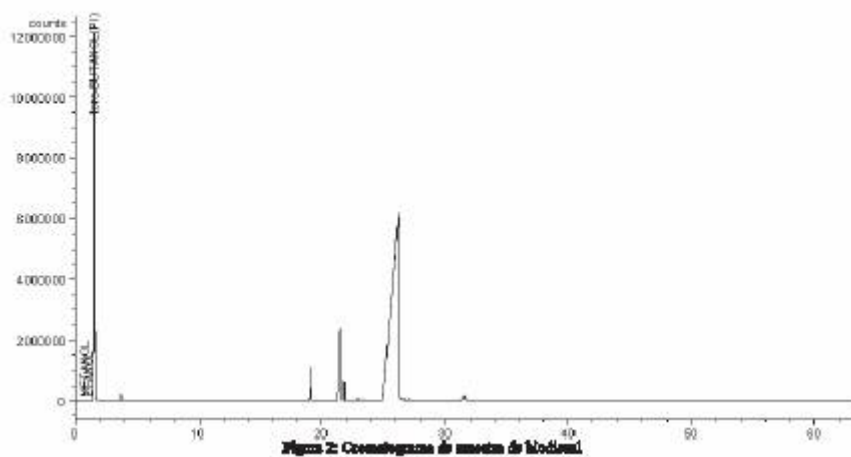
ANEXO

EXEMPLO DE CROMATOGRAMA

- Mistura Padrão



- Amostra + Padrão interno (terc-Butanol)



Capítulo 4:**DETERMINAÇÃO DE GLICERINA TOTAL E DO TEOR DE TRIGLICERÍDEOS EM BIODIESEL DE MAMONA****1. OBJETIVO**

Este padrão prescreve o método para a determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel de mamona, por volumetria. Este método é aplicável para biodiesel proveniente de mamona.

2. DEFINIÇÕES

- Biodiesel – combustível renovável produzido a partir de óleos de origem vegetal ou animal, a ser utilizado em misturas com óleo diesel.

3. RESUMO DO MÉTODO

Faz-se a lise dos triglicerídios presentes no biodiesel, gerando glicerina que é posta a reagir com ácido periódico. O excesso deste é determinado por iodometria.

4. APARELHAGEM

- 4.1. Balão volumétrico de 1 litro com tampa de vidro
- 4.2. Pipetas volumétricas calibradas de 10, 25, 50 e 100ml
- 4.3. Erlenmeyers de 400ml, com vidros de relógio para tampas
- 4.4. Buretas de 50 e 100 mL, ambas com divisões de 0,1mL
- 4.5. Cilindros graduados de 100ml e 1000ml
- 4.6. Erlenmeyers de 400ml
- 4.7. Balão de fundo redondo

5. MATERIAIS E REAGENTES

- 5.1. Ácido periódico
- 5.2. Tiosulfato de sódio
- 5.3. Iodeto de potássio
- 5.4. Ácido acético glacial
- 5.5. Amido solúvel
- 5.6. Clorofórmio
- 5.7. Dicromato de potássio
- 5.8. Ácido clorídrico, peso específico 1,19
- 5.9. Hidróxido de potássio

6. PROCEDIMENTO**6.1. Preparo de soluções****6.1.1 Solução de ácido periódico**

Dissolver 5,4 gramas de ácido periódico em 100ml de água destilada e juntar então 1.900ml de ácido acético glacial, misturar intensamente e guardar em frasco escuro com tampa de vidro.

6.1.2. Soluções de tiosulfato de sódio

6.1.2.1 Para preparar a solução 0,05N, dissolver 12,4 gramas de tiosulfato de sódio em água destilada e diluir para 1000ml em balão volumétrico e padronizar conforme o procedimento descrito abaixo:

-pipetar 25ml da solução padrão de dicromato de potássio em um bécher de 400ml e juntar a seguir 5ml de ácido clorídrico e 10ml da solução de iodeto de potássio; misturar bem, aguardar 5 minutos e então adicionar 100ml de água destilada.

- titular com a solução de tiosulfato de sódio, agitando continuamente, até que a cor amarela tenha quase desaparecido.

- adicionar 1-2ml de solução de amido e continuar lentamente a titulação com solução de tiosulfato, até desaparecimento da cor azul.

Cálculo da normalidade do tiosulfato de sódio:

$N = 2,5 / V$, sendo V é a média dos volumes em ml de solução de tiosulfato consumida.

6.1.2.2. Para preparar a solução 0,01N, tomar 100ml e diluir até 500mL em balão volumétrico.

6.1.3. Solução de iodeto de potássio

Dissolver 150 gramas de iodeto de potássio em água destilada e diluir para 1000ml.

6.1.4. Solução de indicador de amido

- Fazer uma pasta homogênea com 10 gramas de amido solúvel em água destilada fria.

- Adicionar 1 litro de água destilada fervente, misturar rapidamente e deixar esfriar.

Nota: A solução deve ser mantida a 4-10°C em geladeira; a solução deve ser substituída por uma nova solução sempre que se observar dificuldade na viragem nítida do indicador.

Para testar a sensibilidade do indicador preparado, colocar 2ml da solução em 100ml de água destilada e juntar 0,05ml de solução 0,1N de iodo; a coloração azul intenso produzida deve ser descorada mediante a adição de 0,05ml de solução 0,1N de tiosulfato de sódio.

6.1.5. Solução de dicromato de potássio

Dissolver 4,9035 gramas de dicromato de potássio, finamente moído e secado em estufa, em água destilada e elevar o volume a 1000ml, em balão volumétrico.

6.1.6. Solução alcoólica de potassa

Dissolver 40 gramas de hidróxido de potássio em 1 litro de álcool a 95% e filtrar antes do uso, se a solução estiver turva.

6.2. Execução do ensaio.

6.2.1. Pesar cerca de 10g de amostra em balão de fundo redondo (massa de amostra = P).

6.2.2. Adicionar 100ml de solução alcoólica de potassa e refluxar suavemente durante 30 minutos, em manta de aquecimento.

6.2.3. Preparar uma mistura composta de 90ml de clorofórmio e 25ml de ácido acético glacial, em um balão volumétrico de 1 litro.

6.2.4. Após o refluxo, lavar o condensador com um pouco de água deionizada, recolhendo as lavagens no próprio balão de fundo redondo contendo amostra. Transferir o conteúdo do balão de fundo redondo para o balão volumétrico preparado no item anterior e misturar por agitação. Lavar 3 vezes o balão de fundo redondo com água deionizada (25ml por lavagem) e transferir todas águas de lavagem para o balão volumétrico, onde encontra-se a amostra.

6.2.5. Ao balão volumétrico, que contém a amostra, adicionar cerca de 500ml de água deionizada, tampar o balão e agitá-lo vigorosamente durante 30-60 segundos.

6.2.6. Após agitação, adicionar água deionizada até a marca de 1000ml e misturar bem, mediante inversões do balão.

6.2.7. Deixar o balão em repouso até que ocorra uma separação nítida das camadas aquosa e de clorofórmio no mesmo.

6.2.8. Pipetar 25ml da solução de ácido periódico para cada um de 4 erlenmeyers graduados de capacidade 400ml.

6.2.9. Em cada um de 2 erlenmeyers com solução de ácido periódico, juntar 50ml de camada aquosa, decantada no balão volumétrico; misturar bem, cobrir com um vidro de relógio e aguardar 30 minutos, deixando os balões em local livre de luz intensa ou do sol e nunca além de 1,5 horas em temperatura ambiente.

Nota: Caso a solução aquosa contenha materiais sólidos em suspensão, ela deverá ser filtrada antes de se pipetar a alíquota de volume V para análise.

6.2.10. Em cada um dos 2 erlenmeyers com ácido periódico restantes, adicionar 50ml de água deionizada, para 2 testes em branco.

6.2.11. Após o tempo de espera, juntar imediatamente antes da sua titulação, 20ml da solução de iodeto de potássio, agitar lentamente e deixar em repouso durante 1 minuto no mínimo e 5 minutos no máximo.

6.2.12. Após o repouso, diluir até 200ml com água deionizada e titular com solução de tiosulfato de sódio 0,05N. A titulação deverá proceder até que o titulado esteja amarelo claro.

6.2.13. Juntar 2ml de solução de amido e continuar a titulação até que a cor azul desapareça. Anotar o volume final de acordo com:

A = volume médio final consumido na titulação de amostra

B = volume médio final consumido na titulação em branco

e verificar as relações abaixo, explicadas nos itens 6.2.14 e 6.2.15.

6.2.14. Caso se obtenha $A < 80\%$ de B, repetir a análise, utilizando menor volume de alíquota (25, 10, 5, 3, 2 ou 1mL) da camada aquosa separada (variação do valor de V, no item 6.2.9) até obter um resultado que obedeça à essa condição. Caso seja atingido 1 ml de amostra, utilizar o volume final de A, mesmo que seja $< 80\%$ de B.

Nota: Para todos os volumes de alíquotas acima é utilizado como titulante a solução de tiosulfato de sódio 0,05N.

6.2.15. Caso a diferença (B-A) de consumo de solução de tiosulfato entre a titulação da amostra e titulação do branco seja:

6.2.15.1 Inferior a 4ml e superior a 2ml, refazer a análise utilizando 100ml de solução aquosa decantada (substituindo assim o volume descrito no item 6.2.9) e titular com bureta de 50ml utilizando a solução de tiosulfato de sódio 0,05N;

6.2.15.2 Inferior a 2ml, refazer a análise utilizando 100ml de solução aquosa decantada (substituindo assim o volume descrito no item 6.2.9) e titulando com bureta de 100ml utilizando uma solução de tiosulfato de sódio 0,01N;

7. CÁLCULOS

7.1. Percentual em massa de glicerina total (%gt=% em massa de glicerina total)

Dados necessários:

B = volume médio da titulação do branco (ml)

A = volume médio da titulação da amostra (ml)

N = normalidade exata da solução de tiosulfato usada para a última titulação

P = massa inicial de amostra (g)

V = volume da alíquota de solução aquosa decantada do balão volumétrico usada para a última titulação

$$\%gt = 2071,8.(B-A).N/(P.V)$$

7.2. Percentual de triglicerídeos (%t = % em massa de triglicerídeos)

Dados necessários:

- Obtidos de ensaio cromatográfico, vide capítulos 1 e 2

%gl = % em massa de glicerina livre

%m = % em massa de monoglicerídeos

%d = % em massa de diglicerídeos

- Obtido do item 7.1:

%gt = % em massa de glicerina total

- Dados médios para biodiesel de mamona:

PMm = peso molecular médio dos monoglicerídeos = 370

PMd = peso molecular médio dos diglicerídeos = 648

PMt = peso molecular médio dos triglicerídeos = 927,8

$$\%t = (PMt/92,09).[\%gt - (\%gl + 92,09.\%m/PMm + 92,09.\%d/PMd)]$$

8. Variabilidade

Duas replicações de B ou A não devem apresentar resultados diferentes entre si em mais que 0,3ml. Nestas condições, o desvio padrão experimentalmente avaliado dos resultados é cerca de 0,005% em percentual de glicerina total, e a amplitude máxima da diferença de resultados de duas determinações estatisticamente independentes aceitável é de 0,010%.

Anexo II

Resolução ANP nº15

RESOLUÇÃO ANP Nº 15, DE 17.7.2006 – DOU 19.7.2006

Estabelece as especificações de óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel – B2 de uso rodoviário, para comercialização em todo o território nacional, e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle da qualidade do produto.

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP, no uso de suas atribuições legais, tendo em vista as disposições 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 188, de 11 de julho de 2006, torna público o seguinte ato:

Art. 1º Ficam estabelecidas as especificações de óleo diesel utilizado no transporte rodoviário, comercializado pelos diversos agentes econômicos em todo o território nacional consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico ANP nº 2/2006, parte integrante desta Resolução.

Parágrafo único. Óleos diesel produzidos no País através de métodos ou processos distintos do refino de petróleo ou processamento de gás natural, ou a partir de matéria prima que não o petróleo, para serem comercializados necessitarão de autorização da ANP, que poderá acrescentar outros itens e limites nas especificações referidas no caput de modo a garantir a qualidade adequada do produto.

Art. 2º Para efeitos desta Resolução os óleos diesel rodoviários classificam-se em:

I – Óleo Diesel Metropolitano – único tipo cuja comercialização é permitida nos municípios listados no Anexo I desta Resolução.

II – Óleo Diesel Interior – para comercialização nos demais municípios do País.

Art. 3º O óleo diesel comercializado poderá conter 2% em volume de biodiesel e assim será denominado Mistura óleo diesel/biodiesel – B2, devendo atender à especificação do tipo de óleo diesel base da mistura (Metropolitano ou Interior) consoante às disposições contidas no Regulamento Técnico da ANP nº 2/2006, parte integrante desta Resolução.

Parágrafo único. O Biodiesel – B100 – utilizado na mistura óleo diesel/biodiesel deverá atender à especificação contida na Resolução ANP nº 42/2004 ou legislação que venha a substituí-la e, obrigatoriamente, conter marcador específico para sua quantificação e identificação, conforme estabelecido na Resolução ANP nº 37/2005.

Art. 4º O Óleo Diesel Interior deverá conter corante vermelho conforme especificado na Tabela III do Regulamento Técnico, que será adicionado pelo produtor ou importador

Art. 5º As Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas e Importadores de óleo diesel deverão manter, sob sua guarda e à disposição da ANP, pelo prazo mínimo de 2 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha do produto comercializado, armazenada em embalagem de cor âmbar de 1 (um) litro de capacidade, identificada, lacrada e acompanhada de Certificado da Qualidade.

Parágrafo único. O Certificado da Qualidade referente à batelada do produto comercializado deverá ter numeração seqüencial anual e ser firmado pelo químico responsável pelas análises laboratoriais efetivadas, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

Art. 6º A documentação fiscal referente às operações de comercialização de óleo diesel realizadas pelas Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas e Importadores deverá indicar o número do Certificado da Qualidade correspondente ao produto e ser acompanhada de cópia legível do mesmo, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico integrante desta Resolução. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverão estar indicados, na cópia, o nome e o número de inscrição no órgão de classe do químico responsável pelas análises laboratoriais efetuadas.

Art. 7º O Distribuidor de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura de óleo diesel/biodiesel e outros combustíveis automotivos autorizado pela ANP

deverá certificar a qualidade do óleo diesel ou da Mistura óleo diesel/biodiesel – B2, a ser entregue ao Revendedor Varejista, TRR ou consumidor final, por meio da realização de análises laboratoriais em amostra representativa do produto, abrangendo as seguintes características: aspecto, cor visual, massa específica e ponto de fulgor, e emitir o respectivo Boletim de Conformidade.

§ 1º O Boletim de Conformidade, com numeração seqüencial anual, devidamente firmado pelo químico responsável pelas análises laboratoriais efetuadas, com indicação legível de seu nome e número de inscrição no órgão de classe, deverá ficar sob a guarda do Distribuidor, por um período de 2 (dois) meses, à disposição da ANP.

§ 2º Os resultados da análise das características constantes do Boletim de Conformidade deverão estar enquadrados nos limites estabelecidos pelo Regulamento Técnico, devendo ainda serem atendidas as demais características da Tabela de Especificações.

§ 3º Uma cópia do Boletim de Conformidade deverá acompanhar a documentação fiscal de comercialização do produto no seu fornecimento ao Posto Revendedor, TRR ou consumidor final e no caso de cópia emitida eletronicamente, deverão estar registrados, na cópia, nome e número da inscrição no órgão de classe do químico responsável pelas análises laboratoriais efetivadas.

§ 4º O número do Boletim de Conformidade deverá constar obrigatoriamente na documentação fiscal.

Art. 8º A ANP poderá, a qualquer tempo, submeter as Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas e Distribuidores a auditoria de qualidade, a ser executada por entidades credenciadas pelo INMETRO, sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução e seu Regulamento Técnico.

Art. 9º Fica proibida a adição de corante ao Óleo Diesel Metropolitano.

Art. 10. Fica proibida a adição ao óleo diesel rodoviário de qualquer óleo vegetal que não se enquadre na definição de Biodiesel.

Art. 11. O não atendimento ao disposto nesta Resolução sujeita os infratores às penalidades previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005.

Art. 12. Para ajuste ao que dispõe esta Resolução ficam concedidos os prazos de 30 (trinta) dias para produtores e distribuidores e 60 dias para revendedores.

Art. 13. Ficam revogadas a Portaria ANP nº 310, de 27 de dezembro de 2001 e demais disposições em contrário.

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

ANEXO

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 2/2006

1. OBJETIVO

Este Regulamento Técnico aplica-se ao óleo diesel e a Mistura óleo diesel/biodiesel – B2, para uso rodoviário, comercializados em todo o território nacional e estabelece suas especificações.

2. NORMAS APLICÁVEIS

A determinação das características dos produtos será realizada mediante o emprego de Normas Brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT ou de Normas da American Society for Testing and Materials – ASTM.

Os dados de precisão, repetitividade e reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados a seguir 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 amostra representativa do mesmo, obtida segundo método NBR 14883 – Petróleo de produtos de petróleo – Amostragem manual ou ASTM D 4057 – Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products.

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

2.1. APARÊNCIA

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 14483	Produtos de Petróleo – Determinação da cor – Método do colorímetro ASTM
ASTM D 1500	ASTM Color of Petroleum Products

2.2. COMPOSIÇÃO

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 14533	Produtos de Petróleo – Determinação do enxofre por espectrometria de fluorescência de Raios X (Energia Dispersiva)
ABNT NBR 14875	Produtos de Petróleo – Determinação do enxofre pelo método da alta temperatura
ASTM D 1552	Sulfur in Petroleum Products (High-Temperature Method)
ASTM D 2622	Sulfur in Petroleum Products by X-Ray Spectrometry
ASTM D 4294	Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy
ASTM D 5453	Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence

2.3. VOLATILIDADE

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 7148	Petróleo e Produtos de Petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e °API – Método do densímetro
ABNT NBR 14598	Produtos de Petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo Vaso Fechado Pensky Martens
ABNT NBR 7974	Produtos de Petróleo – Determinação do ponto de fulgor pelo vaso fechado TAG
ABNT NBR 9619	Produtos de Petróleo – Determinação da faixa de destilação
ABNT NBR 14065	Destilados de Petróleo e Óleos Viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
ASTM D 56	Flash Point by Tag Closed Tester

ASTM D 86	Distillation of Petroleum Products
ASTM D 93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D 1298	Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
ASTM D 3828	Flash Point by Small Scale Closed Tester
ASTM D 4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter

2.4. FLUIDEZ

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 10441	Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
ABNT NBR 14747	Óleo Diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
ASTM D 445	Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D 6371	Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels.

2.5. COMBUSTÃO

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 9842	Produtos de Petróleo – Determinação do Teor de Cinzas
ABNT NBR 14318	Produtos de Petróleo – Determinação do Resíduo de Carbono Ramsbottom
ABNT NBR 14759	Combustíveis Destilados – Índice de Cetano calculado pela equação de quatro variáveis
ASTM D 482	Ash from Petroleum Products
ASTM D 524	Ramsbottom Carbon Residue of Petroleum Products
ASTM D 613	Cetane Number Diesel
ASTM D 4737	Calculated Cetane Index by Four Variable Equation

2.6. CORROSÃO

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 14359	Produtos de Petróleo – Determinação da corrosividade – Método da lâmina de cobre
ASTM D 130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test

2.7. CONTAMINANTES

MÉTODO	TÍTULO
--------	--------

ABNT NBR 14647	Produtos de Petróleo – Determinação da Água e Sedimentos em Petróleo e Óleos Combustíveis pelo Método de Centrifugação.
ASTM D 1796	Test Method for Water and Sediment in Fuel Oils by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure)

2.8. LUBRICIDADE

MÉTODO	TÍTULO
ATM D 6079	Lubricity of Diesel Fuels by the High-Frequency Reciprocating Rig (HFRR)

3. TABELA I – ESPECIFICAÇÃO

CARACTERÍSTICA (1)	UNIDADE	LÍMITE		MÉTODO	
		TIPO		ABNT	ASTM
		Metropolitano	Interior		
APARÊNCIA					
Aspecto		Límpido	isento	de	Visual (2)
Cor		-	Vermelho		Visual (2)
Cor ASTM, máx.		3,0	3,0 (3)	NBR 14483	D 1500
COMPOSIÇÃO					
Teor de Biodiesel, (4)	% vol.	2,0	2,0	Espectrometria de Infra-vermelho	
Enxofre Total, máx.	Mg/kg	500	2.000	NBR14875 - NBR14533 -	D 1552 D 2622 D 4294 D 5453
VOLATILIDADE					
Destilação	°C			NBR 9619	D 86
10% vol., recuperados		Anotar			
50% vol., recuperados, máx.		245,0 a 310,0			
85% vol., recuperados, máx.		360,0	370,0		
90% vol., recuperados		Anotar			
Massa específica a 20°C	kg/m ³	820 a 865	820 a 880	NBR 7148, NBR 14065	D 1298 D 4052
Ponto de fulgor, min.	°C	38,0		NBR 7974 NBR 14598	D 56 D 93 D 3828

			-	
FLUIDEZ				
Viscosidade a 40°C, máx.	(mm ² /s) cSt	2,0 a 5,0	NBR 10441	D 445
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	(5)	NBR 14747	D 6371
COMBUSTÃO				
Número de Cetano, mín. (6)	-	42	-	D 613
Resíduo de carbono Ramsbottom no resíduo dos 10% finais da destilação, máx.	% massa	0,25	NBR 14318	D 524
Cinzas, máx.	% massa	0,010	NBR 9842	D 482
CORROSÃO				
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	NBR 14359	D 130
CONTAMINANTES				
Água e Sedimentos, máx.	% volume	0,05	NBR 14647	D 1796
LUBRICIDADE				
Lubricidade, máx. (7)	mícron	460	-	D 6079

(1) Poderão ser incluídas nesta especificação outras características, com seus respectivos limites, para óleo diesel obtido de processo distinto de refino e processamento de gás natural ou a partir de matéria prima que não o petróleo.

(2) A visualização será realizada em proveta de vidro de 1L.

(3) Limite requerido antes da adição do corante. O corante vermelho, segundo especificação constante da Tabela III deste Regulamento Técnico, deverá ser adicionado no teor de 20mg/L pelas Refinarias, Centrais de Matérias Primas Petroquímicas e Importadores.

(4) Adição não obrigatória. Com o objetivo de formar base de dados, os agentes autorizados que procederem a mistura óleo diesel/biodiesel – B2 e dispuserem de espectrômetro de infravermelho deverão fazer a análise e anotar o resultado.

(5) Limites conforme Tabela II.

(6) Alternativamente ao ensaio de Número de Cetano fica permitida a determinação do Índice de Cetano calculado pelo método NBR 14759 (ASTM D 4737), cuja especificação fica estabelecida no valor mínimo de 45. Em caso de desacordo de resultados prevalecerá o valor do Número de Cetano.

(7) Até 01.04.2007, data em que deverão estar sanadas as atuais limitações laboratoriais dos Produtores, apenas os óleos diesel que apresentarem teores de enxofre inferiores a 250mg/kg necessitarão ter suas lubricidades determinadas, e informadas à ANP, sem, contudo, comprometer a comercialização dos produtos.

TABELA II – PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO

UNIDADES 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
Absorbância, 520 a 540nm	0,600 – 0,650	(*)

(*) A Absorbância 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.

ANEXO I

Municípios nos quais somente poderá ser comercializado o Óleo Diesel Metropolitano

RIO DE JANEIRO	
BELFORD ROXO	NILÓPOLIS
DUQUE DE CAXIAS	NITERÓI
GUAPIMIRIM	NOVA IGUAÇU
ITABORAÍ	PARACAMBI
ITAGUAÍ	QUEIMADOS
JAPERI	RIO DE JANEIRO
MAGÉ	SÃO GONÇALO
MANGARATIBA	SÃO JOÃO DE MERITI
MARICÁ	SEROPÉDICA
MESQUITA	TANGUÁ

SÃO PAULO	
ARUJÁ	MAIRIPORÃ
BARUERI	MAUÁ
BIRITIBAMIRIM	MOGI DAS CRUZES
CAIEIRAS	OSASCO

CAJAMAR	PIRAPORA DO BOM JESUS
CARAPICUÍBA	POÁ
COTIA	RIBEIRÃO PIRES
DIADEMA	RIO GRANDE DA SERRA
EMBU	SALESÓPOLIS
EMBUGUACU	SANTA ISABEL
FERRAZ DE VASCONCELOS	SANTANA DE PARNAÍBA
FRANCISCO MORATO	SANTO ANDRÉ
FRANCO DA ROCHA	SÃO BERNARDO DO CAMPO
GUARAREMA	SÃO CAETANO DO SUL
GUARULHOS	SÃO LOURENÇO DA SERRA
ITAPECERICA DA SERRA	SÃO PAULO
ITAPEVI	SUZANO
ITAQUAQUECETUBA	TABOÃO DA SERRA
JANDIRA	VARGEM GRANDE PAULISTA
JUQUITIBA	
CAMPINAS	
AMERICANA	MONTE MOR
ARTUR NOGUEIRA	NOVA ODESSA
CAMPINAS	PAULÍNIA
COSMÓPOLIS	PEDREIRA
ENGENHEIRO COELHO	SANTA BÁRBARA D'OESTE
HOLAMBRA	SANTO ANTONIO DE POSSE
HORTOLÂNDIA	SUMARÉ
INDAIATUBA	VALINHOS
ITATIBA	VINHEDO
JAGUARIÚNA	

BAIXADA SANTISTA	
BERTIOGA	PERUÍBE
CUBATÃO	PRAIA GRANDE
GUARUJÁ	SANTOS
ITANHAÉM	SÃO VICENTE
MONGAGUÁ	

SÃO JOSÉ DOS CAMPOS	
CAÇAPAVA	SANTA BRANCA
IGARATÁ	SÃO JOSÉ DOS CAMPOS

JACAREÍ	TAUBATÉ
PINDAMONHANGABA	TREMEMBÉ

BELO HORIZONTE	
BALDIM	MATEUS LEME
BELO HORIZONTE	MATOZINHOS
BETIM	NOVA LIMA
BRUMADINHO	NOVA UNIÃO
CAETÉ	PEDRO LEOPOLDO
CAPIM BRANCO	RAPOSOS
CONFINS	RIBEIRÃO DAS NEVES
CONTAGEM	RIO ACIMA
ESMERALDAS	RIO MANSO
FLORESTAL	SABARÁ
IBIRITÉ	SANTA LUZIA
IGARAPÉ	SÃO JOAQUIM DE BICAS
JABOTICATUBAS	SÃO JOSÉ DA LAPA
JUATUBA	SARZEDO
LAGOA SANTA	TAQUARAÇU DE MINAS
MÁRIO CAMPOS	VESPASIANO

VALE DO AÇO	
CORONEL FABRICIANO	SANTANA DO PARAÍSO
IPATINGA	TIMÓTEO

BELÉM	
ANANINDEUA	MARITUBA
BELÉM	SANTA BÁRBARA DO PARÁ
BENEVIDES	

FORTALEZA	
AQUIRAZ	HORIZONTE
CAUCAIA	ITAITINGA
CHOROZINHO	MARACANAÚ
EUZÉBIO	MARANGUAPE
FORTALEZA	PACAJUS
GUAIÚBA	PACATUBA

RECIFE	
ABREU E LIMA	ITAPISSUMA
ARAÇOIABA	JABOATÃO DOS GUARARAPES
CABO DE SANTO AGOSTINHO	MORENO
CAMARAGIBE	OLINDA
IGARASSU	PAULISTA
IPOJUCA	RECIFE
ITAMARACÁ	SÃO LOURENÇO DA MATA

ARACAJU	
ARACAJÚ	NOSSA SENHORA DO SOCORRO
BARRA DOS COQUEIROS	SÃO CRISTOVÃO

SALVADOR	
CAMAÇARI	MADRE DE DEUS
CANDEIAS	SALVADOR
DIAS D'ÁVILA	SÃO FRANCISCO DO CONDE
ITAPARICA	SIMÕES FILHO
LAURO DE FREITAS	VERA CRUZ

CURITIBA	
ADRIANÓPOLIS	DOUTOR ULYSSES
AGUDOS DO SUL	FAZENDA RIO GRANDE
ALMIRANTE TAMANDARÉ	ITAPERUÇU
ARAUCÁRIA	MANDIRITUBA
BALSA NOVA	PINHAIS
BOCAIÚVA DO SUL	PIRAQUARA
CAMPINA GRANDE DO SUL	QUATRO BARRAS
CAMPO LARGO	QUITANDINHA
CAMPO MAGRO	RIO BRANCO DO SUL
CERRO AZUL	SÃO JOSÉ DOS PINHAIS
COLOMBO	TIJUCAS DO SUL
CONTENDA	TUNAS DO PARANÁ
CURITIBA	

PORTO ALEGRE	
ALVORADA	MONTENEGRO
ARARICÁ	NOVA HARTZ

ARROIO DOS RATOS	NOVA SANTA RITA
CACHOEIRINHA	NOVO HAMBURGO
CAMPO BOM	PAROBÉ
CANOAS	PORTÃO
CAPELA DE SANTANA	PORTO ALEGRE
CHARQUEADAS	SANTO ANTÔNIO DA PATRULHA
DOIS IRMÃOS	SÃO JERÔNIMO
ELDORADO DO SUL	SÃO LEOPOLDO
ESTÂNCIA VELHA	SAPIRANGA
ESTEIO	SAPUCAIA DO SUL
GLORINHA	TAQUARA
GRAVATAÍ	TRIUNFO
GUAÍBA	VIAMÃO
IVOTI	

VITÓRIA	
CARIACICA	VILA VELHA
SERRA	VITÓRIA
VIANA	