

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



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Propriedades Termo-Oxidativas e
de Fluxo do Biodiesel de Babaçu
(*Orbignya phalerata*)**

NATALY ALBUQUERQUE DOS SANTOS

João Pessoa
2008



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



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Propriedades Termo-Oxidativas e de Fluxo do Biodiesel de Babaçu (*Orbignya phalerata*)

NATALY ALBUQUERQUE DOS SANTOS*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração em Físico-Química.

Orientadores: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

Prof^ª. Dr^ª. Tatiana de Campos Bicudo

*Bolsista da Capes

João Pessoa
2008

S 237 p Santos, Nataly Albuquerque dos.

Propriedades Termo-oxidativas e de Fluxo do Biodiesel de
Babaçu (*Orbignya phalerata*)/ Nataly Albuquerque dos Santos. – João
Pessoa, 2008.

129 p.

Orientadores: Antonio Gouveia de Souza

Tatiana de Campos Bicudo

Dissertação (mestrado) – UFPB/CCEN

1. Química. 2. Biodiesel. 3. Babaçu. 4. Análise térmica

UFPB/BC

CDU 54 (043)

Propriedades Termo-Oxidativas e de Fluxo do Biodiesel de Babaçu (*Orbignya Pharelata*).

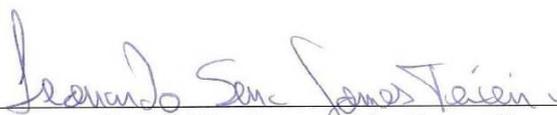
Aprovada pela banca examinadora:



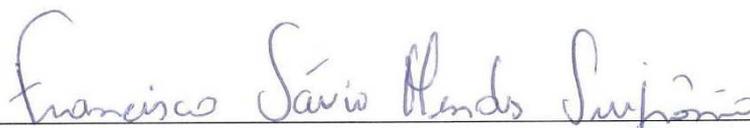
Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
Orientador/Presidente



Prof.^a Dr.^a Tatiana Campos Bicudo
2.^a Orientadora



Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira
Examinador



Prof. Dr. Francisco Sávio Mendes Sinfrônio
Examinador

Dedicatória

Aos meus pais, Edineide e Adeildo, pelo apoio, carinho, amor e dedicação.

Às minhas irmãs, Amanda, Stefany e Yasmin.

A Moisés pelo apoio, carinho e amor.

Aos meus avós paternos, Antônio e Carmelita.

Aos meus avós maternos, Manoel e Brígida.

Às minhas tias Edilma e Auxiliadora.

Agradecimentos

A Deus, por estar comigo em todos os instantes, por ser o motivo de minha existência, por me presentear com a vida.

Ao Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza, pelo profissionalismo, orientações, amizade, conselhos e por tornar possível a realização deste trabalho.

Às professoras Dra. Iêda Maria Garcia e Dra. Tatiana de Campos Bicudo, pelo esforço para o desenvolvimento deste trabalho, orientações e amizade.

Aos professores, Dr. José Regis Botelho, Dra. Marta Maria da Conceição e a Dra. Marta Célia D. Silva, pela amizade, apoio e orientação.

Aos meus amigos: Raul, Roberlúcia, Geuza, Marileide, Manoel, Gabriel e Vasco, pelas valiosas discussões durante a realização deste trabalho.

A Sávio pela amizade, profissionalismo e ensinamento.

A Daniel Bortoleto pela amizade e ajuda profissional.

Aos meus grandes amigos Renata e André.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Química da UFPB que contribuíram significativamente para meu aprimoramento profissional.

A todos os meus colegas do LACOM: Anderson, Andréa, Christiano, Carol, Carlos, Danielly, Evaneide, Fagner, Glauco, Herbert, Hebert Viana, Jailson, Jefferson, Júlio, Breno, Luciana, Adriana, Sayonara, Camila, Harley, Rebeka, Jailson Alexandre, Edson, Lécia, Maurinês, Marcelo, Mary, Marcos, Márcia, Natan, Rosa, Raphael, Soraia, Rodrigo, Kassandra, Hermesson, Fabíola.

A Amanda do LCL da UFRN e aos amigos do Laboratório de combustíveis da UFMA pelo apoio e suporte técnico.

Aos secretários da Pós-Graduação em Química, Marcos Pequeno e Glória.

Aos técnicos Lúcia, Rogério, Vicente.

A CAPES pela bolsa concedida.

Aos meus familiares e a toda família de Moisés por representarem uma importante torcida que com muito carinho sempre me apoiaram.

E a todos aqueles que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

*“De tudo ficaram três coisas:
A certeza de que estamos sempre começando
A certeza de que precisamos continuar
A certeza de que seremos interrompidos antes de terminar
Portanto, devemos:
Fazer da interrupção um caminho novo
Da queda, um passo de dança
Do medo, uma escada
Do sonho uma ponte
Da procura, um encontro.”*

Fernando Sabino

Título: Propriedades Termo-Oxidativas e de Fluxo do Biodiesel de Babaçu (*Orbignya phalerata*)

Autora: Nataly Albuquerque dos Santos

Orientadores: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

Prof^a. Dr^a. Tatiana de Campos Bicudo

Resumo

O biodiesel de babaçu (*Orbignya phalerata*) apresenta em sua constituição o laurato como éster predominante. A presença de uma maior quantidade de componentes saturados no biodiesel aumenta seu ponto de névoa e o seu ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF). Contudo, confere ao biodiesel alta estabilidade oxidativa. Diante disto, o presente trabalho objetiva investigar as propriedades de fluxo a baixas temperaturas e a estabilidade oxidativa do biodiesel de babaçu, metílico e etílico. As características físico-químicas desses biodieseis, obtidos através da transesterificação alcalina do óleo de babaçu, apresentaram-se em concordância com os limites estabelecidos pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Suas propriedades termo-oxidativas revelaram alta estabilidade oxidativa (HPOIT acima de 20 h) e temperaturas de oxidação elevadas (180 e 170 °C), atribuídas à constituição predominantemente saturada dos seus ácidos graxos. A análise de fluxo dos biodieseis metílico e etílico, e de suas misturas binárias, indicou que esses biocombustíveis exibem comportamento de fluido Newtoniano, com exceção do biodiesel etílico na temperatura de 14 °C, que mostrou um comportamento de fluxo do tipo pseudoplástico. Nesta temperatura, que coincide com o PEFF, o biodiesel foi winterizado e o processo mostrou-se eficiente ao reduzir seu valor de 14 para 6 °C. As temperaturas de cristalização determinadas por TMDSC corroboraram com os resultados de PEFF, sugerindo a utilização da análise térmica como uma técnica alternativa e eficaz para prever as propriedades de fluxo dos biocombustíveis.

Palavras-chave: Biodiesel, babaçu, análise térmica

Título: Thermo-Oxidative and Flow Properties of the Babassu Biodiesel (*Orbignya phalerata*)

Autora: Nataly Albuquerque dos Santos

Orientadores: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

Prof^a. Dr^a. Tatiana de Campos Bicudo

Abstract

Babassu (*Orbignya phalerata*) biodiesel is mainly constituted by laurate esters. The high amount of saturated components in biodiesel increases its cloud and cold filter plugging point (CFPP). However, it confers to biofuel high stability to oxidation. Therefore, the present work aimed to investigate the flow properties at low temperatures and the oxidative stability of babassu biodiesel, methyl and ethyl. The physical chemistry parameters of these biodiesels, obtained by alkaline transesterification of babassu oil, were in accordance to the limits established by ANP (National Agency for Petroleum, Natural Gas and Biofuels). Their thermo-oxidative properties revealed high oxidative stability (HPOIT above 20 h) and high oxidation temperatures (180 and 170 °C), both related to their major saturated fatty acids components. The flow analysis of biodiesels and their mixtures (B2 to B90) indicated that these biofuels exhibit Newtonian fluid behavior, except the ethyl biodiesel at 14 °C that showed pseudoplastic behavior. At this temperature, which matches the CFPP, the biodiesel was winterized and this process was efficient in reducing its value from 14 to 6 °C. Crystallization temperatures determined by TMDSC corroborated with CFPP data, suggesting the possible use of thermal analysis as an efficient alternative technique to predict the flow properties of biofuels.

Keywords: Biodiesel, babassu, thermal analysis

Lista de Figuras

Figura 1.1. Distribuição das principais oleaginosas cultivadas no Brasil _____	16
Figura 3.1. Aplicações dos constituintes do coco de babaçu _____	25
Figura 3.2. Representação da reação de transesterificação _____	27
Figura 3.3. Mecanismo de auto-oxidação _____	32
Figura 5.1. Espectro na região do infravermelho do óleo de babaçu _____	48
Figura 5.2. Espectro de RMN ¹ H do óleo de babaçu _____	49
Figura 5.3. Cromatograma do óleo de babaçu _____	50
Figura 5.4. Espectro na região do infravermelho do (a) BMB e (b) BEB _____	52
Figura 5.5. Espectro de RMN ¹ H do biodiesel metílico (a) e etílico (b) _____	54
Figura 5.6. Cromatograma dos biodieseis metílico (a) e etílico (b) de babaçu _____	56
Figura 5.7. Curvas (a) TG e (b) DTG do óleo bruto _____	57
Figura 5.8. Curvas DSC do óleo bruto em atmosfera de ar _____	57
Figura 5.9. Curva de PDSC do óleo de babaçu _____	59
Figura 5.10. Curvas (a) TG e (b) DTG do biodiesel metílico _____	60
Figura 5.11. Curvas DSC do biodiesel metílico _____	61
Figura 5.12. Curvas (a) TG e (b) DTG do biodiesel _____	62
Figura 5.13. Curvas DSC do biodiesel etílico _____	63
Figura 5.14. Curvas de PDSC dinâmicas do biodiesel metílico e etílico _____	65
Figura 5.15. Curvas PDSC isotérmicas (140 °C) do biodiesel metílico e etílico _____	65
Figura 5.16. Curvas TMDSC do óleo de babaçu: (a) resfriamento e (b) aquecimento _____	66
Figura 5.17. Curvas TMDSC dos biodieseis metílico e etílico de babaçu: (a) resfriamento e (b) aquecimento _____	67
Figura 5.18. Curvas de resfriamento e aquecimento TMDSC do diesel _____	68
Figura 5.19. Curvas TMDSC de resfriamento das misturas diesel/BMB - (a) B2 a B25 e (b) B30 a B90 - e aquecimento - (c) B2 a B25 e (d) B30 a B90 _____	69
Figura 5.20. Curvas TMDSC de resfriamento das misturas diesel/BEB: (a) B2 a B25 e (b) B30 a B90. E aquecimento: (c) B2 a B25 e (d) B30 a B90 _____	71
Figura 5.21. Ponto de entupimento de filtro a frio das misturas dos biodieseis metílico (a) e etílico (b) _____	73
Figura 5.22. Misturas diesel/biodiesel etílico, a 25 °C _____	75

Figura 5.23. Amostras, a 25 °C, de BEB (Biodiesel etílico); BES (Biodiesel etílico sólido); BEL (Biodiesel etílico líquido); BMB (Biodiesel metílico)	75
Figura 5.24. Curvas TMDSC de (a) resfriamento (b) aquecimento do BES eBEL	76
Figura 5.25. Curvas PDSC do biodiesel etílico, BES e BEL	77
Figura 5.26. Curvas de fluxo do diesel, biodiesel metílico e etílico	78
Figura 5.27. Curvas de fluxo das misturas (B2 - B90) BMB (a) BEB (b)	79
Figura 5.28. Curvas de (a) fluxo (b) viscosidade do biodiesel etílico a 14°C	80
Figura 5.29. Viscosidades dinâmica, μ (mPa.s), e cinemática, ν (mm ² .s ⁻¹), do diesel, óleo e biodieseis metílico e etílico	81
Figura 5.30. Viscosidade dinâmica das misturas do BEB (a) e BMB (b) a 20, 25 e 40 °C	83
Figura 5.31. Curva de viscosidade dos combustíveis com variação de temperatura de 0 a 100 °C. (a) diesel; (b) biodiesel metílico e (c) biodiesel etílico	85
Figura 5.32. Viscosidade cinemática biodiesel metílico, etílico e suas misturas	86
Figura 5.33. Densidade do biodiesel e de suas misturas: metílico (a) e etílico (b)	87
Figura 5.34. Espectro na região do infravermelho do diesel	88
Figura 5.35. Espectros na região do infravermelho das misturas diesel/biodiesel metílico, nas seguintes proporções: (a) B2 - B30 e (b) B40 - B90	89
Figura 5.36. Espectros na região do infravermelho das misturas diesel/biodiesel etílico, nas seguintes proporções: (a) B2 - B30 e (b) B40 - B90	90

Lista de Tabelas

Tabela 3.1. Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras _____	23
Tabela 3.2. Composição em ácidos graxos do óleo de babaçu _____	26
Tabela 3.3. Limites máximos para o PEFF do diesel _____	30
Tabela 3.4. Principais áreas e aplicações do PDSC _____	34
Tabela 4.1. Programação do Cromatógrafo a Gás _____	42
Tabela 5.1. Caracterizações físico-químicas do óleo de babaçu _____	47
Tabela 5.2. Parâmetros físico-químicos do biodiesel metílico (BMB) e etílico (BEB) _____	51
Tabela 5.3. Dados termogravimétricos e calorimétricos do óleo de babaçu _____	58
Tabela 5.4. Dados termogravimétricos e calorimétricos do biodiesel metílico _____	61
Tabela 5.5. Dados calorimétricos do biodiesel etílico _____	63
Tabela 5.6. Temperaturas de congelamento e fusão das amostras _____	72

Lista de Abreviaturas e Siglas

ANP – Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS - American Oil Chemists' Society
ASTM - American Society for Testing and Materials
BEB – Biodiesel Etílico de Bagaço
BEL – Biodiesel Etílico Líquido
BES – Biodiesel Etílico Sólido
BMB – Biodiesel Metílico de Bagaço
CG – Cromatografia Gasosa
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG – Termogravimetria Derivada
HPOIT - Tempo de Indução Oxidativa em Alta Pressão
LTFT – Teste de Fluxo a Baixas Temperaturas
n – Índice de Potência
PC – Ponto de Congelamento
PDSC - Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada
PEFF – Ponto de Entupimento de Filtro a Frio
PN – Ponto de Névoa
PP – Ponto de Fluidez
T_c – Temperatura de cristalização
T_f – Temperatura de fusão
TG – Termogravimetria
TMDSC - Calorimetria Exploratória Diferencial com Modulação de Temperatura
 μ – Viscosidade dinâmica
 γ - taxa de cisalhamento
 ν – Viscosidade cinemática
 τ - Tensão de cisalhamento

Sumário

Capítulo 1	14
1. INTRODUÇÃO	15
Capítulo 2	19
2. OBJETIVOS	20
Capítulo 3	21
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
3.1. ÓLEOS E GORDURAS	22
3.2. ÓLEO DE BABAÇU	24
3.3. BIODIESEL	26
3.3.1. Biodiesel de babaçu	28
3.4. PROPRIEDADE DE FLUXO A FRIO	29
3.5. ESTABILIDADE OXIDATIVA	31
3.6. REOLOGIA	35
Capítulo 4	37
4. METODOLOGIA	38
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE BABAÇU	38
4.2. SÍNTESE DO BIODIESEL	39
4.3. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL	40
4.4. WINTERIZAÇÃO	41
4.5. PREPARAÇÃO DAS MISTURAS DIESEL/BIODIESEL	41
4.6. CROMATOGRAFIA GASOSA	41
4.7. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	43
4.8. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR PROTÔNICA (RMN ⁻¹ H)	43
4.9. ANÁLISE TÉRMICA	43
4.9.1. Termogravimetria	44
4.9.2. Calorimetria Exploratória Diferencial	44
4.9.3. Calorimetria Exploratória Diferencial com Modulação de Temperatura	44
4.9.4. Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada	45
4.10. REOLOGIA	45
Capítulo 5	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1. ÓLEO DE BABAÇU	47
5.1.1. Caracterização Físico-Química	47
5.1.2. Composição Química	48
5.2. BIODIESEL METÁLICO E ETÍLICO	50
5.2.1. Propriedades físico-químicas	50
5.2.2. Composição química e estrutural	51
5.3. ESTABILIDADE TERMO-OXIDATIVA	56
5.3.1. Óleo de babaçu	56
5.3.2. Biodiesel Metílico e Etílico	59
5.4. ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE FLUXO	66

5.4.1.	Análise Térmica Diferencial com Modulação de Temperatura	66
5.4.2.	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	73
5.4.3.	Biodiesel Etílico Winterizado	74
5.4.4.	Estudo Reológico	77
5.4.4.1.	Viscosidade	81
5.4.4.2.	Viscosidade dinâmica	82
5.4.4.3.	Viscosidade cinemática	86
5.5.	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO DIESEL E DAS MISTURAS METÁLICAS E ETÍLICAS.	88
Capítulo 6		91
6.	CONCLUSÃO	92
Capítulo 7		94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		95
APÊNDICE		101
ANEXOS		109

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Por décadas, preocupações relacionadas aos problemas ambientais e à qualidade de vida no planeta têm sido consideradas bastante significativas. A emissão de poluentes dos combustíveis derivados do petróleo tem uma parcela relevante de contribuição para o agravamento desta situação. Na tentativa de superar o desafio de atender à crescente demanda por energia de forma sustentável, causando o menor impacto possível ao ambiente, existe uma crescente motivação para o desenvolvimento de tecnologias que permitam utilizar fontes renováveis de energia, que possam substituir os combustíveis fósseis, mesmo que parcialmente. E é nesse contexto que os biocombustíveis vêm ganhando cada vez mais força e destaque, principalmente no Brasil, que possui potencial natural para a produção desses combustíveis.

O biodiesel é uma alternativa interessante aos combustíveis fósseis, pois seu uso contribui para a diminuição na emissão de CO₂, SO_x e hidrocarboneto aromático durante o processo de combustão (ABREU *et al.*, 2004). O seu uso como combustível vem crescendo aceleradamente no mundo inteiro, pois a cadeia de produção deste biocombustível tem um potencial promissor em vários setores, tais como social, ambiental e tecnológico (SRISVASTAVA *et al.*, 2000).

Esse biocombustível, derivado de óleos vegetais, vem sendo testado em várias partes do mundo. Países como Brasil, Argentina, Estados Unidos, Malásia, Alemanha, França e Itália já produzem biodiesel comercialmente, estimulando o desenvolvimento de produção em escala industrial.

A União Européia produz anualmente mais de 1,35 milhões de toneladas de biodiesel, em cerca de 40 unidades de produção. Isso corresponde a 90% da produção mundial de biodiesel (BIODIESELBR). O governo garante incentivo fiscal aos produtores, além de promover leis específicas para o produto, visando promover melhoria das condições ambientais através da utilização de fontes de energia mais limpas. A tributação dos combustíveis de petróleo na Europa, inclusive do diesel, é extremamente alta, garantindo a competitividade do biodiesel no mercado.

O país maior produtor e consumidor mundial de biodiesel é a Alemanha, responsável por cerca de 42% da produção mundial. A produção é realizada a partir do óleo extraído da colza.

A França, com capacidade de 460 mil toneladas por ano, é atualmente o segundo maior produtor europeu de biodiesel. O combustível é fornecido no posto, já misturado ao óleo diesel de petróleo na proporção atual de 5%. Contudo, esse percentual deverá ser elevado para 8%. Atualmente, os ônibus urbanos franceses consomem uma mistura com até 30% de biodiesel (BIODIESELBR).

Desde 2002, os estados de Minnesota e Carolina do Norte, nos Estados Unidos, aprovaram uma lei que obriga a mistura de 2% de biodiesel no óleo diesel (mistura B2). Gradativamente, o país tem dado mais atenção ao biocombustível, visando às questões ambientais. A proporção que tem sido mais cogitada para a mistura tem sido 20%.

O Brasil tem em sua geografia grandes vantagens agrônômicas, por se situar em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais predominantes superiores a 20 °C. Associada à disponibilidade hídrica e à vasta área territorial, torna-se um país com grande potencial para produção e exploração de biomassa para fins alimentício, químico e energético.

O Brasil explora menos de um terço de sua área agricultável, o que constitui a maior fronteira para expansão agrícola do mundo. O Programa Biodiesel visa à utilização apenas de terras inadequadas para o plantio de gêneros alimentícios.



Figura 1.1. Distribuição das principais oleaginosas cultivadas no Brasil.

Fonte:BIODIESELBR.

No Brasil existe também uma grande diversidade de oleaginosas capazes de fornecer matéria-prima de boa qualidade para produção de biodiesel, tais como a palma e o babaçu no norte, a soja, o girassol e o amendoim nas regiões sul, sudeste e centro-oeste, e a mamona, que além de ser uma boa opção do semi-árido nordestino, apresenta-se também como alternativa nas demais regiões do país (Figura 1.1).

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) foi lançado em dezembro de 2004, cujas metas incluem garantir a produção economicamente viável de biodiesel, a inclusão social e o desenvolvimento regional. A ação mais importante deste programa é a introdução de biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética brasileira por meio de Lei No. 11.097, datada em 13 de janeiro de 2005. Nesta lei, foi previsto o uso opcional de B2 até o começo de 2008; desde então, B2 é obrigatório. Entre 2008 e 2013, será possível usar misturas até 5% de biodiesel, e depois desse período B5 será obrigatório (POUSA *et al.*, 2007).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estima que a produção brasileira de biodiesel seja da ordem de 176 milhões de litros anuais. O atual nível de produção constitui um grande desafio para o cumprimento das metas estabelecidas no âmbito do PNPB, que necessitará de, aproximadamente, 750 milhões de litros em sua fase inicial. Ou seja, a capacidade produtiva atual supre somente 17% da demanda atual. Porém, com a aprovação das usinas, cuja solicitação tramita na ANP, a capacidade de produção deverá aumentar. Esta capacidade terá que ser triplicada até 2012, quando serão adicionados 5% de biodiesel ao diesel (mistura B5).

Dentre as diversas oleaginosas utilizadas na síntese de biodiesel, o óleo da semente de babaçu apresenta um grande potencial de produção, visto que além de ser encontrado em várias regiões do país, apresenta uma produção de óleo de cerca de $900 \text{ Kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$.

O óleo de babaçu possui características excelentes para produção de biodiesel, devido a sua composição ser predominantemente láurica. O fato de estes ésteres láuricos serem compostos de cadeias curtas faz com que a reação de obtenção do biodiesel seja facilitada.

A ausência de insaturações na estrutura do ácido láurico eleva seu ponto de fusão, ocasionando problemas nas propriedades a baixas temperaturas. Por outro lado, o biodiesel obtido a partir desse ácido apresenta uma elevada estabilidade oxidativa.

Em baixas temperaturas ocorre a formação de cristais parafínicos que podem restringir ou impedir o fluxo livre dos combustíveis nas tubulações e filtros, causando problemas na partida do motor ou no seu desempenho.

Alguns trabalhos têm sido encontrados na literatura (RODRIGUES *et al.*, 2006; SILVA *et al.*, 2006; LIMA *et al.*, 2007; SANTOS *et al.*, 2007) a respeito da produção do biodiesel de babaçu, contudo, as propriedades a baixas temperaturas e sua estabilidade à oxidação não têm sido estudadas. Diante disto, com este trabalho, objetiva-se investigar as propriedades a baixas temperaturas e a estabilidade oxidativa do biodiesel de babaçu, metílico e etílico. Para tanto, na busca de técnicas mais rápidas e precisas, foram estudadas as técnicas de análises térmicas como alternativas para prever essas propriedades e compará-las com metodologias estabelecidas na norma da ANP.

Capítulo 2

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

O presente trabalho apresentou como objetivo geral estudar as propriedades de fluxo a frio e a estabilidade oxidativa do biodiesel de babaçu. Com a finalidade de atingir o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos tiveram que ser alcançados:

- ✓ Determinar as propriedades físico-químicas do óleo de babaçu;
- ✓ Obter o biodiesel do óleo de babaçu pelas rotas metílico e etílico;
- ✓ Determinar as propriedades físico-químicas dos biodieseis metílico e etílico;
- ✓ Preparar e caracterizar as misturas binárias: B2, B5, B10, B15, B20, B25, B30, B40, B50, B60, B70, B80 e B90;
- ✓ Estudar o perfil de decomposição térmica do óleo e do biodiesel;
- ✓ Identificar as transições entálpicas dos processos utilizando Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial;
- ✓ Caracterizar os biodieseis utilizando Cromatografia Gasosa;
- ✓ Analisar o óleo e o biodiesel através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H ;
- ✓ Caracterizar os biodieseis e suas misturas utilizando a espectroscopia na região do Infravermelho;
- ✓ Determinar o ponto de entupimento de filtro a frio dos biodieseis e de suas misturas;
- ✓ Determinar o ponto de congelamento dos biodieseis e das misturas por TMDSC;
- ✓ Analisar o biodiesel etílico de babaçu winterizado;
- ✓ Estudar as propriedades reológicas do óleo de babaçu, dos biodieseis e de suas misturas.

Capítulo 3

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. ÓLEOS E GORDURAS

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, formadas predominantemente de produtos de condensação entre glicerol e ácidos graxos chamadas de triacilglicerídeos (MORETTO e FETT, 1998).

A diferença entre óleos (líquidos) e gorduras (sólidas), à temperatura ambiente, reside na proporção de grupos acila saturados e insaturados presentes nos triacilglicerídeos, já que os ácidos graxos correspondentes representam mais de 95% da massa molecular dos seus triacilgliceróis (MORETTO e FETT, 1998). Os triacilgliceróis constituídos em grande parte por ácidos graxos saturados têm pontos de fusão altos e são sólidos à temperatura ambiente. Por outro lado, os triacilgliceróis com alta proporção de ácidos graxos insaturados e poliinsaturados têm pontos de fusão mais baixos.

A estrutura e a composição dos óleos e gorduras são constituídas basicamente de triacilglicerídeos. Os triacilglicerídeos são triésteres provenientes de esterificações de ácidos graxos com glicerol (1,2,3-triidroxipropano). Nos ácidos graxos saturados, os átomos de carbono estão ligados entre si por ligações simples e nos ácidos graxos insaturados por ligações duplas, podendo estes, serem denominados mono-, di-, tri- e poliinsaturados. Os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras são constituídos, geralmente, por ácidos carboxílicos de cadeia longa, podendo conter 4 a 30 átomos de carbono (MORETTO e FETT, 1998; BOBBIO e BOBBIO, 2001; SOLOMONS, 2006).

Os ácidos graxos diferem basicamente um do outro pelo comprimento da cadeia hidrocarbonada e pelo número e posição das duplas ligações. As ligações duplas dos ácidos insaturados estão localizadas na cadeia de forma não conjugada (sistema 1,4-diênico), frequentemente separadas por grupos metilênicos (-CH₂-). As duas unidades da molécula encontram-se frequentemente num dos lados da ligação dupla, assumindo configuração espacial do tipo *cis* (Z). Entretanto, a configuração *cis* pode ser convertida no isômero *trans* (E) no processo da rancificação autoxidativa, em reações de hidrogenação catalítica na

presença de níquel e nos aquecimentos prolongados em temperaturas elevadas (MORETTO e FETT, 1998; BOBBIO e BOBBIO, 2001; SOLOMONS, 2006).

Os ácidos graxos saturados organizam-se com facilidade em cristais e como as atrações de van der Waals são fortes, eles possuem ponto de ebulição relativamente elevado. Os pontos de fusão também variam de acordo com o número de átomos de carbono da cadeia, aumentando com o aumento da massa molecular. A configuração cis da ligação dupla de um ácido graxo insaturado impõe uma curva rígida à cadeia de carbono, que interfere na organização cristalina, causando a redução da atração de van der Waals entre as moléculas e, conseqüentemente, diminuindo seu ponto de fusão, como ilustrado na Tabela 3.1 (MORETTO e FETT, 1998; SOLOMONS, 2006).

Tabela 3.1. Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras

Fórmula	C/I	Nome Trivial	PF (°C)
Ácidos graxos saturados			
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-COOH}$	4:0	Butírico	-5,3
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-COOH}$	6:0	Capríco	-3,2
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-COOH}$	8:0	Caprílico	16,5
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-COOH}$	10:0	Cáprico	31
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-COOH}$	12:0	Láurico	45
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-COOH}$	14:0	Mirístico	54
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-COOH}$	16:0	Palmítico	63
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COOH}$	18:0	Esteárico	70
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{18}\text{-COOH}$	20:0	Araquídico	76,1
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{20}\text{-COOH}$	22:0	Behênico	80,0
Ácidos graxos insaturados			
$\text{CH}_3\text{(CH}_2\text{)}_3\text{CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$	16:1(9)	Palmitoléico	32
$\text{CH}_3\text{(CH}_2\text{)}_3\text{CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$	18:1(9)	Oléico	4
$\text{CH}_3\text{(CH}_2\text{)}_4\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{CO}_2\text{H}$	18:2(9,12)	Linoléico	-5
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH(CH}_2\text{)}_7\text{CO}_2\text{H}$	18:3(9,12,15)	Linolênico	-11

Fonte: (MORETTO e FETT, 1998; SOLOMONS, 2006).

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

O ácido oléico destaca-se como um dos ácidos mais amplamente distribuídos na natureza, encontrado praticamente em todos os óleos e gorduras. Este ácido é componente dominante do óleo de oliva, no qual alcança níveis de até 75%, nas gorduras animais excede a 40% (MORETTO e FETT, 1998).

O ácido láurico constitui de 40 a 50% da composição de ácidos graxos dos triacilgliceróis de certas palmeiras entre as quais se destacam as espécies *Cocos nucifera* (coco), *Orbygnia phalerata* (babaçu), *Astrocaryum tucuna* (tucum), *Elaeis guineensis* e *Acrocomia aculeata* (macaúba). Embora estes lipídeos provenham de espécies diferentes, os seus triglicerídeos são conhecidos indistintivamente por óleos ou gorduras de coco do grupo que fornecem ácido láurico. O ácido láurico possui estrutura que favorece um equilíbrio de ação hidrofílica-lipofílica apropriado para o uso na indústria de detergentes (MORETTO e FETT, 1998; RODRIGUES, 2007).

3.2. ÓLEO DE BABAÇU

O Brasil ainda pode ser considerado um país de excelência no que se referem os aspectos da biodiversidade. Embora, reservas naturais como a mata atlântica (no litoral oceânico) e os cerrados do Centro-Oeste estejam quase que, totalmente explorados e devastados, a biodiversidade ainda estabelece todo o seu esplendor genético e biomolecular em grandes reservas vegetais e animais como a floresta amazônica na Região Norte e em ilhas biológicas espalhadas pelas outras regiões brasileiras. Em meio às diferentes fontes vegetais, da biodiversidade nacional, encontram-se as palmeiras, fontes ricas em compostos fundamentais, tais como vitaminas, sais minerais, carboidratos, lipídios e proteínas, as quais são fontes de energia promissora para o desenvolvimento e fornecimento dos vários setores racionais de produção de uma sociedade (RODRIGUES, 2007). O território brasileiro ainda possui um grande número de variedades distintas de palmeiras que, devidamente exploradas, pelo valor e multiplicidade de seus produtos, podem desempenhar um papel de importância na economia brasileira.

O babaçu (*Orbignya phalerata*, Mart.) é uma das mais importantes representantes das palmeiras brasileiras (Anexo A). Atualmente, no Brasil, encontram-se vastos babaçuais

espalhados ao sul da bacia amazônica. Entretanto, são nos Estados do Maranhão, Piauí e Tocantins que se concentram as maiores extensões de matas onde predominam os babaçus.

O Nordeste brasileiro possui uma área de cerca de 12 milhões de hectares plantados com babaçu, sendo que a maior parte está concentrada no estado do Maranhão. Mensalmente, são extraídas em torno de 140.000 toneladas de amêndoas destes babaçuais (LIMA *et al.*, 2007).

O babaçu tem 64 usos catalogados, dos quais cerca de uma dezena poderia ser economicamente viável, contudo, seu potencial continua inexplorado, devido à falta de escala e estrutura produtiva. As atividades envolvidas com o coco de babaçu no Maranhão, por exemplo, geram cerca de 300 mil empregos, desde a coleta (quebradeiras de coco) até o refino do óleo dele extraído (SILVA *et al.*, 2006). Alguns dos produtos estão ilustrados na Figura 3.1 (DESER, 2005; PARENTE, 2003; PENSA, 2000).

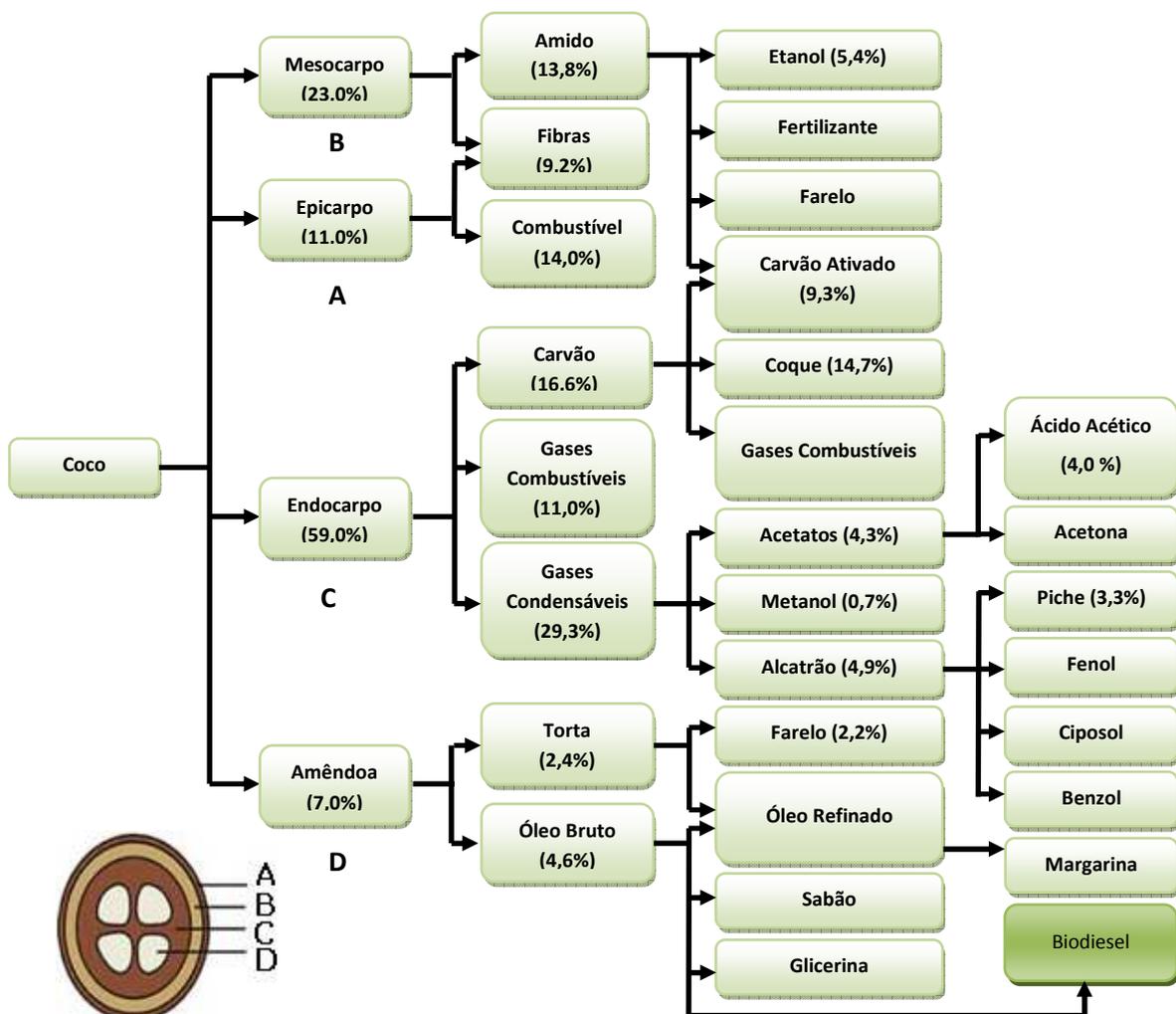


Figura 3.1. Aplicações dos constituintes do coco de babaçu.

Os principais produtos obtidos do babaçu são o óleo, extraído da amêndoa, e a massa residual depois da extração do óleo. O óleo corresponde a 4% da massa total da fruta (PARENTE, 2003). O coco de babaçu possui em média 7% de amêndoas, das quais são extraídos cerca de 65% de óleo, com composição predominantemente láurica (Tabela 3.2) (LIMA *et al.*, 2007).

Tabela 3.2. Composição em ácidos graxos do óleo de babaçu

Ácido graxo	Composição de ácidos graxos (%)
Ácido caprílico (C8:0)	5,0
Ácido cáprico (C10:0)	6,0
Ácido láurico (C12:0)	44,0
Ácido mirístico (C14:0)	17,0
Ácido palmítico (C16:0)	8,0
Ácido esteárico (C18:0)	4,5
Ácido oléico (C18:1)	14,0
Ácido linoléico (C18:2)	2,0

A viabilidade econômica para produção de energia a partir de recursos da biomassa disponíveis no Brasil vem sendo estudada (TEIXEIRA, 2005; TEIXEIRA e CARVALHO, 2007) e o babaçu foi identificado como uma possível fonte sustentável de biomassa para os estados do nordeste e centro-oeste, principalmente, porque apresenta uma produção de óleo de cerca 900 Kg.ha⁻¹.ano⁻¹.

3.3. BIODIESEL

Quimicamente, conforme a Resolução 7/2008 da Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP), o biodiesel é definido como um combustível composto de monoalquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais.

O biodiesel é obtido pela reação de transesterificação dos triacilglicerídeos, que reagem na presença de um catalisador com um álcool de cadeia curta para produzir os alquil

ésteres correspondentes da mistura de ácidos graxos que é encontrada no óleo ou na gordura (KNOTHE *et al.*, 2006). A reação de transesterificação dos triacilgliceróis para obtenção de biodiesel está representada na Figura 3.2. Conforme ANTOLÍN e colaboradores (2003) esta 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.

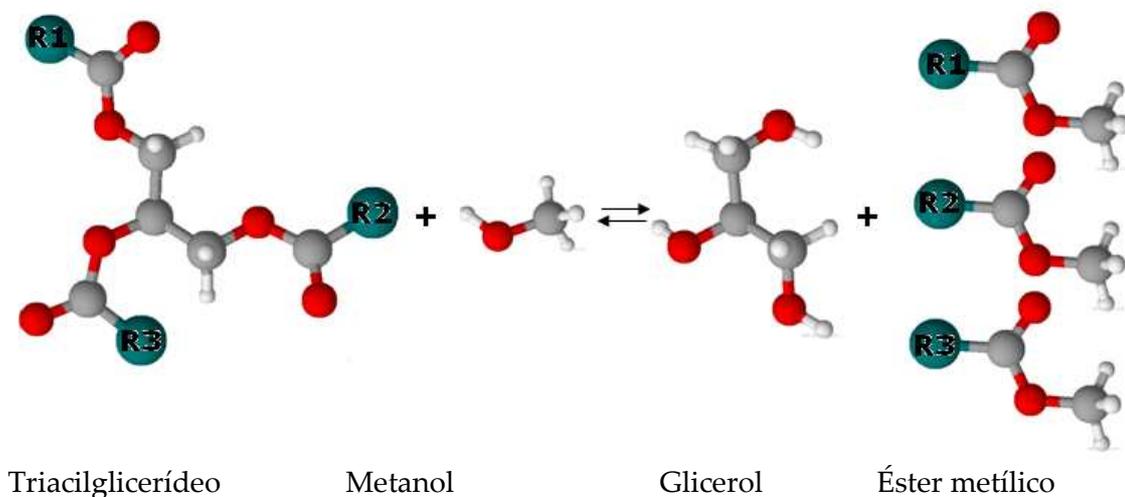


Figura 3.2. Representação da reação de transesterificação.

Em alguns países da Europa e nos Estados Unidos, o álcool mais utilizado na transesterificação é geralmente o metanol, por questões econômicas e por razões relacionadas ao processo. De fato, o metanol é mais barato que o etanol anidro e possui uma cadeia mais curta e uma maior polaridade. Esta última propriedade torna mais fácil a separação entre os ésteres e a glicerina. Contudo, a utilização de etanol é atrativa do ponto de vista ambiental, uma vez que este álcool pode ser produzido a partir de uma fonte renovável e, ao contrário do metanol, apresenta baixa toxicidade (DANTAS, 2006). Além disso, a utilização do etanol é uma alternativa economicamente viável para o Brasil, que domina a tecnologia de produção deste biocombustível.

Atualmente, a catálise homogênea é a rota tecnológica predominante para a produção do biodiesel. A catálise em meio alcalino é o processo mais comumente empregado, devido à sua maior rapidez, simplicidade e eficiência. A transesterificação catalisada por ácido não é muito utilizada, principalmente pelo fato da reação ser muito mais lenta que a catalisada por base. Porém, a catálise ácida não é afetada pela presença de ácidos graxos livres na matéria-

prima (maior índice de acidez), não produz sabão durante a reação e catalisa simultaneamente reações de esterificação e transesterificação (GARCIA, 2007)

3.3.1. Biodiesel de babaçu

O óleo de babaçu tem sido estudado para a produção de biodiesel. Ele possui características excelentes para este fim, por ter uma composição predominantemente láurica. Este fato facilita a reação de transesterificação, pois os ácidos láuricos são compostos de cadeia não muito longa, que interagem de forma mais eficaz e efetiva com o agente transesterificante e com o catalisador, de modo a se obter um produto, biodiesel, de excelentes características físico-químicas (LIMA *et al.*, 2007).

LIMA e colaboradores (2007) obtiveram o biodiesel de babaçu via transesterificação alcalina, utilizando as rotas metílica e etílica. A reação alcançou rendimentos de apenas 71,8 (biodiesel metílico) e 62,2% (biodiesel etílico) em massa.

A transesterificação por catálise heterogênea tem sido muito estudada recentemente (PETER *et al.*, ABREU *et al.*, 2004; BARBOSA, 2006; SUAREZ *et al.*, 2007). ABREU e seus colaboradores (2004) utilizaram diferentes oleaginosas para investigar o comportamento de catalisadores heterogêneos, como os complexos de Sn, Pb e Zn, para a obtenção de biodiesel. Os autores demonstraram que dentre todas as matérias primas utilizadas, os óleos de babaçu e de soja foram os que apresentaram as melhores atividades, e concluíram que as atividades catalíticas são mais altas em óleo vegetal contendo ácidos graxos de cadeia curta ou com elevado grau de insaturação.

3.4. PROPRIEDADE DE FLUXO A FRIO

O biodiesel vem se tornando cada vez mais atrativo como combustível alternativo ao diesel (DUNN, 1999). Entretanto, seu desempenho a baixas temperaturas pode afetar sua viabilidade comercial ao longo de todo o ano, particularmente em regiões climáticas de temperatura moderada (KNOTHE *et al.*, 2006). Sendo assim, um dos obstáculos que deve ser solucionado antes da ampla comercialização do biodiesel é o problema das propriedades de fluxo a baixas temperaturas, que permanece um dos principais desafios na substituição ao diesel convencional (DUNN, 1999; SORIANO JR *et al.*, 2005).

A baixas temperaturas ocorre a formação de núcleos de cristais parafínicos, visíveis a olho nu. A temperatura em que os cristais se tornam visíveis é definida como Ponto de Névoa (PN) (KNOTHE *et al.*, 2006). Nas temperaturas abaixo do ponto de névoa, o crescimento cristalino e a aglomeração continuam até que os cristais fiquem grandes o bastante para restringir ou impedir o fluxo livre dos combustíveis nas tubulações e nos filtros. Os cristais com tamanhos de partícula que excedem 10 μm restringirão o fluxo nos filtros (DUNN, 1999). Este fenômeno pode então causar problemas na partida do motor ou no seu desempenho (KNOTHE *et al.*, 2006).

A temperatura de operabilidade limite para combustíveis não pode ser predita de maneira confiável apenas por medidas de ponto de névoa ou ponto de fluidez (PP) – definido como a temperatura em que a aglomeração de cristais está disseminada o suficiente para impedir o escoamento livre do fluido. Assim, o teste de fluxo de baixa temperatura (LTFT), usado na América do Norte, e o ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF), aceito na África, Europa, Ásia, Pacífico e América do Sul, devem ser empregados para prever o limite de operação do combustível (KNOTHE, 2005; DUNN, 1999).

O PEFF de um combustível é utilizado para calcular a temperatura mais baixa na qual um combustível flui, sem restrições. A Tabela 3.3 apresenta os limites máximos para o PEFF do diesel e da mistura diesel/biodiesel - B2, estabelecidos pela Resolução 15 de 17 julho de 2006 (ver Anexo C). O limite máximo do PEFF para o B100 estabelecido pelo Regulamento Técnico nº 1 da Resolução 7 de 2008 da ANP é de 19 °C para as regiões Sul, Suldeste, Centro-Oeste e o Estado da Bahia

Tabela 3.3. Limites máximos para o PEFf do diesel de acordo com a região e a época do ano.

Limites máximos (°C)	Unidade da Federação		
	SP, MG, MS	GO, DF, MT, ES, RJ	PR, SC, RS
Janeiro	12	12	10
Fevereiro	12	12	10
Março	12	12	7
Abril	7	10	7
Mai	3	5	0
Junho	3	5	0
Julho	3	5	0
Agosto	3	8	0
Setembro	7	8	0
Outubro	9	10	7
Novembro	9	12	7
Dezembro	12	12	10

Alguns estudos tentam correlacionar às propriedades do biodiesel a baixa temperatura com dados retirados da curva de Calorimetria Exploratória Diferencial DSC obtida durante o resfriamento da amostra (DUNN, 1999; GARCIA *et al.*, 2006).

DUNN (1999) estudando biodieseis produzidos a partir de diversos óleos vegetais provou estatisticamente que não existe diferença significativa entre as médias de PEFf e da temperatura *Onset* (retirada das curvas de DSC).

GARCIA e colaboradores (2006) realizaram estudos correlacionando dados obtidos utilizando a Calorimetria Exploratória Diferencial com o ponto de entupimento de filtro a frio de diferentes biodieseis e suas misturas com o diesel comercial. Nesse estudo, verificou-se que o Ponto de Congelamento (PC) do diesel, obtido por DSC, foi de 0 °C, para o biodiesel metílico de palma foi de 11 °C, e do biodiesel etílico de soja foi de -19 °C. Por sua vez, o PEFf para o biodiesel metílico de palma foi de 17 °C e de -4 °C para o biodiesel de soja.

Vale salientar que o biodiesel de palma apresenta propriedades semelhantes às do biodiesel de babaçu, visto que sua composição química apresenta elevados percentuais de ésteres de ácidos graxos saturados, assim como o biodiesel de babaçu. Não foram encontrados trabalhos na literatura, sobre as propriedades de fluxo a frio do biodiesel de babaçu.

Segundo DUNN *et al.* (1996), para melhorar as propriedades de fluxo do biodiesel a baixas temperaturas deve-se avaliar inicialmente o potencial para reduzir o ponto de névoa. A presença de uma maior quantidade de componentes saturados no biodiesel aumenta seu ponto de névoa e o seu ponto de congelamento. Uma técnica para reduzir o ponto de névoa é diminuir o total da concentração de éster saturado no biodiesel pela “winterização”.

A *winterização* consiste numa cristalização fracionada, na qual os ésteres de ácidos graxos, geralmente em mistura, são separados pela cristalização parcial na fase líquida (DUNN *et al.* (1996); GÓMEZ *et al.*, 2002; KNOTHE *et al.*, 2006).

DUNN *et al.* (1996) apresentaram uma avaliação preliminar da *winterização* na determinação de seu potencial em melhorar as propriedades dos ésteres metílicos de soja a baixas temperaturas, avaliando os produtos da *winterização* por rendimento e comparação de ponto de névoa e dados de ponto de fluidez. Os testes indicaram um rendimento médio de 75% e os produtos apresentaram reduções significativas dos PN e PF, sugerindo que a presença de uma concentração pequena de ésteres metílicos saturados tem uma influência dominante em propriedades de fluxo a frio.

3.5. ESTABILIDADE OXIDATIVA

Óleos e gorduras são produtos susceptíveis ao processo de oxidação, devido à sua composição química. Entre os fatores que afetam ou catalisam a oxidação desses lipídios, os mais importantes são: presença de insaturação nos ácidos graxos, luz, temperatura, presença de pró-oxidantes (como metais e clorofila), enzimas, metaloproteínas, microrganismos e condições de armazenamento (NAWAR, 1985).

O biodiesel é um combustível derivado de óleos e gorduras e, portanto, está sujeito à oxidação. Quando este biocombustível é submetido a longos tempos de armazenamento, sofre auto-oxidação catalisada por fatores como exposição ao ar, calor e traços de metais ou peróxidos. Tais processos oxidativos afetam a qualidade do biocombustível.

As razões para a auto-oxidação do biodiesel estão relacionadas à presença de ligações duplas nas suas cadeias. A auto-oxidação de substâncias graxas insaturadas ocorre em diferentes velocidades, dependendo do número e da posição das ligações duplas. As posições CH₂-alílicas, em relação às duplas ligações presentes nas cadeias dos ácidos graxos, são aquelas efetivamente susceptíveis à oxidação. As posições bis-alílicas em ácidos graxos poliinsaturados 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-aliílicas em C-11 e C-14) são ainda mais susceptíveis à auto-oxidação que as posições meramente aliílicas (KNOTHE *et al.*, 2006).

O mecanismo da auto-oxidação (RAMALHO *et al.*, 2006), esquematizado na Figura 3.3, é tradicionalmente descrito como uma reação em cadeia.

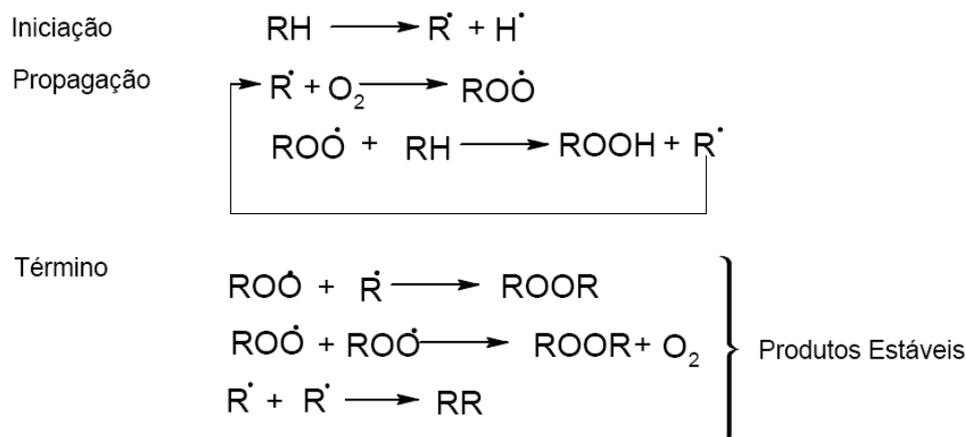


Figura 3.3. Mecanismo de auto-oxidação. RH - ácido graxo insaturado; R^{\cdot} - radical livre; $RO\dot{O}$ - radical peróxido e ROOH – hidroperóxido.

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

- Iniciação – ocorre a formação dos radicais livres do ácido graxo devido à retirada de um hidrogênio do carbono aliílico na molécula do ácido graxo, em condições favorecidas por luz e calor;
- Propagação – os radicais livres que são prontamente susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, são convertidos em outros radicais, aparecendo os produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos), cuja estrutura depende da natureza dos ácidos graxos presentes. Os radicais livres formados atuam como propagadores da reação, resultando em um processo autocatalítico;
- Término – dois radicais combinam-se, com a formação de produtos estáveis (produtos secundários de oxidação) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis).

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

Para se avaliar a estabilidade oxidativa ou a sua suscetibilidade à oxidação, o biodiesel é submetido a teste de oxidação acelerada. A estabilidade à oxidação é um parâmetro de grande importância na qualidade do biodiesel, cuja determinação baseia-se na metodologia de ensaio acelerado originalmente proposta por Hadorn e Zurcher (ANTONIASSI, 2001). Também conhecido como método Rancimat.

A especificação europeia EN 14112 estabelece que a estabilidade à oxidação do biodiesel deve ser determinada a 110 °C pelo método Rancimat, exigindo um valor mínimo de 6 h para o período de indução. Atualmente, a norma ASTM D 6751 para o biodiesel não inclui qualquer parâmetro de especificação deste tipo (KNOTHE *et al.*, 2006).

Além desse método, as técnicas termoanalíticas, tais como Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) têm sido encontradas na literatura e aplicadas na análise da oxidação de lubrificantes sintéticos e biodegradáveis, óleos de aviação e polímeros (SHARMA e STIPANOVIC, 2003; GAMELIN *et al.*, 2002; RIGA *et al.*, 1998; ZEMAN *et al.*, 1993).

O PDSC mede a liberação de energia da reação de oxidação ao invés de qualquer produto químico específico de oxidação, pois a análise é realizada diretamente na amostra (DUNN, 2006). Esta técnica se diferencia do Rancimat por ser um método rápido e porque contém uma variável a mais – a pressão; possibilitando trabalhar a temperaturas baixas e utilizar pouca quantidade da amostra (CANDEIA, 2008).

No PDSC, o tempo decorrente até o início da oxidação da amostra, em que se observa uma elevada liberação de energia em relação à linha base do fluxo de calor, é medido como o tempo de indução oxidativa em alta pressão (HPOIT), em horas. Segundo KODALI (2005), o método de PDSC apresenta boa reprodutibilidade e repetibilidade.

O PDSC é uma técnica termoanalítica que pode ser aplicada em várias áreas, como indicado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Principais áreas e aplicações do PDSC

Setor	Aplicações
Indústrias farmacêuticas e químicas e universidades	Reações com gases reativos (O ₂ , H ₂ e CO ₂), também gases combustíveis e tóxicos; Investigação de reações com componentes voláteis; Reações catalíticas; Reações heterogêneas; Adsorção e dessorção; Determinação da entalpia de vaporização.
Petroquímica	Estabilidade oxidativa (exemplo: testes de aditivos em lubrificantes); Reações com gases reativos.
Plásticos	Estabilidade oxidativa.
Gêneros alimentícios	Estabilidade oxidativa de gorduras e óleos; Reações com gases reativos.

Fonte : GALVÃO, 2007

Estudos recentes (DUNN, 2000; DUNN, 2005) revelaram a importância das análises PDSC não-isotérmica para determinar a estabilidade oxidativa do biodiesel. Esses estudos mostraram que PDSC tem a vantagem de aumentar o número total de moles de oxigênio presente na célula, permitindo a aceleração da reação em baixas temperaturas.

DUNN (2006) investigou o uso das análises térmicas por termogravimetria dinâmica, calorimetria exploratória diferencial e da calorimetria exploratória diferencial pressurizada no estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel derivado do óleo de soja, com e sem o uso de antioxidantes. Os resultados da oxidação térmica do biodiesel foram comparados entre os métodos de PDSC nos modos de pressão constante (fluxo de gás variável) e em pressão dinâmica (fluxo de gás constante).

Em relação ao biodiesel de babaçu, não foram encontrados trabalhos na literatura, a respeito da sua estabilidade oxidativa.

3.6. REOLOGIA

A reologia é a ciência que estuda como a matéria se deforma ou escoou, quando submetida a forças externas, estando inteiramente ligada à estabilidade física do material (MACHADO, 2002).

Uma força F aplicada tangencialmente em uma área A , sendo a interface entre a placa superior e o líquido abaixo, gera um fluxo na camada líquida. A tensão de cisalhamento é a força por unidade de área cisalhante, necessária para manter o escoamento do fluido. A velocidade do fluxo que pode ser mantida com uma força constante é controlada pela resistência interna do líquido, ou seja, por sua viscosidade dinâmica (SCHRAMM, 2006).

A taxa de cisalhamento é definida como o deslocamento relativo das partículas e está relacionada com a distância entre eles. A relação entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento define, de certo modo, o comportamento reológico dos líquidos.

Os fluidos viscosos podem ser classificados em função do seu comportamento de fluxo ou reológico. Eles se classificam, fundamentalmente, em Newtonianos e não-Newtonianos.

Para os fluidos viscosos Newtonianos, a tensão de cisalhamento é proporcional à taxa de cisalhamento, em que a constante de proporcionalidade é, por definição, viscosidade dinâmica do fluido, conforme explicita a expressão a seguir:

$$\tau = \mu\gamma \quad (3.1);$$

em que τ é tensão de cisalhamento, μ é a viscosidade dinâmica e γ é taxa de cisalhamento.

Neste caso, a sua viscosidade é única e absoluta, pois a razão entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento é constante.

Ao contrário dos fluidos newtonianos, os fluidos não-newtonianos não apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, neste caso, a viscosidade não é única e varia com a magnitude da taxa de cisalhamento. Esses valores de viscosidade são considerados como viscosidade aparente, podendo aumentar ou diminuir, de acordo com as características de cada fluido.

Para alguns fluidos, os valores de viscosidade diminuem com o aumento da taxa de cisalhamento; nesse caso, diz-se que o fluido possui comportamento pseudoplástico. Quando

o contrário acontece, ou seja, a viscosidade aumenta com aumento da taxa de cisalhamento, diz-se que o fluido possui comportamento dilatante (FERREIRA *et al.*, 2005).

A viscosidade cinemática se mostra importante e útil, uma vez que engloba duas propriedades importantes do fluido: a viscosidade dinâmica que define a resistência do fluido em escoar ou cisalhar, e a densidade que define o potencial piezométrico de escoamento (MACHADO, 2002).

Pela norma ASTM D 445, a viscosidade cinemática se refere à medida uma indireta através do escoamento espontâneo provocado por um desnível ou coluna piezométrica do líquido. Neste caso, mede-se diretamente o tempo de escoamento do fluido através de um tubo cilíndrico, de dimensões conhecidas. Em seguida, transforma-se este tempo medido em viscosidade cinemática, através da sua multiplicação por um fator constante, dependente da geometria, sistema de unidades e aspectos construtivos.

Os principais fatores que afetam a medida da viscosidade são: natureza físico-química do líquido ou composição do sistema, temperatura, pressão, taxa de cisalhamento, tempo e campo elétrico. Ao medir a viscosidade de uma substância ou mistura, é fundamental garantir e preservar a sua natureza físico-química ou composição. A temperatura é um parâmetro relacionado com a energia interna da substância ou mistura e a literatura tem mostrado que a viscosidade é altamente influenciada por mudanças na temperatura. A viscosidade dos líquidos incompressíveis varia inversamente com a temperatura, apresentando um comportamento exponencial (SCHRAMM, 2006).

Avaliações sobre a dependência dos valores de viscosidade com variações de temperatura foram analisadas para o biodiesel de óleos de colza e biodiesel de óleos residuais. (KERSCHBAUM e RINKE, 2004).

A reologia também foi utilizada por RODRIGUES e colaboradores. (2006) para investigar a correlação da estrutura química e das propriedades físicas de ésteres de óleos vegetais.

O efeito da composição de três misturas de gorduras foi estudada por BELL *et al.* (2007) sobre as suas propriedades reológicas durante o resfriamento. Essas gorduras apresentaram mudanças na sua reologia dependentes principalmente da composição da gordura, relacionadas com a cristalização.

Capítulo 4

METODOLOGIA

4. METODOLOGIA

Nesse capítulo estão relacionados os métodos e equipamentos utilizados nas análises do óleo de babaçu, biodiesel metílico, biodiesel etílico e misturas binárias. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), no Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade federal de Paraíba (UFPB).

As análises de ponto de entupimento de filtro a frio foram realizadas na Universidade Federal do Maranhão (UFMA) e as de viscosidade cinemática e enxofre total foram feitas no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE BABAÇU

O óleo de babaçu bruto, cedido pela empresa OLEAMA, foi caracterizado através das seguintes análises físico-químicas:

1. Índice de Acidez - definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de 1 grama da amostra (MORETTO e FETT, 1998). Este foi determinado seguindo normas da AOCS (American Oil Chemists' Society) Cd 5-40 (1997);
2. Ácidos Graxos Livres - determina a porcentagem de ácidos graxos livres, expressa como ácido oléico, em óleos comuns, brutos e refinados. Na realidade, a expressão do resultado indica uma idéia geral de acidez e não uma determinação específica de ácido oléico. O que esse método acusa é a formação em andamento de grupos carboxila ($-COOH$) (MORETTO e FETT, 1998). Os ácidos graxos livres foram determinados seguindo as normas da AOCS (American Oil Chemists' Society) Cd 5-40 (1997);
3. Índice de saponificação - é importante, para demonstrar a presença de óleos ou gorduras de alta proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular, em mistura com outros óleos e gorduras (MORETTO e FETT, 1998). É definido como o número de

mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama da amostra, é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes. O índice da saponificação foi determinado seguindo a norma TI 1a-64 da AOCS.

4.2. SÍNTESE DO BIODIESEL

O biodiesel foi obtido a partir do óleo bruto de babaçu pelas vias metílica e etílica. O método adotado para obtenção do biodiesel de babaçu foi a transesterificação alcalina na razão molar óleo:álcool de 1:6, utilizando 1,0 % em massa do catalisador KOH.

A síntese foi realizada da seguinte forma: inicialmente foi obtido o alcóxido de potássio misturando o álcool metílico ou etílico com o hidróxido de potássio, sob agitação constante até a homogeneização completa. Adicionou-se ao óleo o metóxido ou o etóxido de potássio, misturando-se por 30 ou 40 min, respectivamente, sob agitação constante. Ao final da reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação, com a finalidade de separar as fases.

Após o repouso, observaram-se duas fases bem distintas: uma contendo ésteres, menos densa e mais clara, e outra rica em glicerina, mais densa e mais escura. Após o repouso de 24 h, a glicerina foi retirada e o biodiesel foi purificado pelo processo de lavagem. O biodiesel foi neutralizado com água acidificada e em seguida lavado com água destilada. Em seguida, separou-se o biodiesel da água e os traços de água e álcool no biodiesel foram eliminados por aquecimento em estufa a 100 °C.

4.3. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL

Para avaliar a qualidade dos biodieseis obtidos foram realizados os seguintes ensaios:

1. Aspecto - A cor do combustível é uma característica físico-química que pode indicar alterações, podendo estar associadas a contaminações, degradações por estocagem prolongada até mesmo a problemas no processo de produção;
2. Densidade - A densidade relativa (20 °C/4 °C) das amostras foi determinada segundo a norma ASTM D 4052, utilizando-se um densímetro digital DA – 110M fabricado pela Mettler Toledo;
3. Enxofre Total - O teor de enxofre (S) foi determinado segundo a norma ASTM D-4294 utilizando-se um equipamento de Fluorescência de Raios-X por energia dispersiva, EDX – 800, Shimadzu;
4. Viscosidade Cinemática - determinada em um viscosímetro do tipo TVB 445, ISL na temperatura de 40 °C, seguindo a norma ASTM D 445, em triplicata;
5. Ponto de Fulgor - é uma medida da tendência da amostra de formar uma mistura inflamável com o ar sob condições controladas. As análises de ponto de fulgor foram realizadas seguindo a norma ASTM D 96, utilizando o equipamento HFP 380, PensKy Martens;
6. Corrosividade ao Cobre – As análises de corrosividade foram feitas em um corrosímetro HERZOG, baseada na metodologia ASTM D 130;
7. Ponto de Entupimento de Filtro a Frio – As análise de PEFF foram realizadas na Universidade Federal do Maranhão (UFMA) seguindo a norma ASTM D 6371;
8. Índice de acidez – determinado de acordo com a norma ASTM D 14448.

4.4. WINTERIZAÇÃO

O biodiesel etílico de babaçu foi winterizado na temperatura de 14 °C. As fases sólidas e líquidas foram separadas por centrifugação, em uma centrífuga Sorvall RC 5C Plus, a 8000 rpm durante 30 min.

4.5. PREPARAÇÃO DAS MISTURAS DIESEL/BIODIESEL

As misturas foram preparadas misturando-se diesel tipo “D” com biodiesel metílico ou etílico nas proporções de biodiesel de 2% (B2), 5% (B5), 10% (B10), 15% (B15), 20% (B20), 25% (B25), 30% (B30), 40% (B40), 50% (B50), 60% (B60), 70% (B70), 80% (B80), 90% (B90) em volume. Em seguida, foram caracterizadas pelos métodos físico-químicos, termogravimétrico, espectroscópicos e reológicos.

4.6. CROMATOGRAFIA GASOSA

Na cromatografia gasosa (CG), a amostra é vaporizada e injetada no topo de uma coluna cromatográfica. A eluição é feita pelo um fluxo de um gás inerte que atua como fase móvel. Ao contrário da maioria dos outros tipos de cromatografia, a fase móvel não interage com as moléculas do analito. Sua única função é transportá-lo através da coluna (SKOOG *et al.*, 2002). O método baseia-se nas diferenças de comportamento de partição entre uma fase móvel e uma fase estacionária dos componentes de uma mistura. Os componentes que interagem pouco com a fase fixa são arrastados facilmente pela fase móvel; aqueles com maior interação ficam mais retidos.

A identificação dos perfis dos ácidos graxos do óleo de babaçu e dos ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos correspondentes aos biodiesel metílico e etílico, respectivamente, foi realizada por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (Apêndice) modelo GC-MS QP 2010, marca Shimadzu, de coluna capilar Durabond, com fase estacionária DB-5HT (30 m de comprimento, 0,319 mm de diâmetro interno e 0,10 μ m de espessura de filme, com intervalo de temperatura de -60 a 400 °C).

Foi injetado 1 μ L das amostras, com temperatura do injetor de 290 °C, no modo split 1:50. A temperatura da inicial da coluna foi de 150 °C com a seguinte programação descrita na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Programação do Cromatógrafo a Gás

Taxa de aquecimento (°Cmin ⁻¹)	Temperatura final (°C)	Tempo Isotherma (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 com vazão de 42,3 cm³.s⁻¹. As temperaturas do detector de massa e da interface foram de 250 °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).

Para não ocorrer saturação na coluna com a injeção direta da amostra do óleo de babaçu, esta foi submetida a um processo de esterificação, segundo metodologia proposta por HARTMAN e LAGO (1973).

4.7. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A espectroscopia no infravermelho mede a transição entre estados vibracionais que ocorrem quando uma molécula absorve energia na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Os diferentes grupos funcionais e os seus tipos de ligações têm frequências e intensidades de absorção distintas no infravermelho (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em espectrômetro, modelo 3100 FTIR Excalibur Series, Varian na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, em disco de KBr.

4.8. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR PROTÔNICA (RMN - ^1H)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear está baseada na medida da absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência. Quando os núcleos magnéticos como ^1H são colocados em um forte campo magnético, seus spins se orientam a favor ou contra este. A partir da irradiação com ondas de radiofrequência, a energia é absorvida e os núcleos são promovidos de um estado de energia mais baixo para um mais alto. Essa absorção de energia de radiofrequência é detectada, amplificada e apresentada como um espectro de ressonância magnética nuclear (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000; SKOOG *et al.* 2002).

Os espectros de RMN ^1H foram obtidos através de um espectrômetro, GEMINI 300BB, VARIAN. As amostras foram preparadas em clorofórmio deuterado.

4.9. 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 trabalho, foram utilizadas as técnicas TG, DTG, DSC, TMDSC e PDSC nas condições descritas a seguir.

4.9.1. Termogravimetria

As curvas TG/DTG foram obtidas em condições não isotérmicas (dinâmica) em um Analisador Térmico, TA Instruments SDT 2960, em atmosferas de ar, nas razões de aquecimento de 10, 15 e 20 °C.min⁻¹, no intervalo de temperatura de 25-600 °C e massa da amostra em torno de 10 mg.

4.9.2. Calorimetria Exploratória Diferencial

As curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial foram obtidas em condições não isotérmicas em um Analisador Térmico, TA Instruments DSC 2920, em atmosferas de ar sintético no intervalo de temperatura de 25-600 °C, com cerca de 10 mg da amostra.

4.9.3. Calorimetria Exploratória Diferencial com Modulação de Temperatura

As curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial com Modulação de Temperatura foram obtidas em condições não isotérmicas em um Analisador Térmico, TA Instruments DSC 2920, em atmosferas de nitrogênio no intervalo de temperatura de 40 - 60 °C e de - 60 a 100 °C, com modulação de temperatura de ± 1 °C.min⁻¹ e massa da amostra de aproximadamente 10 mg.

4.9.4. Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada

As curvas PDSC foram obtidas através de um calorímetro exploratório diferencial acoplado a uma célula de pressão, TA Instruments DSC 2920, utilizando condições de análises dinâmica e isotérmica.

As dinâmicas se processaram 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 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, no intervalo de temperatura de 25 a 600 $^{\circ}\text{C}$. E as isotermas foram realizadas nas mesmas condições de atmosfera, pressão e quantidade de amostra, mas com temperatura de isoterma de 140 $^{\circ}\text{C}$. Os valores do tempo de indução oxidativa foram determinados pela diferença do tempo onset e o tempo inicial (tempo em que a amostra atingiu a temperatura de isoterma) (KODALI, 2005).

4.10. REOLOGIA

As propriedades reológicas das amostras foram avaliadas utilizando um Viscosímetro, LV-DVII, Brookfield, com adaptador para pequenas amostras e banho isotérmico nas temperaturas de 20, 25 e 40 $^{\circ}\text{C}$ e também com variação de temperatura de 5 a 100 $^{\circ}\text{C}$.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos das análises realizadas com o óleo de babaçu, o biodiesel de babaçu e as misturas binárias.

5.1. ÓLEO DE BABAÇU

5.1.1. Caracterização Físico-Química

As características físico-químicas do óleo influenciam a reação de transesterificação. Assim, o óleo utilizado na síntese de biodiesel por esse método deve apresentar um índice de acidez inferior a $2,0 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ óleo, já que um excesso de ácidos graxos livres pode levar a reações de saponificação, que competem com a reação de transesterificação, quando o processo ocorre na presença de hidróxidos (catálise básica). As propriedades físico-químicas do óleo de babaçu estão apresentadas na Tabela 5.1 e demonstram a sua qualidade para a produção de biodiesel.

Tabela 5.1. Caracterizações físico-químicas do óleo de babaçu

Parâmetro	Unidade	Óleo de babaçu
Índice de Acidez	mg KOH.g^{-1}	0,04
Ácidos Graxos Livres	%	0,06
Índice de Saponificação	%	128,7

Os resultados indicam que o óleo de babaçu analisado está apropriado para utilização na obtenção do biodiesel pelo processo de transesterificação, na presença de catálise básica, sem a necessidade de tratamento prévio, comum a maioria dos óleos vegetais empregados.

5.1.2. Composição Química

A Figura 5.1 apresenta o espectro na região do infravermelho do óleo de babaçu. As absorções entre $2930 - 2856 \text{ cm}^{-1}$ originam-se da deformação axial da ligação H-C (saturado). A absorção intensa em 1745 cm^{-1} refere-se ao grupo carbonila (C=O) dos triacilglicerídeos. Em 1150 cm^{-1} aparece um sinal largo e relativamente intenso, característico da deformação axial do grupo funcional (C – O – C). O sinal em 1465 cm^{-1} pode ser atribuído à deformação angular simétrica no plano do grupo metileno. Em 1375 cm^{-1} a absorção com intensidade fraca é referente à deformação angular simétrica C-H do grupo metila (CH_3) e aquela em 721 cm^{-1} está associada às deformações fora do plano dos grupos CH_2 (SKOOG *et al.*, 2002).

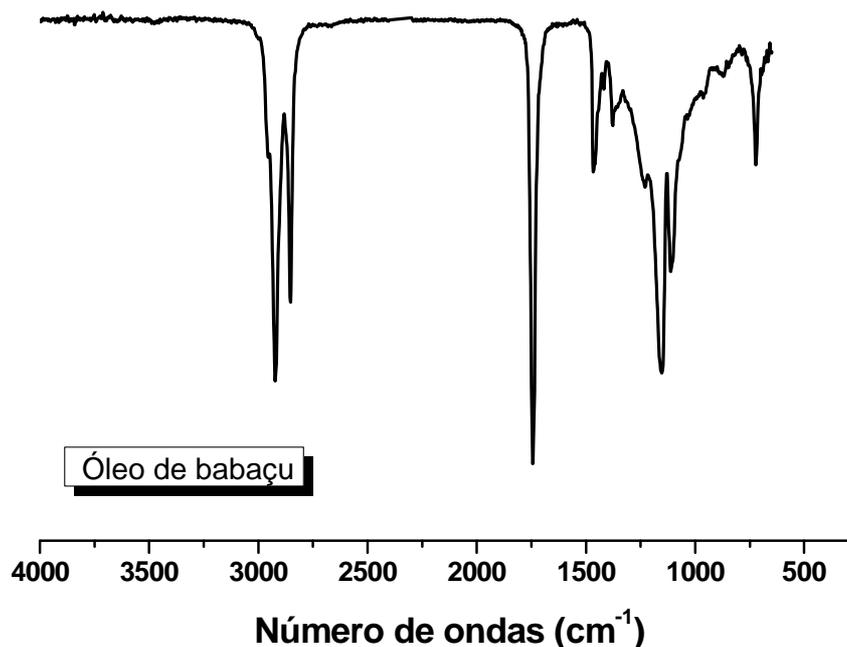


Figura 5.1. Espectro na região do infravermelho do óleo de babaçu.

O espectro de RMN ^1H do óleo de babaçu está apresentado na Figura 5.2. Pode ser observada a presença dos sinais característicos dos triacilglicerídeos, no intervalo de 4,0 a 4,4 ppm, representados por dois duplo-dubletes correspondentes aos hidrogênios do grupo H_2C - do glicerol, e próximo a 5,3 ppm, correspondente aos multipletes atribuídos ao hidrogênio HC - do glicerol e aos hidrogênios dos carbonos olefínicos dos triacilglicerídeos. O tripleto

próximo a 0,9 ppm corresponde aos hidrogênios de H_3C - terminais das cadeias dos triacilglicerídeos. Observam-se ainda os sinais dos hidrogênios de $-\text{CH}_2-$ da cadeia linear em 1,3 ppm, os hidrogênios dos grupos metilênicos $-\text{CH}_2-$ nos carbonos α à carbonila em 2,3 ppm e os hidrogênios metilênicos $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$ vizinhos aos carbonos insaturados da cadeia linear próximos a 2 ppm (SKOOG *et al.*, 2002).

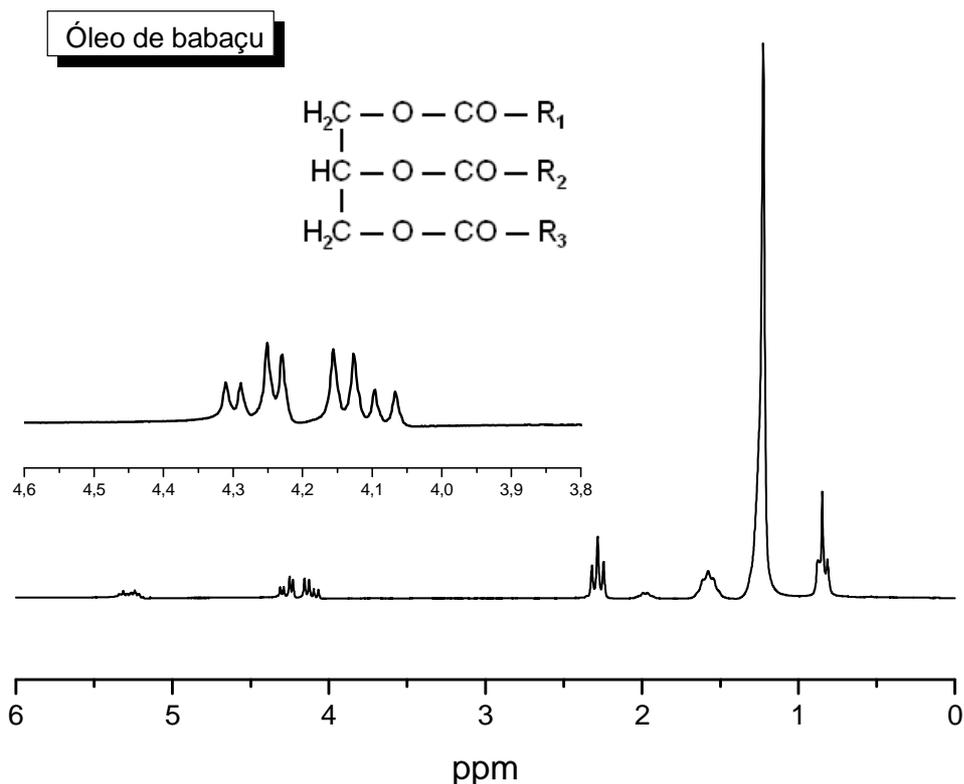


Figura 5.2. Espectro de RMN ^1H do óleo de babaçu.

No cromatograma representado na Figura 5.3 é possível identificar a composição do óleo de babaçu, através da atribuição dos picos, que ocorrem em diferentes tempos de retenção, aos ácidos graxos constituintes da amostra.

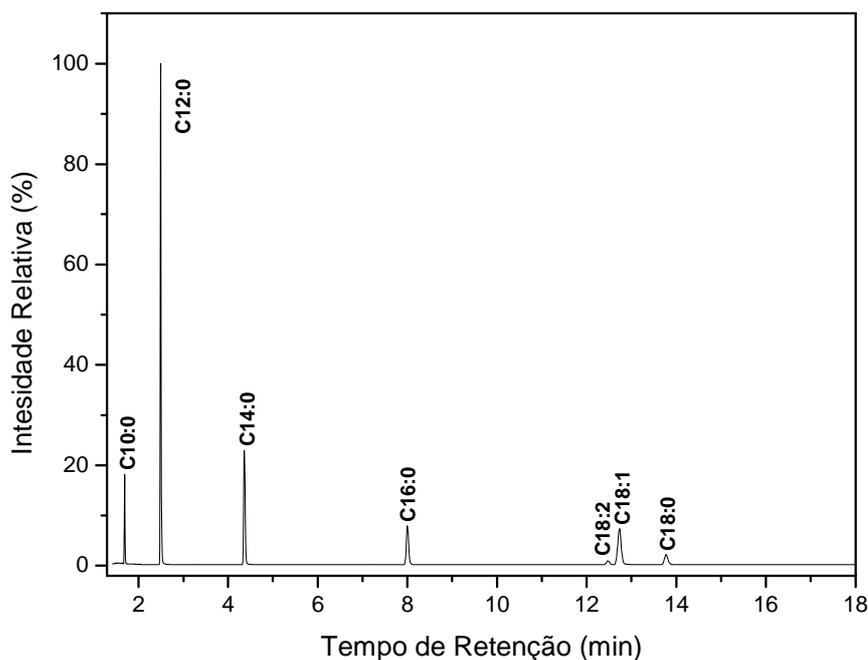


Figura 5.3. Cromatograma do óleo de babaçu.

Podem ser observados sete picos de diferentes intensidades e com tempos de retenção variando de 1,8 a 13,9 min. O pico mais intenso, com tempo de retenção de aproximadamente 2,7 min., pode ser atribuído ao ácido láurico (12:0), confirmando sua predominância em relação aos demais. Observa-se a presença a dos ácidos: cáprico (10:0), mirístico (14:0), palmítico (16:0), esteárico (18:0), oléico (18:1) e linoléico (18:2).

5.2. BIODIESEL METÍLICO E ETÍLICO

5.2.1. Propriedades físico-químicas

As qualidades destes biodieseis foram avaliadas através de alguns parâmetros de caracterização, ilustrados na Tabela 5.2, seguindo as normas estabelecidas pelo Regulamento Técnico n° 1/2008, anexo a Resolução 7/2008 da ANP. Os valores citados abaixo encontram-

se dentro dos limites permitidos por esta resolução, ratificando o potencial do biodiesel de babaçu como combustível sucedâneo ao diesel.

Tabela 5.2. Parâmetros físico-químicos do biodiesel metílico (BMB) e etílico (BEB).

Característica	BMB	BEB	Limite
Aspecto	LII (*)	LII (*)	LII (*)
Massa específica a 20°C (Kg.m⁻³)	869,3	880,7	850-900
Enxofre total (% m)	0,00	0,00	Máx. 50
Viscosidade Cinemática 40°C (mm².s⁻¹)	3,00	3,43	3,0 – 6,0
Ponto de Fulgor (°C)	120	120	Mín. 100,0
Corrosividade ao Cobre	1	1	Máx. 1
PEFF (°C)	-4	14	19**
Índice de Acidez (mg KOH.g⁻¹)	0,30	0,10	Máx. 0,80

(*) Límpido e isento de impurezas.

(**) Válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para outras regiões.

5.2.2. Composição química e estrutural

A análise na região do infravermelho foi utilizada para investigar os compostos formados no processo da reação de transesterificação do óleo de babaçu, através do reconhecimento das absorções características dos grupos funcionais presentes.

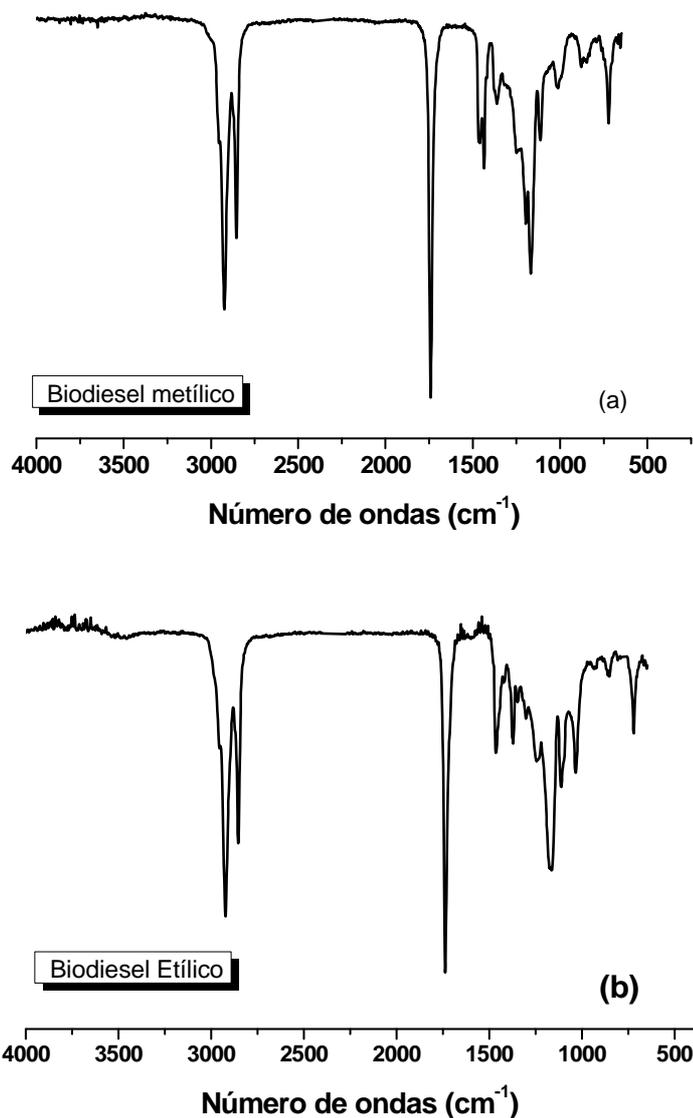
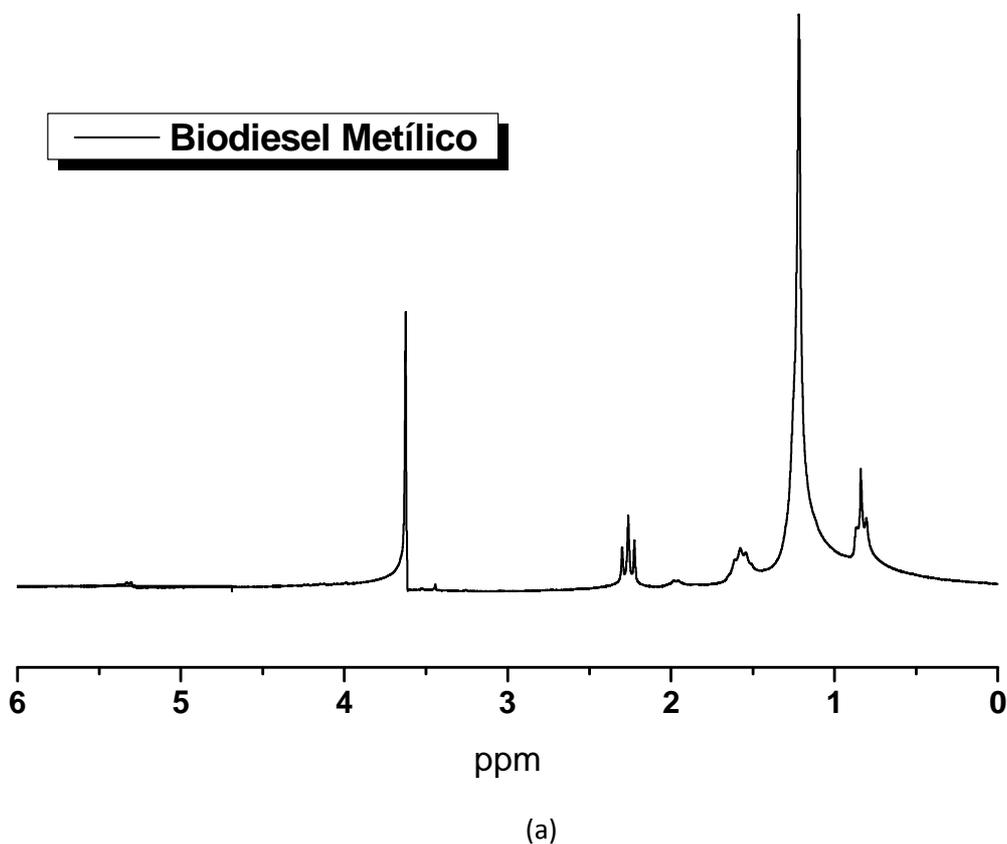


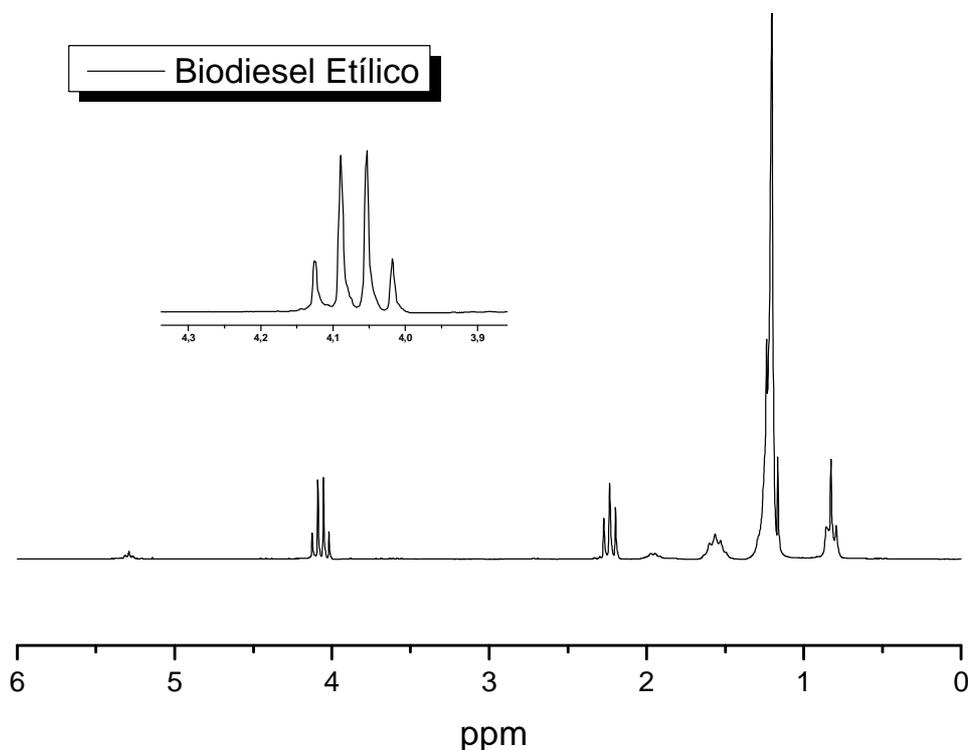
Figura 5.4. Espectro na região do infravermelho do (a) BMB e (b) BEB.

Os espectros dos BEB e BMB são semelhantes ao do óleo de babaçu, devido à similaridade estrutural existente entre os triacilglicerídeos e os ésteres. Nos espectros da Figura 5.4 verifica-se a presença das absorções entre 2930 - 2856 cm⁻¹ originadas da deformação axial da ligação H-C (saturado); absorção média axial de C-O em 1170 cm⁻¹ referente ao grupo funcional dos ésteres (metílicos e etílicos); absorções fortes referentes à deformação axial da carbonila (C=O) dos ésteres em 1741 cm⁻¹ e absorções próximas a 720 cm⁻¹ atribuídas aos grupos metileno (-CH₂-)_n.

A análise dos espectros de RMN ¹H das Figuras 5.5a e 5.5b confirmou a transesterificação do óleo para obtenção do biodiesel metílico e etílico. Para o metílico,

observa-se o singlete referente aos hidrogênios do grupo metila da porção da estrutura proveniente do álcool (metanol) em 3,62 ppm, mais desblindado em relação ao grupo metila terminal da parte da estrutura correspondente ao ácido graxo, que ocorre em torno de 0,9 ppm; o triplete em 2,3 ppm do metileno α -carbonila presente em todos os ésteres derivados de ácidos graxos e o desaparecimento dos sinais das moléculas de triglicerídeos representados pelos duplo-dupletes na faixa de 4,0 a 4,4 ppm. A partir do espectro do biodiesel etílico, pode ser confirmada a formação do éster etílico devido ao aparecimento de um quarteto em 4,1 ppm, referente aos hidrogênios do grupo metileno da porção alcoólica do éster [$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-C(=O)-R}$].





(b)

Figura 5.5. Espectro de RMN ^1H do biodiesel metílico (a) e etílico (b).

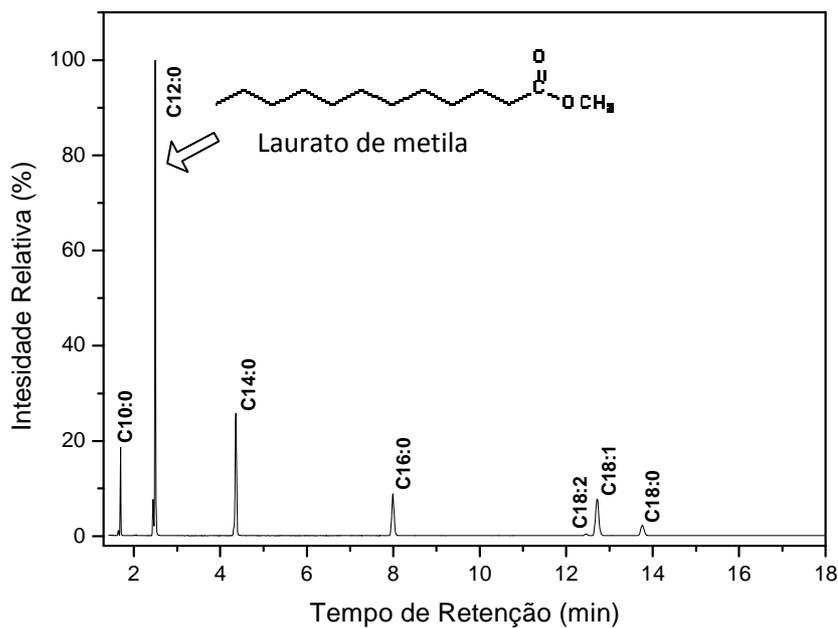
A conversão do biodiesel metílico foi determinada através da espectroscopia por RMN de ^1H . Segundo KNOTHE (2000), a relação da integração das áreas dos sinais característicos dos triacilglicerídeos com aqueles dos ésteres metílicos, possibilita a quantificação do teor de biodiesel obtido experimentalmente. KNOTHE (2000) quantificou os produtos da reação de transesterificação do óleo de soja por rota metílica baseando-se na integração dos picos dos hidrogênios.

GELBARD e colaboradores (1995) desenvolveram métodos de determinação do teor percentual de ésteres metílicos em misturas com óleo de colza, através da comparação dos sinais obtidos no espectro de RMN ^1H , com o resultado quantitativo das respectivas misturas. Os teores foram determinados por correlações da integração da área do sinal (um singlete em 3,7 ppm) obtido para o grupamento metoxi do éster de metila e da integração das áreas dos sinais (2,3 ppm) do grupamento α -carbonilmetileno, presente nas cadeias de carbono dos

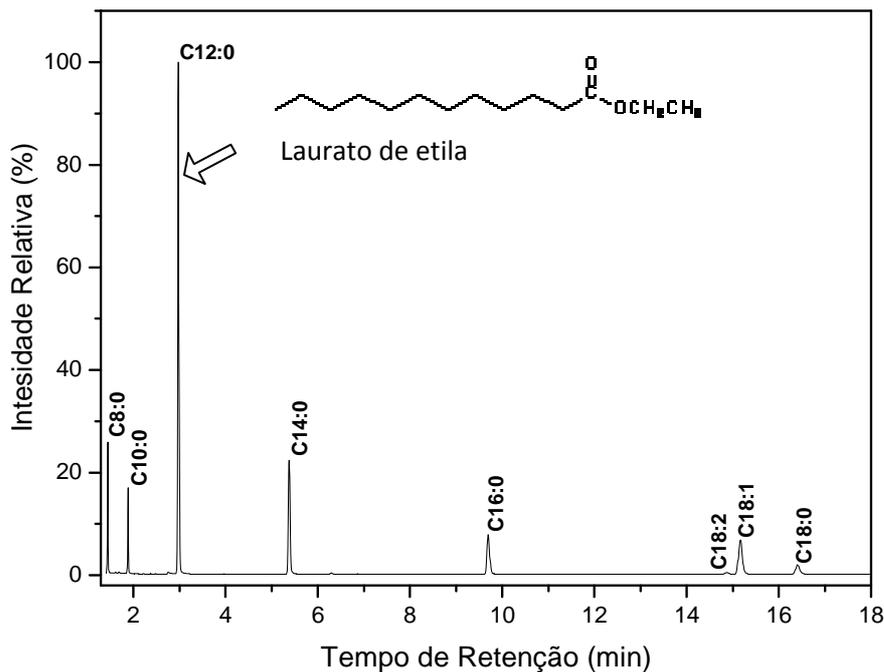
triglicerídeos de origem. Os teores foram obtidos pela relação $C(\%) = 100 \cdot (2A_{EM}/3A_{\alpha-CH_2})$, sendo A_{EM} igual ao valor de integração dos hidrogênios dos ésteres metílicos e $A_{\alpha-CH_2}$ igual ao valor de integração dos hidrogênios metilênicos.

Com base na metodologia proposta por KNOTHE (2000) e GELBARD *et al.* (2005), um taxa de conversão dos triacilgliceróis em biodiesel metílico de babaçu na transesterificação foi de aproximadamente 92%, sendo $A_{EM} = 7,32$ e $A_{\alpha-CH_2} = 5,3$.

As Figuras 5.6a e 5.6b ilustram, respectivamente, os cromatogramas dos ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel obtido pela rota metílica e etílica. Os resultados demonstram que os biodieseis de babaçu são constituídos pelos ésteres dos ácidos graxos presentes no óleo. Os tempos de retenção de cada um dos picos dos ésteres correspondentes não sofreram mudanças significativas e, novamente, observou-se a predominância do laurato, seguido pelo miristato e o oleato. A predominância destes ésteres saturados confere aos biodieseis de babaçu uma alta estabilidade oxidativa.



(a)



(b)

Figura 5.6. Cromatograma dos biodieseis metílico (a) e etílico (b) de babaçu.

5.3. ESTABILIDADE TERMO-OXIDATIVA

5.3.1. Óleo de babaçu

A análise termogravimétrica do óleo bruto foi realizada em atmosfera de ar nas razões de aquecimento de 10, 15 e 20 °C.min⁻¹. As curvas TG em cada razão de aquecimento, bem como suas respectivas derivadas (DTG), estão apresentadas na Figura 5.7.

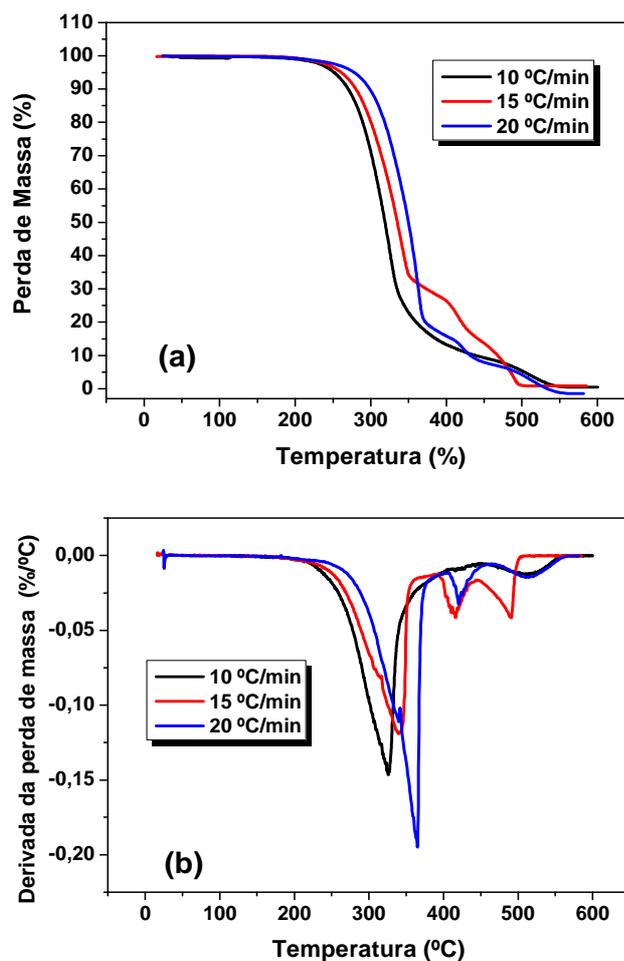


Figura 5.7. Curvas (a) TG e (b) DTG do óleo bruto.

A análise por DSC (Figura 5.8) foi utilizada com o objetivo de verificar as transições físicas e/ou químicas ocorridas no processo de decomposição térmica dos ácidos graxos.

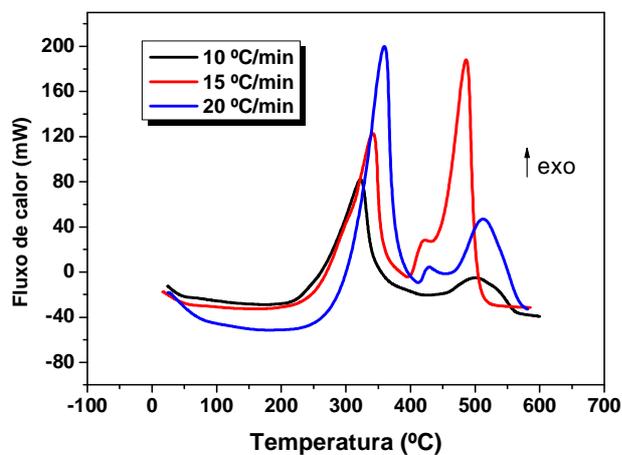


Figura 5.8. Curvas DSC do óleo bruto em atmosfera de ar.

Os dados do óleo de babaçu obtidos das curvas TG e DSC encontram-se descritos na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Dados termogravimétricos e calorimétricos do óleo de babaçu

Razão de aquecimento (°C.min ⁻¹)	Etapa	ΔT (°C)	Δm (%)	Transições	Tpico (°C)
10	1	181 - 441	89,6	exo	322
	2	441 - 563	9,3	exo	509
15	1	184 - 362	68,1	exo	340
	2	362 - 442	16,9	exo	410
	3	442 - 506	13,9	exo	487
20	1	234 - 380	79,9	exo	358
	2	403 - 458	8,0	exo	462
	3	458 - 563	8,9	exo	517

Mediante as curvas TG e DSC do óleo, pode-se atribuir o primeiro evento à volatilização dos ácidos graxos insaturados e os ácidos graxos saturados de cadeia curta. A segunda etapa é referente à volatilização dos demais ácidos graxos e o último evento está associado à combustão dos polímeros formados durante o processo de oxidação da amostra.

A análise calorimétrica pressurizada (Figura 5.9) do óleo de babaçu indicou que o início da oxidação térmica acontece em torno de 150 °C e que a temperatura de oxidação (OT) ocorreu em de 185 °C correspondente, provavelmente, às etapas de propagação e terminação do processo oxidativo.

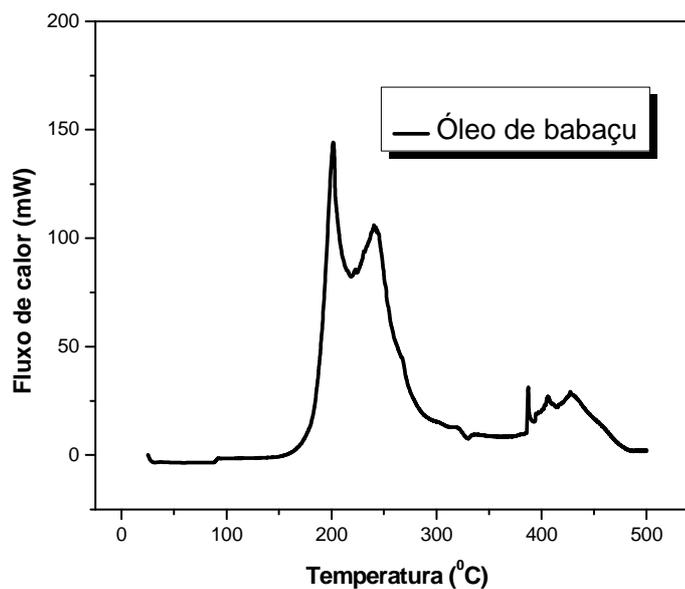


Figura 5.9. Curva de PDSC do óleo de babaçu.

5.3.2. Biodiesel Metílico e Etilico

O perfil termogravimétrico do biodiesel metílico em atmosfera de ar sintético (Figura 5.10), nas razões de aquecimento de 10 e 15 °C.min⁻¹ apresentou três eventos térmicos. A primeira e a segunda etapas estão associadas à volatilização dos ésteres metílicos de ácidos graxos (principalmente dos seus principais componentes, laurato e miristato). A terceira etapa, que ocorre em temperaturas mais altas, é referente à combustão dos polímeros formados durante o processo de oxidação do biodiesel.

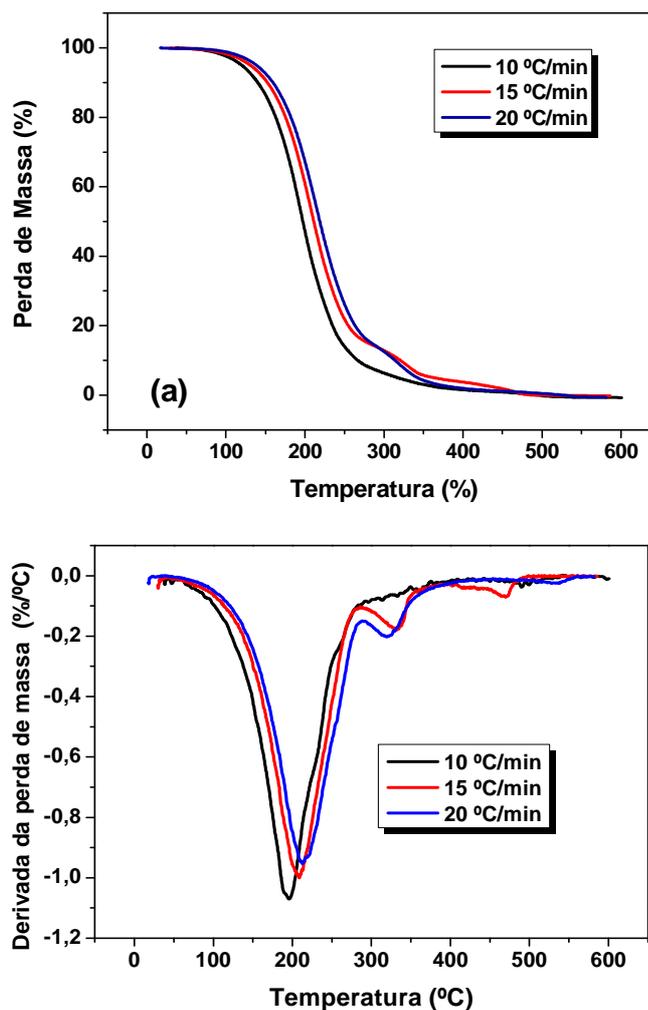


Figura 5.10. Curvas (a) TG e (b) DTG do biodiesel metílico.

A análise calorimétrica do biodiesel metílico (Figura 5.11) apresentou uma transição endotérmica atribuída, provavelmente, à volatilização dos ésteres, principalmente o laureato, seu constituinte majoritário. Essa volatilização é confirmada devido ao fato das curvas de PDSC (Figura 5.14) não apresentarem nenhuma transição nesta região, já que a amostra está submetida a altas pressões, impedindo a volatilização da mesma.

Em seguida, verificaram-se três transições exotérmicas nas diferentes razões de aquecimento, associadas à combustão do biodiesel. Observa-se que essas transições são mais evidenciadas na razão de $15\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

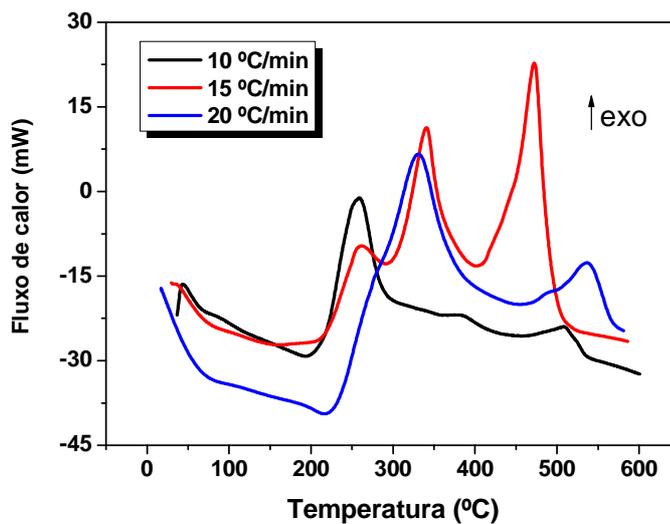


Figura 5.11. Curvas DSC do biodiesel metílico.

Os dados obtidos das curvas de TG/DTG e DSC encontram-se ilustrados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Dados termogravimétricos e calorimétricos do biodiesel metílico

Razão de aquecimento (°C.m ⁻¹)	Etapas	Intervalo de Temperatura	Δ massa (%)	Transições	Tpico (°C)
10	1	51 - 293	92,9	endo	193
	2	293 - 413	5,5	exo	43
	3	413 - 534	1,9	exo	255
	-	-	-	exo	510
15	1	44 - 283	85,1	endo	152
	2	283 - 352	9,1	exo	253
	3	409 - 492	3,5	exo	340
	-	-	-	exo	472
20	1	49 - 285	84,8	endo	207
	2	285 - 381	12,5	exo	327
	3	497 - 559	1,1	exo	487
	-	-	-	exo	541

Diferentemente do BMB, o perfil termogravimétrico do BEB apresentou um único evento térmico (Figura 5.12). Na razão de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ o evento ocorreu no intervalo de $84\text{--}252\text{ }^{\circ}\text{C}$, com perda de massa de $93,7\%$; em $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ocorreu no intervalo de $86\text{--}272\text{ }^{\circ}\text{C}$, com perda de massa de $97,0\%$; e em $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, o evento ocorreu no intervalo de $81\text{--}294\text{ }^{\circ}\text{C}$, com perda de massa de $5,3\%$. Acredita-se que estes eventos estão associados à volatilização e combustão dos ésteres etílicos de ácidos graxos.

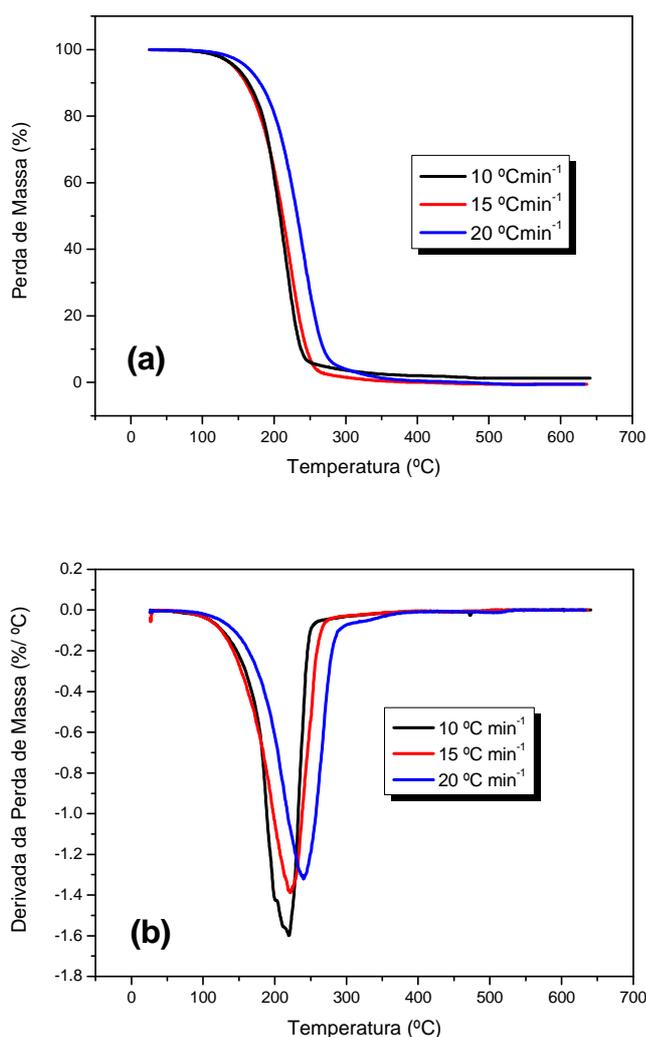


Figura 5.12. Curvas (a) TG e (b) DTG do biodiesel.

A análise calorimétrica do biodiesel etílico nas razões de aquecimento 10 , 15 e $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figura 5.13), exibiu inicialmente uma transição endotérmica relacionada, provavelmente, à volatilização dos ésteres, seguida de quatro transições exotérmicas. Os

eventos de volatilização mostraram temperaturas de pico de 198, 207 e 220 °C nas respectivas razões de aquecimento (10, 15 e 20 °C.min⁻¹).

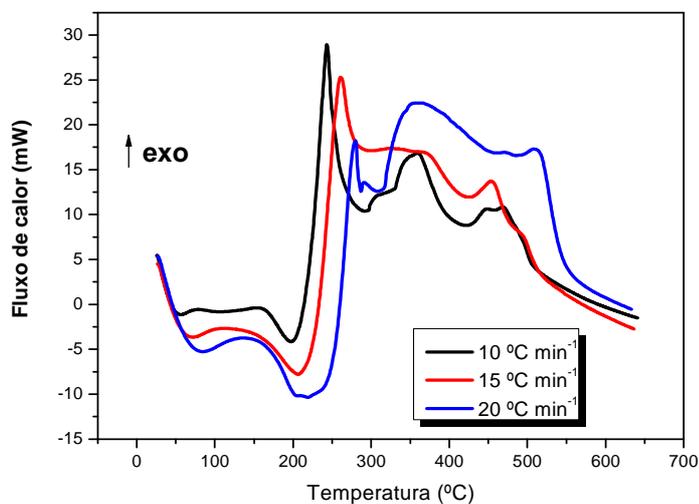


Figura 5.13. Curvas DSC do biodiesel etílico.

Tabela 5.5. Dados calorimétricos do biodiesel etílico

Razão de Aquecimento (°C.m ⁻¹)	Transição	T pico (°C)
10	endo	198
	exo	164
	exo	242
	exo	361
	exo	471
15	endo	207
	exo	155
	exo	257
	exo	375
	exo	510
20	endo	220
	exo	164
	exo	274
	exo	351
	exo	522

Analisando as temperaturas iniciais do evento térmico dos biodieseis (Figuras 5.10 e 5.12), observa-se que elas são menores que as obtidas para o óleo, demonstrando maior volatilidade daquele em relação a este e, conseqüentemente, menor estabilidade, ratificando a quebra das moléculas de triacilglicerídeos do óleo durante a reação de transesterificação. Verifica-se também que quanto maior a razão de aquecimento, mais os perfis das curvas TG deslocaram-se para temperaturas mais elevadas.

As curvas de PDSC no modo dinâmico são apresentadas na Figura 5.14. A partir destas é possível determinar a temperatura de oxidação (OT), temperatura inicial de oxidação e temperatura máxima de pico para os biodieseis metílico e etílico. Observa-se que para ambos os biodieseis, a temperatura inicial de oxidação ocorre em torno de 146 °C, provavelmente, referente à primeira etapa de oxidação (iniciação). As temperaturas de oxidação ocorreram em torno de 180 °C para o BMB e 170 °C para BEB, atribuídas às etapas de propagação e terminação do processo oxidativo, indicando que o biodiesel metílico é mais estável à oxidação durante a análise não isotérmica de PDSC. Os valores de temperatura máxima de pico foram de 201 e 203 °C para BMB e BEB, respectivamente.

Observa-se em seguida que ocorre a polimerização da cadeia dos ésteres de ácidos graxos alquílicos e, conseqüentemente, a formação da goma (CANDEIA, 2008). E por fim, a combustão dos polímeros formados durante a reação de oxidação, com temperaturas de pico para os biodieseis metílico e etílico de 316 e 420 °C, respectivamente.

CANDEIA (2008), em estudos realizados com armazenamento de biodieseis de soja, obteve a temperatura de oxidação para o biodiesel metílico em 146 °C e em 152 °C para o etílico. Os biodieseis de babaçu apresentaram temperaturas de oxidação mais elevadas em relação aos biodieseis de soja, provavelmente devido a sua matriz oleaginosa ser composta essencialmente de ácidos graxos saturados, que elevam sua estabilidade oxidativa.

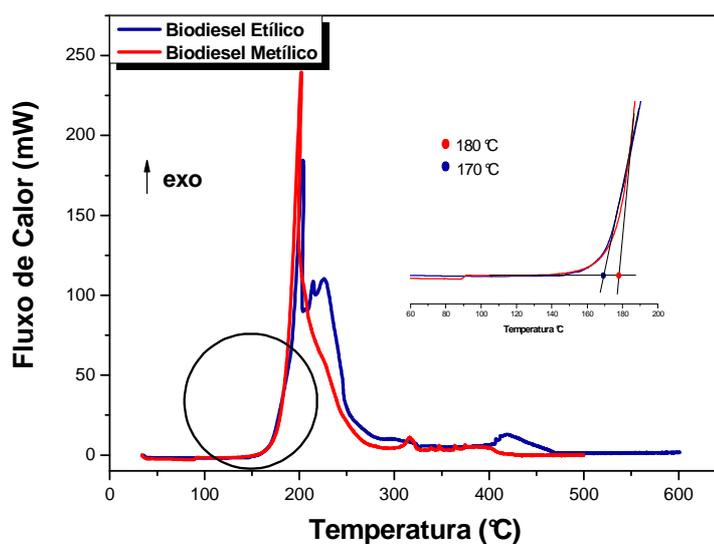


Figura 5.14. Curvas de PDSC dinâmicas do biodiesel metílico e etílico.

Os experimentos realizados para determinar o HPOIT indicaram uma estabilidade oxidativa maior que 20 h para os biodieseis, ou seja, não foi observada nenhuma liberação de energia em relação à linha de base do fluxo de calor neste período (Figura 5.15).

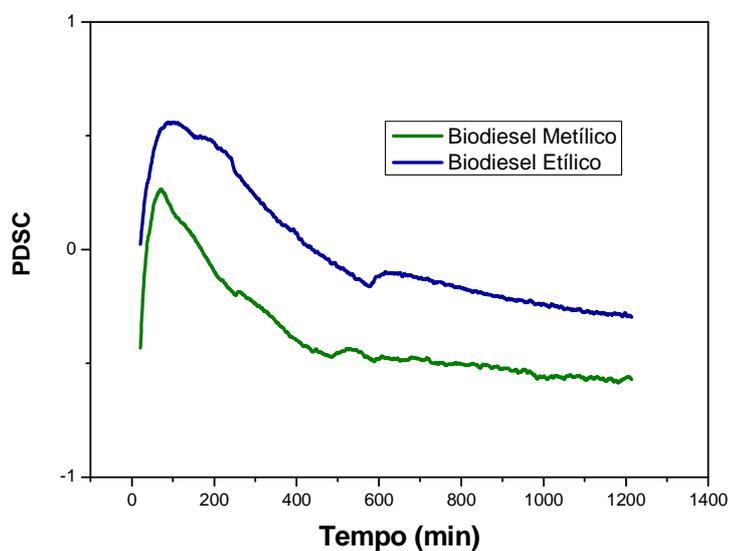


Figura 5.15. Curvas PDSC isotérmicas (140 °C) do biodiesel metílico e etílico.

5.4. ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE FLUXO

5.4.1. Análise Térmica Diferencial com Modulação de Temperatura

As curvas TMDSC do óleo e dos biodieseis estão representadas nas Figuras 5.16 e 5.17.

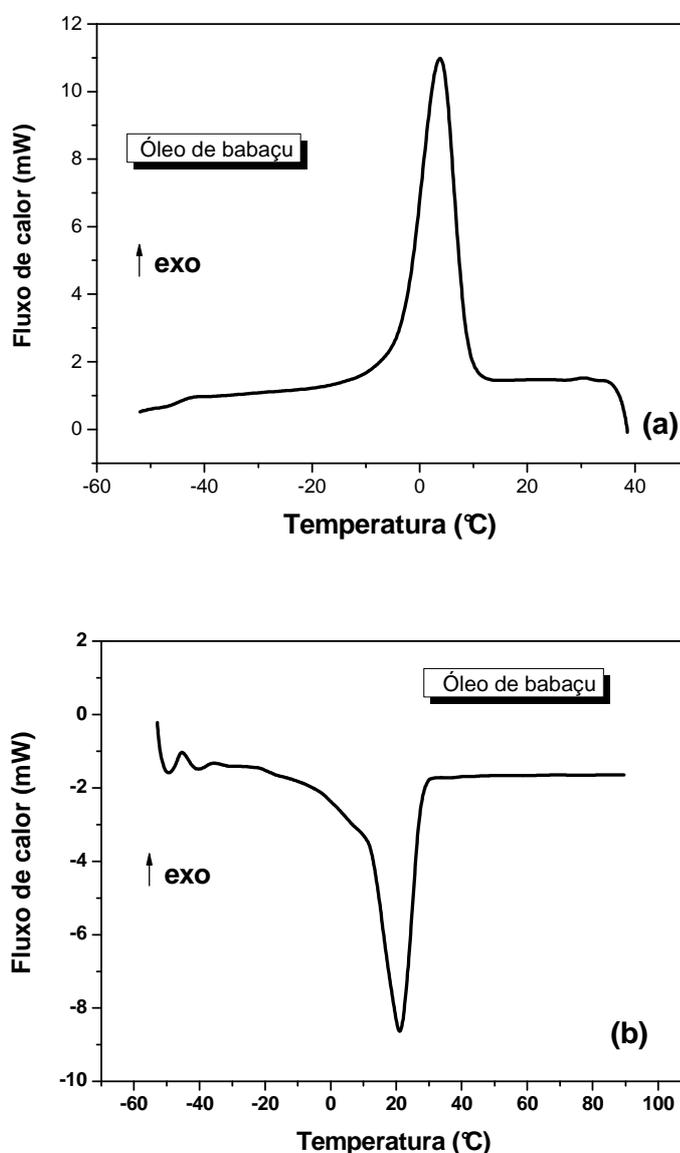


Figura 5.16. Curvas TMDSC do óleo de babaçu: (a) resfriamento e (b) aquecimento.

Nas curvas TMDSC de resfriamento do óleo e do BMB observa-se um único pico exotérmico referente ao congelamento das amostras. Na curva do biodiesel etílico, foi observado dois picos exotérmicos, que formam uma banda mais larga e menos intensa que no metílico.

O mesmo número de transições das curvas de resfriamento foi observado nas curvas de aquecimento para o óleo de babaçu e biodiesel metílico, mas com deslocamento dos picos endotérmicos para maiores temperaturas. Os picos de fusão do óleo e do BMB apresentaram melhor resolução em relação ao do BEB, o que sugere que os sistemas do óleo e do biodiesel metílico sejam mais organizados e homogêneos.

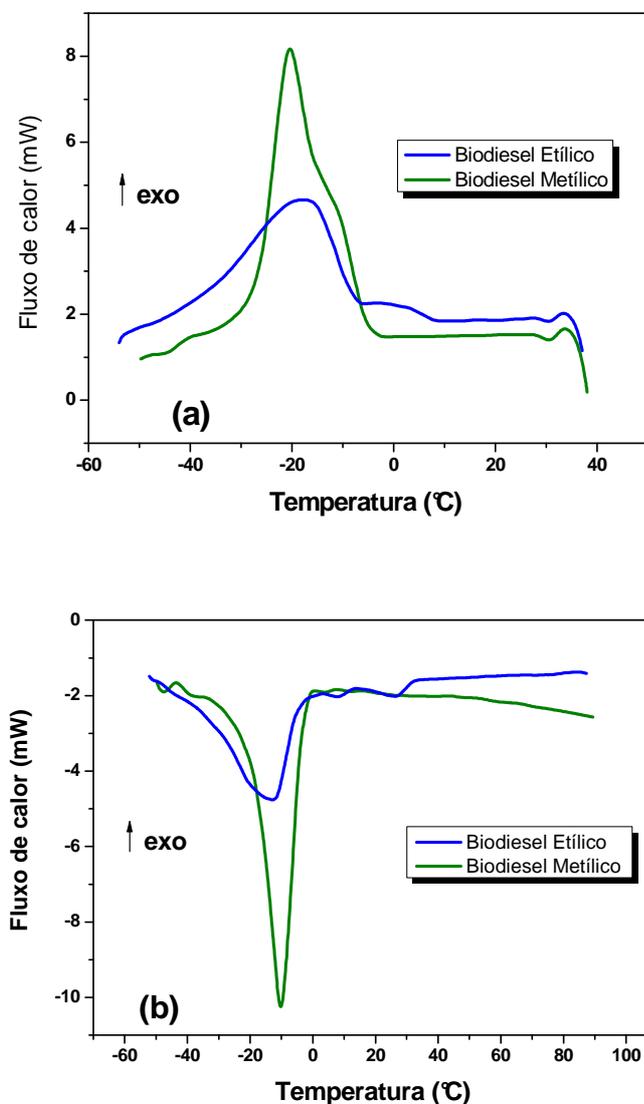


Figura 5.17. Curvas TMDSC dos biodieseis metílico e etílico de babaçu: (a) resfriamento e (b) aquecimento.

A curva de aquecimento do biodiesel etílico apresentou três transições endotérmicas. Além das duas que ocorrem na mesma região dos picos na curva de aquecimento, observa-se uma transição em 27 °C. Acredita-se que o pré-aquecimento da amostra a 40 °C eliminou a ‘memória’ térmica da mesma, modificando o comportamento do sistema, que não apresentou transições nessa região.

As curvas TMDSC de resfriamento e aquecimento do diesel e das misturas de B2 a B90 dos biodieseis metílico e etílico estão apresentadas nas Figuras 5.18, 5.19 e 5.20.

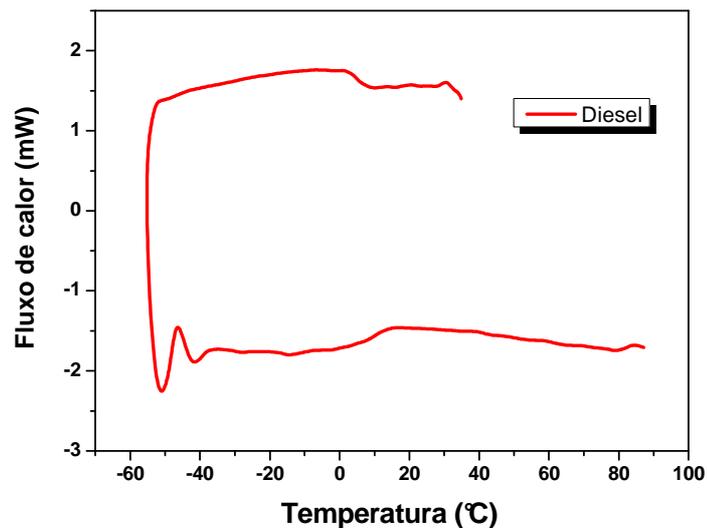
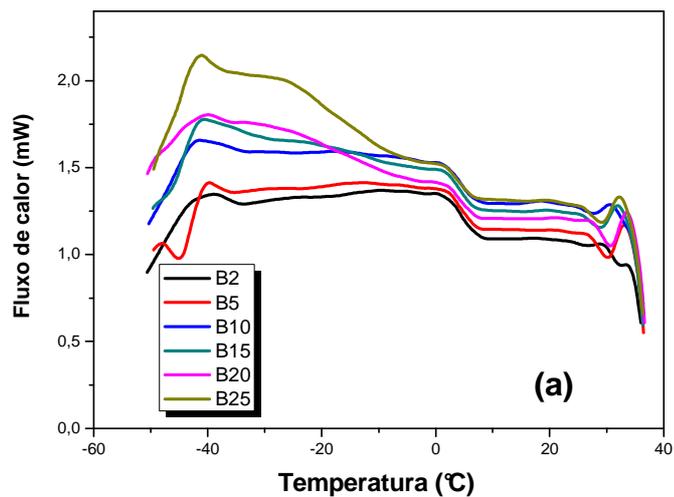


Figura 5.18. Curvas de resfriamento e aquecimento TMDSC do diesel.



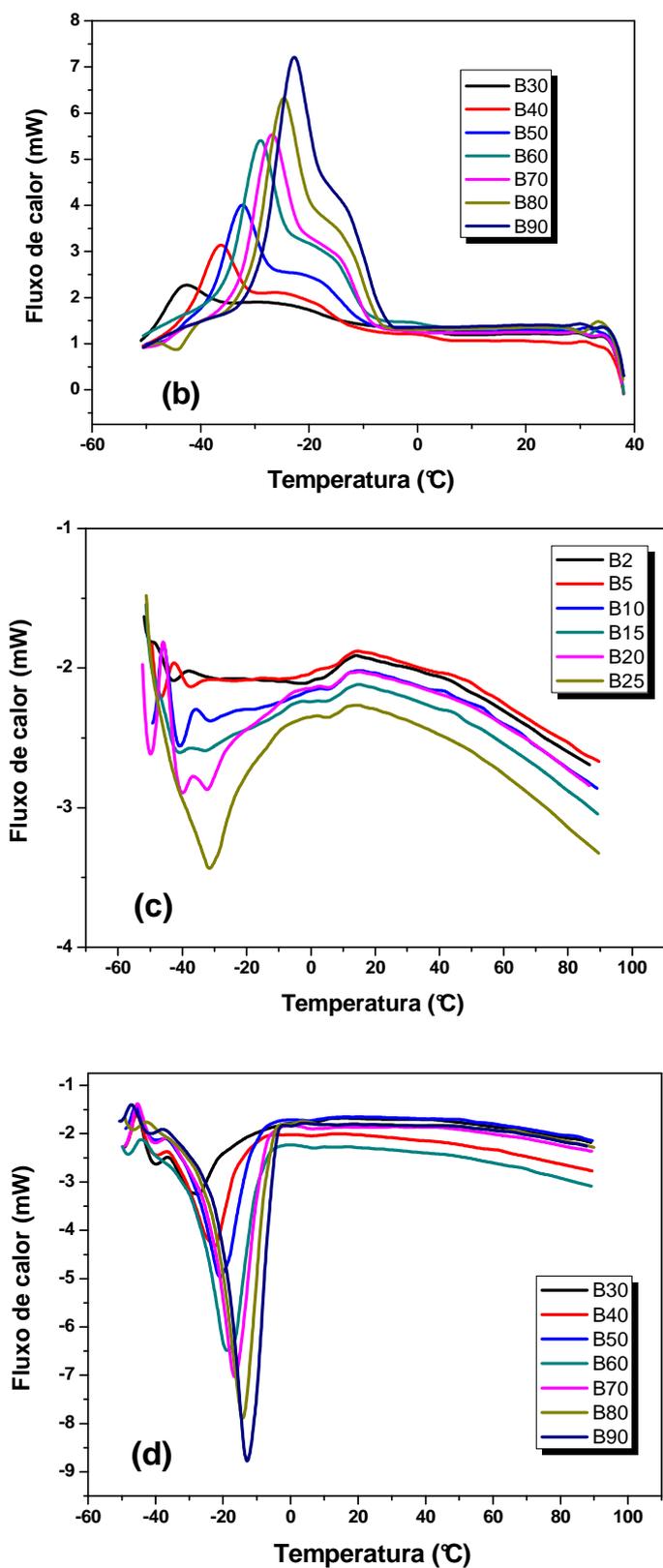
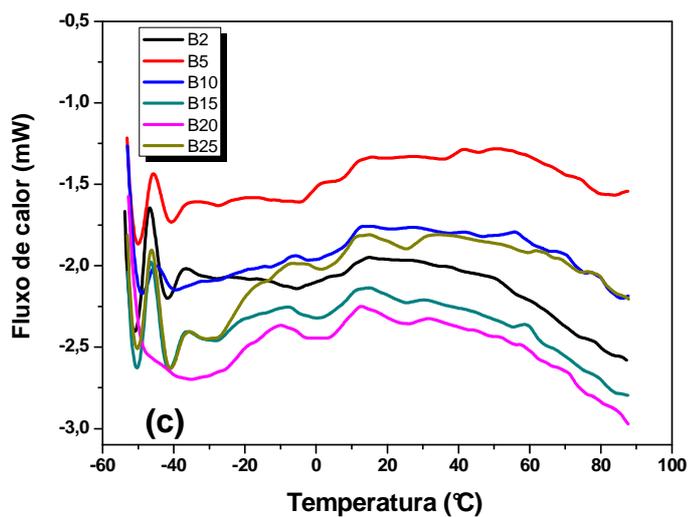
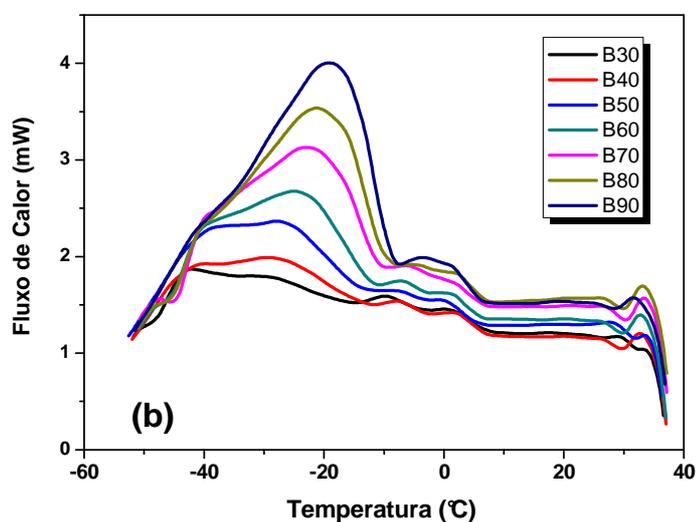
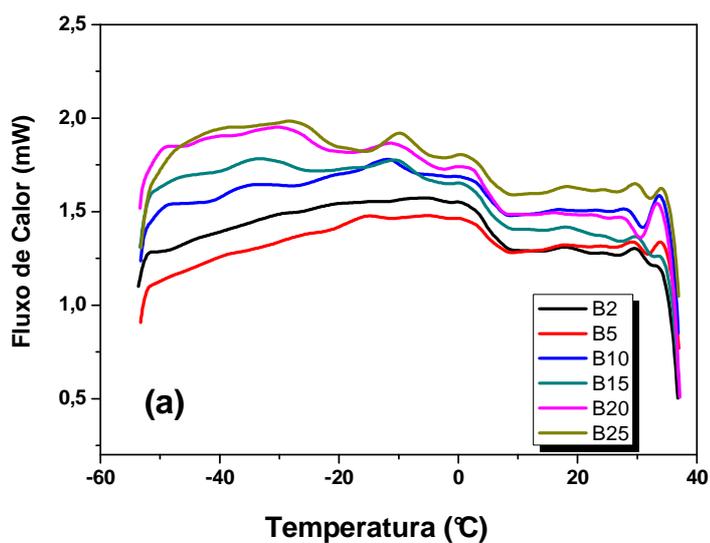


Figura 5.19. Curvas TMDSC de resfriamento das misturas diesel/BMB - (a) B2 a B25 e (b) B30 a B90 - e aquecimento - (c) B2 a B25 e (d) B30 a B90.



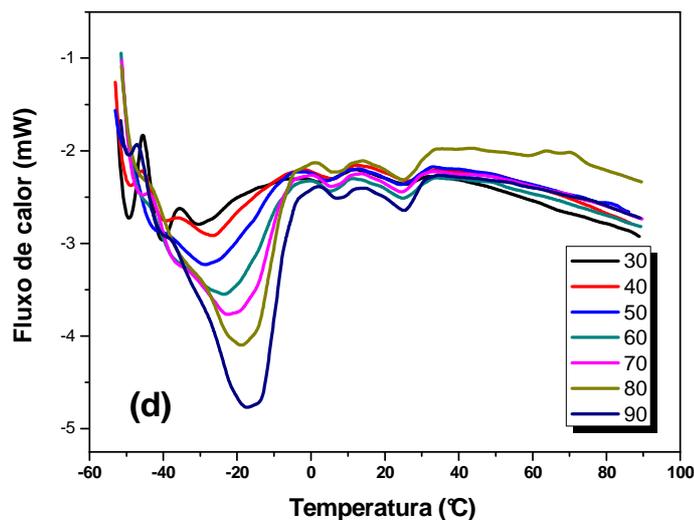


Figura 5.20. Curvas TMDSC de resfriamento das misturas diesel/BEB: (a) B2 a B25 e (b) B30 a B90. E aquecimento: (c) B2 a B25 e (d) B30 a B90.

As misturas dos biodieseis metílico e etílico apresentaram comportamentos térmicos distintos, dependendo da concentração de biodiesel no diesel. As misturas B2 a B30 apresentaram comportamento intermediário entre o do diesel e o do biodiesel. A partir da mistura B40, as amostras apresentaram comportamento semelhante ao do biodiesel B100, sendo observado um pico exotérmico no resfriamento, que diz respeito ao congelamento das amostras e um pico endotérmico no aquecimento, atribuído à fusão, em temperaturas menores que 0 °C.

De acordo com os resultados das curvas TMDSC, são apresentados na Tabela 5.6 os valores do ponto de congelamento e ponto de fusão dos biodieseis e suas misturas, além da temperatura de cristalização, definida como o início do processo de solidificação (temperatura “onset”), durante o resfriamento (CLAUDY et al, 1985). O diesel apresentou ponto de congelamento em 0 °C e ponto de fusão em 7 °C e temperatura de cristalização em 10 °C. E para o óleo de babaçu os resultados de PC, Tf e Tc foram respectivamente de 4, 21 e 9 °C.

Tabela 5.6. Temperaturas de congelamento e fusão das amostras

Amostra	Biodiesel metílico			Biodiesel etílico		
	PC (°C)	T _c (°C)	T _f (°C)	PC (°C)	T _c (°C)	T _f (°C)
B2	-39	8	-42	0	26	7
B5	-40	7	-38	-5	26	-4
B10	-42	7	-32	-12	25	4
B15	-41	7	-33	-33	27	-28
B20	-40	7	-32	-30	25	-35
B25	-41	7	-31	-28	26	-27
B30	-43	6	-28	-42	26	-30
B40	-36	5	-23	-30	24	-27
B50	-32	7	-21	-28	5	-28
B60	-29	-9	-19	-25	7	-23
B70	-26	-8	-16	-22	7	-19
B80	-25	-7	-15	-21	7	-18
B90	-23	-6	-13	-18	6	-16
B100	-20	-4	-10	-17	8	-13

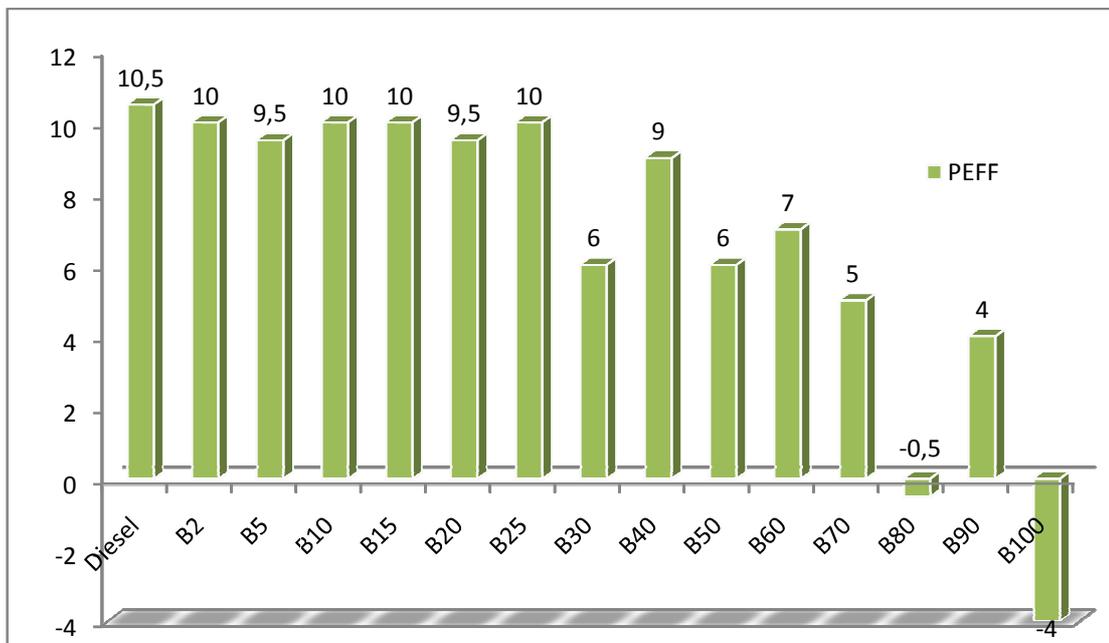
Na temperatura de fusão existe um equilíbrio entre o estado cristalino bem ordenado e o estado líquido mais aleatório. Uma grande quantidade de energia térmica é necessária para que a estrutura ordenada do cristal passe para uma estrutura mais desordenada no estado líquido, e um dos fatores que afetam o ponto de fusão dos compostos é a massa molecular e o tamanho da cadeia. Então, um pequeno aumento na massa molecular e no tamanho da cadeia dos ésteres faz com que os ésteres etílicos se solidifiquem a temperaturas mais elevadas ($T_c = 8\text{ °C}$) que os ésteres metílicos ($T_c = -4\text{ °C}$).

A molécula do triacilglicerídeo apresenta uma massa molecular elevada e alta rigidez, conseqüentemente, as forças intermoleculares são mais intensas, conferindo a molécula um maior ponto de congelamento do que os esperados para os seus respectivos ésteres (BMB e BEB).

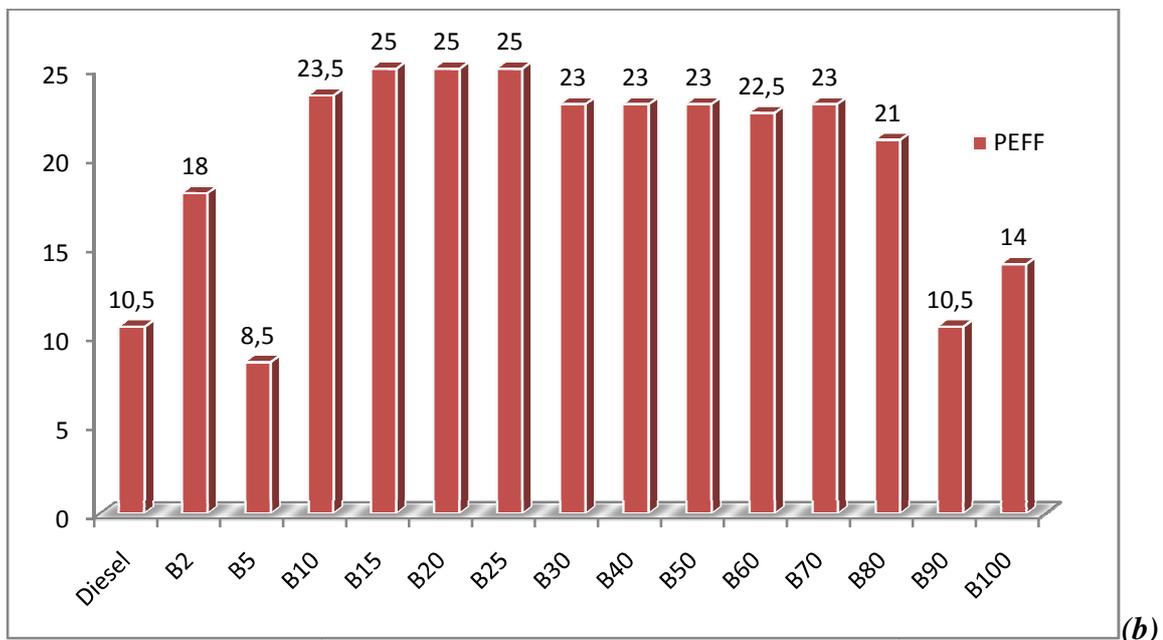
De maneira geral, observa-se que os picos de congelamento e fusão das curvas de TMDSC apresentaram-se deslocados para temperaturas mais elevadas à medida que a concentração de biodiesel no diesel aumenta. Logo, as misturas binárias podem representar uma solução para o problema do congelamento do biodiesel, entretanto o mesmo não pode ser considerado para as temperaturas de cristalização.

5.4.2. Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

Na Figura 5.21, são apresentados os pontos de entupimento de filtro a frio das dos biodieseis (B100) e suas misturas.



(a)



(b)

Figura 5.21. Ponto de entupimento de filtro a frio das misturas dos biodieseis metílico (a) e etílico (b). O diesel e os respectivos biodieseis puros também são apresentados para comparação.

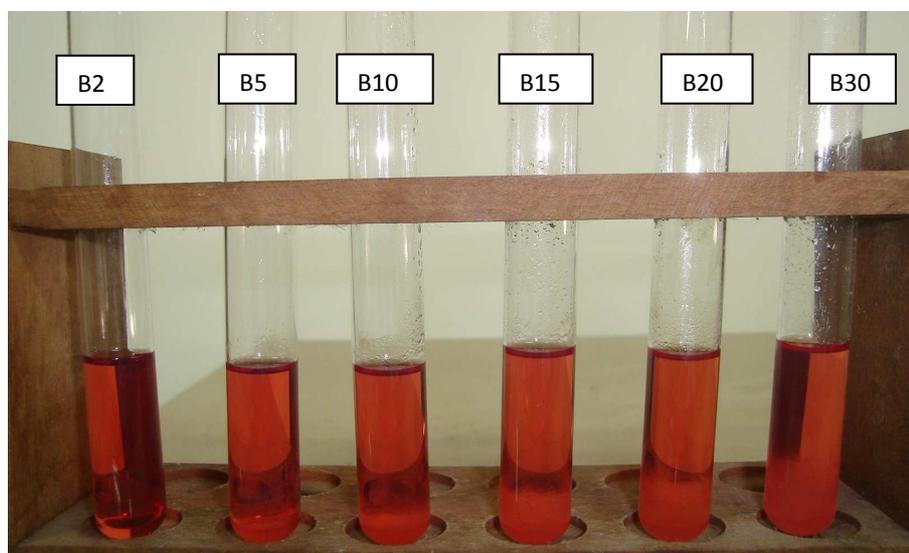
Os valores de PEFF encontrados para o biodiesel metílico e etílico estão de acordo com os limites máximos estabelecidos pelo Regulamento Técnico nº 1 da Resolução 7 de 19/03/2008, indicando que estes biodiesel podem ser utilizados em qualquer região do país e nas diferentes condições climáticas.

Por outro lado, as misturas binárias (diesel/biodiesel etílico) de B10 a B90 apresentaram altos valores de PEFF e, portanto, não devem ser utilizados como combustível nas regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste, sendo adequado apenas nas demais regiões do país (Norte e Nordeste). Os PEFF das misturas diesel/biodiesel metílico encontraram-se dentro do limite permitido, o que viabiliza seu uso em outras regiões do país.

Os valores dos PEFF encontrados estão próximos das temperaturas de cristalização calculadas por TMDSC (Tabela 5.6), sugerindo que o aparecimento dos cristais pode restringir o fluxo desses combustíveis, resultando na elevação dos PEFF. Estes resultados demonstram que as análises por TMDSC constituem uma alternativa para determinações de parâmetros estabelecidos pela norma.

5.4.3. Biodiesel Etílico Winterizado

Nas Figuras 5.22 e 5.23 são apresentadas as amostras dos biodieseis metílico e etílico e suas misturas, à temperatura ambiente (25 °C). Pode ser observado o aumento da fase sólida, que permanece separada da líquida, nas misturas de B2 a B90, devido ao processo de solidificação.



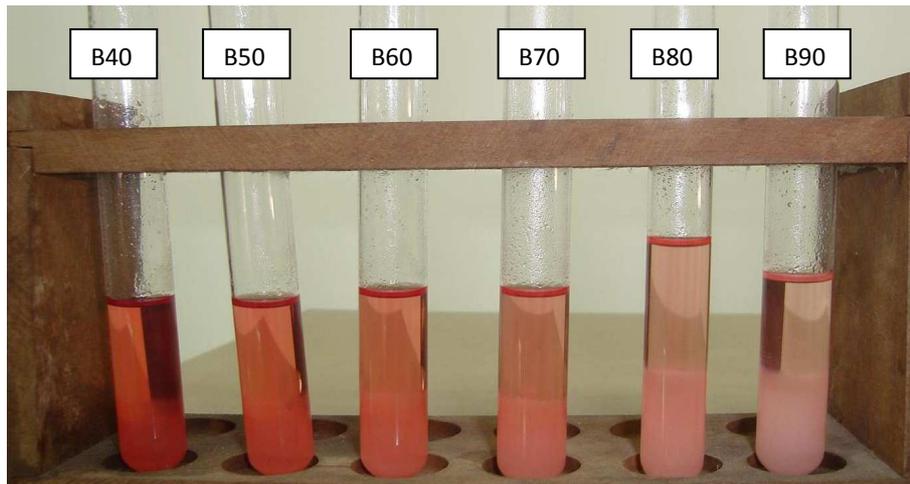


Figura 5.22. Misturas diesel/biodiesel etílico, a 25 °C.

De acordo com a Figura 5.23, observa-se uma nítida diferença do aspecto visual entre o biodiesel etílico e o biodiesel metílico, pois o biodiesel metílico não contém cristais enquanto o biodiesel etílico apresenta aglomerados de cristais parafínicos.

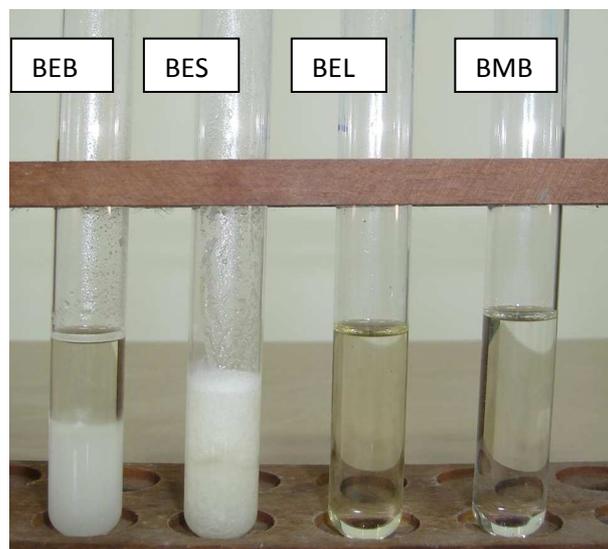


Figura 5.23. Amostras, a 25 °C, de BEB (Biodiesel etílico); BES (Biodiesel etílico sólido); BEL (Biodiesel etílico líquido); BMB (Biodiesel metílico).

O biodiesel etílico winterizado foi analisado por TMDSC e os resultados estão ilustrados na Figura 5.24. O biodiesel sólido apresentou temperatura de cristalização em 30 °C e o biodiesel líquido em 0 °C. Os mesmos apresentaram pontos de congelamento (-19 °C) e de fusão (-18 °C) idênticos. Observa-se que o biodiesel sólido apresentou uma transição endotérmica durante o aquecimento, com temperatura de pico de 40 °C, referente à

solidificação. A ausência de transição nesta região para o biodiesel líquido confirmou a eficácia do processo de winterização.

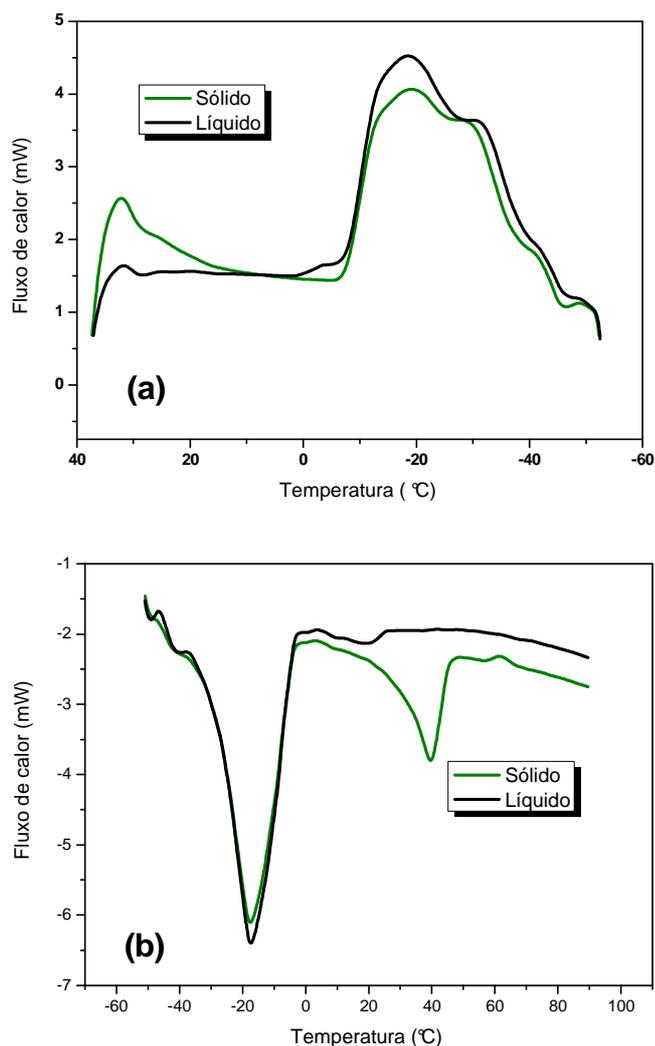


Figura 5.24. Curvas TMDSC de (a) resfriamento (b) aquecimento do biodiesel etílico sólido e líquido.

O biodiesel etílico winterizado também foi analisado por PDSC (Figura 5.25). As curvas indicaram que as fases sólida e líquida do biodiesel etílico apresentaram temperaturas iniciais de oxidação semelhantes, igual a 152 °C para a fase sólida, constituída principalmente de ésteres etílicos saturados, e 155 °C para a fase líquida, constituída principalmente de ácidos graxos insaturados.

A temperatura de pico da fase sólida ocorre em 204 °C e coincide com a primeira temperatura de pico do biodiesel etílico. A fase líquida apresenta temperatura de pico em 214 °C, coincidindo com a temperatura de pico da segunda etapa do biodiesel etílico. Este fato evidencia a separação dos ésteres etílicos, saturados e insaturados, por winterização.

As fases do biodiesel etílico, depois de winterizado, apresentaram maiores temperaturas de oxidação, como ilustrado na Figura 5.25, que o biodiesel etílico.

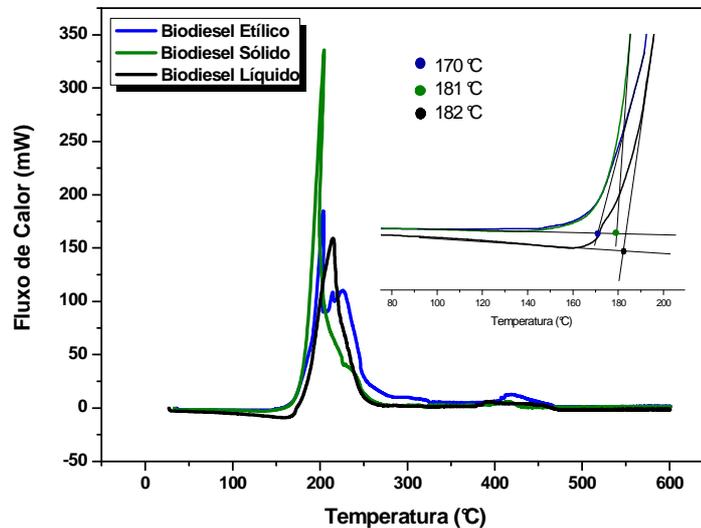


Figura 5.25. Curvas PDSC do biodiesel etílico, BES e BEL.

O processo de winterização mostrou-se eficiente, pois diminuiu a temperatura de entupimento ($PEFF = 6\text{ °C}$) do biodiesel etílico, deixando-o dentro dos limites especificados.

5.4.4. Estudo Reológico

O comportamento de fluxo dos biodieseis etílico e metílico foi definido pela correlação entre a tensão e a taxa de cisalhamento, na temperatura de 25 °C (Figura 5.26). Ambos exibem um comportamento de fluido Newtoniano, assim como o diesel, apresentando uma relação linear entre a taxa e a tensão de cisalhamento. A viscosidade desses fluidos é única e absoluta, pois a razão entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento é constante.

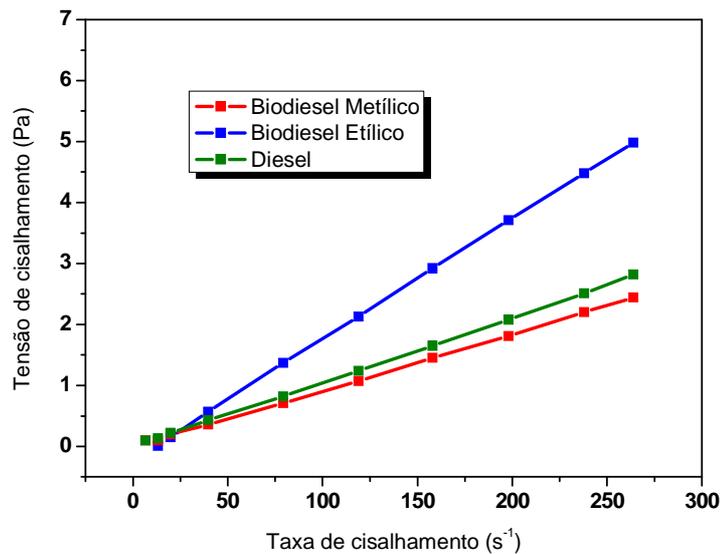


Figura 5.26. Curvas de fluxo do diesel, biodiesel metílico e etílico.

Ao comparar cada uma das curvas, observa-se que para uma determinada taxa de cisalhamento, é necessária uma maior tensão de cisalhamento para o biodiesel etílico, seguido pelo diesel e biodiesel metílico, embora a diferença entre estes seja consideravelmente menor. Entre biodiesel metílico e o diesel, a diferença é menor, mas ela existe e é menor para o biodiesel. Isso significa que a viscosidade do biodiesel metílico é próxima a do diesel e que a viscosidade do biodiesel etílico é a maior das amostras analisadas.

As misturas binárias (metílico e etílico) também apresentaram comportamento de fluxo Newtoniano (Figura 5.27). As curvas das misturas corroboraram com as dos biodieseis e do diesel individuais (Figura 5.26). Como a tensão de cisalhamento do biodiesel metílico é mais baixa que a do diesel, quanto maior a proporção do biodiesel no diesel, menor será a tensão para uma determinada taxa de cisalhamento. Por outro lado, o biodiesel etílico exibe um comportamento inverso, sendo observada maior tensão de cisalhamento para a mistura que contém menor proporção de diesel.

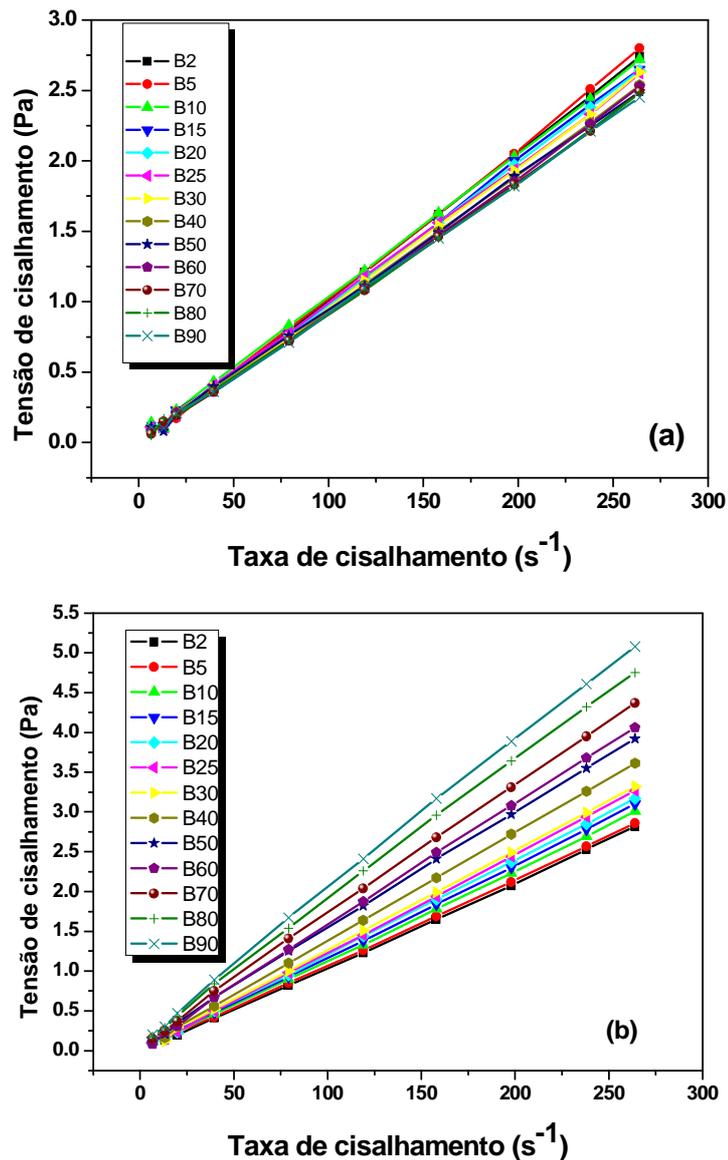


Figura 5.27. Curvas de fluxo das misturas (B2 - B90) diesel/biodiesel metílico (a) e etílico (b).

O comportamento do biodiesel etílico também foi avaliado na temperatura do PEF. Neste estudo, a curva de fluxo do biodiesel etílico analisado na temperatura de 14 °C apresentou perfil característico de comportamento pseudoplástico (Figuras 5.28a e 5.28b), definido como um fluido cuja viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento (MACHADO, 2002). Para identificar este tipo de comportamento, utilizou-se o modelo de Ostwald de Waale, definido pela equação de potência ($\tau = K\dot{\gamma}^n$), em que K é o índice de consistência e n o índice de fluxo, obtendo índice de fluxo igual a 0,734, característico desse tipo de comportamento ($n < 1$).

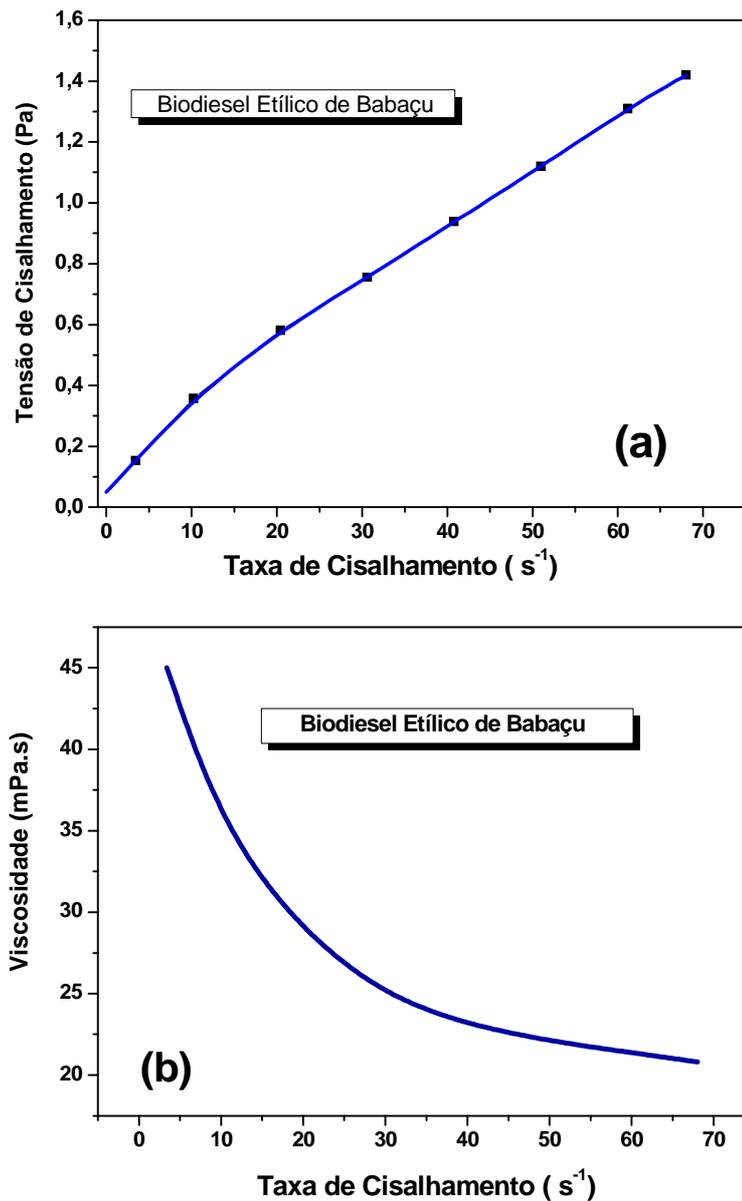


Figura 5.28. Curvas de (a) fluxo (b) viscosidade do biodiesel etílico a 14°C.

Esta mudança de comportamento do fluido pode estar relacionada a uma formação de partículas com formas irregulares dispersas no biodiesel (névoa), devido à diminuição da temperatura, favorecendo a transição de um fluxo do tipo newtoniano para um fluxo do tipo pseudoplástico.

A maioria dos fluidos, como diesel mineral e biodiesel, aumenta em viscosidade com o decréscimo da temperatura (KNOTHE *et al*, 2006). Aumentos significativos na viscosidade podem ser acompanhados por transições a um comportamento não-newtoniano. Entretanto, mudanças nas propriedades reológicas de fluxo podem restringir a passagem do fluido.

5.4.4.1. Viscosidade

A viscosidade do biocombustível é um fator limitante para sua aplicação em larga escala, pois afeta a atomização de um combustível na câmara de injeção no processo de combustão, causando danos ao sistema. Quanto maior a viscosidade, maior a tendência do combustível para causar tais problemas (KNOTHE, 2005).

A viscosidade de um óleo transesterificado (biodiesel) possui uma ordem de magnitude inferior que a do óleo *in natura*, conforme mostrado na Figura 5.29. A alta viscosidade é uma das principais propriedades pelas quais os óleos vegetais não podem ser utilizados como combustível alternativo ao diesel (KNOTHE, 2005). Por outro lado, os seus biodieseis apresentam viscosidade cinemática semelhante à do diesel e encontra-se dentro dos limites especificados para este.

A viscosidade cinemática foi incluída nos padrões do biodiesel, tendo como limites de especificação 3,0 – 6,0 mm²/s (ANP). A diferença entre a viscosidade do óleo e do biodiesel pode ser usada para monitorar a produção de biodiesel (KNOTHE, 2005).

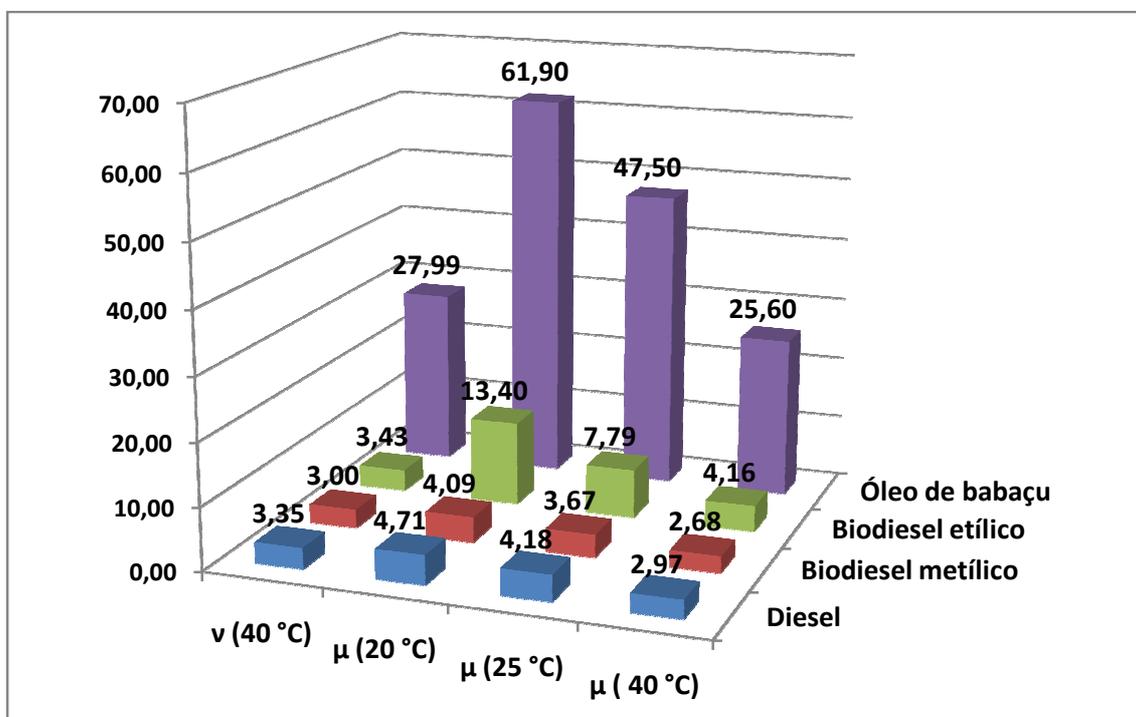


Figura 5.29. Viscosidades dinâmicas, μ (mPa.s), e cinemáticas, ν (mm².s⁻¹), do diesel, óleo e biodieseis metílico e etílico.

A viscosidade de um líquido surge a partir das forças de atração entre as moléculas, de modo que as mantêm unidas e não deixam movimentar-se entre si com facilidade. A viscosidade aumenta com o comprimento da cadeia e com o grau de saturação (RODRIGUES *et al.*, 2006). No caso do biodiesel etílico, devido ao aumento da cadeia, ocorre um aumento no número de elétrons na molécula, intensificando as forças de interação do tipo London, conferindo aos ésteres etílicos uma viscosidade ligeiramente mais alta que a dos ésteres metílicos (Figura 5.29).

A Figura 5.29 também mostra o efeito da temperatura na viscosidade do biodiesel. Como esperado, a viscosidade dos biodieseis diminuiu com um aumento de temperatura. RODRIGUES e colaboradores (2006) correlacionaram as estruturas químicas com as propriedades físicas de biodieseis obtidos de diferentes oleaginosas. As viscosidades mais baixas foram obtidas com o biodiesel de babaçu, uma vez que este é constituído principalmente de ésteres de ácidos graxos saturados.

Observa-se também que o biodiesel metílico apresentou valores de viscosidade inferiores ao diesel em todas as temperaturas, indicando que o biodiesel metílico pode ser utilizado nos motores a diesel sem ocasionar problemas durante sua atomização na câmara de injeção.

5.4.4.2. Viscosidade dinâmica

A viscosidade dinâmica de um fluido é dada pela relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa cisalhante. As viscosidades dinâmicas dos biodieseis e suas misturas, em diferentes temperaturas, encontram-se ilustradas na Figura 5.30. De acordo com esses resultados, ocorreu diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura; bem como com o aumento da concentração de biodiesel metílico, na mesma temperatura.

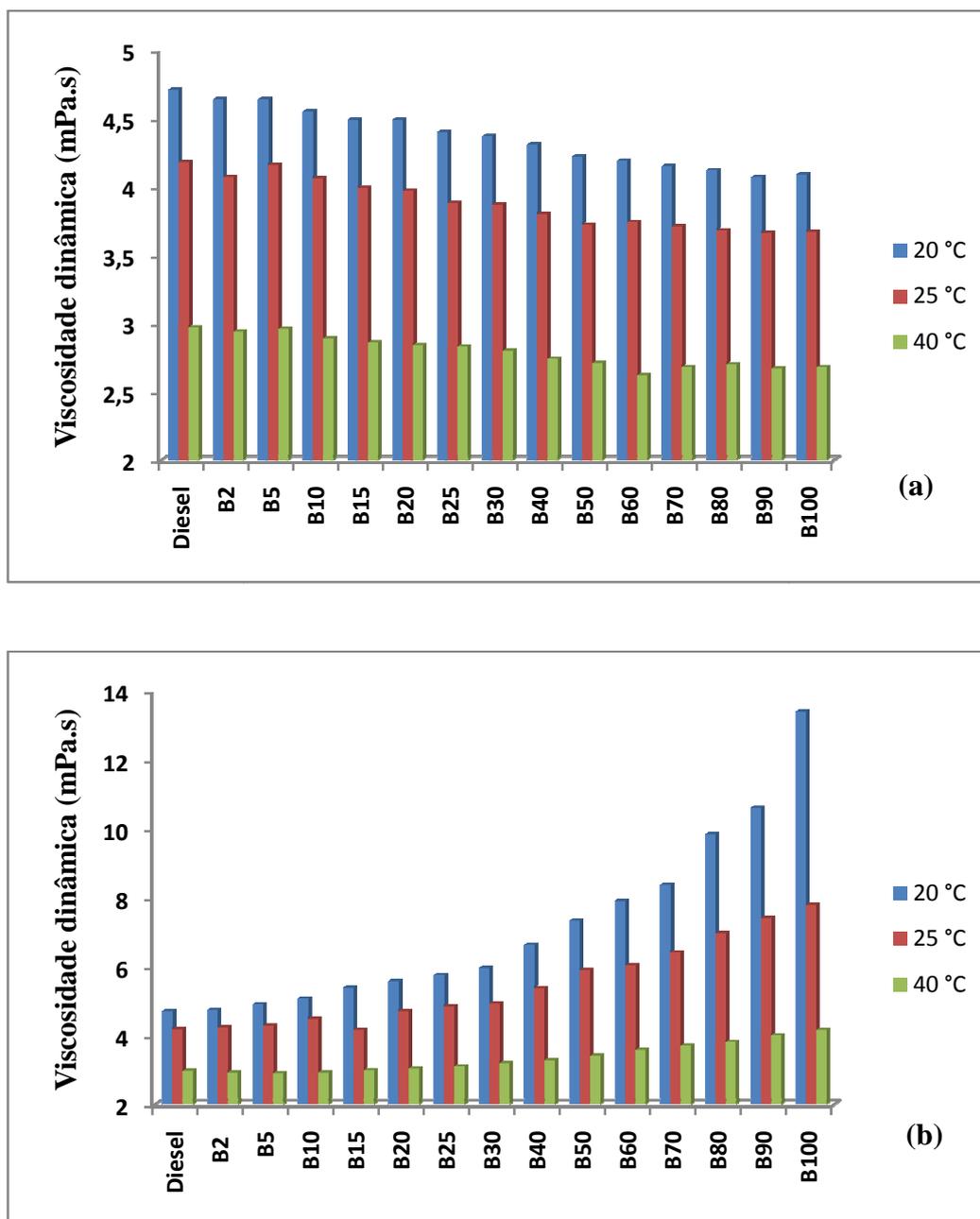
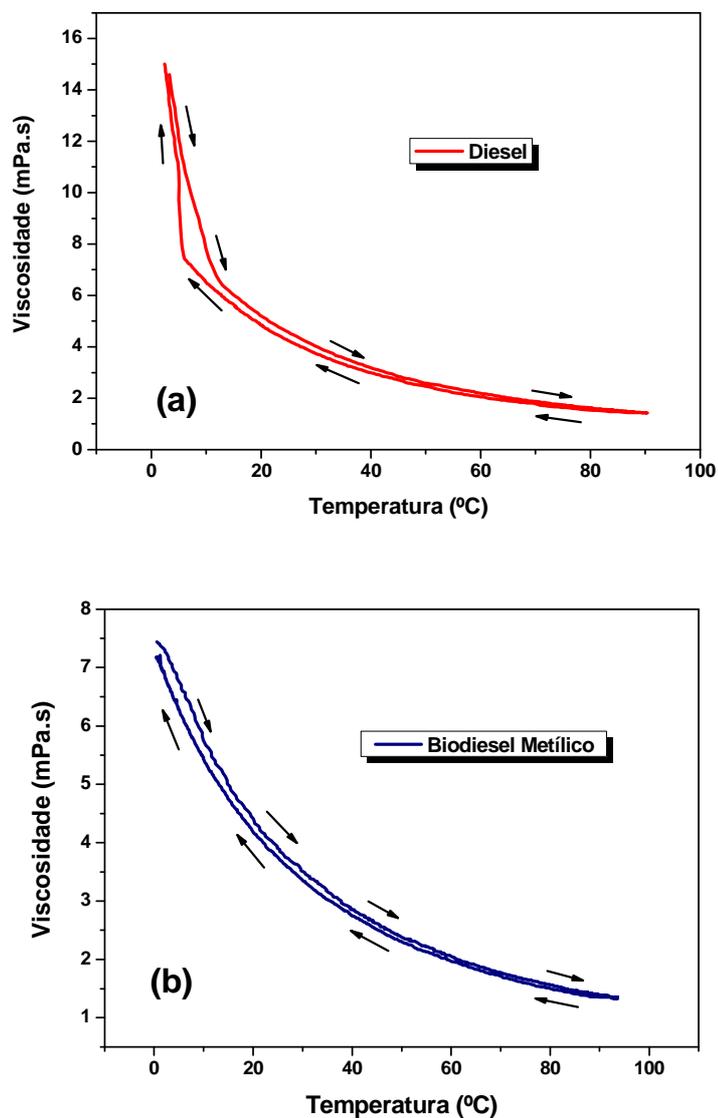


Figura 5.30. Viscosidade dinâmica das misturas do BEB (a) e BMB (b) a 20, 25 e 40 °C.

A viscosidade do biodiesel etílico e suas misturas, nas diferentes temperaturas (Figura 5.30), tiveram comportamentos diferentes. Em 40 °C as amostras não tiveram diferenças significantes da viscosidade, entretanto, nas temperaturas de 20 e 25 °C observa-se um aumento relevante nas viscosidades das misturas com o aumento da percentagem de biodiesel.

Para avaliar melhor as diferenças nos comportamentos dos biodieseis, as suas viscosidades foram medidas com variação de temperatura de 0 a 100 °C, e comparadas com a do diesel, conforme ilustrado na Figura 5.31.

O diesel analisado nessa faixa de temperatura assumiu valores de viscosidade compreendidos entre 15 e 1,4 mPa. A curva de aquecimento apresentou ponto de inflexão em 11 °C, a partir deste ponto o diesel encontra-se totalmente no estado líquido. Na curva de resfriamento, esse ponto de inflexão teve um pequeno deslocamento para temperaturas mais baixas (6 °C), a partir do qual já se inicia a formação de núcleos parafínicos.



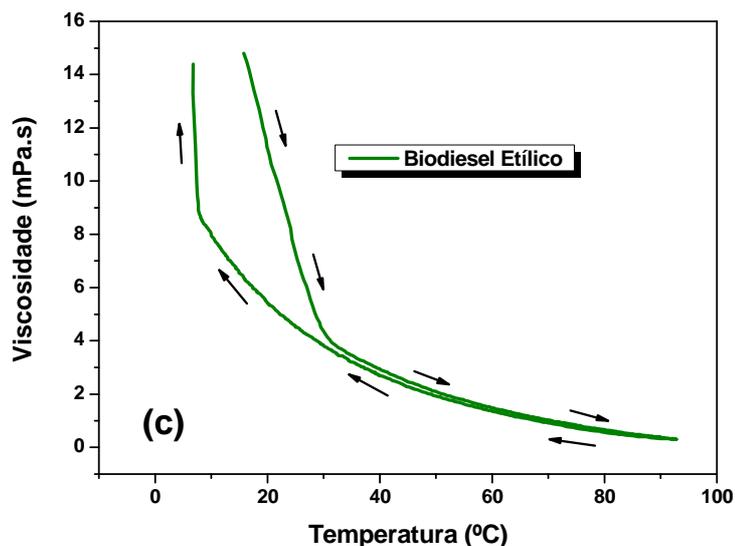


Figura 5.31. Curva de viscosidade dos combustíveis com variação de temperatura de 0 a 100 °C. (a) diesel; (b) biodiesel metílico e (c) biodiesel etílico.

O biodiesel metílico exibe valores de viscosidades semelhantes durante as duas etapas do estudo, aquecimento e resfriamento. Este biodiesel teve variação de viscosidade de 7,4 a 1,35 mPa.

O biodiesel etílico (Figura 5.31) apresentou comportamento semelhante ao diesel na curva de resfriamento, no entanto, durante o aquecimento a viscosidade teve uma diminuição mais abrupta até 28 ° C. Nesta mesma região foi evidenciada uma mudança de fase durante o aquecimento nas curvas de TMDSC (Figura 5.17), referente à fusão completa dos ésteres. Durante o aquecimento, as medidas das viscosidades da amostra partiram da temperatura de 0 °C, porém só foram obtidos os resultados de viscosidade a partir 15 °C, pois abaixo desta temperatura o biodiesel estava solidificado.

Quando resfriado, o biodiesel etílico apresentou um grande aumento da viscosidade em relação à temperatura a partir de 8 °C, coincidindo com a temperatura de cristalização obtida por TMDSC.

As curvas de viscosidade (Figura 5.31) mostram que quando se faz um aquecimento seguido de um resfriamento ocorre um deslocamento na temperatura do ponto de inflexão para temperaturas mais baixas. Esse mesmo fenômeno foi observado nas temperaturas de pico (congelamento e fusão) das análises de TMDSC.

Em virtude dos resultados de TMDSC e de viscosidade dinâmica em função da temperatura, sugere-se que para a utilização do biodiesel etílico em regiões frias faz-se necessário um aquecimento prévio deste biocombustível.

5.4.4.3. Viscosidade cinemática

Os resultados da viscosidade cinemática do diesel, biodiesel e suas misturas, ilustrados no diagrama abaixo (Figura 5.32), indicaram uma redução na viscosidade com o aumento da percentagem de biodiesel metílico nas misturas, até o B100. Por outro lado, ocorreu um aumento na viscosidade com o incremento do biodiesel etílico de B2 a B100, relacionado ao aumento da massa molecular deste éster em relação aos ésteres etílicos. Entretanto, ambos os resultados permaneceram dentro dos limites estabelecidos para o diesel.

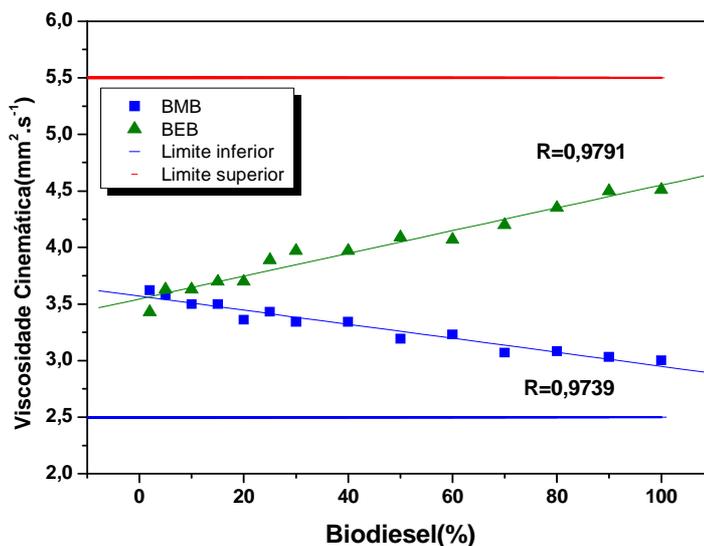


Figura 5.32. Viscosidade cinemática biodiesel metílico, etílico e suas misturas.

A densidade relativa (20 °C/4 °C) das misturas (B2 a B90) dos biodieseis etílico e metílico com o diesel encontram-se ilustradas na Figura 5.33.

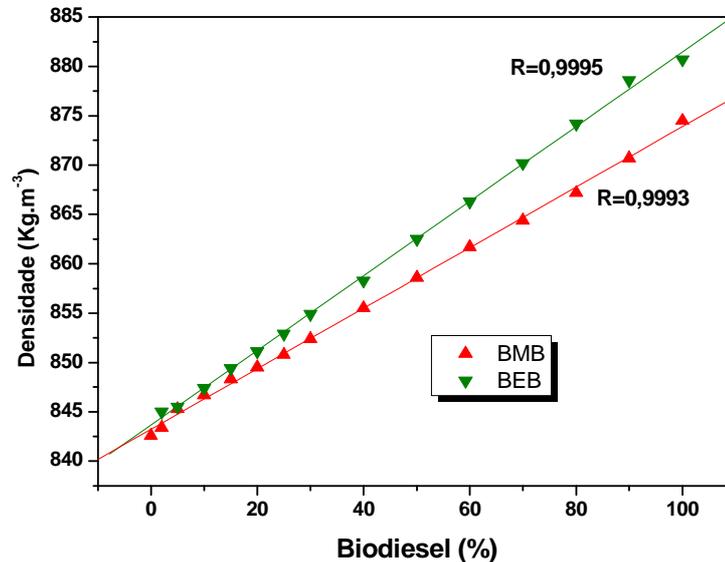


Figura 5.33. Densidade do biodiesel e de suas misturas: metílico (a) e etílico (b).

Os resultados indicam um perfil crescente da densidade com a elevação da concentração do biodiesel ao diesel. Tal aumento está relacionado à maior massa molecular dos ésteres de ácidos graxos (metílicos e etílicos), quando comparados ao diesel. O conhecimento da densidade de um combustível é de grande importância para avaliar o funcionamento das bombas injetoras nos motores. As bombas injetoras dosam o volume de combustível injetado. A variação nesta dosagem pode provocar variações na relação de massas ar/combustível aumentando os teores de gases poluentes devido à ocorrência de combustões incompletas.

5.5. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO DIESEL E DAS MISTURAS METÁLICAS E ETÍLICAS.

A principal absorção no espectro dos ésteres de óleos vegetais que os diferenciam do diesel é a deformação axial de C=O de éster em aproximadamente 1745 cm^{-1} (Figuras 5.4 e 5.34).

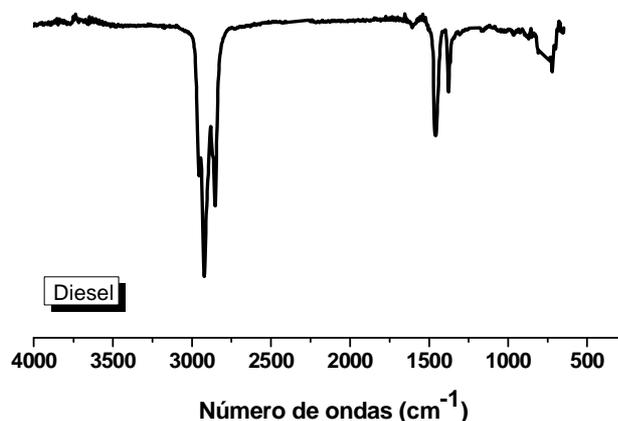


Figura 5.34. Espectro na região do infravermelho do diesel.

Quanto maior a concentração de biodiesel no diesel, maior será o teor de ésteres no diesel, e mais intensa será a absorção referente à carbonila. Os espectros presentes nas Figuras 5.35 e 5.36 ilustram a diferença na intensidade das absorções referentes à carbonila, das misturas binárias.

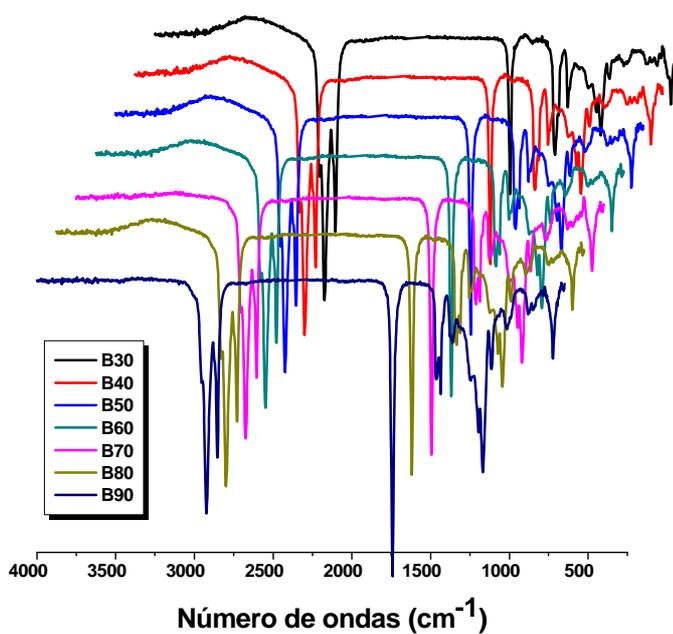
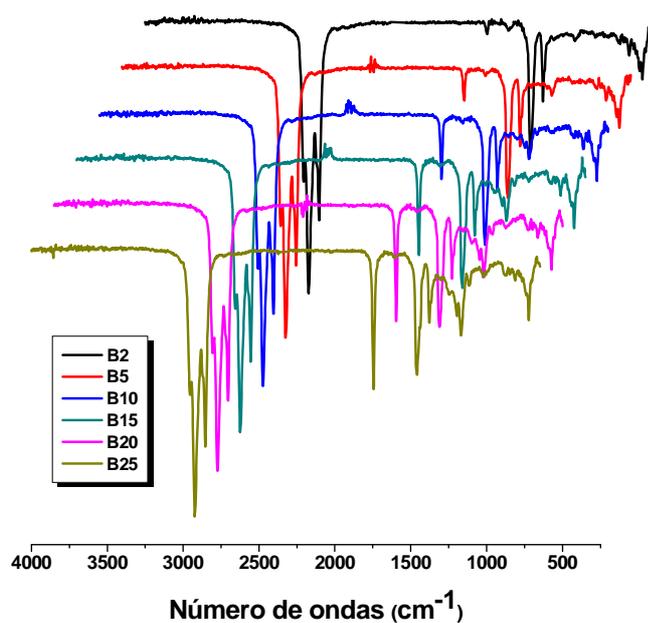


Figura 5.35. Espectros na região do infravermelho das misturas diesel/biodiesel metílico, nas seguintes proporções: (a) B2 - B30 e (b) B40 - B90.

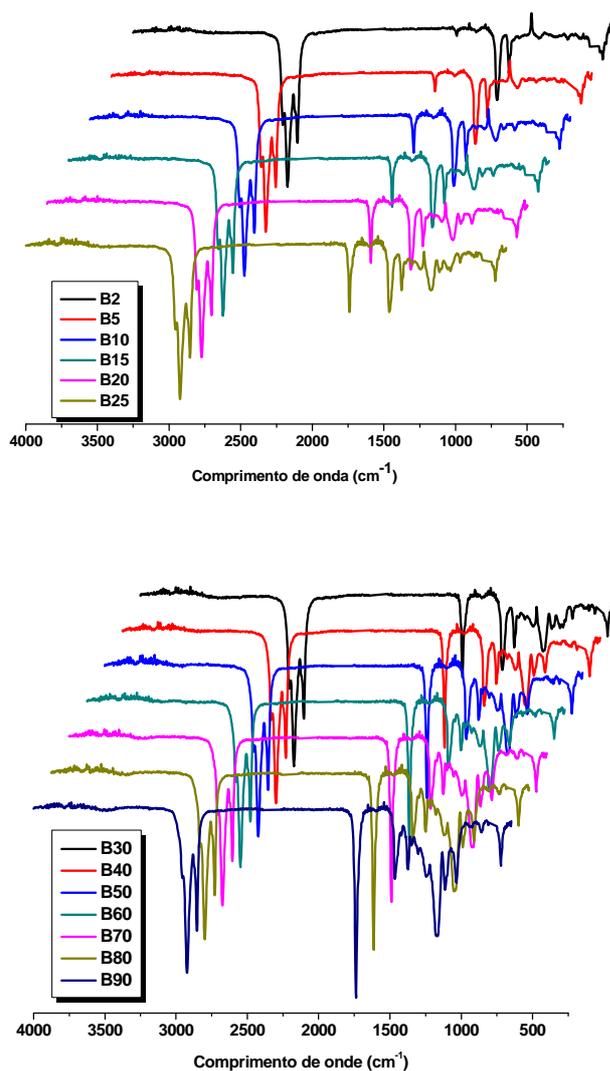


Figura 5.36. Espectros na região do infravermelho das misturas diesel/biodiesel etílico, nas seguintes proporções: (a) B2 - B30 e (b) B40 - B90.

Existe, atualmente, uma necessidade crescente por métodos de análise capazes de avaliar as misturas binárias, para verificar se tais misturas encontram-se dentro das normas estabelecidas pela ANP. Um método que vem sendo muito utilizado é a espectroscopia de Infravermelho (ALISKE, 2007; GUARIEIRO *et al.*, 2005), pois pode ser utilizado para quantificar o percentual de biodiesel no diesel, em função do aumento da intensidade da absorção referente à carbonila do éster. Por se tratar de um método simples de controle de qualidade e monitoramento contínuo das percentagens de biodiesel nas misturas, pode ser utilizado em campo ou em laboratório.

Capítulo 6

CONCLUSÃO

6. CONCLUSÃO

O óleo de babaçu mostrou-se apropriado para a obtenção do biodiesel, sem a necessidade de tratamento prévio. Os parâmetros físico-químicos do biodiesel metílico e etílico encontraram-se dentro dos limites permitidos pela ANP, o que confirma a qualidade do óleo de babaçu para a produção do biocombustível;

Os perfis cromatográficos do óleo e dos biodieseis indicaram predominância de ácido láurico/laurato, seguido pelo ácido mirístico/miristato e outros ácidos saturados, que aliado à pequena proporção de ácidos graxos insaturados, conferem aos biodieseis de babaçu uma alta estabilidade oxidativa;

As curvas PDSC revelaram que as temperaturas iniciais de oxidação de ambos os biodieseis, metílico e etílico, foram de 146 °C, enquanto as temperaturas de oxidação foram em torno de 180 e 170 °C, respectivamente. A alta estabilidade oxidativa desses biodieseis também se refletiu nos valores de HPOIT encontrados acima de 20 h;

As temperaturas de cristalização dos biodieseis foram próximas aos valores obtidos para o PEFF, demonstrando que a técnica de TMDSC é uma alternativa para determinações do PEFF, sugerindo ainda que o aparecimento dos cristais restringe o fluxo dos biocombustíveis. Os PEFF do biodiesel metílico e etílico (B100) apresentaram-se dentro dos limites máximos estabelecidos pela ANP, inclusive o biodiesel metílico apresentou em valor abaixo do observado para o diesel;

A capacidade de winterização do biodiesel etílico foi verificada através da transição endotérmica observada nas curvas de TMDSC da parte sólida do biodiesel, e confirmada pela ausência de transição nesta região para o biodiesel líquido. Além do PEFF da fase líquida apresentar-se dentro dos limites especificados;

O estudo reológico demonstrou que os biodieseis apresentam um comportamento de fluido Newtoniano, semelhantemente ao diesel. No entanto, na temperatura de 14 °C, o biodiesel etílico mostrou comportamento de fluxo do tipo pseudoplástico, indicando que com o abaixamento da temperatura ocorre uma transição no comportamento do fluido, relacionada principalmente com a formação de partículas de formas irregulares dispersas;

A viscosidade do biodiesel metílico permaneceu inferior a do diesel, em todas as temperaturas analisadas. Tal resultado demonstra que o biodiesel metílico pode ser utilizado nos motores a diesel sem ocasionar problemas durante sua atomização na câmara de injeção. Nas curvas de viscosidade em função da temperatura, o diesel e o biodiesel etílico exibiram

ponto de inflexão na mesma região da temperatura de cristalização, com deslocamento deste ponto para maiores temperaturas, quando aquecido;

A viscosidade cinemática das misturas binárias diminuiu com o aumento da percentagem de biodiesel metílico, enquanto ocorreu um aumento na viscosidade com o incremento do biodiesel etílico, relacionado ao aumento da massa molecular deste éster em relação aos ésteres metílicos. Entretanto, todos os resultados encontram-se dentro dos limites estabelecidos para o diesel.

**REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS**

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols, *Journal of Molecular Catalysis*, **29: 209, 2004**.

ALBUQUERQUE, 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, 2006.

ALISKE, M. A.; ZAGONEL, G. F. L. Measurement of biodiesel concentration in a diesel oil mixture, *Fuel*, **86: 1461, 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*, **83:114, 2003**.

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

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

BARBOSA, S. L.; DABDOUB, M. J.; HURTADO, G. R.; KLEIN, S. I.; CUNHA, C. R.; BARONI, A. C. M.; SANTANA, B. M.; ANDRADE, P. B; ARAÚJO, M. L.; BOTOLETO, D. A. *Catalisadores Ácidos de Fase Sólida em Reações de Esterificação*, 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005.

BELL, A.; GORDON, M. H.; JIRASUBKUNAKORN, W.; SMITH, K. W. Effects of composition on fat rheology and crystallisation, *Food Chemistry*, **101: 799, 2007**.

BIODIESELBR: [HTTP://www.biodieselbr.com.br](http://www.biodieselbr.com.br). Acessado em novembro 2007

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

CANDEIA, R. A. *Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias*, João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB, Tese de Doutorado, 2008.

CLAUDY, P.; LÉTOFFÉ, J.; NEFF, B.; DOMIN, B. Diesel fuel: determination of onset crystallization temperature, pour point and filter plugging point by differential scanning calorimetry. Correlation with standard test methods 1985, *Fuel*, **65: 861, 1986**.

DANTAS, M. B. Obtenção, *Caracterização e Estudo Termoanalítico de Biodiesel de Milho*, João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB, 2006. Dissertação de Mestrado, 2006.

DESER: Departamento de Estudos Sócio-econômicos Rurais. *A cadeia produtiva do babaçu*, Curitiba. Estudo exploratório 02, abril, 2005.

DUNN, R. O. Analysis of oxidative stability of methyl soyate by pressurized-differential scanning calorimetry. *Trans. ASAE*, **43: 1203, 2000**.

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

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

DUNN, R. O. Thermal analysis of alternative diesel fuels from vegetable oils, *JAOCS*, **76: 109, 1999**.

DUNN, R. O. SHOICKLEY, M. W.; BAGBY M. O., Improving the Low-Temperature Properties of Alternative Diesel Fuels: Vegetable Oil-Derived Methyl Esters, *JAOCS*, **73:1719, 1996**.

FERREIRA, E. E.; BRANDÃO, P. R. G.; KLEIN, B. PERES, A. E. C. Reologia de suspensões minerais: uma revisão, *REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto*, **58: 83, 2005**

GALVÃO, L. P. F. C. Avaliação Termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona. Programa de Pós-Graduação em Química, UFRN, 2007. Dissertação de Mestrado.

GAMELIN, C. D. DUTTA, N. K.; CHOUDHURY, D. K. ; MATISONS J. Evolution of kinetic parameters of thermal and oxidative decomposition of base oils by conventional, isothermal and modulated TGA and pressure DSC. *Thermochim Acta*, **357**, **2002**.

GARCIA, C. C.; COSTA, B. J.; VECHIATTO, W.W. D. *Influência da concentração do biodiesel metílico de palma no comportamento de misturas biodiesel/diesel*, Goiânia, I Congresso Brasileiro da Rede de Biodiesel, **2006**.

GELBARD, G.; BRES, O; VARGA, R. M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U. F. ¹H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with metanol, *JAACS*, **72:10**, **1995**.

GÓMEZ, M. E. G.; HOWARD-HILDIGE, R.; LEARY, J. J.; RICE, B. Winterisation of waste cooking oil methyl ester to improve cold temperature fuel proprieties, *Fuel*, **81: 33**, **2002**.

GUARIEIRO, L. L. N.; RIBEIRO N. M., *Desenvolvimento de metodologia para quantificação das misturas biodiesel:diesel por infravermelho*. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Rio de Janeiro, 2005.

GUARIEIRO, L.L. N.; RIBEIRO, N. M.; PINTO, A. C., *Desenvolvimento de metodologia para quantificação das misturas biodiesel:diesel por infravermelho*, 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005.

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

KERSCHBAUM, S.; RINKE, G. Measurement of the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels, *Fuel*, **83: 287**, **2004**.

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

KNOTHE, G., Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic Near Infrared Spectroscopy with Correlation to ¹H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *JAACS*, **77: 489**, **2000**.

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

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

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

MACHADO, J. C. V., Reologia e Escoamento de Fluidos “ Ênfase na Industria de Petróleo”, Rio de Janeiro : Interciência, 2002.

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

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. *Análise térmica de materiais*. São Paulo, 2002.

NAWAR, W.W. Lipids in fennema, *O. R. Food Chemistry*, **2: 176, 1985**.

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

PENSA. *Reorganização do Agronegócio do Babaçu no Estado do Maranhão*.USP, **2000**.

PETER, S.K.F. GANSWINDT, R.; NEUNER, H.P.; WEIDNER, E. Alcoholysis of triacylglycerols by heterogeneous catalysis, *Eur.J.Lipid Sci. Tecnol.*, **104: 324, 2002**.

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS A.L. F; SUAREZ P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil, *Energy Policy*, **2007**.

RAMALHO V. C. E JORGE N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos, *Química Nova*, **29: 755, 2006**.

RIGA, A. T.; Collins, R.; Mlachak, G. Oxidative behavior of polymers by thermogravimetric analysis, differential thermal analysis, and pressure differential scanning calorimetry. *Thermochim Acta*, **324: 135, 1998**.

RODRIGUES J. A. E CARDOSO F. P. Correlating Chemical Structure and Physical Properties of Vegetable Oil Esters, *JAACS*, **83: 353, 2006**.

RODRIGUES, H. S., *Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira Latino Americana macaúba - Acrocomia aculeata*, Ribeirão Preto, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade de São Paulo, Tese de Doutorado, 2007.

SANTOS, J. R. J.; BRADÃO, K. S.R.; SANTOS, N. A.; SILVA, F. C.; SOUZA, A. G. Otimização do Processo de Produção do Biodiesel Metílico de Babaçu Usando o Planejamento Fatorial, II Congresso Brasileiro da Rede de Biodiesel, 2007.

SCHRAMM, G., *Reologia e Reometria “ Fundamentos Teóricos e Práticos”*, São Paulo: Artliber, 2006.

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

SILVA F. C.; BRANDÃO K. S. R; SOUSA M. C., *Produção de Biodiesel a Partir do Óleo de Babaçu Utilizando Misturas dos Álcoois Metanol-Etanol*, I Congresso Brasileiro da Rede de Biodiesel, 2006.

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

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

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B., *Química Orgânica*, 8ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SORIANO, JR N. U.; MIGO V. P.; MATSUMURA M., Ozonied vegetable oil as pour point depresant neat biodiesel. *Fuel*, **85: 25, 2005**.

SRISVASTAVA, A.;PRASAD, R., Triglycerides-based diesel fuels, *Renewable and Sustainable Energy*, **4: 111, 2000**.

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

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

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

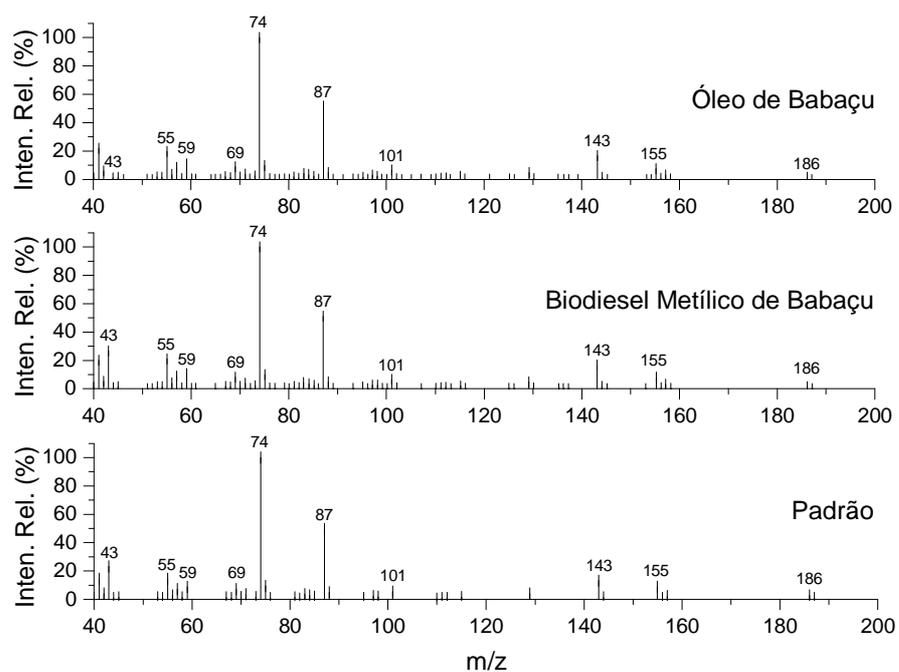
VERGARA P.; WALLY A. N., Estudo do comportamento de óleo de soja e de arroz reutilizados em frituras sucessivas de batata, *B. CEPPA*, **24: 207, 2006.**

ZEMAN, A.; Becker, V.; Peper, K. Deposit formation in aero engines: Investigation by pressure differential scanning calorimetry (PDSC). *Thermochim Acta*, 219: 305, 1993.

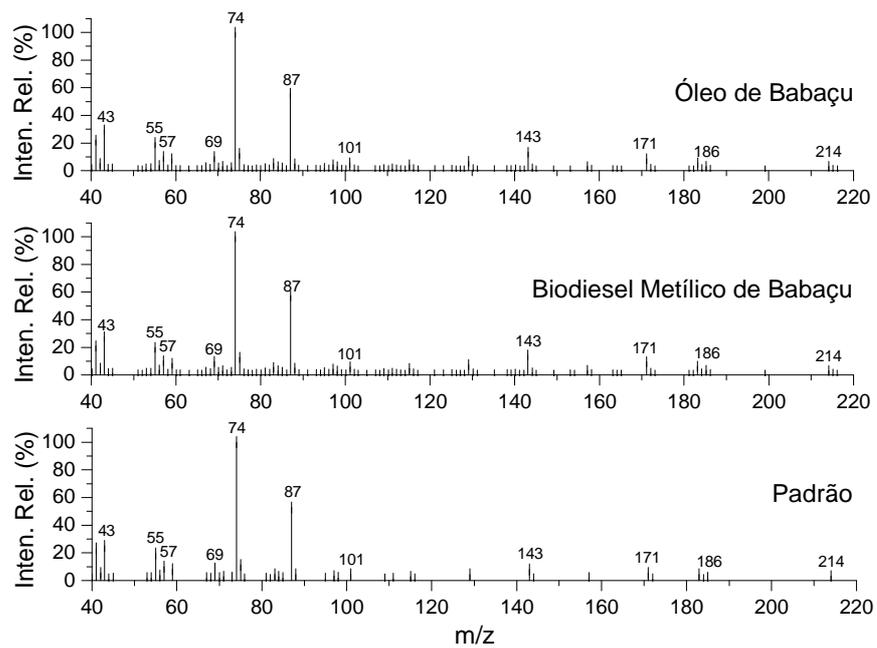
APÊNDICE

APÊNDICE

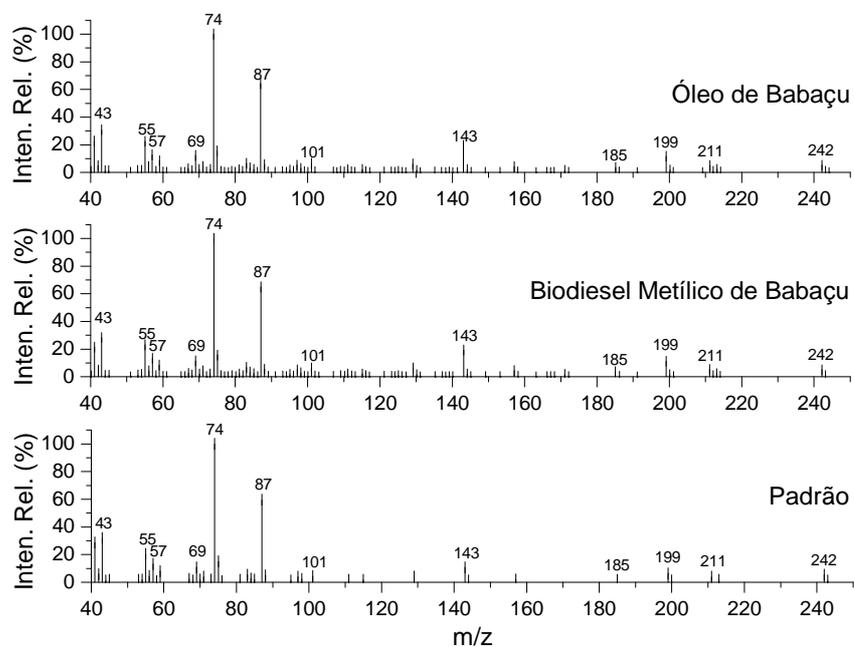
Espectros de massa (GC-MS) utilizados para identificação dos ésteres.



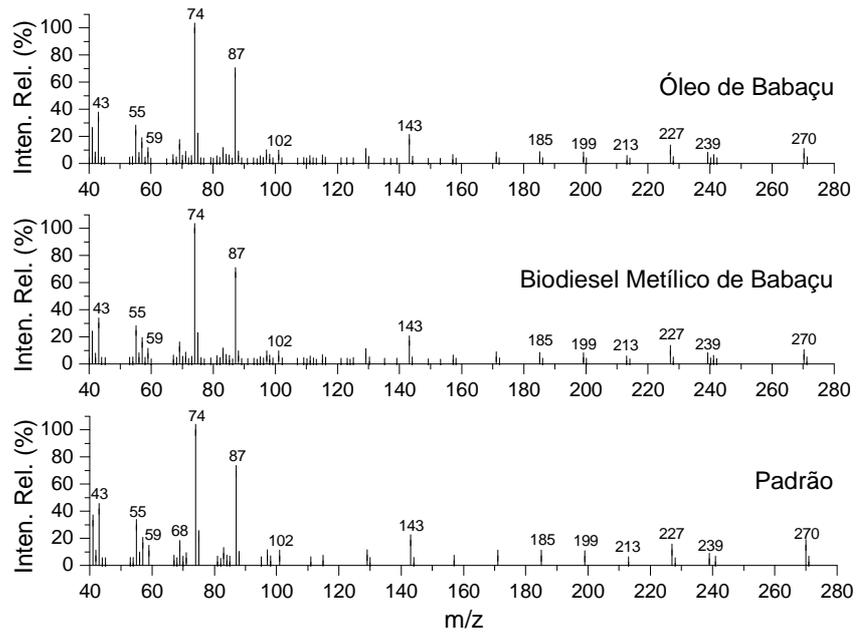
Espectro de identificação do caprato de metila.



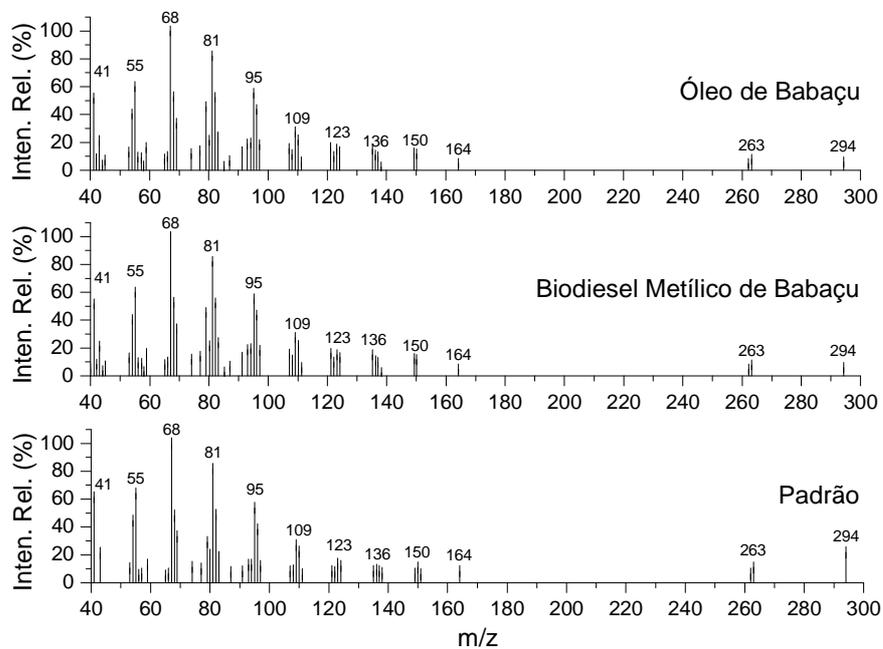
Espectro de identificação do laurato de metila.



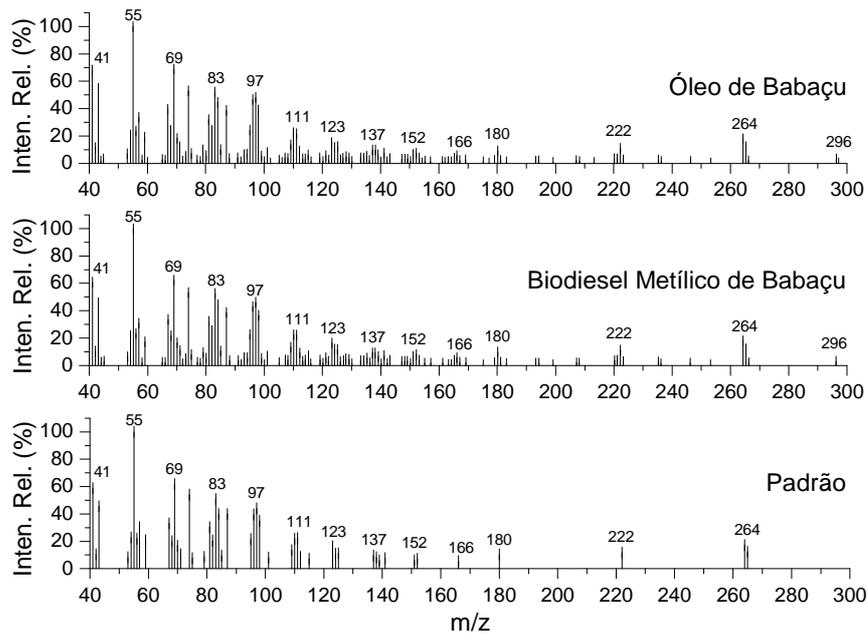
Espectro de identificação do miristato de metila.



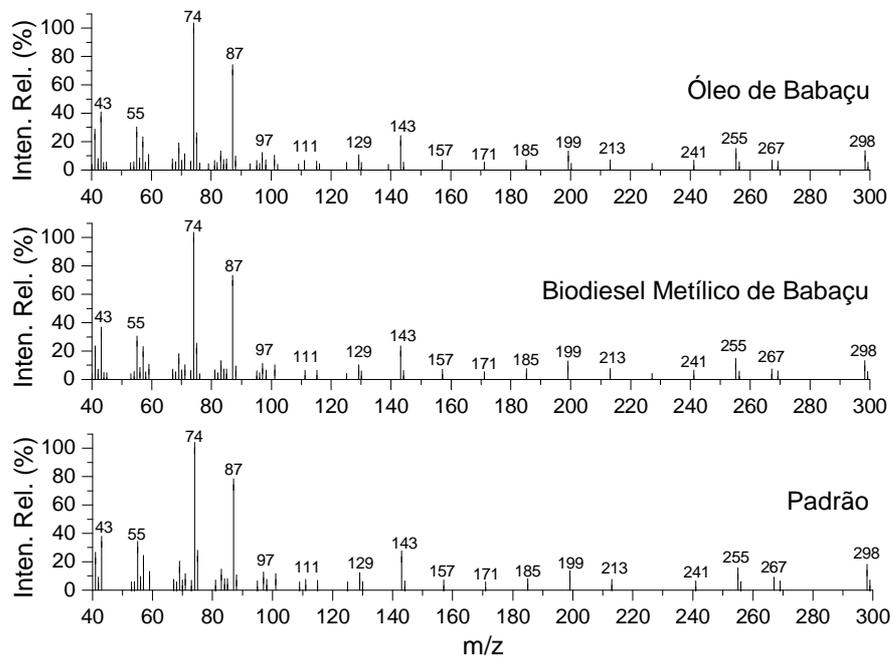
Spectro de identificação do palmitato de metila.



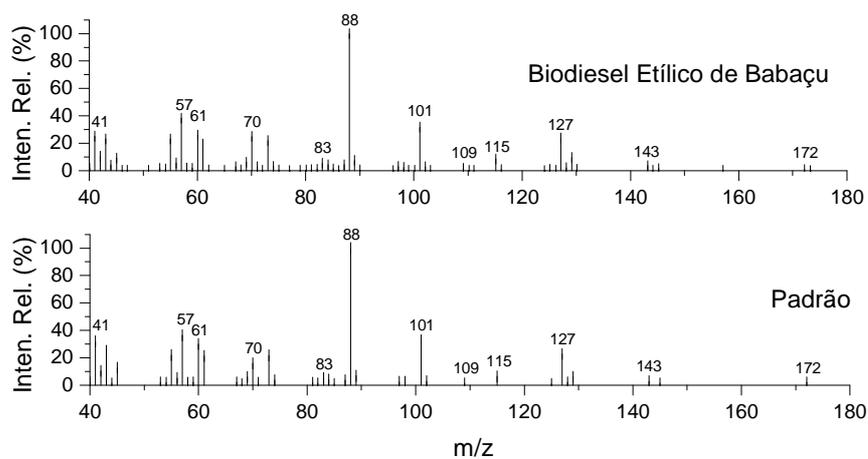
Spectro de identificação do linoleato de metila.



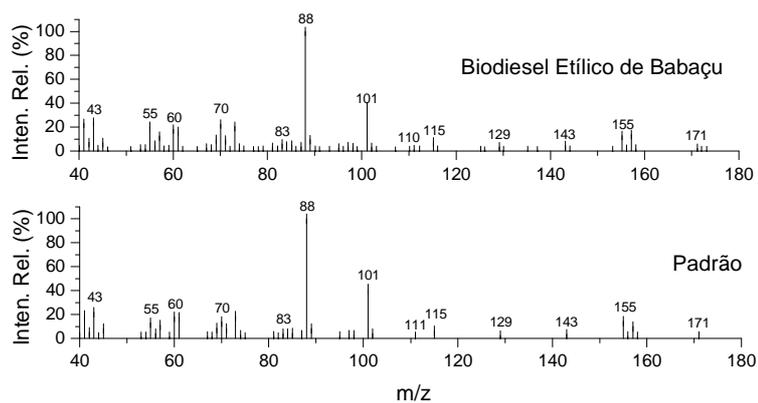
Espectro de identificação do oleato de metila.



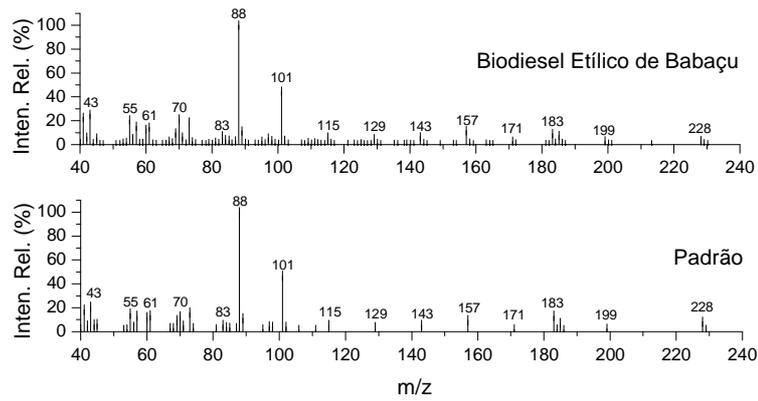
Espectro de identificação do estereato de metila.



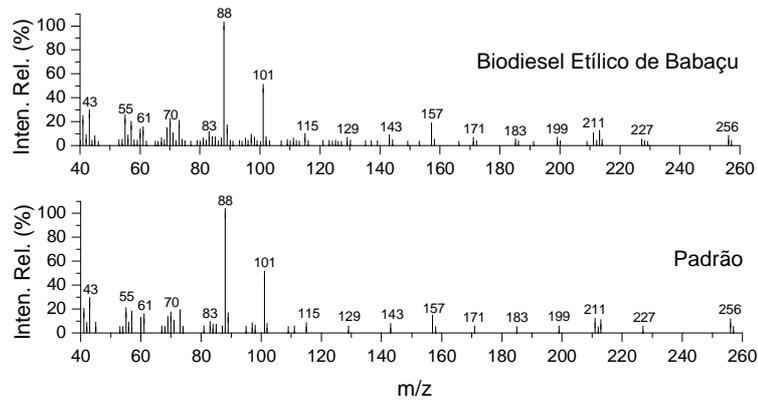
Espectro de identificação do caprilato de etila.



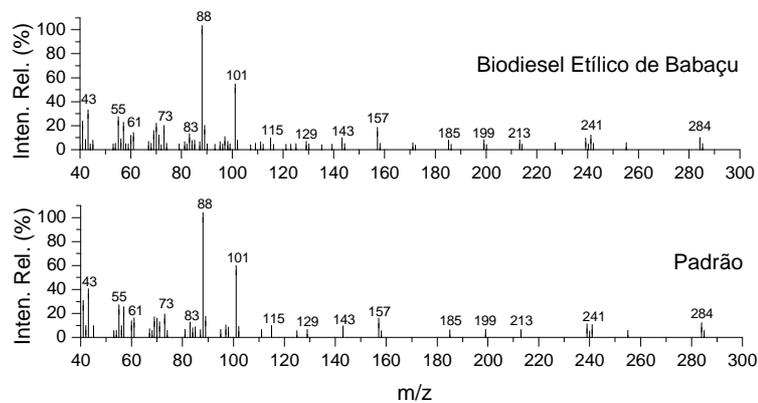
Espectro de identificação do caprato de etila.



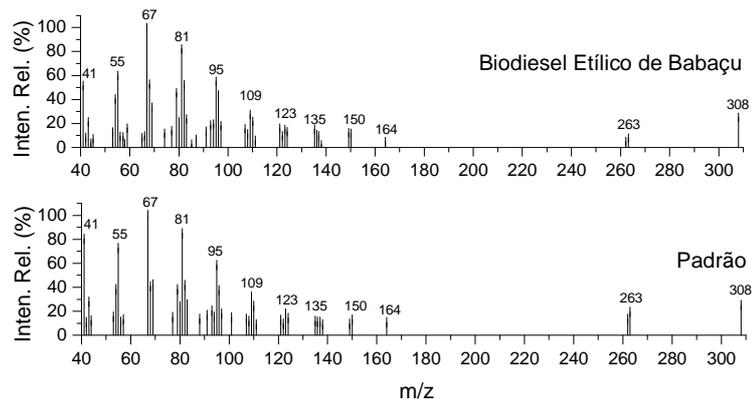
Espectro de identificação do laurato de etila.



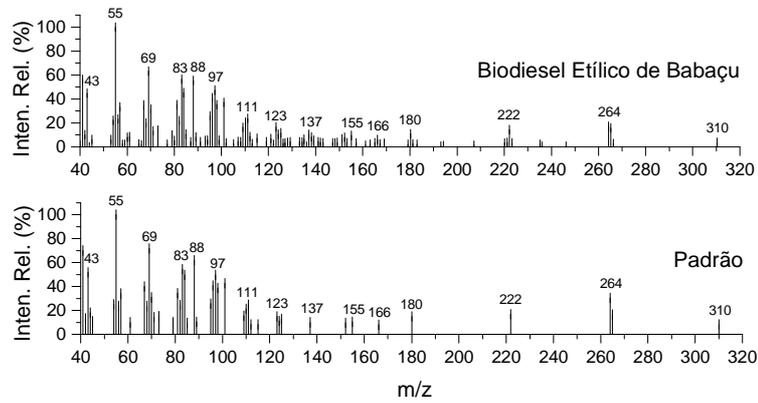
Espectro de identificação do miristato de etila.



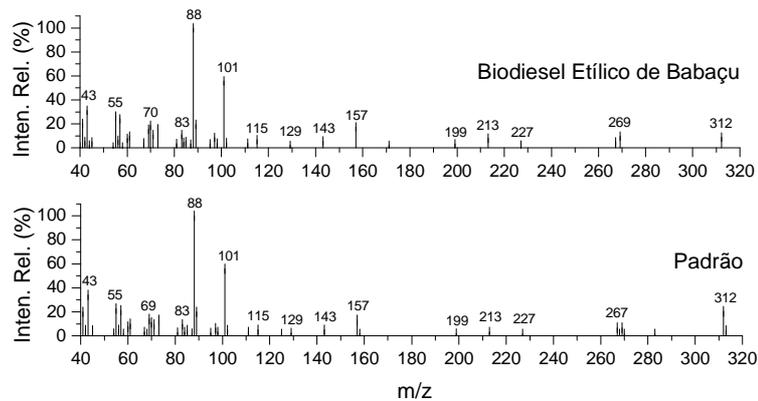
Espectro de identificação do palmitato de etila.



Espectro de identificação do linoleato de etila.



Espectro de identificação do oleato de etila.



Espectro de identificação do estereato de etila.

ANEXOS

ANEXO A

Características físicas da palmeira de babaçu

**Classificação Científica**

Reino: Plantae

Divisão: Magnoliophyta

Classe: Liliopsida

Ordem: Arecales

Família: Arecaceae

Gênero: *Orbignya*Espécie: *phalerata***Características:**

Altura: até 20m

Diâmetro do Estipe: até 41 cm

Comprimento das folhas: até 8 m

Produção de frutos: até 2.000 por ano

Período de maior frutificação: agosto a janeiro

Nomes comuns: bauaçu, baguaçu, auaçu, aguaçu, guaguaçu, oauaçu, uauaçu, coco-de-macaco, coco-de-palmeira, coco-naiá, coco-pindoba, palha-branca.**Cacho: características**

Total de frutos: 150 a 300

**Frutos: características**

Comprimento : 8 a 15 cm

Largura: 5 a 7 cm

Massa: 90 a 240 g

ANEXO B**Resolução ANP nº 7****AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS****RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

ANEXO

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 1/2008

1. Objetivo

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

2. Normas Aplicáveis

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

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

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

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

2.1. Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos – Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e °API – Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade

	relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo – Determinação da corrosividade – método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo – Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15341	Biodiesel – Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15342	Biodiesel – Determinação de monoglicerídeos, diglicerídeos e ésteres totais em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15343	Biodiesel – Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel – Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel de mamona
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica

2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D445	Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D613	Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D664	Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
ASTM D874	Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D1298	Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer
ASTM D4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D4530	Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM	Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma

D4951	Atomic Emission Spectrometry
ASTM D5453	Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D6304	Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fisher Titration
ASTM D6371	Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
ASTM D6584	Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography
ASTM D6890	Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber

2.3. Métodos EN/ ISO

MÉTODO	TÍTULO
EN 116	Determination of Cold Filter Plugging Point
EN ISO 2160	Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test
EN ISO 3104	Petroleum Products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products – Laboratory determination of density – Hydrometer method
EN ISO 3679	Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup method
EN ISO 3987	Petroleum Products – Lubricating oils and additives – Determination of sulfated ash
EN ISO 5165	Diesel fuels – Determination of the ignition quality of diesel fuels – Cetane engine
EN 10370	Petroleum Products – Determination of carbon residue – Micro Method
EN ISO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube
EN ISO 12662	Liquid Petroleum Products – Determination of contamination in middle distillates
EN ISO 12937	Petroleum Products – Determination of water – Coulometric Karl Fischer Titration
EN 14103	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value
EN 14105	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content – (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol content
EN 14107	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of phosphorous

	content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN ISO 20846	Petroleum Products – Determination of low sulfur content – Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products – Determination of sulfur content of automotive fuels – Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Tabela I: Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93 -	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884

Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5) - -	6584 (10) - -	- EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5) -	6584 (10) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	- - EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)

Nota:

- (1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.
- (5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:
 - a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;
 - b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;
 - c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;

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

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

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

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

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

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

ANEXO C

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	LIMITE		MÉTODO	
		TIPO		ABNT	ASTM
		Metropolitano	Interior		
APARÊNCIA					
Aspecto		Límpido isento de impurezas		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 lubrificâncias 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	FEB	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
SP – MG – MS	12	12	12	7	3	3	3	3	7	9	9	12
GO/DF – MT – ES – RJ	12	12	12	10	5	5	5	8	8	10	12	12

PR – SC – RS	10	10	7	7	0	0	0	0	0	7	7	10
-----------------	----	----	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----

TABELA III – ESPECIFICAÇÃO DO CORANTE PARA O ÓLEO DIESEL INTERIOR

Característica	Especificação	Método
Aspecto	Líquido	Visual
Color Index	Solvente Red	-
Cor	Vermelho intenso	Visual
Massa Específica a 20°C, kg/m ³	990 a 1020	Picnômetro
Absorvância, 520 a 540nm	0,600 – 0,650	(*)

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

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	