



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

TESE DE DOUTORADO

**ANÁLISE TERMO-OXIDATIVA DO BIODIESEL DE
GIRASSOL (*Helianthus annuus*)**

Marileide Lira de Araújo Tavares

SAPIENTIA ÆDIFICAT

João Pessoa – PB - Brasil

Maio – 2009



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

TESE DE DOUTORADO

**ANÁLISE TERMO-OXIDATIVA DO BIODIESEL DE
GIRASSOL (*Helianthus annuus*)**

Marileide Lira de Araújo Tavares

Tese apresentada ao Centro de Ciências
Exatas e da Natureza da Universidade Federal
da Paraíba, em cumprimento às exigências para
obtenção do título de Doutora em Química,
área de concentração em Físico-Química.

Orientadores: Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

Prof^a. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos

João Pessoa - PB - Brasil

Maio – 2009

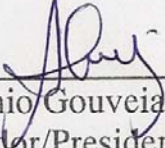
*T231a Tavares, Marileide Lira de Araújo.
Análise termo-oxidativa do biodiesel de girassol (helianthus
annuus)/ Marileide Lira de Araújo Tavares. – João Pessoa, 2009.
158f. :il.
Orientadores: Antônio Gouveia de Souza e Ieda Maria Garcia
dos Santos
Tese (Doutorado) – UFPb - CCEN
1. Oléo de girassol - Antioxidante . 2. Biodiesel. 3. Tecnologia
química.*

UFPb/BC


CDU: 665.347.8 (043)

Análise Termo-Oxidativa do Biodiesel de Girassol (*Helianthus annuus*).

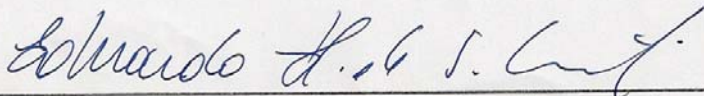
Aprovada pela banca examinadora:



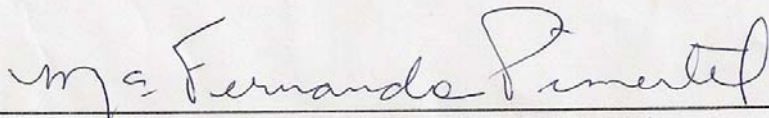
Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
Orientador/Presidente



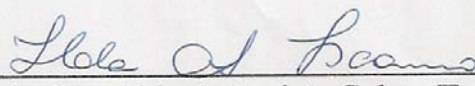
Profa. Dra. Ieda Maria Garcia dos Santos
2ª. Orientadora



Prof. Dr. Eduardo Homem Siqueira Cavalcanti
Examinador



Profa. Dra. Maria Fernanda Pimentel
Examinadora



Profa. Dra. Ilda Antonieta Salata Toscano
Examinadora



Prof. Dr. Francisco Sávio Mendes Sinfrônio
Examinador

Dedicatória

Aos meus pais, Manoel e Maria, pelo amor e por todos os ensinamentos da minha vida.

Ao meu esposo Pedrinho e minha filha Ismenya pelo companheirismo. Amo vocês.

Aos meus irmãos pelo carinho e união. Somos gratos a Deus pela nossa família maravilhosa.

Aos meus sogros Pedro (*in memoriam*) e Josefa pelo acolhimento em sua casa.

Agradecimentos

A Deus, presença viva em todos os dias na minha vida, transformando-me cada dia numa pessoa de luz e guiando-me sempre para o caminho do bem;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza, minha enorme gratidão pela sua amizade e confiança, no qual me ofereceu mais uma oportunidade de crescimento profissional. Continue sendo esta pessoa admirada por muitos, não só por sua competência e dedicação, mas também, por ser essa pessoa amiga e sempre disposta a ajudar, agradeço por tudo;

Às professoras Dra. Iêda Maria Garcia, Dra. Marta Célia e Dra. Marta Conceição, pela amizade, orientações e palavras de apoio profissional;

Aos professores do programa de pós-graduação em química da UFPB que sem dúvida contribuíram significativamente para meu aprimoramento;

A todos os meus colegas do LACOM: Adriana, Anderson, Andréa, Danielly, Evaneide, Fagner, Gabriel, Prof^ª. Graça, Kassandra, Lécia, Márcia, Marcos, Maurinês, Mary, Manoel, Nataly, Natan, Polianna, Raphael, Raul, Rebeca, Gabriel, Roberlúcia, Rodrigo, Rosa, Sávio, Soraia, Vasconcelos, Geuza e Prof^ª. Neide;

Aos técnicos Lúcia (mãe adotiva), Rogério e Vicente. Aos secretários da Pós-Graduação em Química Marcos Pequeno e Glória;

Ao Dr. Eduardo Cavalcanti e Thais Fonseca pelas análises de estabilidade oxidativa acelerada (método Rancimat) realizadas no Instituto Nacional de Tecnologia (INT);

Ao CNPq pela bolsa concedida;

A Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel/MCT/FINEP pelos recursos financeiros concedidos para desenvolvimento do projeto;

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

Humilha teu coração espera com paciência,
Dá ouvido e acolhe as palavras de sabedoria;
Não te perturbes no tempo da infelicidade
Sofre as demoras de Deus;
Dedica-te a Deus, espera com paciência,
A fim de que no derradeiro momento tua vida se enriqueça.

Eclesiástico 2: 2, 3

Título: Análise Termo-Oxidativa do Biodiesel de Girassol (*Helianthus annuus*)

Autora: Marileide Lira de Araújo Tavares

Orientadores: Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

Prof^a. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos

Resumo

O presente trabalho buscou investigar o biodiesel. O mesmo foi proveniente da transesterificação do óleo de girassol, via catálise básica, utilizando-se 30% de álcool etílico, 1% de KOH para cada 100 g de óleo, razão molar óleo/álcool (1:6). O teor total de ésteres etílicos de 99,72% determinado na cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massa, confirma a eficiência do processo de purificação após a síntese do biodiesel. Nas análises físico-químicas, os resultados obtidos estavam dentro dos limites permitidos pelo Regulamento Técnico nº 7 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. As análises térmicas foram realizadas com o óleo de girassol, diesel, biodiesel etílico de girassol (B100) e suas misturas biodiesel/diesel nas proporções 5, 15, 20, 25 e 50%, na razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em atmosferas de ar e nitrogênio, com aquecimento até 600 °C. Foram observadas as decomposições térmicas, das curvas termogravimétricas para verificar a ordem de estabilidade térmica. O estudo da adição dos antioxidantes α -tocoferol, butil-hidroxi-anisol (BHT) e *t*-butil-hidroquinona (TBHQ) no biodiesel foi realizado com o intuito de verificar a eficiência dos mesmos diante da sua estabilidade oxidativa. A Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) e o Teste de Estabilidade Oxidativa Acelerada (Rancimat, Método EN 14112) revelaram que os antioxidantes mais indicados para o armazenamento do biodiesel etílico de girassol são o BHT e o TBHQ. Entretanto, ainda exercendo atividade como oxidante quando acrescido ao biodiesel etílico de girassol, o BHT não foi eficiente em elevar o período de indução a um valor mínimo de 6 h a 110 °C, estabelecida pela ANP. Foram determinados os parâmetros cinéticos: energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (A), utilizando a equação de Arrhenius, a partir dos dados obtidos das curvas termogravimétricas isotérmicas.

Palavras-chave: Biodiesel, óleo de girassol, transesterificação, estabilidade termo-oxidativa, antioxidantes.

Title: Thermo-oxidative Analysis of Sunflower (*Helianthus annuus*) Biodiesel

Author: Marileide Lira de Araújo Tavares

Advisers: Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

Prof^a. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos

Abstract

The present work aims at investigating the biodiesel obtained from the transesterification of sunflower oil by means of alkaline catalysis using 30% of ethyl alcohol, 1% KOH for each 100g of oil and (1:6) oil/alcohol molar ratio. The overall content of ethyl esters (99.72%) was determined by gas chromatography coupled to mass spectrometer, confirm the efficiency of the purification process carried out after the biodiesel synthesis. In the physico-chemical analyses, the results obtained complied with the standards allowed by the Technical Regulation No. 7 from the Brazilian National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP). Thermal analyses were carried out with sunflower oil, diesel, sunflower ethanol biodiesel (B100) and its biodiesel/diesel blends, with proportion of 5, 15, 20, 25 and 50% biodiesel, employing the heating rate of 10 °C.min⁻¹ in atmospheres of air and nitrogen, with runs up to 600 °C. The thermal decomposition of the samples was studied from the TG curves, aiming at assessing the order of thermal stability of the samples. The antioxidants α -tocopherol, BHT and TBHQ were added to the biodiesel samples aiming at assessing their efficiency in improving the thermo-oxidative stability of biodiesel. The techniques of pressure differential scanning calorimetry (PDSC) and Rancimat, revealed that the most indicated antioxidants for the storage of the ethanol sunflower oil biodiesel are BHT and TBHQ. However, even showing an antioxidant activity when added to the ethanol sunflower oil biodiesel, BHT was not efficient enough to increase the induction period to the minimum value of 6 hours at 110 °C, as determined by ANP. The kinetic parameters of activation energy (E_a) and pre-exponential factor (A) were determined utilizing the Arrhenius equation, from data obtained in the isothermal thermogravimetric curves.

Keywords: Biodiesel, sunflower oil, transesterification, thermo-oxidative stability, antioxidants.

Figura 3.1 Peças de um motor submetido à utilização do óleo vegetal bruto. (A) – mancal do virabrequim. (B) – bico injetor. Fonte: Valtra, 2005	10
Figura 3.2 Plantação de girassol.....	14
Figura 3.3 Área, produtividade e produção no Brasil	14
Figura 3.4 Reação geral de transesterificação do triacilglicerídeo.	20
Figura 3.5. Fluxograma do processo de produção do biodiesel	22
Figura 3.6 Esquema geral do mecanismo da autoxidação. RH - ácido graxo insaturado; R* - radical livre; ROO*- radical peróxido e ROOH - hidroperóxido.	26
Figura 3.7 Mecanismo de reação para os antioxidantes primários. ROO [•] e R [•] - radicais livres; AH – antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo e A [•] - radical estável.	28
Figura 3.8 Estrutura fenólica dos antioxidantes BHT e TBHQ sintéticos.	28
Figura 3.9 Estrutura molecular do α -Tocoferol: onde R ₁ =R ₂ =R ₃ =CH ₃	29
Figura 4.1 Processo de obtenção do biodiesel etílico de girassol: solução etanólica de potássio (a), adição solução etanólica de potássio no óleo de girassol (b), misturas para decantação (c), separação das fases (d), processo de lavagem (e) biodiesel etílico de girassol (f).....	43
Figura 5.1. Espectro de absorção na região do infravermelho do óleo de girassol	55
Figura 5.2. Espectro de RMN ¹ H do óleo de girassol	56
Figura 5.3 Curvas TG sobrepostas do óleo de Girassol em atmosfera de ar sintético	57
Figura 5.4 Curvas DTG do óleo de girassol em atmosfera de ar sintético nas razões de aquecimento 10, 15 e 20 °C.min ⁻¹	57
Figura 5.5 Curvas TG sobrepostas do óleo de girassol em atmosferas de nitrogênio.....	59
Figura 5.6 Curvas DTG do óleo de girassol em atmosfera de nitrogênio, nas razões de aquecimento 10, 15 e 20 °C.min ⁻¹	59
Figura 5.7 Espectro na região do infravermelho do biodiesel etílico de girassol	63
Figura 5.8 RMN ¹ H do biodiesel etílico de girassol	64
Figura 5.9 Cromatograma do biodiesel etílico de girassol usando o CG/MS	65
Figura 5.10 Curvas PDSC do biodiesel etílico de girassol	68
Figura 5.11 Sobreposições das curvas PDSC dinâmico do biodiesel etílico de girassol com adição do antioxidante α -Tocoferol	69

Figura 5.12 Sobreposições das curvas PDSC dinâmico do biodiesel etílico de girassol com adição do antioxidante BHT	72
Figura 5.13 Sobreposições das curvas PDSC dinâmico do biodiesel etílico de girassol com adição do antioxidante TBHQ.....	74
Figura 5.14 Curva PDSC isotérmica do biodiesel etílico de girassol sem aditivo.....	76
Figura 5.15 Curva PDSC isotérmica do biodiesel etílico de girassol com o antioxidante α -Tocoferol na concentração de 2500 mg.kg ⁻¹	77
Figura 5.16 Curva PDSC isotérmica do biodiesel etílico de girassol com o antioxidante BHT na concentração de 2500 mg.kg ⁻¹	77
Figura 5.17 Curva PDSC isotérmica do biodiesel etílico de girassol com o antioxidante TBHQ na concentração de 2000 mg.kg ⁻¹	78
Figura 5.18 Curvas TG do biodiesel etílico de girassol pelo método isotérmico	80
Figura 5.19 Curvas TG do (B100 + BHT) pelo método isotérmico.....	80
Figura 5.20 Curvas TG do (B100 + TBHQ) pelo método isotérmico	81
Figura 5.21 Gráfico de Arrhenius para o biodiesel etílico de girassol.....	82
Figura 5.22 Gráfico de Arrhenius para o biodiesel etílico de girassol com o antioxidante BHT.....	82
Figura 5.23 Gráfico de Arrhenius para o biodiesel etílico de girassol com o antioxidante TBHQ.....	83
Figura 5.24 Curvas TG em atmosfera de ar sintético na razão de aquecimento 10 °C.min ⁻¹	84
Figura 5.25 Curvas DTG em atmosfera de ar sintético na razão de aquecimento 10 °C.min	85
Figura 5.26 Curvas DTA em atmosfera de ar sintético na razão de aquecimento 10 °C.min ⁻¹	86

Tabela 3.1 Ácidos graxos que ocorrem nos óleos e gorduras.	8
Tabela 3.2 Composição em ácidos graxos de diversos óleos vegetais.	9
Tabela 3.3 Oleaginosas e seus conteúdos de óleo.	12
Tabela 3.4 Comparativo de área, produtividade e produção safras 2007/08 e 2008/09... 15	
Tabela 3.5 Perfil de ácidos graxos do óleo de girassol.....	16
Tabela 4.1 Condições de programação de temperatura do forno para análise de teor de éster.....	48
Tabela 5.1 Propriedades físico-químicas do óleo de girassol.....	54
Tabela 5.2 Percentual de ésteres do óleo de girassol.....	56
Tabela 5.3 Dados termogravimétricos nas razões de aquecimento 10, 15 e 20 °C.min ⁻¹ ..	58
Tabela 5.4 Dados termogravimétricos nas razões de aquecimento 10, 15 e 20 °C.min ⁻¹ ..	60
Tabela 5.5 Resultados das análises do biodiesel etílico de girassol, das misturas (B5, B10, B15, B20, B25 e B50%) e do diesel. Limites de acordo com as normas (ANP, ABNT e ASTM).	61
Tabela 5.6 Destilação do biodiesel etílico de girassol, das misturas (B5, B10, B15, B20, B25 e B50%) e do diesel.....	62
Tabela 5.7 Composição do biodiesel etílico de girassol.....	65
Tabela 5.8 Resultados das propriedades de fluxo a frio do biodiesel etílico de girassol..	66
Tabela 5.9 Resultados da temperatura de oxidação (T _{onset}) e temperatura do pico (Tp) por PDSC e período de indução oxidativa (PI) por Rancimat do biodiesel com α -tocoferol.....	70
Tabela 5.10 Resultados da temperatura de oxidação (T _{onset}) e temperatura do pico (Tp) por PDSC e período de indução oxidativa (PI) por Rancimat do biodiesel com BHT.....	73
Tabela 5.11 Resultados da temperatura de oxidação (T _{onset}), temperatura do pico (Tp) por PDSC e período de indução oxidativa (PI) por Rancimat.....	75
Tabela 5.12 Resultados do período de indução oxidativa - OIT (min) pelo PDSC do período de indução – PI (h) pelo teste do Rancimat.....	78
Tabela 5.13 Resultados dos parâmetros cinéticos determinados pela TG isotérmica.....	83
Tabela 5.14 Resultados da análise térmica TG/DTG do biodiesel, misturas e diesel.....	86
Tabela 5.15 Resultados da análise térmica DTA do biodiesel, misturas e diesel.....	87

Lista de Abreviaturas e Siglas

- A – Fator pré-exponencial (Equação de Arrhenius);
- ANP – Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis;
- AOCS – American Oil Chemists Society;
- ASTM – American Society for Testing and Materials;
- B5 – 5% de biodiesel e 95% de diesel fóssil;
- B15 – 15% de biodiesel e 85% de diesel fóssil;
- B20 – 20% de biodiesel e 80% de diesel fóssil;
- B25 – 25% de biodiesel e 75% de diesel fóssil;
- B50 – 50% de biodiesel e 50% de diesel fóssil;
- B100 – Biodiesel puro;
- BHT – 3,5-di-*t*-butil-4-hidroxitolueno (butil-hidroxi-anisol);
- CG – Cromatografia Gasosa;
- DTA – Análise Térmica Diferencial;
- DTG – Termogravimetria Derivada;
- Ea – Energia de Ativação;
- ICTAC – International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry;
- IV – Infravermelho;
- OIT – Tempo de Indução Oxidativa;
- PDSC – Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada
- PF – Ponto de Fluidez;
- PEFF – Ponto de Entupimento de Filtro a Frio;
- PI – Período de Indução;
- PN – Ponto de Névoa;
- R – Grupamento alquila;
- RMN ¹H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio;
- TBHQ - *t*-butil-hidroquinona;
- TG – Termogravimetria;
- T_{onset} – Temperatura de Oxidação;
- T_p – Temperatura do Pico

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	vi
SUMÁRIO	vii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
2.1. Objetivo geral.....	5
2.2. Objetivos específicos.....	5
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	7
3.1 Óleos e Gorduras	7
3.2. Oleaginosas - Matérias Primas Para a Produção do Biodiesel.....	11
3.2.1 Óleo de Girassol	13
3.3 – Biodiesel.....	17
3.3.1 Processo de Produção do Biodiesel.....	20
3.3.2 Biodiesel de Girassol.....	23
3.4 Oxidação de Óleos e Gorduras	24
3.4.1 Aditivos	27
3.4.1.1 Antioxidantes.....	27
3.5 Estabilidade à Oxidação do Biodiesel.....	30
3.6 Estabilidade térmica.....	33
3.6.1 Análise Térmica.....	33
3.7 Rancimat.....	35
3.8 Cinética Química.....	35
3.8.1 Energia de Ativação (E_a).....	36
3.8.2 Equação de Arrhenius.....	36
3.8.3 Determinando a Energia de Ativação.....	37
4. EXPERIMENTAL	40

4.1 Caracterização do Óleo de Girassol.....	40
4.1.1 Propriedades físico-químicas.....	40
a) Índice de Acidez.....	40
b) Índice de Saponificação.....	41
c) Teor de Umidade.....	42
4.2 Síntese do Biodiesel (Rota Etilica).....	42
4.3 Preparação das Misturas Biodiesel/Diesel Fóssil.....	44
4.4 Análises Físico-Químicas do Biodiesel e das Misturas Biodiesel/Diesel Fóssil	44
4.4.1 Massa Específica	44
4.4.2 Destilação	45
4.4.3 Enxofre Total.....	45
4.4.4 Viscosidade Cinemática	45
4.4.5 Índice de Acidez	45
4.4.6 Águas e Sedimentos	46
4.4.7 Ponto de Fulgor	46
4.4.8 Glicerina Livre.....	46
4.5 Composição Química do óleo e do Biodiesel de Etilico de Girassol.....	46
4.5.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	47
4.5.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN - ¹ H)	47
4.5.3 Cromatografia em Fase Gasosa	47
4.6 Análise Térmica	48
4.6.1 Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG).....	48
4.6.2 Análise Térmica Diferencial (DTA).....	49
4.6.3 Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC).....	49
4.7 Preparação das amostras de biodiesel, com diferentes concentrações dos antioxidantes: BHT, TBHQ e α-tocoferol.....	50
4.8 Escolha da melhor concentração de antioxidante no biodiesel etílico de girassol usando a técnica do PDSC dinâmico.....	50
4.9 Estudo cinético do biodiesel etílico de girassol, com os antioxidantes BHT , TBHQ e α-tocoferol.....	50
4.10 Teste de Oxidação Acelerada (Rancimat).....	51
4.11 Ponto de Entupimento de Filtro a Frio.....	51
4.12 Ponto de Névoa e Fluidez	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1 Óleo de Girassol.....	53
5.1.1. Caracterização Físico-Química	53

5.1.2 Composição química do óleo de girassol	54
5.1.2.1 Espectro na Região do Infravermelho do óleo de girassol.....	54
5.1.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹ H) do óleo de girassol.....	55
5.1.2.3 Análise de cromatografia do óleo de girassol.....	56
5.1.3 Estudo térmico do óleo de girassol.....	57
5.2 Biodiesel Etílico de Girassol, Misturas e Diesel Fóssil	61
5.2.1. Caracterização Físico-Química	61
5.2.1.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho do Biodiesel Etílico de Girassol.....	63
5.2.1.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹ H) do Biodiesel Etílico de Girassol.....	64
5.2.1.3 Análise Cromatográfica do Biodiesel Etílico de Girassol.....	64
5.2.2 Características Fluido–Dinâmicas a Baixas Temperaturas.....	66
5.2.3. Estudo da Estabilidade Oxidativa.....	67
5.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão (PDSC).	67
5.2.3.1.1 Método Dinâmico.....	68
5.2.3.1.1.1 Biodiesel Etílico de Girassol.....	68
5.2.3.1.1.2 Biodiesel Etílico de Girassol com o Antioxidante α -Tocoferol.....	69
5.2.3.1.1.3 Biodiesel Etílico de Girassol com o Antioxidante BHT.....	71
5.2.3.1.1.4 Biodiesel Etílico de Girassol com o Antioxidante TBHQ.....	75
5.2.3.1.2 Método Isotérmico.....	76
5.4 Determinação dos Parâmetros Cinéticos pela Equação de Arrhenius do Biodiesel Etílico de Girassol, Biodiesel Etílico de Girassol com os antioxidantes BHT e TBHQ.....	79
5.5 Estudo da Estabilidade Térmica do Biodiesel Etílico de Girassol, diesel e suas Misturas	84
6. CONCLUSÕES.....	89
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	93
REFERÊNCIAS	95
APÊNDICES	108
ANEXOS	121

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Desde o início da civilização, o homem sempre esteve à procura de novas fontes de energia, necessárias para a consolidação do seu domínio sobre os recursos naturais do planeta e para o desenvolvimento da atual sociedade moderna. Os recursos naturais de energia disponíveis no planeta, tais como o petróleo, o carvão mineral e a madeira começaram a serem exaustiva e continuamente explorados pelo homem, em função do abastecimento energético (combustíveis) de máquinas e do funcionamento de motores, bem como da obtenção de seus derivados e subprodutos (SHREVE e JUNIOR, 1997).

O crescimento constante dos processos extrativos em busca de combustíveis fósseis e os produtos da queima (combustão) destes combustíveis, associados ao detrimento do padrão de equilíbrio ambiental (provocado pelas queimadas e desmatamentos), intensificaram as atitudes e ações de ambientalistas e pesquisadores do assunto, no sentido de chamar a atenção da sociedade para o eminente perigo de desequilíbrios e desastres ambientais.

Tornou-se crescente a busca por fontes renováveis de energia que pudessem substituir, gradativamente, as fontes de energias não renováveis como os combustíveis fósseis, particularmente o diesel de petróleo, em virtude dos grandes volumes deste combustível sendo queimados em automotores, principalmente nos setores de transportes em geral. O volume de gases causadores do efeito estufa, liberados na queima de combustíveis fósseis, além de contribuírem para o desequilíbrio de carbono na atmosfera, também corroboram o aumento da temperatura global.

Diante da necessidade da utilização de fontes renováveis de combustíveis, o biodiesel vem a contribuir com suas excelentes qualidades, sendo um produto biodegradável, renovável e que obedece ao ciclo do carbono. O biodiesel apresenta propriedades físico-químicas muito semelhantes ao óleo diesel, não necessitando de um novo motor para o seu funcionamento (BOCCARDO, 2004).

O biodiesel adicionado em misturas induz ao diesel fóssil, uma melhoria das suas características quanto às emissões para a atmosfera dos gases resultantes da combustão. Os impactos ambientais das emissões constituem uma característica básica importante, pois a fauna e a flora precisam ser preservadas. O teor de enxofre e de hidrocarbonetos aromáticos, além da combustibilidade são características importantes inerentes aos impactos das emissões (COSTA NETO, 2006).

O Brasil, acompanhando o movimento mundial de iniciativas favoráveis ao combate do efeito estufa, lançou em dezembro de 2004 o Programa de Produção e Uso do Biodiesel e introduziu, a partir de janeiro de 2005, o biodiesel na matriz energética nacional, estabelecendo percentuais mínimos de mistura de biodiesel ao diesel.

No dia 1º de janeiro de 2009, a mistura compulsória de biodiesel com diesel à base de petróleo completou um ano. Com obrigatoriedade inicialmente estabelecida em 2% (B2), a adição passou a 3% (B3) em julho, embora a indústria tenha mantido a expectativa de elevação para 5% (B5) durante o ano de 2008. O cronograma prevê elevação a esse patamar apenas em 2013. B3 é a denominação da mistura de 97% de óleo diesel derivado do petróleo e 3% do biodiesel (em volume) e assim, sucessivamente, para as demais misturas. Esta norma foi estabelecida pela resolução nº 2 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada em março de 2008 (ANP, 2008).

As matérias-primas para a produção de biodiesel são: óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais. Óleos vegetais e gorduras são basicamente compostos de triglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos. No óleo de soja, o ácido predominante é o ácido oléico, no óleo de babaçu, o láurico e no sebo bovino, o ácido esteárico. Algumas fontes para extração de óleo vegetal que podem ser utilizadas: baga de mamona, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate e de nabo forrajeiro etc. Embora algumas plantas nativas apresentem bons resultados em laboratórios, como o pequi, o buriti e a macaúba, sua produção é extrativista e não há plantios comerciais que permitam avaliar com precisão as suas potencialidades. Isso levaria certo tempo, uma vez que a pesquisa agropecuária nacional ainda não desenvolveu pesquisas com foco no domínio dos ciclos botânico e agrônômico dessas espécies.

Entre as gorduras animais com potencial para produção de biodiesel, destacam-se o sebo bovino, o óleo de peixe, o óleo de mocotó, a banha de porco e gordura de frango, entre outros. Os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria-prima.

O girassol como oleaginosa tem se desenvolvido nas diversas regiões brasileiras. Devido às particularidades agrônômicas, ou seja, sua resistência a fatores abióticos, adaptação, ciclo reprodutivo, época de semeadura e a crescente demanda do setor industrial e comercial, a cultura do girassol tem se constituído em uma importante alternativa econômica em sucessão a outras culturas produtoras de grãos.

Segundo EMBRAPA 2002, o girassol permite melhor aproveitamento da estrutura de produção com áreas ociosas e máquinas agrícolas, já que pode ser cultivado na entressafra, após a colheita da cultura de verão.

Ao se aproveitar a adaptabilidade do cultivo de girassol nas diversas regiões brasileiras para a produção de biodiesel, ameniza-se o déficit energético do país e promove-se o avanço tecnológico, a inclusão social e o desenvolvimento sustentável, uma vez que nas diretrizes do governo federal dá-se ênfase ao pequeno produtor (CÂMARA DOS DEPUTADOS, 2003).

Diversos trabalhos têm sido publicados sobre o biodiesel de girassol. Quase 80% destes trabalhos estão focados na síntese do mesmo, utilizando preferencialmente a reação de transesterificação do óleo com monoálcoois (alcóolise), especificamente metanol (mais utilizado) ou etanol, promovendo a quebra da molécula dos triglicerídeos e gerando as misturas de ésteres metílicos ou etílicos. Os outros 20% dos estudos são sobre o desempenho do motor e os efeitos das emissões causados pelo uso do biodiesel de girassol.

O presente trabalho traz à perspectiva do desenvolvimento de um biodiesel a base de oleaginosas, com destaque no óleo de girassol, enfatizando a influência de antioxidantes na estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel e a determinação dos parâmetros cinéticos na decomposição térmica do mesmo.

Este trabalho aborda também a viabilidade do biodiesel e de suas misturas com o diesel. Fatores como combustibilidade, impacto ambiental das emissões, compatibilidade ao uso e ao manuseio que se relaciona com as propriedades do combustível, serão determinadas de acordo com as normas da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), estabelecidas pela Resolução nº 7 de 19 de março de 2008 para o biodiesel (B100) e Resolução nº 15, de 17 de julho de 2006 para o diesel e misturas (conforme anexos).

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral estudar a estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel etílico de girassol produzido no laboratório com e sem aditivos antioxidantes.

2.2. Objetivos Específicos

- Obter o biodiesel de girassol pela rota etílica;
- Caracterizar o biodiesel determinando suas propriedades físico-químicas, tais como: ponto de fulgor, número de cetano, teor de enxofre, água e sedimentos, acidez, teor de glicerina, massa específica, ponto de entupimento de filtro a frio;
- Caracterizar o óleo e o biodiesel de girassol através das técnicas: espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^1H e cromatografia gasosa;
- Preparar e caracterizar as misturas diesel/biodiesel: B5, B10, B15, B20, B25 e B50;
- Estudar o perfil de decomposição térmica do óleo, biodiesel e das misturas diesel/biodiesel através de curvas termogravimétricas e calorimétricas;
- Determinar a energia de ativação do processo de decomposição térmica do biodiesel através da equação de Arrhenius;
- Determinar a melhor concentração de antioxidantes dentre os adicionados ao biodiesel, usando a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC).
- Avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel com e sem adição de antioxidantes, usando as técnicas de calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC) e o teste de estabilidade oxidativa acelerada (Rancimat).

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” chamados triglicerídeos (MORETTO, 1998).

Bailey chamou de gorduras os óleos sólidos e de óleos as gorduras líquidas à temperatura ambiente, pois quimicamente não há distinção entre as duas espécies (MARKLEY, 1960). Outros autores preferem defini-los como uma classe de compostos que consiste em ésteres-gliceróis de ácidos graxos e seus derivados (SYKES, 1969; MORRISON, 1973 e MARKLEY, 1960).

Os ácidos graxos de cadeia longa são os principais componentes dos óleos e gorduras. Estes compostos são constituídos por átomos de carbono e hidrogênio (cadeia hidrocarbonada) e um grupo carboxila. Quando estes ácidos graxos possuem apenas ligações simples entre os carbonos da cadeia hidrocarbonada, são denominados de ácidos graxos saturados, ocorrendo uma ou mais duplas ligações são denominados de insaturados (monoinsaturados ou polinsaturados, respectivamente). As diferenças entre os ácidos graxos podem ser devido ao comprimento da cadeia, ao número e posição de duplas ligações na cadeia hidrocarbonada e à configuração (*cis* ou *trans*). Na forma de ácidos graxos livres, ocorrem em quantidades pequenas como componentes naturais dos óleos e gorduras. Na forma associada formando glicerídeos e não glicerídeos chegam a representar até 96% do peso total dessas moléculas (MORETTO, 1998).

Os ácidos graxos ocorrem na natureza como substâncias livres e esterificadas, a maioria deles encontram-se esterificados com o glicerol (1,2,3-triidroxipropano), formando triglicerídios ou triacilgliceróis.

Os ácidos graxos que ocorrem com mais 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 ácidos oléico, linoléico, linolênico e araquidônico entre os insaturados (MORETTO e FETT, 1998; BOBBIO e BOBBIO, 2001).

A Tabela 3.1 mostra a relação de alguns ácidos saturados e insaturados. A estrutura de um ácido graxo pode também ser indicada mediante uma notação simplificada, na qual se escreve o número de átomos de carbono seguido de dois pontos e depois um número que indica quantas ligações duplas estão presentes na molécula. O ácido linoléico C18, neste caso, seria representado por C 18:2.

Tabela 3.1 Ácidos graxos que ocorrem nos óleos e gorduras.

Símbolo numérico	Fórmula	Nome sistemático	Nome trivial
Ácidos graxos saturados			
C 4:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	Butanóico	Butírico
C 6:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	Hexanóico	Capróico
C 8:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	Octanóico	Caprílico
C 10:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	Decanóico	Cáprico
C 12:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	Dodecanóico	Láurico
C 14:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$	Tetradecanóico	Mirístico
C 16:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	Hexadecanóico	Palmitico
C 18:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	Octadecanóico	Estearico
C 20:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$	Eicoisanóico	Araquídico
C 22:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COOH}$	Docosanóico	Behênico
C 24:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COOH}$	Tetracosanóico	Lignocérico
Ácidos graxos insaturados			
C 16:1 (9)		9 - Hexadecenóico	Palmitoleico
C 18: (9)		9 - Octadecenóico	Oléico
C 18:1 (11)		11 - Octadecenóico	Vacênico
C 18:2 (9, 12)		9,12 - Octadecadienóico	Linoléico
C 18:3 (9, 12, 15)		9,12,15 - Octadecatrienóico	Linolênico
C 20:4 (5, 8, 11, 14)		5,8,11,14 - Eicosatetraenóico	Araquidônico

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

A ausência de ligações duplas na cadeia de grupos acila (R-CO-), contribui para que óleos e gorduras que contêm quantidades apreciáveis desta unidade de ácidos graxos saturados sejam mais estáveis diante do processo degradativo da rancidez autoxidativa.

Portanto, é importante saber qual é a composição de cada óleo em termos de ácidos graxos, quando ele for empregado na produção de biodiesel.

A composição em ácidos graxos de diversos óleos vegetais pode apresentar grande variedade como mostra a Tabela 3.2. A comparação entre os óleos de soja, canola e girassol mostra certa semelhança entre soja e girassol. No caso desses dois óleos, os ácidos graxos estão presentes em quantidades semelhantes, com o ácido linoléico presente em maior quantidade seguido dos ácidos oléico, esteárico, palmítico e linolênico. O óleo de canola se diferencia dos outros três pelo fato de apresentar o ácido oléico como seu maior constituinte. Na produção de biodiesel, a massa específica média dos ésteres de ácidos graxos, característica relevante em um combustível, depende da composição em ácidos graxos de cada óleo.

Tabela 3.2 Composição em ácidos graxos de diversos óleos vegetais.

Ácidos Graxos	Saturados			Insaturados	
	Palmítico	Esteárico	Oléico	Linoléico	Linolênico
Canola	4%	2%	61%	20%	9%
Amendoim	10%	2%	49%	31%	-
Palma	45%	4%	40%	10%	-
Milho	11%	2%	25%	60%	1%
Oliva	11%	2%	73%	8%	1%
Soja	10%	10%	23%	54%	7%
Girassol	6%	5%	18%	65%	< 1%

Fonte: ACH Food Companies, Inc. (2004).

A aplicação direta dos óleos vegetais *in natura* em motor diesel é limitada em virtude de algumas propriedades físicas dos mesmos, principalmente a sua alta viscosidade, baixa volatilidade e seu caráter poliinsaturado, que implicam em alguns problemas nos motores, bem como numa combustão incompleta. É considerado também um erro técnico e econômico por diversos motivos, como as moléculas dos óleos vegetais contêm glicerina, se usados sem nenhuma adaptação em motores projetados para queimar óleo diesel observa-se problemas de carbonização e depósitos nos bicos injetores e sedes de válvulas e desgaste prematuro dos pistões, anéis de segmento e cilindros e, a médio prazo, faz o "motor fundir" como atestam vários fabricantes, dentre eles a Valtra Tratores.

MONTE (2006) apresentou resultados de testes feitos em trator Valtra da marca, utilizando o óleo de girassol puro. O objetivo era rodar 200 horas para avaliação de durabilidade, mas foi interrompido com cerca de 60 horas, devido a alta temperatura do óleo no Carter medindo 120 °C, além de batidas no motor. Após estas poucas horas de uso, ocorreu queda de 7,8% na potência e aumento de 15,5% do consumo de combustível. O motor foi encaminhado ao fabricante que constatou diversos problemas, tais como: acúmulo de carvão no bico injetor e na cabeça do êmbolo; obstrução do pescador do óleo de Carter; desgaste prematuro do retentor e formação de depósito na bomba injetora. Este teste mostrou que o óleo vegetal puro não deve ser usado no motor. Os depósitos de material sólido podem ser observados em duas peças do motor na Figura 3.1.

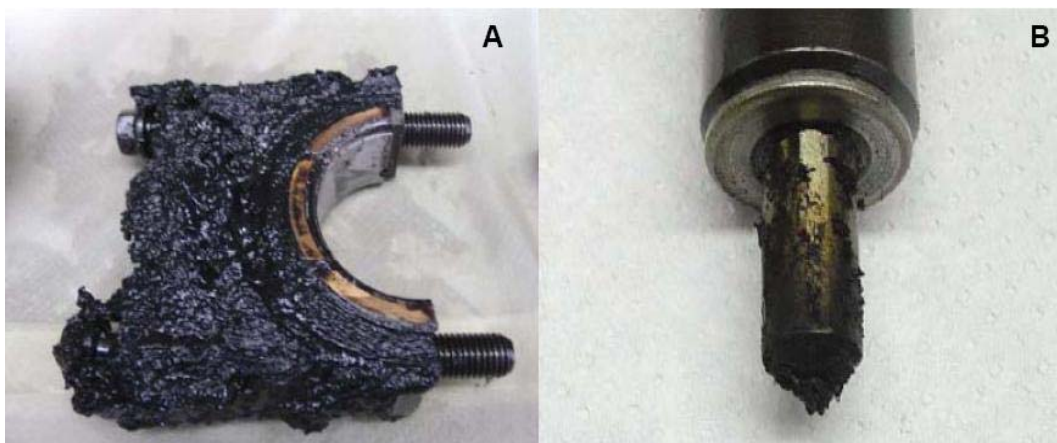


Figura 3.1 Peças de um motor submetido à utilização do óleo vegetal bruto. A – mancal do virabrequim. B – bico injetor. Fonte: Valtra, 2005

Muitas publicações consideradas históricas demonstraram que o uso direto dos óleos vegetais *in natura*, realmente resulta em problemas operacionais como depósitos no motor, sendo a maior causa para a má atomização do combustível, a alta viscosidade destes óleos (MATHOT, 1921; SCHMIDT, 1934; GAUPP, 1937).

Estudos com misturas de óleos vegetais *in natura* em diesel na proporção de 30% para óleo vegetal e 70% de diesel realizado no Instituto de Pesquisa Tecnológica – IPT e a PETROBRÁS, obtiveram resultados pouco satisfatórios. Dentre os problemas observados, registrou-se a redução da eficiência do motor e o aumento do consumo (HOLANDA, 2004).

Em estudo recente, ALMEIDA (2001), também utilizou óleos vegetais *in natura* em motores do ciclo diesel e constatou que ocorreu maior desgaste do motor em relação ao diesel

e biodiesel e odor desagradável dos gases de exaustão, levando à recomendação contrária ao uso de óleos vegetais em motor diesel com injeção direta.

Portanto, a idéia de utilizar óleo no tanque de combustível tem de ser combatida. A economia de hoje pode significar um “desastre” financeiro amanhã. Seria mais uma catástrofe, dentre tantas que o produtor vem enfrentando nos últimos anos. O uso de óleo vegetal *in natura* em motores diesel é um retrocesso técnico e econômico para o país e deve ser combatido antes que os prejuízos se tornem insustentáveis e quebrem a já abalada infraestrutura logística brasileira.

Assim, visando reduzir a viscosidade dos óleos vegetais (uma das propriedades que mais afetam problemas nos motores), diferentes alternativas têm sido consideradas, tais como: diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com metanol ou etanol (SCHWAB, 1987). Destas, a transesterificação é o método mais utilizado para produção do biodiesel (KNOTHE *et al.*, 2006), pois no caso do craqueamento catalítico, o óleo vegetal, na presença de um catalisador específico, recebe um tratamento térmico entre 400 a 500 °C, transformando-se em hidrocarbonetos de cadeias menores (CHAVES, 2008).

3.2. Oleaginosas - Matérias Primas Para a Produção do Biodiesel

O fornecimento de matéria-prima para as indústrias é hoje uma das principais preocupações da cadeia produtiva de biodiesel. A discussão sobre qual a matéria-prima ideal para a produção de biodiesel é longa e complicada. Tanto é que, desde o lançamento do programa em 2004, são investidos tempo, dinheiro e pesquisa em busca da melhor semente (oleaginosa) para a produção do biodiesel. Esse é um dos grandes questionamentos que se têm quando o assunto é biodiesel. Com a grande diversidade de oleaginosas não é muito difícil ficar na dúvida na hora da escolha. Contudo, para o bom rendimento da produção, seja qual for a matéria-prima, é importante conhecê-la em todos os aspectos.

A Tabela 3.3 mostra as oleaginosas com seus respectivos teores de óleos. Observa-se que o óleo de girassol apresenta teor de óleo superior ao de soja, que é considerada uma das principais oleaginosas no mercado de óleo vegetal.

Tabela 3.3 Oleaginosas e seus conteúdos de óleo.

Oleaginosas	Conteúdo de óleo (%)
Copra	66-68
Babaçu	60-65
Gergelim	50-55
Girassol	48-52
Polpa de palma (dendê)	45-50
Caroço de palma	45-50
Amendoim	45-50
Colza	40-45
Açafrão	30-35
Oliva	25-30
Algodão	18-20
Soja	18-20

Fonte : Adaptado de MORETTO e FETT (1998)

A maior parte do biodiesel produzido no mundo deriva do óleo de soja e colza (canola) (CANAKCI E VAN GERPEN, 2001). Os alemães foram os primeiros na corrida mundial pela substituição de derivados de petróleo por “combustíveis verdes” quando utilizaram o óleo de colza para produção do biodiesel. Segundo PARENTE (2003), todos os óleos vegetais, gorduras de animais e gorduras residuais podem ser transformados em biodiesel. Vários fatores, como disponibilidade, o custo, as propriedades de armazenamento e o desempenho como combustíveis irão determinar qual o potencial de uma determinada matéria-prima em particular, para ser adotada na produção comercial de biodiesel.

Além das oleaginosas tradicionais, empregar a princípio uma única matéria-prima para produzir biodiesel num país com a diversidade do Brasil seria um grande equívoco. Na Europa se usa predominantemente a colza, por falta de alternativas, embora se fabrique biodiesel também com óleos residuais de fritura e resíduos gordurosos. No Brasil, há dezenas de alternativas, como demonstram experiências realizadas em diversos trabalhos com oleaginosas como, mamona (CONCEIÇÃO *et al.*, 2007), soja (CANDEIA, 2008), girassol (GEORGOGIANNIA *et al.*, 2008), algodão (SOUZA *et al.*, 2007), canola (ALBUQUERQUE, 2006), babaçu (SANTOS, 2008), milho (DANTAS, 2007), sebo bovino (MOURA, 2008), etc.

O Brasil tem em sua geografia grandes vantagens agronômicas, por se situar em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais, associada à disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas, tornando-se um país com maior potencial para produção de energia renovável (MONTEIRO, 2005).

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 a utilização apenas de terras inadequadas para o plantio de gêneros alimentícios.

Decisões governamentais podem afetar a opção pela matéria-prima, já que subsídios estabelecidos em programas nacionais favorecem uma matéria-prima em relação à outra e podem interferir seriamente na adoção de um determinado modelo como sendo o melhor.

Os critérios para seleção de matérias-primas para a produção de biodiesel, também estão baseados em aspectos relevantes como: grande teor de óleo por área e por período de cultivo; a cultura deve apresentar um balanço energético favorável; o preço da matéria-prima deve ser compatível com a necessidade de fornecer biodiesel com preços equivalentes ao diesel; o subproduto de extração do óleo deve ser aproveitado, sempre que possível, na alimentação humana ou animal; a cultura oleaginosa deve ser parte da rotação de culturas regionais; o biodiesel produzido deve atender as especificações dos motores.

3.2.1 Óleo de Girassol

Girassol (*Helianthus annuus*) é uma planta da família das compositae. O gênero *Helianthus* (do grego helio-sol e anthos-flor) tem por volta de 67 espécies. Algumas podem medir até três metros, e a variedade miniatura atinge no máximo 1 metro. O nome do girassol vem de sua flor amarela que acompanha as diferentes posições do sol, girando com ele, até seu amadurecimento, quando ele se fixa na posição do sol nascente (Figura 3.2).

O girassol é nativo da América do Norte, podendo ser encontrado desde as planícies do Canadá até a América do Sul (BRASIL, 2006).



Figura 3.2 Plantação de girassol

O país, de maior área de produção de girassol, é a Rússia, enquanto que o Brasil apresenta uma área mínima desse cultivo com destaque para os estados de Mato-Grosso, Mato-Grosso do Sul e Goiás com um rendimento médio de $1.420 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$. A Figura 3.3 mostra a área de produção do girassol no Brasil.

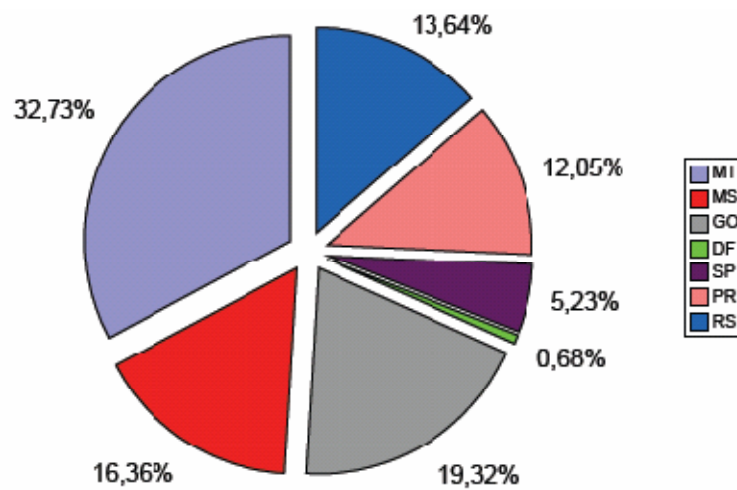


Figura 3.3 Área, produtividade e produção no Brasil

Fonte: CONAB – Levantamento de Safra, 2009.

O girassol é uma cultura que apresenta características desejáveis sob o ponto de vista agrônomo, como ciclo curto, elevada qualidade e bom rendimento em óleo, que fazem dela uma boa opção aos produtores brasileiros (PELEGRINI, 1985). A Tabela 3.4 mostra o acompanhamento da safra Brasileira de grãos de girassol – Sétimo Levantamento, realizado em abril de 2009 onde é mostrado um comparativo de área, produtividade e produção do mesmo.

Tabela 3.4 Comparativo de área, produtividade e produção safras 2007/08 e 2008/09

REGIÃO/UF	ÁREA (10 ³ .ha)			PRODUTIVIDADE (kg.ha ⁻¹)			PRODUÇÃO (10 ³ .t)		
	Safra 07/08	Safra 08/09	Var. %	Safra 07/08	Safra 08/09	Var. %	Safra 07/08	Safra 08/09	Var. %
	(a)	(b)	(b/a)	(c)	(d)	(d/c)	(e)	(f)	(f/e)
NORDESTE	7,3	5,1	(30,1)	692	653	(5,6)	5,0	3,3	(34,0)
CE	2,3	2,3	-	717	717	-	1,6	1,6	-
RN	5,0	2,8	(44,0)	680	600	(11,8)	3,4	1,7	(50,0)
CENTRO-OESTE	87,5	83,5	(4,6)	1.312	1.441	9,8	114,8	120,2	4,7
MT	60,4	56,4	(6,7)	1.348	1.483	10,0	81,4	83,6	2,7
MS	5,4	5,4	-	1.185	1.120	(5,5)	6,4	6,0	(6,3)
GO	21,7	21,7	-	1.242	1.410	13,5	27,0	30,6	13,3
SUL	19,1	24,3	27,2	1.549	1.372	(11,4)	29,5	33,4	13,2
PR	0,7	0,7	-	1.497	1.371	(8,4)	1,0	1,0	-
RS	18,4	23,6	28,3	1.551	1.372	(11,5)	26,5	32,4	13,7
NORTE/NORDESTE	7,3	5,1	(30,1)	692	653	(5,6)	5,0	3,3	(34,0)
CENTRO-SUL	106,6	107,8	(1,1)	1.354	1.425	5,2	144,3	153,6	6,4
BRASIL	113,9	112,9	0,9	1.312	1.390	5,9	149,3	156,9	5,1

Fonte: CONAB – Levantamento de Safra: Abril 2009.

Atualmente, o girassol ocupa cerca de 100 mil hectares no Brasil, sendo no cerrado, a opção preferencial como segundo cultivo no verão (safrinha). Segundo os pesquisadores da Embrapa, há perspectivas de crescimento da área cultivada do girassol no país, por causa da produção de biocombustível e para atender ao mercado de óleos comestíveis nobres, confeitaria, alimentação de pássaros, produção de silagem, farelo e torta para alimentação animal, produção ornamental, produção de mel, bem como a possibilidade de exportação de grãos e óleo (CHAVES, 2008).

O óleo de girassol é produzido industrialmente a partir das sementes de girassol. Estas são limpas, secas, descascadas, trituradas e extraídas com solventes (processo químico) ou prensas (processo mecânico). A semente de girassol é, botanicamente, um fruto composto de pericarpo (casca) e semente propriamente dita (polpa). Os híbridos atualmente cultivados têm até 25% de casca e 75% ou mais de polpa. O rendimento de óleo do fruto ou semente inteira é

de 48 a 52%. Finalmente, o produto obtido é desolventizado e sofre todo um processo de refinação, com diferentes etapas que incluem processos químicos e físicos de tratamento, como por exemplo: degomagem, branqueamento, desodorização (CONAB,2007).

Como todos os óleos vegetais, o óleo de girassol é essencialmente constituído por triacilgliceróis (98 a 99%). Tem um elevado teor em ácidos insaturados (cerca de 83%), mas um reduzido teor em ácido linolênico ($\leq 0,4\%$). O óleo de girassol é essencialmente rico no ácido gordo essencial (AGE), ácido linoléico. As variações no seu teor são consequência não só da variedade, mas também das diferenças climáticas durante o seu cultivo.

A qualidade dos óleos é determinada pela quantidade e qualidade dos ácidos graxos insaturados que os compõe. A Tabela 3.5 mostra o perfil dos ácidos graxos do óleo de girassol, com destaque para o ácido linoléico, rico em ômega-6 (CHAVES, 2008).

Tabela 3.5 Perfil de ácidos graxos do óleo de girassol.

ÁCIDOS GRAXOS	TEOR PORCENTUAL (g.100g ⁻¹)
Mirístico (C14:0)	0,1
Palmitico (C16:0)	5,8 – 6,6
Palmitoléico (C15:1)	0,1
Esterático (C18:0)	3,8 – 5,2
Oléico (C18:1)	16,0 – 23,8
Linoléico (C18:2)	64,6 – 71,5
Linolênico (C18:3)	0,1 – 0,4
Arquítico (C20:0)	0,2 – 0,4
Gadoléico (C20:1)	0,1 – 0,3
Behêmico(C22:0)	0,6 – 0,8
Erúcio (C22:1)	–
Lignocérico (C24:0)	0,1
Ácidos graxos saturados	11,6
Ácidos graxos monoinsaturados	23,1
Ácidos graxos poliinsaturados	65,3

Fonte: EMBRAPA, 2008

O óleo de girassol destaca-se por suas excelentes características físico-químicas, sendo que a produção da oleaginosa está entre as maiores culturas do mundo (CONAB, 2007), apresentando viabilidade técnico-ambiental para a produção de biocombustíveis (SOUZA e FERRARI, 2007).

3.3 Biodiesel

De acordo com a Resolução nº 7 de 19 de março de 2008 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o biodiesel é definido como um 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 ANP nº. 42/2004, que integra a referida resolução (ANP, 2004).

A Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e ampliou a competência administrativa da ANP, que passou desde então a denominar-se Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. A ANP assumiu a atribuição de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel. No desempenho dessa nova função, ela editou normas de especificação do biodiesel puro, também conhecido como B100 e das misturas óleo diesel-biodiesel, promoveu a adaptação das normas regulatórias e realizou leilões para estimular a oferta do combustível para a mistura.

A produção e o uso do biodiesel no Brasil propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social, e também trazem a perspectiva da redução das importações de óleo diesel (CONCEIÇÃO, 2005).

Diante de todo este contexto, progressos crescentes vêm sendo feitos em diversas universidades, institutos de pesquisa de diversos estados, a fim de aperfeiçoar a síntese do biodiesel (para cada oleaginosa que se propõe como matéria-prima). Busca-se também aprimorar as suas propriedades físico-químicas, e então, solucionar problemas na área de controle de qualidade, armazenamento e outros, havendo grande diversidade de tecnologias disponíveis no país para a produção do biodiesel (TEIXEIRA e CARVALHO, 2007).

Segundo a literatura, (FERNANDO e HANNA, 2001; TECBIO, 2007; WANG *et al.*, 2000; McCORMICK *et al.*, 2001; SCHUMACHER *et al.*, 2001; OLIVEIRA e COSTA, 2002; Biodiversidade, 2004; GERPEN, 2005; NETO *et al.*, 2000;), o biodiesel aponta algumas vantagens e desvantagens quando é comparado ao diesel fóssil. Entre as vantagens do biodiesel, pode-se citar:

- ▶ O biodiesel é isento de enxofre e compostos aromáticos, proporcionando uma combustão mais limpa e sem a formação de SO₂ (gás que provoca a chuva ácida), e de compostos cancerígenos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos);
- ▶ É biodegradável, não tóxico e possui uma excelente capacidade lubrificante, proporcionando uma maior vida útil aos equipamentos dos motores diesel nos quais serão empregados;
- ▶ Possui um alto número de cetano (superior a 50) e, conseqüentemente, elevado poder de auto-ignição e de combustão, aspecto que se reflete na partida a frio, no ruído do motor e no gradiente de pressão nos motores a diesel;
- ▶ Apresenta maior ponto de fulgor em relação ao diesel, de modo que, em condições normais de transporte, manuseio e armazenamento, não é inflamável, proporcionando maior segurança;
- ▶ O biodiesel possui uma viscosidade apropriada para queima nos motores diesel, aspectos que se reflete no mecanismo de atomização do jato de combustível (sistema de injeção) no processo de combustão;
- ▶ Destaca-se a ampliação da área plantada (oleaginosas), com geração de trabalho e renda no meio rural. A produção de biodiesel contribui para a redução da dependência externa do país, com a substituição de parte do diesel fóssil importado, favorecendo a balança comercial do país;
- ▶ O co-produto da reação de transesterificação, e que constitui rentabilidade no processo, é a glicerina (glicerol), que apresenta aplicações importantes na produção de resinas alquílicas (um dos principais componentes encontrados nas formulações de tintas e vernizes), cosméticos e produtos farmacêuticos (SHISHIDO *et al.*, 1998).

Por outro lado, o biodiesel possui as seguintes desvantagens:

- ▶ Apresenta maior ponto de névoa, ou seja, uma maior temperatura inicial de cristalização do óleo, propriedade esta que está relacionada à fluidez do óleo, e implica no bom funcionamento do motor e no sistema de alimentação, quando o mesmo é acionado em baixas temperaturas. Este problema pode ser resolvido de uma forma geral com uso de aditivo ou de mistura biodiesel/diesel fóssil, ou ainda um pré-aquecimento do óleo;
- ▶ Menor poder calorífico implicando em uma menor quantidade de energia desenvolvida pelo biodiesel por unidade de massa, quando ele é queimado. No caso de um combustível de motores, a queima significa a combustão no funcionamento do motor. Esta desvantagem do

biodiesel é pequena, em torno de 5% em relação ao diesel. Entretanto, com uma combustão mais completa, o biodiesel possui um consumo específico equivalente ao Diesel Fóssil;

- ▶ Com o uso do biodiesel ocorre a emissão de gases nitrogenados (NO_x), os quais são responsáveis pela chuva ácida e destruição da camada de ozônio. De todas as partículas prejudiciais, esta é a única que apresenta ligeiro aumento;
- ▶ Apresenta menor estabilidade oxidativa, comprometendo a sua utilização e armazenagem, o que pode ser minimizado pela utilização de aditivos.

O biodiesel apresenta vantagens ambientais em relação ao óleo diesel; porém, cabe a ressalva de que o biodiesel é uma alternativa para a diminuição do uso de petróleo, não um substituto. Isto porque a produção de combustível compete de uma forma geral com alimentos por recursos naturais durante a sua produção e por preços durante a comercialização.

O biodiesel surge, então, como uma opção interessante e promissora para projetos ambientais, sociais e econômicos. Entre esses projetos, destaca-se a venda dos créditos de carbono – Protocolo de Kyoto. O ano que marcou o início efetivo deste Protocolo, foi 2005, vigorando a partir do mês de fevereiro. Com ele cresceu a possibilidade do carbono se tornar moeda de troca. O Protocolo de Kyoto determina que os países em desenvolvimento sejam agraciados com investimentos financeiros em programas ambientais definidos pelo próprio Protocolo, dentre eles o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), bem como que possam negociar com os países desenvolvidos os Certificados de Emissões Reduzidas, as chamadas CER (PROTOCOLO DE KYOTO, 2008).

Como no caso de qualquer outra tecnologia, o biodiesel deve ser aplicado de maneira racional e planejado, considerando suas consequências e desvantagens.

3.3.1 Processo de Produção do Biodiesel

A reação de transesterificação é a conversão do óleo ou gordura em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos.

A Figura 3.4 representa a reação referente à transesterificação de óleos vegetais, via catálise homogênea. Um triacilglicerídeo reage com um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador que pode ser ácido ou básico, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol, sendo que a mistura de ésteres é o que se denomina biodiesel (FERRARI *et al.*, 2005).

Faz-se necessário, na reação, 3 mols do álcool para cada mol de triglicerídeo, além de ser utilizado excesso de álcool, de modo a aumentar o rendimento em ésteres e favorecer o deslocamento químico dos reagentes para os produtos, sem interferir na separação do glicerol formado (SUAREZ *et al.*, 2007).

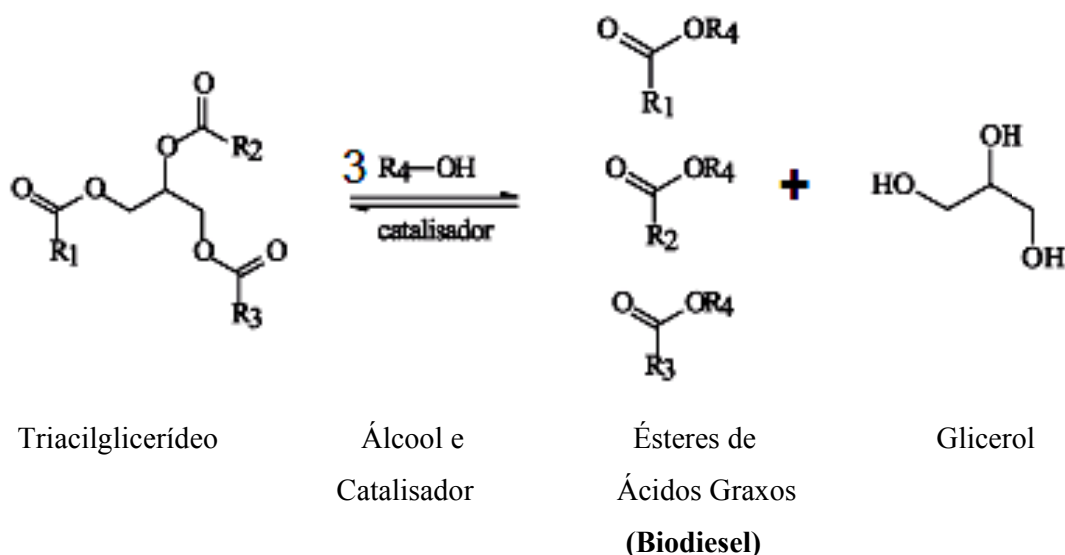


Figura 3.4 Reação geral de transesterificação do triacilglicerídeo, em que R₁, R₂ e R₃ cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R₄ o grupo alquílica do álcool.

Os catalisadores utilizados são de natureza química e podem ser ácidos ou básicos. Atualmente, a catálise homogênea é a rota tecnológica predominante para a produção do biodiesel. Catalisadores ácidos comumente utilizados incluem ácidos sulfúrico, clorídrico e

sulfônicos orgânicos. A transesterificação realizada com ácidos como catalisadores é extremamente mais lenta do que a realizada com catalisadores básicos, chegando a 4000 vezes para mesma quantidade de catalisador. É entretanto, indicada nos casos em que há grande quantidade de umidade e de ácidos graxos livres no óleo (FUKUDA *et al.* 2001; MA e HANNA, 1999; GERPEN, 2005). A catálise em meio alcalino é o processo mais comumente empregado, devido a sua maior rapidez, simplicidade e eficiência (DANTAS *et al.*, 2007).

Os álcalis utilizados como catalisadores na transesterificação incluem hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonatos, metóxido de sódio, etóxido de sódio, propóxido de sódio e butóxido de sódio. Os catalisadores hidróxidos de sódio (NaOH) e potássio (KOH) são os mais empregados por apresentarem vantagens econômicas. Catalisadores básicos apresentam problemas quando a umidade e o teor de ácidos graxos livres são acima de 1 e 0,5%, respectivamente. Alta umidade provoca reação de saponificação, que consome o catalisador, reduz sua eficiência, aumenta a viscosidade, favorece a formação de géis e dificulta a separação do glicerol. Quando o teor de ácidos graxos é superior a 0,5%, é necessário um aumento na quantidade de catalisador para compensar a formação de sabões (MA e HANNA, 1999; FUKUDA *et al.*, 2001; ZAPPI *et al.*, 2003).

O biodiesel, utilizado em vários países da Europa e nos Estados Unidos provém de ésteres produzidos pela rota metílica. O processo da obtenção dos ésteres metílicos emprega o metanol como uma das matérias-primas. O metanol é um álcool geralmente obtido de fontes fósseis não renováveis, por meio de gás de síntese, a partir do gás metano. Entretanto, o metanol, em quantidades menores, pode ser obtido por destilação seca da madeira.

O etanol tem propriedades combustíveis e energéticas similares ao metanol. No entanto, o metanol tem uma toxicidade muito mais elevada. Ele traz malefícios à saúde, podendo causar, inclusive, cegueira e câncer. O Brasil não é auto-suficiente na produção de metanol e ainda o importa, mas não para uso como combustível. O metanol é normalmente encontrado como subproduto da indústria do petróleo. O etanol apresenta a vantagem de não ser tóxico e de ser biodegradável (DEMIRBAS, 2003). Destaca-se também, que o Brasil produz anualmente cerca de 12 bilhões de litros de etanol a partir da cana-de-açúcar e que tem uma capacidade ociosa de mais de 2 bilhões de litros por ano. Ressalta-se, ainda, que o Brasil tem uma grande área disponível para a produção de oleaginosas e cana-de-açúcar. O Brasil cultiva 56 milhões de hectares e tem mais 90 milhões de hectares disponíveis. Existem, ainda, 225 milhões de hectares de pastagens que poderão, devido ao avanço tecnológico, ser reduzidos em 15% nos próximos anos, sem diminuição da produção de bovinos. Apenas com

a substituição de pastagens, o país terá mais 30 milhões de hectares de terras disponíveis que poderão ser usadas na produção de matérias-primas para a obtenção de biodiesel.

A Figura 3.5 mostra as etapas operacionais do processo de produção do biodiesel.

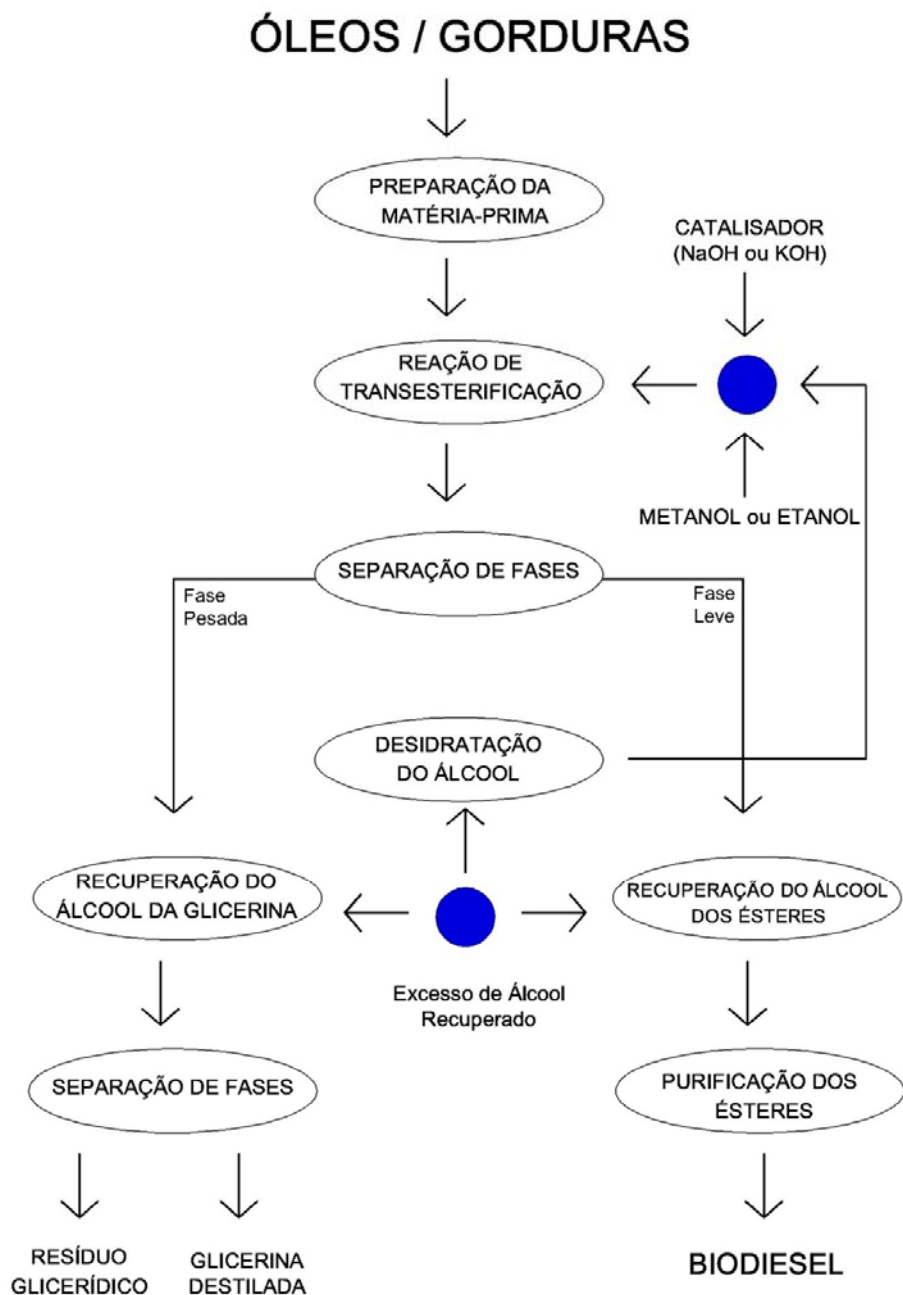


Figura 3.5. Fluxograma do processo de produção do biodiesel

3.3.2 Biodiesel de Girassol

PIGHINELLI *et al* (2006) estudaram o processo de transesterificação do óleo de girassol, visando uma otimização para obtenção do respectivo biodiesel. Foram usados etanol anidro e NaOH como catalisador. A otimização para a obtenção do biodiesel teve como suporte a metodologia de superfície de resposta. Eles concluíram que essa metodologia é uma ferramenta adequada para a otimização do processo de produção de biodiesel de girassol.

SOUZA e FERRARI (2007) produziram ésteres etílicos em um reator encamisado de 5 litros, no qual reagiu a 45 °C óleo refinado de girassol, etanol anidro e NaOH como catalisador. Parte do biodiesel foi separado por decantação, foi coletado e em seguida destilado, para separação do etanol e sequencialmente submetido à nova etapa de destilação para obtenção de biodiesel purificado, sendo a outra parte neutralizada por sucessivas lavagens com solução de 0,5% de HCl. O biodiesel de girassol destilado apresentou melhores características físico-químicas. Todos os aspectos analisados, para ambos os biocombustíveis, enquadram-se dentro das normas estabelecidas pela ANP, entretanto, deve-se dar preferência ao processo de obtenção de biodiesel por destilação.

RASHID *et al.*,(2009), usou a metodologia de superfície de respostas (RSM) para determinar condições ótimas na síntese de biodiesel pela rota metanólica via catálise básica do óleo de girassol.

A transesterificação do biodiesel com óleo de girassol, via metanol e catalisador KOH, foi realizada dentro de um reator micro-tubo por GUAN *et al.*, (2009). A conversão do óleo foi significativamente afetada pelo comprimento e diâmetro do micro-tubo, pela razão molar álcool/óleo e temperatura da reação.

ZENG *et al.*, (2009) mostram o processo de transesterificação do óleo de girassol com metanol ajudado pelo dietoximetano respectivamente, serviram como solvente de extração e promotor no processo de reação. Os efeitos do conteúdo de umidade do óleo de girassol, catalisador, razão molar catalisador/óleo, razão molar metanol/óleo, razão molar dietoximetano/óleo, tempo de reação, temperatura da reação e velocidade de agitação na transesterificação foram investigados. Os fatores que mais influenciaram na pureza do biodiesel, foram a razão molar de dietoximetano/óleo, razão molar catalisador/óleo e razão molar metanol/óleo.

O custo de produção do biodiesel depende principalmente da fonte de oleaginosa que será utilizada. Apresentamos, o custo empregando a matéria prima girassol. Os cálculos são baseados no processo exclusivo da **Petrobio** (empresa voltada ao desenvolvimento e comercialização em tecnologia de produção para biodiesel). Devemos levar em conta o custo de produção do óleo, destacando-se algumas considerações preliminares:

1. Foi considerado o custo de produção do grão, incluída a margem de retribuição do produtor.
2. Foi subtraído o valor comercial dos subprodutos (farelo ou torta).
3. O mercado de soja trabalha com a chamada “crush-margin” (custo para a moagem) em torno de US\$ 12,00/tonelada. Para os demais produtos, os custos não devem ser muito diferentes disso.
4. Dois métodos de extração podem ser aplicados: extração por solvente (com hexano) ou por esmagamento. Na extração por solvente, todo óleo contido no grão pode ser retirado, e por esmagamento, entre 5% e 7% do óleo permanece na torta.

No caso do girassol, o custo por hectare é de R\$ 800,00 e sua produtividade de 2000 Kg.ha⁻¹ (produtividade acima da média atual, mas bastante factível)

Na extração do óleo por solvente, 1 tonelada de semente girassol produz, 42% de óleo e 52% de torta. Para produzir 1 tonelada de óleo de girassol, são necessárias 2,381 toneladas de grãos, que no final terá um custo por tonelada de R\$ 729,50. Por outro lado, na extração por prensagem a mesma tonelada de semente de girassol produz 35% de óleo e 59% de torta. No entanto, para produzir 1 tonelada de óleo são necessárias 2,857 toneladas de grãos. Levando em consideração o preço do grão por hectare, o valor da moagem e o desconto de torta ou farelo obtido, teremos um valor final por tonelada de óleo de girassol de R\$ 827,39.

3.4 Oxidação de Óleos e Gorduras

Óleos e gorduras são produtos susceptíveis ao processo de oxidação, em função da presença de ácidos graxos insaturados, que exibem em elevada tendência á oxidação também conhecido como processo de rancidez oxidativa. O perfil de ácidos graxos dos óleos e gorduras favorece o desenvolvimento da rancidez oxidativa devido à quantidade de ácidos graxos insaturados, principalmente os ácidos oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3) (ROBEY e SHERMER, 1994). O aumento do número de insaturações de um ácido

graxo ocasiona a redução do seu ponto de ebulição. Quanto maior o grau de insaturação de um ácido, menor será sua estabilidade à oxidação (MORAIS e SANTOS, 2007). O biodiesel por ser derivado de óleos e gorduras encontra-se portanto, sujeito ao processo de oxidação.

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

Os biodieseis podem ser oxidados por diferentes mecanismos, citam-se como exemplos reações hidrolíticas, oxidação enzimática, fotoxidação e autooxidação. **Nas reações hidrolíticas** as reações são catalisadas pelas enzimas lipase ou pela ação de calor e umidade, com formação de ácidos graxos livres (BARREIRA-ARELLANO, 1993). **No mecanismo de oxidação enzimática**, as reações ocorrem pela ação das enzimas lipoxigenases que atuam sobre os ácidos graxos poliinsaturados, catalisando a adição de oxigênio à cadeia hidrocarbônica poliinsaturada. O resultado é a formação de peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas, que podem envolver-se em diferentes reações degradativas (SILVA *et al*, 1999; HALLIWELL *et al*, 1995). **A fotoxidação** de gorduras insaturadas é promovido essencialmente pela radiação UV em presença de fotossensibilizadores (clorofila, mioglobina, riboflavina e outros), que absorvem a energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível e a transferem para o oxigênio triplete ($^3\text{O}_2$), gerando o estado singlete ($^1\text{O}_2$). O oxigênio singlete reage diretamente com as ligações duplas por adição, formando hidroperóxidos diferentes dos que se observam na ausência de luz e de sensibilizadores, e que por degradação posterior originam aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos (BERGER e HAMILTON, 1998). **A autooxidação** é o principal mecanismo de oxidação dos óleos e gorduras, conseqüentemente, também do biodiesel, que será melhor discutido a seguir:

FARMER *et.al* (1942) descreve a autooxidação, como uma reação em cadeia constituída por três distintas etapas:

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

- c) **Término** - Dois radicais combinam-se, com a formação de produtos estáveis (como álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres e outros hidrocarbonetos, além de produtos resultantes de dimerização e polimerização - produtos secundários de oxidação) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis).

A Figura 3.6 mostra o esquema geral do mecanismo da autoxidação.

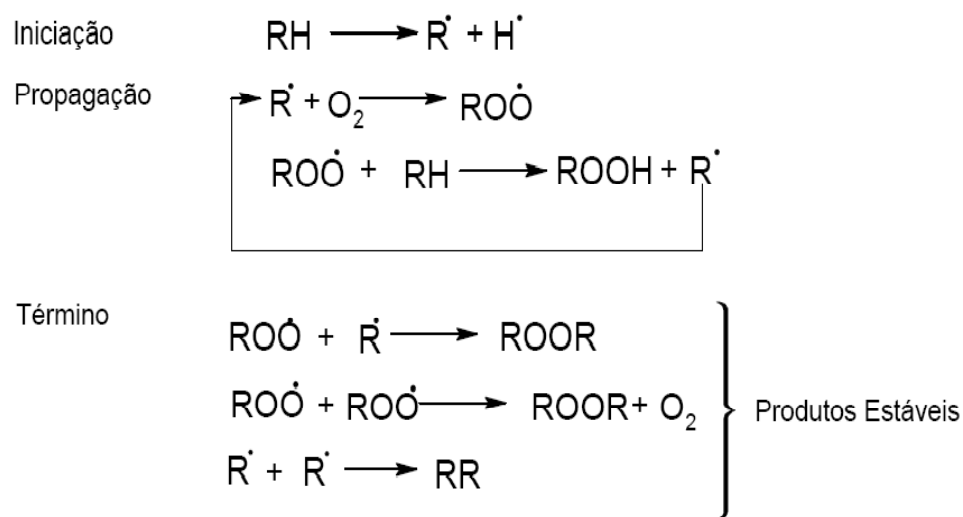


Figura 3.6 Esquema geral do mecanismo da autoxidação. RH - ácido graxo insaturado; R* - radical livre; ROO*- radical peróxido e ROOH - hidroperóxido.

Para evitar a autoxidação de óleos e gorduras há a necessidade de diminuir a incidência de todos os fatores que a favorecem. Mantendo-se ao mínimo os níveis de energia (temperatura e luz), responsáveis pelo desencadeamento do processo de formação de radicais livres evitando a presença de traços de metais no óleo, bem como o contato com oxigênio, estas são as principais formas de mitigar a oxidação. É possível também bloquear a formação de radicais livres por meio de **aditivos** (antioxidantes), os quais, em pequenas quantidades, atuam interferindo nos processos de oxidação de lipídeos (JORGE e GONÇALVES, 1998).

3.4.1 Aditivos

Os aditivos são substâncias que adicionadas a produtos industriais, alimentos, fármacos, lubrificantes, combustíveis, etc., podem aumentar, diminuir ou eliminar determinadas propriedades destas. De forma geral, tais substâncias podem melhorar as propriedades já existentes no produto, suprir as indesejáveis e/ou introduzir novas (CARRETEIRO, 1998; HISSA, 1991). Os aditivos atuam diretamente nas fases de processamento, armazenamento e distribuição no mercado. Basicamente, existem dois tipos aditivos: os que modificam as características físicas (antidesgaste-lubricidade, aromatizante, corante e etc.) e os que modificam as características químicas (**antioxidantes**, anticorrosivos, antiferrugem, antiespumantes, detergente-dispersante). De uma forma geral são aceitáveis pelo mercado, aqueles cuja proporção de adição ao produto se dá a níveis extremamente baixos em termos de concentração.

3.4 1.1 Antioxidantes

Os antioxidantes são substâncias que impedem ou minimizam a formação de compostos como peróxidos, aldeídos, cetonas, dímeros e polímeros, que são produtos formados por termo-oxidação de óleos e gorduras. Os antioxidantes atuam impedindo a etapa inicial da autoxidação, que corresponde à formação de radicais livres, removendo-os do meio (FOOD TECHNOLOGY, 1994; e WAYNER *et al*, 1985).

No sentido de manter o biodiesel dentro das especificações impostas pela ANP, aditivos antioxidantes, de origens sintéticas e naturais, e alto valor agregado, vêm sendo adicionados ao biocombustível. Os antioxidantes apresentam-se como alternativa para prevenir a deterioração oxidativa de derivados de ácidos graxos, uma vez que são substâncias capazes de retardar ou reduzir a velocidade da oxidação (POLAVKA *et al.*, 2005; e LOH *et al.*, 2006).

Os antioxidantes podem ser classificados, de maneira geral, como naturais e sintéticos. Dentre estes existem os primários, removedores de oxigênio, biológicos, agentes quelantes e antioxidantes mistos (RAMALHO *et al*, 2006).

Os antioxidantes primários são compostos fenólicos que promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação, através

da doação de átomos de hidrogênio a estas moléculas, interrompendo a reação em cadeia. A Figura 3.7 apresenta o mecanismo de reação (FRANKEL; 1993).

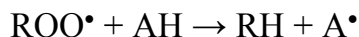
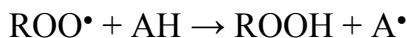


Figura 3.7 Mecanismo de reação para os antioxidantes primários. ROO^\bullet e R^\bullet - radicais livres; AH – antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo e A^\bullet - radical estável.

O átomo de oxigênio ativo do antioxidante é abstraído pelos radicais livres R^\bullet e ROO^\bullet com maior facilidade que o hidrogênio alílico das moléculas insaturadas. Assim, formam-se espécies inativas para a reação em cadeia e um radical inerte (A^\bullet) procedente do antioxidante. Este radical, estabilizado por ressonância, não tem a capacidade de iniciar ou propagar as reações em cadeia.

Dentre os diversos antioxidantes sintéticos os mais utilizados na indústria são: 3,5-di-*t*-butil-4-hidroxitolueno (BHT); 2 e 3-*t*-butil-4-metil-metoxifenol (BHA); 3,4,5-ácido triidroxibenzóico-propil galato (PG), *t*-Butil-Hidroquinona (TBHQ). O BHA e o TBHQ são os mais utilizados na conservação de óleos vegetais estocados (SHAHIDI e WANASUNDRA, 1992).

A estrutura fenólica destes compostos permite a doação de um próton a um radical livre, regenerando, assim, a molécula do acilglicerol e interrompendo o mecanismo de oxidação por radicais livres. Dessa maneira, os derivados fenólicos transformam-se em radicais livres. Entretanto, estes radicais podem se estabilizar sem promover ou propagar reações de oxidação (BUCK, 1981). A Figura 3.8 mostra as estruturas dos antioxidantes usados neste trabalho.

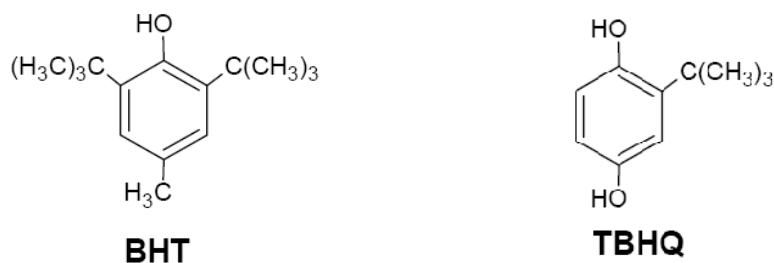


Figura 3.8 Estrutura fenólica dos antioxidantes BHT e TBHQ sintéticos.

O BHT tem sua ação antioxidante atribuída à presença de grupos ativadores no anel aromático, *orto* e *para* substituídos, contribuindo para a melhor deslocalização de elétrons e

estabilização de radicais livres, formados nos processos oxidativos. A presença de grupos alquila (ativadores) na posição *para* do anel aromático, favorece a deslocalização eletrônica e a estabilização dos radicais fenoxil formados durante a reação. Isso mostra que a estrutura do antioxidante é fundamental para a atividade do mesmo (atividade protetora), minimizando os efeitos tóxicos da decomposição termo-oxidativa de ácidos graxos insaturados (LITWINIENKO *et al*, 1999).

O TBHQ é um pó cristalino branco, moderadamente solúvel em óleos e gorduras e que não se complexa com íons de cobre e ferro. É considerado, em geral, mais eficaz em óleos vegetais que o BHA ou BHT; em relação à gordura animal, é tão eficaz quanto o BHA e mais efetivo do que o BHT ou PG. O TBHQ é também considerado o melhor antioxidante para óleo de fritura, pois resiste ao calor e proporciona uma excelente estabilidade para os produtos acabados (RAMALHO *et al*, 2006).

Dentre os antioxidantes naturais, encontram-se os tocoferóis, que são antioxidantes monofenólicos que ajudam a estabilizar a maioria dos óleos vegetais. São classificados em oito diferentes compostos pertencendo a duas famílias distintas: os tocóis e os tocotrienóis, tendo como prefixos as letras gregas α , β , γ e δ dependendo do número e da posição dos grupos metílicos ligados ao anel aromático, são chamados de α , β , γ e δ -tocoferóis, sendo que a atividade antioxidante decresce do δ para o α -tocoferol (MELO e GUERRA, 2002).

A Figura 3.9 mostra a estrutura do α -tocoferol, utilizado para aditivar o biodiesel etílico de girassol.

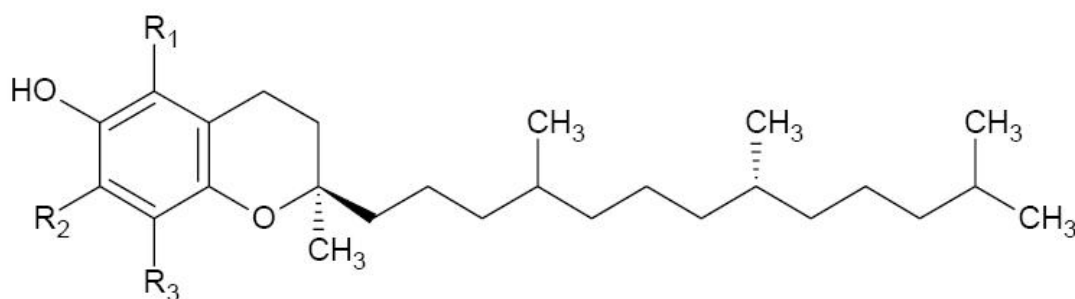


Figura 3.9 Estrutura molecular do α -Tocoferol: onde $R_1=R_2=R_3=CH_3$

3.5 Estabilidade à Oxidação do Biodiesel

A estabilidade oxidativa é definida como a resistência da amostra à oxidação. Ela depende da interação com compostos sulfurosos, nitrogenados, dienos e oxigênio, que pode levar à formação de sedimentos e alteração de cor, dependendo do tipo e quantidade de materiais instáveis presentes. A pureza do combustível com relação à presença de água, partículas sólidas, produtos de degradação do mesmo e de microorganismos também influenciam sua estabilidade (WESTBROOK, 2003). Muitos trabalhos vêm sendo realizados na tentativa de aumentar a resistência relativa à oxidação do biodiesel (KNOTHE e DUNN, 2001), principalmente no que diz respeito ao seu armazenamento (STAVINOHA e HOWELL, 1999).

Segundo KNOTHE (2007), a oxidação do biodiesel é um processo muito complexo no qual é afetado por uma variedade de fatores, incluindo a própria composição do combustível e condições de armazenamento. Este artigo discute alguns fatores que influenciam a estabilidade oxidativa do biodiesel, mesmo tomando algumas precauções apropriadas, a oxidação pode ser retardada mas não completamente impedida.

Os métodos de determinação da estabilidade oxidativa surgiram numa tentativa de prever a vida-de-prateleira de óleos e gorduras, pois o acompanhamento das alterações ocorridas nestes produtos, nas condições de armazenamento, é lento e pode consumir grande quantidade de reagentes.

Alguns dos métodos de avaliação da estabilidade oxidativa monitoram as alterações ocorridas na amostra mediante análises como: índice de peróxidos, análise sensorial, determinação de dienos conjugados, valor de carbonila, análise de voláteis, entre outras (DROZDOWSKI e SZUKALSKA, 1987).

O biodiesel é comumente submetido a um teste de oxidação acelerada, com o objetivo de avaliar a extensão de oxidação, ou seja, a sua sensibilidade à oxidação. De larga aceitação no mercado este teste baseia-se na metodologia de ensaio acelerado originalmente proposta por Hardorn e Zurcher (ANTONIASSI, 2001) e (HADORN, 1974), conhecido como método Rancimat. Este método consiste em expor a amostra (3,0 g), em um fluxo de ar (10 L.h^{-1}) à $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Segundo a Resolução nº 7 de 19/03/2008 da ANP, a norma para determinar a estabilidade oxidativa de biodiesel é a EN 14112. O período de indução (PI) é encontrado quando ocorre um súbito aumento na concentração dos produtos de degradação formados, que é registrado pelo equipamento. A experiência mundial neste tipo de metodologia indica que o

período de indução da amostra de biodiesel deve ser de pelo menos 6 horas, especificações aceitas tanto no Brasil quanto na Europa.

A análise térmica também tem sido utilizada na determinação do período de indução. VELASCO *et al.* (2004) comparou o Rancimat e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) no estudo da estabilidade oxidativa de óleos vegetais, concluindo que os períodos de indução determinados a partir da análise térmica são menores que aqueles obtidos pelo Rancimat. Eles sugeriram que estas diferenças podem ser atribuídas a uma maior razão superfície de contato da amostra com a atmosfera e volume de ar empregado.

Estudos realizados por CANDEIA (2008) com o biodiesel de soja mostraram o acompanhamento da estabilidade oxidativa durante o processo de armazenagem para os biodieseis, através da técnica calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC). Esta técnica demonstra ser eficaz, de alta reprodutibilidade e versatilidade, que pode ser aplicada tanto a óleos de baixa e alta estabilidade oxidativa (o biodiesel de soja tem comportamento semelhante ao de girassol, devido a presença de insaturações dos seus ácidos graxos). Além disso, a técnica PDSC, utiliza pequenas quantidades de amostra e o tempo de análise é relativamente reduzido, o que passará a beneficiar as indústrias petrolíferas.

Segundo GALVÃO (2007), a adição dos antioxidantes, α tocoferol e o BHT no biodiesel de mamona, estudados através da Calorimetria Exploratória Diferencial Exploratória sob Pressão (P-DSC), Termogravimetria (TG) e PetroOXY, mostraram eficiência no aumento do tempo de indução oxidativa (OIT) e conseqüentemente na resistência a oxidação do biodiesel de mamona. O BHT, na concentração de 2000 ppm, apresentou melhor resultado que o α tocoferol. As análises usando os métodos PetroOXY e P-DSC apresentaram resultados semelhantes quando comparadas. A Termogravimetria (TG) também mostrou-se eficaz na determinação do tempo de indução oxidativa (OIT), estas técnicas são úteis para avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel puro e aditivados com antioxidantes.

O PDSC tem sido aplicado 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). De acordo com STAVINOHA e KLINE, 2001 aplicando o método ASTM D 6186 (tempo de indução oxidativa de óleos lubrificantes por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada), mostraram que este método foi adequado para monitorar a estabilidade oxidativa do biodiesel tratado com antioxidante.

Estocagem sob atmosfera inerte de nitrogênio retardou a oxidação de ésteres etílicos e metílicos de óleo de girassol armazenado em temperaturas acima de 50 °C (DU PLESSIS *et al.*, 1985).

FERRARI e SOUZA (2009), avaliaram a estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de girassol puro e do mesmo adicionado 0,5% dos seguintes antioxidantes: BHT, TBHQ e BHA. Eles usaram para as análises o Teste de Oxidação em Estufa, Absorbância Específica no UV a 232 e 270 nm e o equipamento Rancimat, modelo 617, à temperatura de 110°C. Concluíram que a amostra do biodiesel de óleo de girassol puro apresentou menor período de indução, sendo seguida das amostras contendo BHA e BHT, respectivamente, indicando que não são eficientes em elevar o período de indução a um valor superior às 6h determinada pela ANP. Observaram que somente a amostra contendo o TBHQ apresentou período de indução maior que o limite estabelecido, sugerindo que no futuro será necessária a utilização deste, ou outro de mesma eficácia, a fim de atender as especificações exigidas.

O efeito de antioxidantes naturais e sintéticos na estabilidade oxidativa do biodiesel também tem sido relatado por TANG *et al.* (2008).

Em 2007, DOMINGOS *et al.*, estudou o efeito de antioxidantes sintéticos, como TBHQ (*t*-butil-hidroxiquinona), BHT (butil-hidroxitolueno) e BHA (butil-hidroxianisol), sobre o período de indução de uma amostra de ésteres etílicos de óleo de soja de baixa estabilidade à oxidação, empregando o método Rancimat (EN14112). Dentre os antioxidantes sintéticos avaliados, o BHT apresentou maior eficácia nas concentrações compreendidas entre 200 e 7000 ppm.

Os tratamentos com inibidores de oxidação são promissores, uma vez que facilitam a estocagem em tanques já existentes e permitem a manipulação dos combustíveis sem requerer melhoramentos ou nova estrutura.

A estabilidade oxidativa do biodiesel pode ser controlada com adição de antioxidantes, sejam eles sintéticos ou naturais. Os novos antioxidantes sintéticos, Baynox[®] para biodiesel de semente de colza, palma e de gorduras animais, e o Baynox[®] plus para o biodiesel de óleos altamente insaturados, tais como soja, girassol e mesmo do óleo não comestível extraído do pinhão manso, podem superar este problema. Biodiesel estabilizado com linha Baynox[®] aumenta sua estabilidade durante a armazenagem e ainda se encontra dentro do padrão da União Européia quando este é vendido na bomba.

3.6 Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica é um parâmetro importante para avaliação de condições de processamento e estocagem de materiais. A estabilidade térmica de óleos vegetais e seus derivados é um fator determinante na sua qualidade. As técnicas termoanalíticas mostram resultados eficientes e rápidos na determinação da estabilidade térmica dos materiais.

3.6.1 Análise Térmica

A análise térmica é definida como "grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura e/ou tempo, enquanto essa substância é submetida a um programa controlado de temperatura e sob uma atmosfera específica" (GIOLITO,1980; WENDLANDT, 1986; BROWN, 1988).

As técnicas termoanalíticas são largamente usadas em quase todas as áreas da química. Embora seja um método empírico, tem sido aplicada na solução de problemas químicos e em outros setores como: metalurgia, cerâmica, mineralogia, geoquímica, bioquímica, tecnologia de alimentos, combustíveis etc. Trabalhando-se com equipamentos modernos e bem projetados, obtêm-se dados reprodutivos e suficientemente exatos para a maioria das aplicações. Quando associada a outras técnicas como por exemplo, análise térmica diferencial, difração de raio-X, cromatografia, Rancimat e PDSC, sua aplicação pode tornar-se ilimitada.

Dentre as vantagens da utilização da análise térmica destacam-se: a pequena quantidade de amostra para os ensaios, obtenção de uma variedade de resultados em um único gráfico e a não necessidade de preparo da amostra. Exemplos de resultados: através das curvas obtidas da variação de massa em função da temperatura, podem-se tirar conclusões sobre a estabilidade térmica e sobre a composição de qualquer composto intermediário que pode formar-se, além da composição do resíduo, se este existir. Com os resultados de muitas informações, é realizado também, o estudo da cinética e mecanismo das substâncias.

Existem algumas desvantagens do uso das técnicas termoanalíticas, como os altos custos dos equipamentos e o fato de ser uma técnica destrutiva da amostra.

Dentre as várias técnicas de análise térmica, as mais usadas são:

a) Termogravimetria (TG) – é uma técnica na qual obtêm-se a variação (ganho ou perda) de massa em função do tempo (com a temperatura constante), ou em função da temperatura;

b) Análise Térmica Diferencial (DTA) - fornece a diferença de temperatura de uma amostra (T_a) comparada a de um material de referência (T_r), termicamente inerte, quando a amostra é submetida ao aquecimento ou ao resfriamento a uma razão constante. As variações de temperatura da amostra ($\Delta T = T_a - T_r$) são causadas pelas transições entálpicas endotérmicas ou exotérmicas;

c) Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) - o calorímetro exploratório diferencial (DSC) monitora a diferença de energia liberada ou fornecida entre a amostra (sistema reagente) e a referência (sistema inerte), em função da temperatura, quando ambos os sistemas são submetidos a um programa de temperatura controlado. As mudanças de temperatura na amostra são devido aos rearranjos causados por mudanças de fase, reação de desidratação, reações de dissociação ou decomposição, reação de oxidação ou redução, destruição da estrutura da rede cristalina, gelatinização e outras reações químicas;

d) Análise Termomecânica (TMA) - técnica na qual a deformação de uma substância é medida sob carga não oscilatória em função da temperatura;

e) A Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão (P-DSC) - é uma técnica termoanalítica desenvolvida para avaliar a estabilidade oxidativa de matérias poliméricas usando um fluxo de calor diferencial entre a amostra e o termopar de referência sob variações de temperaturas e pressões (LEVY, 1970). Esta técnica se diferencia do Rancimat por ser um método rápido e apresentar uma variável a mais – a pressão; possibilitando a trabalhar a temperaturas baixas e utilizar pouca quantidade da amostra (CANDEIA, 2008).

3.7 Rancimat

A determinação da estabilidade oxidativa baseada no aumento da condutividade elétrica foi originalmente desenvolvida por Hadorn et al. (1974), utilizando o equipamento Rancimat 617. Neste aparelho, o fluxo de ar passa pelo óleo (em temperatura entre 100 e 140 °C), arrastando os ácidos carboxílicos voláteis gerados que são borbulhados em água deionizada, aumentando a condutividade elétrica desta.

Equipamentos mais atuais, como o Rancimat 679 (Metrohm-Herisau, Switzerland), mostram uma curva de condutividade elétrica (μs) em função do tempo, a projeção de uma reta passando pela linha de base e a da tangente a partir do ponto de inflexão da curva se interceptam num ponto (on set) que corresponde na escala de tempo ao período de indução ou índice de estabilidade oxidativa. O equipamento Rancimat 743, também é utilizado para análises de amostras de biodiesel, óleos vegetais e gorduras, atendendo tanto a área de biocombustíveis quanto a de alimentos (óleos, margarinas, manteiga), de acordo com normas internacionais.

O uso do Rancimat tem suas vantagens em relação ao método AOM oficial, podemos citar a redução de trabalho e do consumo de reagentes, porém, a limpeza da vidraria tem sido citada como um fator crítico para reprodutibilidade dos resultados, devido às várias etapas com uso de diferentes detergentes ou soluções de limpeza, ocasionando diferenças no processo de lavagem e também nos resultados.

Encontram-se disponíveis na literatura diversas determinações do período de indução de óleos e gorduras sob diferentes condições de temperatura, fluxo de ar e quantidade de amostra utilizada. A diversidade quanto às metodologias dificulta análises comparativas.

3.8 Cinética Química

Cinética química é a parte da Química que estuda a velocidade das reações químicas e os fatores que a influenciam.

A velocidade de uma reação quantifica a rapidez com que a reação ocorre. Algumas reações demoram largos períodos de tempo, séculos ou mesmo milênios. A formação de combustíveis fósseis é um exemplo destas reações lentas. Outras reações são muito rápidas,

como as combustões explosivas. A velocidade de reação está relacionada com a frequência a que as moléculas de reagentes se combinam formando novos compostos químicos.

A teoria da colisão também contribui para interpretar o fenômeno da reação química. De acordo com a teoria da colisão, para que uma reação ocorra é necessário que as moléculas de reagentes colidam entre si. Mas desta colisão só resultam novos compostos se as moléculas de reagentes estiverem orientadas de forma correta e se a energia das moléculas que colidem for igual ou superior à energia de ativação. O aumento do número de colisões entre as moléculas, que pode ser obtido por elevação da temperatura, incrementa a probabilidade de ocorrência de reação e também a velocidade de uma reação, que será mais rápida (LEVENSPIEL, 1999).

3.8.1 Energia de Ativação (E_a)

Em 1888, o químico sueco Svante Arrhenius sugeriu que as moléculas devem possuir certa quantidade mínima de energia para reagir. De acordo com o modelo de colisão, essa energia vem das energias cinéticas das moléculas se colidindo. Na colisão, a energia cinética das moléculas pode ser usada para esticar, dobrar e basicamente quebrar ligações, levando a reações químicas. Se as moléculas se movem muito lentamente, com pouca energia cinética, elas simplesmente batem entre si sem mudar. Para que reajam, as moléculas que colidem devem ter energia cinética total igual ou maior que um valor mínimo. A energia mínima necessária para iniciar uma reação é chamada da energia de ativação (E_a). O valor de E_a varia de reação para reação (BROWN *et al.*, 2003).

3.8.2 Equação de Arrhenius

Arrhenius observou que para a maioria das reações, o aumento na velocidade com o aumento da temperatura é não-linear. Ele descobriu que a maioria dos dados de velocidade de reação obedece a uma equação baseada em três fatores:

- (a) a fração de moléculas que possuem energia igual ou maior que E_a ;
- (b) o número de colisões que ocorrem por segundo e
- (c) a fração de colisões que tem orientação apropriada.

Esses três fatores são incorporados na equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (a)$$

Em que:

k = constante de velocidade,

E_a = energia de ativação,

R = constante dos gases ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$),

T = temperatura absoluta [$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$],

A = fator de frequência.

O fator de frequência (A) é constante, ou quase constante, à medida que a temperatura varia. Ele está relacionado com a frequência das colisões e a probabilidade com que as colisões são orientadas de maneira favorável. À medida que o valor de E_a aumenta, k diminui porque a fração de moléculas que possui a energia necessária é menor. Portanto, as velocidades de reações diminuem à medida que E_a aumenta (BROWN *et al.*, 2003).

3.8.3 Determinando a Energia de Ativação

Tomando o logaritmo natural dos dois lados da **equação de Arrhenius** (a), temos:

$$\ln k = -\left(\frac{E_a}{RT}\right) + \ln k \quad (b)$$

Se usarmos a fórmula da inclinação-intercepto, que sempre pode ser aplicada para qualquer relação linear:

$$y = mx + b \quad (c)$$

$$y = \ln k$$

$$m = -\left(\frac{E_a}{RT}\right) \text{ (inclinação da reta)}$$

$$x = \left(\frac{1}{T}\right)$$

b = intercepto no eixo

A equação (b) tem a forma de uma reta; ela determina que um gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ será uma reta com inclinação igual a $-\left(\frac{E_a}{RT}\right)$ e intercessão de y igual a $\ln A$. Portanto, a

Fundamentação Teórica

energia de ativação pode ser determinada ao se medir k em uma série de temperaturas, colocando em um gráfico $\ln k$ versus $\frac{1}{T}$ e, então, calculando-se E_a a partir da inclinação da reta resultante (BROWN *et al.*, 2003).

CAPÍTULO 4

EXPERIMENTAL

4. EXPERIMENTAL

Nesse capítulo estão relacionados os métodos e equipamentos utilizados nas análises do óleo de girassol, biodiesel etílico de girassol e suas misturas diesel/biodiesel (B5, B10, B15, B20, B25 e B50%). Os experimentos foram realizados no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), no Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), no LACOR/ Setor de Biocombustíveis, Instituto Nacional de Tecnologia do Rio de Janeiro, no laboratório de combustíveis da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e laboratório de combustíveis da Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

4.1 Caracterização do Óleo de Girassol

O óleo de girassol refinado foi adquirido em supermercados, seco em estufa por 3 horas, submetido à análise de acidez, índice de saponificação e umidade, obtendo desta forma melhores condições para efetivação da reação de transesterificação.

4.1.1 Propriedades Físico-Químicas do Óleo de Girassol

a) Índice de Acidez

Na realização do teste de acidez do óleo, foi utilizado o método titulométrico Cd 3a-63 da AOCS. O óleo foi submetido a um processo de desumidificação em estufa a 100 °C por 1 hora e depois resfriado em dessecador por 40 min.

Uma massa de 2 g do óleo foi transferida para um frasco Erlenmeyer de 125 mL, juntamente com 25 mL de solução de éter – álcool (2:1) previamente neutralizado com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol.L⁻¹. Foram adicionadas 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se com solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ até atingir a coloração rósea (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

O cálculo foi feito utilizando a equação (1)

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V \cdot f \cdot 5,61}{P}$$

(1)

Em que:

V = número de ml de solução de hidróxido de sódio a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ gasto na solução;

f = fator da solução de hidróxido de sódio;

P = massa (gramas) da amostra.

b) Índice de Saponificação

Pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer de 250 mL e adicionou-se 20 mL de solução etanólica de hidróxido de potássio (KOH) a 4%. O erlenmeyer foi adaptado a um condensador de refluxo e aquecido até ebulição branda, por 30 minutos. Após resfriamento, a temperatura ambiente, adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se a quente com ácido clorídrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ até o desaparecimento da cor rosa. A diferença entre os volumes de mL de ácido clorídrico gastos nas duas titulações é equivalente à quantidade de hidróxido de potássio gasto na saponificação.

O índice de saponificação foi calculado pela equação (2)

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{V \cdot f \cdot 28}{P}$$

(2)

Em que:

V = diferença entre os números de mL do ácido clorídrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ gastos nas duas titulações;

f = fator de ácido clorídrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$;

P = massa (gramas) da amostra.

c) Teor de Umidade

A determinação de umidade foi efetuada com base no método de perdas de massa por dessecação em estufa. Para tanto, 5,0 g de óleo foram pesados em cadinho de porcelana e aquecidos a 105 °C durante uma hora em estufa. Após o aquecimento, as amostras foram tampadas e resfriadas em dessecador com cloreto de cálcio anidro (CaCl_2) até atingirem temperatura ambiente. Foram então pesados novamente e o teor de umidade foi determinado pela diferença nas massas do conjunto cadinho/óleo (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

4.2 Síntese do Biodiesel (Rota Etilica)

A obtenção do biodiesel foi realizada no LACOM, seguindo a metodologia de transesterificação por meio de catalise básica, utilizando-se 30% de álcool etílico, 1% de KOH para cada 100 g de óleo, razão molar (1:6).

O etóxido de potássio foi obtido misturando o álcool etílico com o KOH. Após a homogeneização, esta solução foi adicionada a um balão de fundo chato, contendo o óleo de girassol, sobre uma placa de agitação magnética, durante 7 horas, à temperatura ambiente para efetuar a reação de transesterificação. Em seguida a mistura reacional foi colocada em um funil de decantação para separação das fases. Após repouso de 30 minutos, foi observado duas fases: uma menos densa e clara (contendo ésteres etílicos) e outra mais densa e escura (rica em glicerina), processo mostrado na Figura 4.1. Com isto, foi promovida a quebra da molécula do triacilglicerídeo, gerando mistura de ésteres etílicos, dos ácidos graxos correspondentes, liberando a glicerina como subproduto (DANTAS, 2006; FUDUKA *et al.*, 2001). Após o repouso de 24 h a glicerina foi retirada e o conteúdo restante do funil de decantação foi submetido ao processo de lavagem para remoção das impurezas e dos álcalis residuais. A lavagem foi efetuada neutralizando o meio com uma solução de HCl na concentração $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, e depois com água destilada a 90 °C. A neutralização do catalisador na água de lavagem foi confirmada por meio do indicador fenolftaleína 1%.

O biodiesel obtido foi aquecido a 100 °C por 20 min. para eliminar o álcool e água. Em seguida o mesmo foi seco com sulfato de sódio anidro (NaSO_4), filtrado e submetido as análises físico-químicas.

Experimental



Figura 4.1 Processo de obtenção do biodiesel etílico de girassol: solução etanólica de potássio **(a)**, adição solução etanólica de potássio no óleo de girassol **(b)**, misturas para decantação **(c)**, separação das fases **(d)**, processo de lavagem **(e)** biodiesel etílico de girassol **(f)**

4.3 Preparação das Misturas Biodiesel/Diesel Fóssil

As misturas foram preparadas adicionando biodiesel puro (B100) ao diesel do tipo B (conhecido como metropolitano), nas seguintes proporções: 5% (B5), 15% (B15), 20% (B20), 25% (B25), 50% (B50) em volume.

4.4 Análises Físico-Químicas do Biodiesel e das Misturas Biodiesel/Diesel Fóssil

O biodiesel foi analisado de acordo com as normas da American Society of Testing and Materials (ASTM), Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e American Society Official and Tentative Methods (AOSC), indicadas pela Resolução nº 42 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), e do diesel de acordo com a Portaria 310/2001 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Os ensaios relacionados no item a seguir, foram realizados para avaliar a qualidade do biodiesel, das misturas biodiesel/diesel e do diesel.

4.4.1 Massa Específica

A massa específica 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. Após a calibração do equipamento com água destilada, mede-se 50mL de amostra e preenche-se a célula do densímetro para fazer a determinação da massa específica. A leitura foi feita diretamente no visor do equipamento a 20 °C em g/cm³.

4.4.2 Destilação

Os parâmetros de destilação (evaporados, ponto inicial e final de ebulição) foram determinados seguindo as normas NBR 9619 e ASTM 86. As destilações foram realizadas nas amostras de diesel e nas misturas biodiesel/diesel, utilizando-se um destilador automático HERZOG modelo HDA 628, equipado com balão de destilação, condensador, banho de resfriamento, caixa protetora, aquecedor, suporte para balão, proveta graduada e sensor de temperatura.

Para realização da análise, destilam-se 100 ml da amostra, sob condições específicas conforme sua natureza.

4.4.3 Enxofre Total

O teor de enxofre (S) foi determinado segundo a norma ASTM D- 4294 utilizando-se um equipamento de Fluorescência de Raio-X, por energia dispersiva (EDX), marca Shimadzu, modelo EDX – 800.

O equipamento possui curva de calibração com três pontos , baseada na contagem líquida de enxofre em padrões conhecidos. A análise foi realizada incidindo raios-X, em uma célula contendo a amostra.

4.4.4 Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática foi determinada em um viscosímetro do tipo TVB 445, ISL na temperatura de 40 °C, seguindo a norma ASTM D 445, em triplicata.

4.4.5 Índice de Acidez

O índice de acidez foi determinado de acordo com a norma ASTM D 14448. A determinação é realizada por titulação utilizando NaOH e fenolftaleína como indicador.

4.4.6 Água e Sedimentos

Para determinar o teor de água e sedimentos, 100 mL de biodiesel são colocados em um tubo de vidro, centrifugado com rotação de $2,2 \times 10^3$ rpm por um tempo médio de $6,0 \times 10^2$ s em um tubo próprio calibrado para a realização das medidas. Para esse ensaio utilizou-se uma centrífuga BE-4004-28. Depois da centrifugação o volume de água e sedimentos foi lido diretamente no tubo e registrados como a porcentagem volumétrica da água e sedimentos da amostra. A metodologia usada foi descrita pela norma ASTM D 2709.

4.4.7 Ponto de Fulgor

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

4.4.8 Glicerina Livre

O teor de glicerina livre foi determinado pela norma da ASTM D 6584, neste método a amostra de biodiesel etílico de girassol é saponificada e a glicerina liberada é separada da parte graxa por extração com solução ácida.

4.5 Composição Química do Óleo e do Biodiesel Etílico de Girassol

As análises na região do infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- ^1H) foram utilizadas para investigar os compostos formados no processo da reação de transesterificação do óleo e do biodiesel de girassol, através do reconhecimento das absorções características dos grupos funcionais presentes e deslocamentos químicos.

4.5.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

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

4.5.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN -¹H)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio permite elucidar estruturas de espécies químicas, bem como determinar quantitativamente a espécie absorvente. A técnica está baseada na medida da absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência (rf) de cerca de 4 a 900 MHz.

Os espectros de RMN ¹H foram obtidos em um equipamento VARIAN, GEMINI-300BB, em Clorofórmio Deuterado.

4.5.3 Cromatografia em Fase Gasosa

Esta técnica foi utilizada para determinar a composição do óleo de girassol e o teor de ésteres do biodiesel. Foram determinados por cromatografia gasosa acoplado ao espectrômetro de massa (CG-MS), equipado com injetor split; da marca Shimadzu, modelo GCMS-QP2010, com amostrador automático. A coluna capilar utilizada foi uma Durabond - DB-5HT (Agilent Technologies). O gás de arraste utilizado foi o hélio em uma vazão de 3 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e o volume de injeção de amostra foi de 1 μL . A temperatura do detector MS foi de 250 °C

Foram pesadas 0,05 g da amostra no recipiente de análise, com o auxílio de uma balança analítica com precisão de 0,0001 g, numa proporção 5:20 (amostra e solvente). A programação do forno para a realização das análises de teor de ésteres está apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Condições de programação de temperatura do forno para análise de teor de éster

Programação de Temperatura do Forno		
Temperatura Inicial	130 °C	1 minuto
Taxa de aquecimento 01	2 °C.min ⁻¹ até 170 °C	1 minuto
Taxa de aquecimento 02	1 °C.min ⁻¹ até 187 °C	1 minuto
Taxa de aquecimento 03	20 °C.min ⁻¹ até 250 °C	10 minutos

Os ácidos graxos foram identificados por comparação do espectro de massas com os padrões existentes na biblioteca do software (Mass Spectral Database NIST/EPA/NIH).

4.6 Análise Térmica

As técnicas Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) foram usadas para analisar o biodiesel e suas misturas biodiesel/diesel, sem antioxidantes, quanto a sua estabilidade termo-oxidativa, como também para verificar o efeito da adição de antioxidantes, em diferentes proporções, e desta forma a melhor concentração adicionada ao biodiesel para realizar as determinações dos parâmetros cinéticos.

4.6.1 Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas em condições não isotérmicas (dinâmica) e isotérmicas, em um analisador térmico simultâneo TG/DTA, marca

SHIMADZU, modelo DTG-60H, em atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL.min⁻¹, na razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e intervalo de temperatura de 25-600 °C. A massa da amostra utilizada foi em torno de 10 mg, colocadas em cadinho de alumina. As curvas isotérmicas foram construídas com base nas curvas dinâmicas, que forneceram a temperatura na qual é possível realizar a termodecomposição das amostras. O intervalo de temperatura utilizado foi de 160-200 °C.min⁻¹, com variação de 10 °C.min⁻¹, atmosfera de ar com fluxo de 50 mL.min⁻¹.

4.6.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA) foi feita em um analisador térmico simultâneo TG-DTA, marca SHIMADZU, modelo DTG-60H, em atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL.min⁻¹, na razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e intervalo de temperatura de 25-600 °C.

4.6.3 Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC)

As curvas PDSC foram obtidas através de um calorímetro exploratório diferencial acoplado a uma célula de pressão, marca TA Instruments, modelo DSC 2920, utilizando condições de análises dinâmicas e isotérmicas. As dinâmicas se processaram utilizando cadinho de platina, com cerca de 10 mg da amostra, sob atmosfera de oxigênio e pressão de 1400 kPa, com razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, no intervalo de temperatura de 25 a 600 °C. As isotermas foram realizadas nas mesmas condições de atmosfera e quantidade de amostra, sob pressão 700, 1400 e 2100 kPa, mas com temperatura de isoterma de 110 °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).

4.7 Preparação das amostras de biodiesel com diferentes concentrações dos antioxidantes: BHT, TBHQ e α -tocoferol

Foram adicionados ao biodiesel de girassol os antioxidantes α -tocoferol, BHT, TBHQ, nas concentrações de 200, 500, 1000, 2000 e 2500 mg.kg⁻¹, utilizando uma balança analítica de precisão 0,0001 g, marca Mettler Toledo.

4.8 Escolha da melhor concentração de antioxidante no biodiesel etílico de girassol usando a técnica do PDSC dinâmico

A concentração de antioxidante mais adequada foi determinada através da sobreposição das curvas de PDSC, das amostras com as concentrações citadas no item 4.7. A amostra de biodiesel com antioxidante com maior temperatura de oxidação foi escolhida como a concentração mais adequada do antioxidante.

4.9 Estudo cinético do biodiesel etílico de girassol, com os antioxidantes BHT, TBHQ e α -tocoferol

O estudo cinético do biodiesel foi realizado através de dados coletados das curvas de TG/DTG, utilizando o método isotérmico de análise, nas temperaturas de 160, 170, 180, 190 e 200 °C. Os parâmetros cinéticos, energia de ativação (E_a) e fator de frequência (A) foram determinados utilizando-se um modelo matemático de Arrhenius.

4.10 Teste de Oxidação Acelerada (Rancimat, Método EN 14112)

As amostras do biodiesel de girassol aditivado com antioxidantes em diversas concentrações foram analisadas de acordo com o método Rancimat, segundo a Norma Européia (EN 14112) utilizando o equipamento de marca METROHM (Modelos Rancimat 743 e 847).

As amostras foram analisadas sob aquecimento na temperatura de 110 °C e fluxo constante de ar 10 L.h⁻¹. O fator de correção da temperatura (ΔT) foi fixado em 0,9 °C, conforme recomendado pela EN 14112. A quantidade de amostra utilizada foi de 3,0 g. Os produtos formados pela decomposição são arrastados por um fluxo de ar para dentro de uma célula condutivimétrica de medição abastecida por água destilada, que passa a dissolver os ácidos voláteis provenientes do biodiesel. A condutividade dessa célula é monitorada automaticamente, sendo o tempo de indução (IP) determinado no momento em que verificasse a elevação súbita da condutividade. Para confiabilidade do método empregado os testes de oxidação acelerada foram realizados ensaios em triplicata.

4.11 Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

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

4.12 Ponto de Névoa e Fluidez

A determinação do ponto de névoa (PN) e fluidez (PF) foram realizados no equipamento de marca TANAKA, modelo MPC 102 L com as normas ASTM D 2500 e ASTM D 97, respectivamente.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após, a verificação das características físico-químicas do óleo de girassol, o mesmo foi submetido à reação de transesterificação em meio básico, para obtenção do éster etílico. O Biodiesel obtido, foi submetido às análises de ponto de fulgor, índice de acidez, massa específica relativa, viscosidade cinemática, teor de água, ponto de névoa etc. Em seguida, as misturas foram preparadas adicionando biodiesel (B100) ao diesel tipo B, conhecido como metropolitano, também foram adicionadas diferentes concentrações dos antioxidantes: BHT, TBHQ e α -tocoferol ao biodiesel puro, para observar o efeito da adição destes produtos sobre a estabilidade oxidativa, bem como a determinação dos parâmetros cinéticos.

5.1 Óleo de Girassol

5.1.1 Caracterização Físico-Química

Para não haver interferência na reação de transesterificação é necessário um controle de qualidade das matérias primas utilizadas antes de iniciar a reação. O óleo deve apresentar 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. O teor de umidade deve estar abaixo de 0,5%, pois a umidade também interfere na produção do biodiesel.

Conforme os resultados apresentados na Tabela 5.1, os valores do índice de acidez e do teor de umidade no óleo ficaram abaixo dos limites considerados aceitáveis para produção de biodiesel, desta forma, não houve a necessidade de tratamento prévio do óleo, como acontece em alguns óleos utilizados na produção de biodiesel. O índice de saponificação ($109,4028 \text{ mg KOH.g}^{-1}$) encontrado mostra que o óleo possui baixo teor em matéria saponificável, comparado com outros óleos vegetais, como o de soja, milho e andiroba, ($177,8$; $179,8$ e $193,84 \text{ mg KOH.g}^{-1}$), respectivamente (SILVA *et al.*, 2005).

Tabela 5.1 Propriedades físico-químicas do óleo de girassol

Caracterizações	Óleo de girassol
Índice de Acidez (mg KOH.g ⁻¹)	0,059
Índice de Saponificação (mg KOH.g ⁻¹)	109,403
Teor de umidade (%)	0,066

Outras propriedades físico-químicas com óleo de girassol bruto foram analisadas por FERRARI e SOUZA (2009), segundo metodologias recomendadas pela ANP, apresentando como resultados: ponto de fulgor (310,5 °C), índice de acidez (0,07 mg KOH.g⁻¹), índice de peróxido (5,88 meq.kg⁻¹), viscosidade cinemática a 40 °C (31,49 mm².s⁻¹) e resíduo de carbono (0,42% m.m⁻¹).

CHAVES (2008) caracterizou o óleo de girassol refinado quanto ao teor de umidade (0,0568%), índice de acidez (0,0557 mg KOH.g⁻¹), índice de peróxido (8,0581%), e índice de iodo (123,6408 cg I₂.g⁻¹). O valor encontrado do índice de iodo concordou com os dados da composição química do mesmo, a presença de um maior teor em ésteres insaturados (McCORNICK *et al.*, 2001).

5.1.2 Composição química do óleo de girassol

5.1.2.1 Espectro na Região do Infravermelho do óleo de girassol

No espectro de absorção na região do infravermelho do óleo girassol (Figura 5.1), observou-se uma banda de absorção de deformação axial H-C=(sp²) em 3009 cm⁻¹, bandas de absorções em 2924 e 2855 cm⁻¹ originadas da deformação axial assimétrica e simétrica da ligação H-C (sp³). A absorção intensa em 1744 cm⁻¹ referente a deformação axial do grupo carbonila (C=O) do triacilglicerídeo. O sinal em 1458 cm⁻¹ foi atribuído à deformação angular simétrica no plano do grupo metileno. Em 1157 cm⁻¹ observou um sinal largo e relativamente intenso, característico da deformação axial do grupo funcional (C – O – C) e a absorção de 725 cm⁻¹ foi associada às deformações fora do plano dos grupos CH₂ (SILVERSTAIN, 2000).

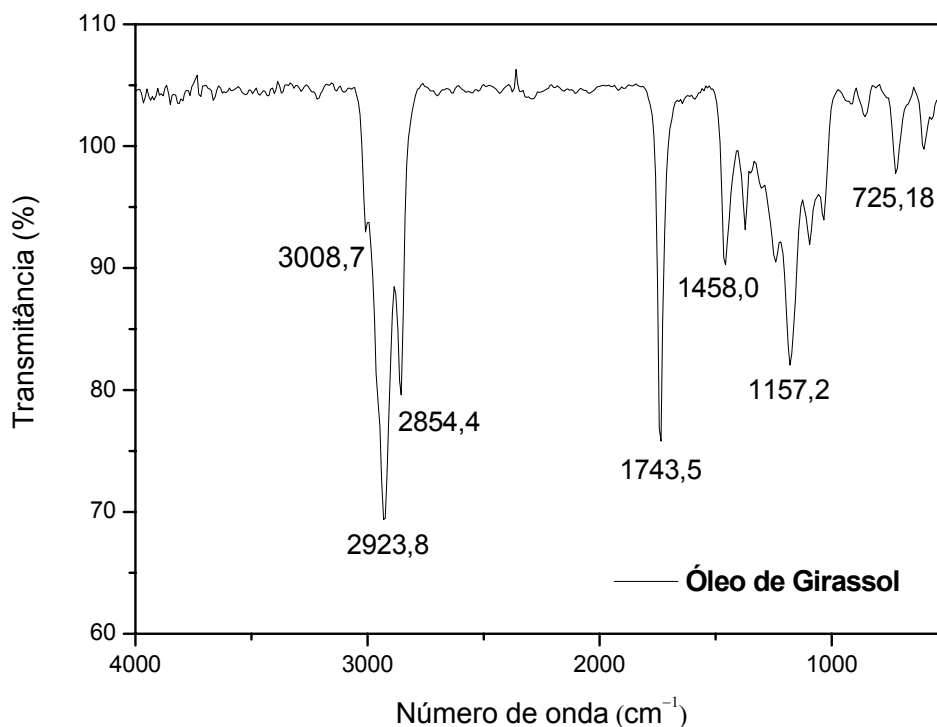


Figura 5.1. Espectro de absorção na região do infravermelho do óleo de girassol

5.1.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H) do óleo de girassol

No espectro de RMN ¹H do óleo girassol mostrado na Figura 5.2 observou-se a presença dos sinais característicos de triacilglicerídeos. O intervalo de 4,0 a 4,4 mg.kg⁻¹, representados por dubletos de dubletos correspondem aos hidrogênios dos grupos H₂C do glicerol, e próximo a 5,3 mg.kg⁻¹, correspondente aos multipletos atribuídos aos hidrogênios dos carbonos olefinicos dos triacilglicerídeos. O tripleto próximo a 0,9 mg.kg⁻¹ corresponde aos hidrogênios de H₃C- terminais das cadeias dos triacilglicerídeos. Observaram-se ainda os sinais dos hidrogênios de -CH₂- da cadeia linear em 1,3 mg.kg⁻¹, os hidrogênios dos grupos metilênicos -CH₂- nos carbonos α-carbonila em 2,3 mg.kg⁻¹ e os hidrogênios metilênicos -CH₂-C= vizinhos aos carbonos insaturados da cadeia linear próximos a 2 mg.kg⁻¹.

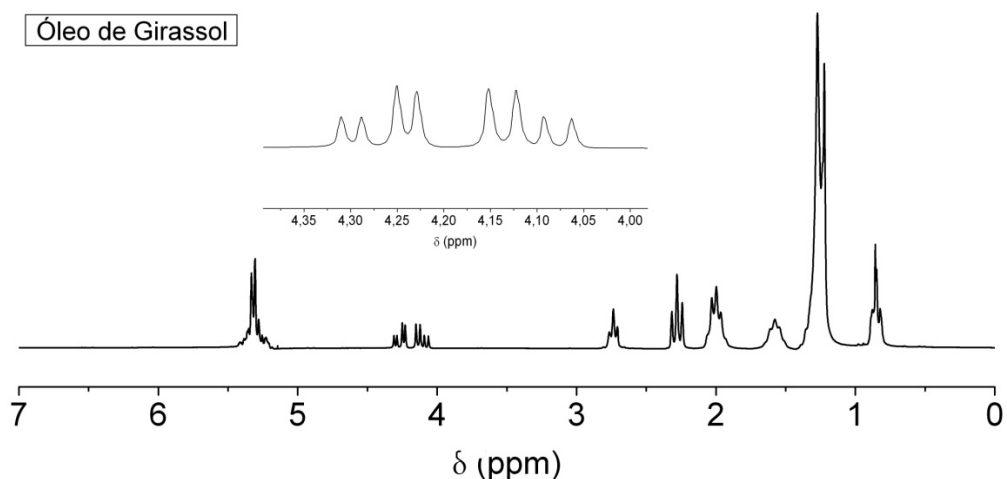


Figura 5.2. Espectro de RMN ^1H do óleo de girassol

5.1.2.3 Análise de cromatografia do óleo de girassol

Através da cromatografia de fase gasosa foi possível determinar o percentual de ésteres do óleo de girassol. Na Tabela 5.2 estão descritos os resultados da composição dos ácidos graxos presentes no óleo. Os ácidos graxos predominantes foram o linoleato e oleato, por serem ácidos insaturados promovem uma menor estabilidade oxidativa ao óleo. Segundo análise efetuada na Universidade Federal do Maranhão (UFMA), pode ser apontado o percentual de pureza associada aos triacilglicerídeos de 97,84%.

Tabela 5.2 Percentual de ésteres do óleo de girassol

Ésteres de ácidos graxos	Massa Molar	% (ésteres)	
Hexadecanoato	C16:0	270	11,727
Estereato	C 18:0	298	0,756
Linoleato + Oleato	C 18:2 / C18:1	294/296	68,538
Linolenato	C 18:3	292	7,637
Outros	-	-	9,184

5.1.3 Estudo térmico do óleo de girassol

A amostra do óleo de girassol foi avaliada em atmosferas de ar sintético e em nitrogênio, nas razões de aquecimento 10, 15 e 20 °C.min⁻¹. As Figuras 5.3 e 5.4 mostram as sobreposições das curvas TG em ar sintético e suas respectivas curvas DTG.

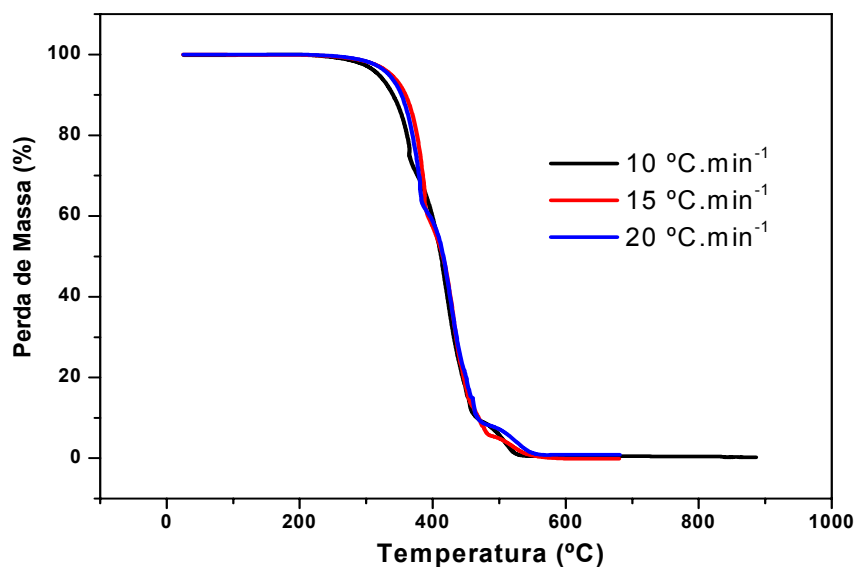


Figura 5.3 Curvas TG sobrepostas do óleo de girassol em atmosfera de ar sintético

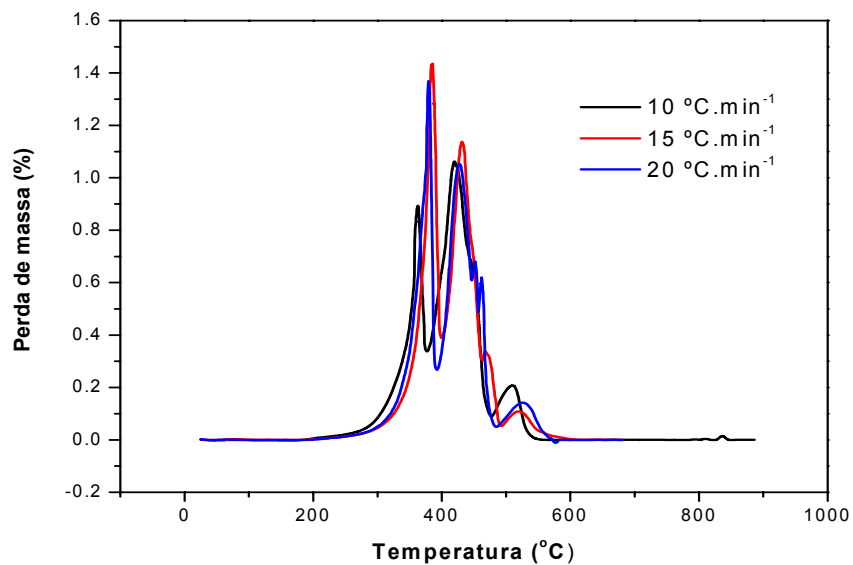


Figura 5.4 Curvas DTG do óleo de girassol em atmosfera de ar sintético nas razões de aquecimento 10, 15 e 20 °C.min⁻¹

Para uma melhor avaliação e visualização das curvas TG, algumas vezes utiliza-se a termogravimetria derivada (DTG). A curva DTG mostra com mais clareza os pontos inicial e final do processo, sendo a área diretamente proporcional à variação de massa, levando à pronta determinação da temperatura do pico.

Nas curvas sobrepostas TG da Figura 5.3 sob atmosfera de ar sintético, nas 3 razões de aquecimento, foram identificadas várias etapas de decomposição térmica: A primeira etapa de perda de massa pode ser atribuída à volatilidade dos ácidos graxos insaturados, a segunda etapa, provavelmente, atribuída aos ácidos graxos saturados e as demais etapas pode está associada a combustão dos polímeros formados durante o processo de oxidação da amostra. As curvas TG apresentaram perfis semelhantes. Na Tabela 5.3, estão apresentados o intervalo de temperatura, a temperatura de pico e a perda de massa, para cada etapa de decomposição térmica.

Tabela 5.3 Dados termogravimétricos nas razões de aquecimento 10, 15 e 20 °C.min⁻¹.

Atmosfera	Temperatura (°C)	Etapas	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	T _{pico} (°C)	ΔMassa (%)
Ar Sintético	10	1	185	376	364	29,75
		2	376	450	417	53,55
		3	450	477	453	8,02
		4	477	554	511	8,40
	15	1	215	398	386	41,83
		2	398	461	433	45,31
		3	461	491	471	7,3
		4	491	572	521	5,3
	20	1	225	392	379	39,23
		2	392	447	427	38,99
		3	447	456	452	6,27
		4	456	484	462	7,488
5		484	571	526	7,423	

As Figuras 5.5 e 5.6 mostram as sobreposições das curvas TG em atmosfera de nitrogênio e suas respectivas curvas DTG.

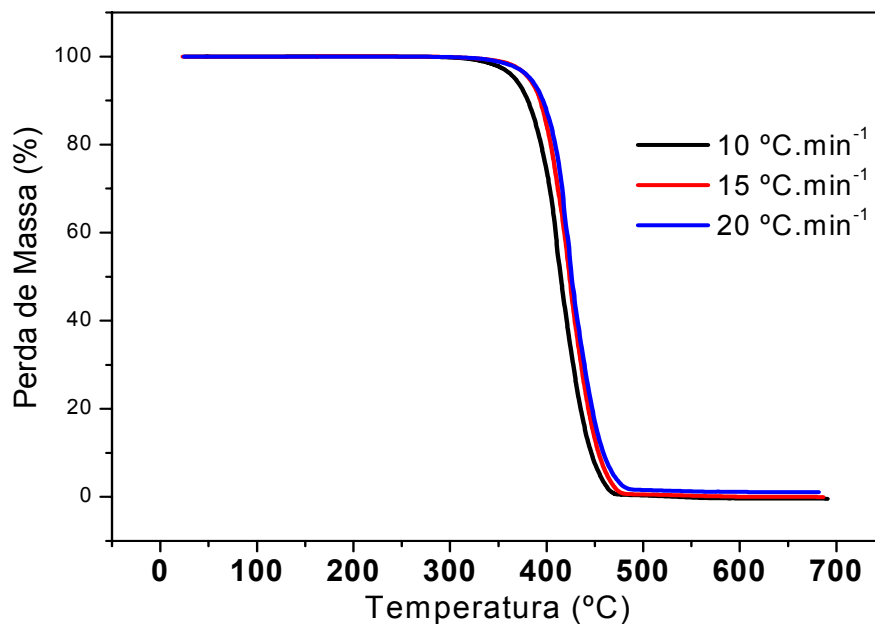


Figura 5.5 Curvas TG sobrepostas do óleo de girassol em atmosferas de nitrogênio

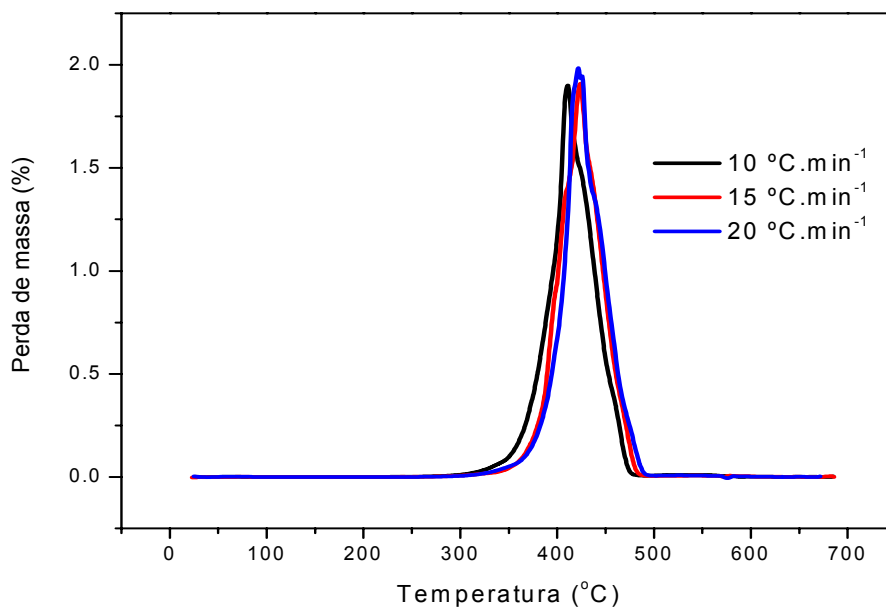


Figura 5.6 Curvas DTG do óleo de girassol em atmosfera de nitrogênio, nas razões de aquecimento 10, 15 e 20 °C.min⁻¹

Em atmosfera de nitrogênio as curvas de TG apresentaram uma única etapa de perda de massa, em todas as razões de aquecimento. O nitrogênio é um gás inerte, não reagindo portanto com os triacilglicerídeos que constituem os óleos e gorduras. Assim, a perda de massa em atmosfera de nitrogênio está relacionada à degradação térmica do óleo de girassol, e conseqüentemente, às suas constituições químicas, e não a reações químicas com o gás de forno. A Tabela 5.4 mostra os dados termogravimétricos obtidos.

Tabela 5.4 Dados termogravimétricos nas razões de aquecimento 10, 15 e 20 °C.min⁻¹.

Atmosfera	Temperatura (°C)	Etapas	T_{inicial} (°C)	T_{final} (°C)	T_{pico} (°C)	ΔMassa (%)
N ₂	10	1	291	484	411	99,43
	15	1	309	490	499	98,27
	20	1	302	422	499	98,27

A comparação das curvas sobrepostas TG do óleo, nas atmosferas de ar sintético e de nitrogênio, (Figuras 5.3 e 5.5) mostra que as atmosferas tiveram influência na decomposição do óleo de girassol, uma vez que, o processo de decomposição foi iniciado mais rápido sob atmosfera oxidante (ar sintético) do que inerte (nitrogênio). Pode-se atribuir os primeiros eventos à volatilização dos ácidos graxos insaturados e saturados de cadeia curta. Os demais eventos estão associados à combustão dos polímeros formados durante o processo de oxidação do óleo de girassol.

5.2 Biodiesel Etílico de Girassol, Misturas e Diesel Fóssil

5.2.1. Caracterização Físico-Química

A cor do combustível é uma característica físico-química (sensorial) que pode indicar alterações, podendo estar associadas a contaminações, como por exemplo, o ingresso de água, degradações por estocagem prolongada e até mesmo a problemas no processo de produção. No biodiesel etílico de girassol foi constatado aspecto límpido e isento de impurezas. As Tabelas 5.5 e 5.6 mostram alguns resultados obtidos do biodiesel etílico de girassol, das suas misturas (B5, B10, B15, B20, B25 e B50%) e do diesel.

Tabela 5.5 Resultados das análises do biodiesel etílico de girassol, das misturas e do diesel. Limites de acordo com as normas (ANP, ABNT e ASTM).

Parâmetros	Amostras								Limites
	DIESEL	B5	B10	B15	B20	B25	B50	B100	
Massa Específica a 20°C Kg.m ⁻³	840	841	843	845	847	849	860	879	820 - 880B 820 - 865D
Número de Cetano, min. (6)	54	55	55	55	55	-	-	-	42
Ponto de Fulgor °C, min.	60	57	58	61	62	63	73	174	38
Água e Sedimentos	-	-	-	-	-	-	-	0,0	0,02
Índice de Acidez, máx.	-	-	-	-	-	-	-	0,50	0,50
Enxofre total, máx. mg.kg ⁻¹	-	-	-	-	-	-	-	31	50
Glicerina Livre (%), Max.	-	-	-	-	-	-	-	0,014	0,02

(B = Biodiesel e D = Diesel)

Analisando a tabela 5.5, observou-se que as amostras encontram-se dentro das normas estabelecidas pela Resolução 42 da ANP. O biodiesel etílico de girassol apresentou um teor de enxofre satisfatório, o que corresponde uma grande vantagem, por causa da diminuição na emissão dos gases de enxofre que são eliminados na queima de motores diesel. A importância da determinação de enxofre é que na combustão ele se converte em óxidos (SO₂ e SO₃) e se os gases condensarem em superfícies frias ocorre uma corrosão forte pelos ácidos que se formam.

O ponto de fulgor encontrado em todas as amostras estava de acordo com o limite mínimo (38) estabelecido pelas normas citadas anteriormente. Esta determinação é essencial, devido ser uma das propriedades para classificação dos produtos combustíveis, determinando o risco de inflamabilidade dos mesmos, sendo utilizado nos regulamentos de transporte, armazenamento e manuseio.

O índice de glicerina livre encontrado, confirma uma boa purificação do biodiesel etílico de girassol. O aumento da proporção de biodiesel na mistura biodiesel /diesel, conduz a elevação dos parâmetros massa específica (densidade) devido a viscosidade do biodiesel ser maior frente ao diesel.

Através dos dados obtidos nas Tabelas 5.5 e 5.6, podemos afirmar que os resultados estão dentro das normas estabelecidas pela ANP e ASTM.

Tabela 5.6 Destilação das misturas (B5, B10, B15, B20%) e do diesel

Parâmetros	Diesel	B5	B10	B15	B20	Especificação	Método		
							ABNT	ASTM	
Destilação (°C)	Ponto Inicial de Ebulição	173	172	167	162	137	Anotar	NBR 9619	D 86
	10% Recuperado	210	215	216	218	221	Anotar		
	50% Recuperado	287	294	299	305	309	245 a 310		
	85% Recuperado, máx.	354	354	352	352	352	370 B 360 D		
	90% Recuperado	368	366	363	362	360	Anotar		
	Ponto Final de Ebulição	396	392	396	384	379	Anotar		

(**B**=Biodiesel e **D**=Diesel)

5.2.1.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho do Biodiesel Etilico de Girassol

O espectro do biodiesel etílico de girassol é semelhante ao do óleo de girassol, devido à similaridade estrutural existente entre os triacilglicerídeos e os ésteres. No espectro da Figura 5.7 verificou-se a presença das absorções entre 2931 e 2854 cm^{-1} originadas da deformação axial da ligação H-C (saturado); absorção média axial de C-O em 1180 cm^{-1} referente ao grupo funcional dos ésteres etílicos; absorções fortes referentes à deformação axial da carbonila (C=O) dos ésteres em 1735 cm^{-1} e absorções próximas a 725 cm^{-1} atribuídas aos grupos metileno ($-\text{CH}_2-$)_n.

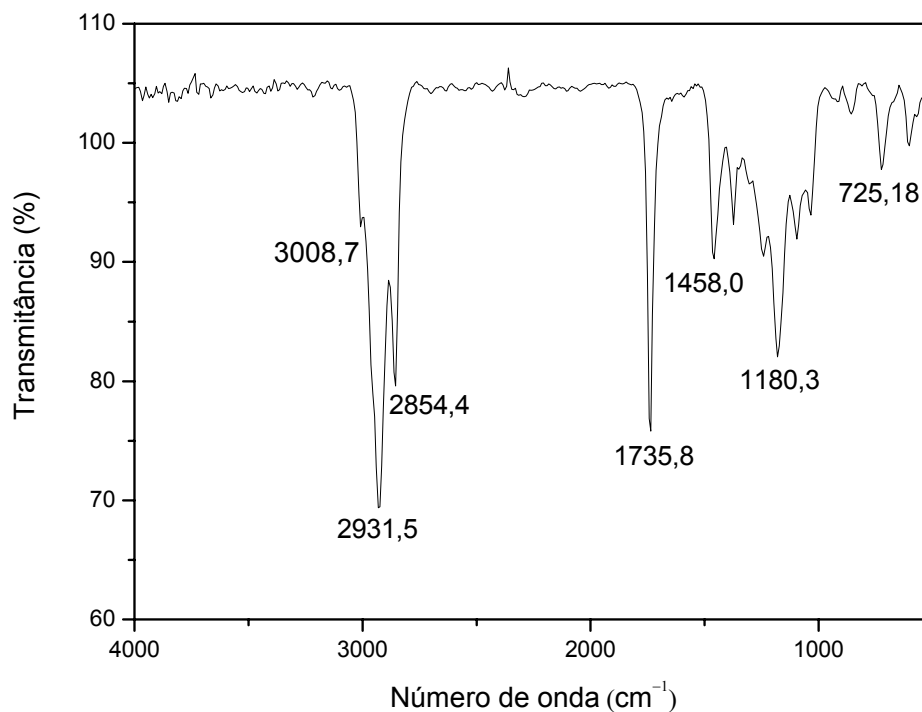


Figura 5.7 Espectro na região do infravermelho do biodiesel etílico de girassol

5.2.1.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) do Biodiesel Etilico de Girassol

No espectro RMN ^1H do biodiesel etílico de girassol, foi evidenciado a ausência dos sinais correspondentes aos hidrogênios do grupo CH_2 dos glicerídeos, nos intervalo de δ 4,0 a 4,5 mg.kg^{-1} (Figura 5.8), existente no espectro do óleo de girassol (Figura 5.1) isso indica. Isso indica a transformação dos triacilglicerídeos em ésteres etílicos.

No espectro do biodiesel etílico de girassol pode ser visto um quarteto bem definido ($\delta = 4,05 - 4,20 \text{ mg.kg}^{-1}$), referente ao acoplamento dos hidrogênios metilênicos da etoxila com os hidrogênios do grupo metila da mesma. E o triplete da etoxila de δ 1,0 a 1,5 mg.kg^{-1} , referente ao acoplamento dos hidrogênios do grupo metila com os hidrogênios do grupo metileno da etoxila.

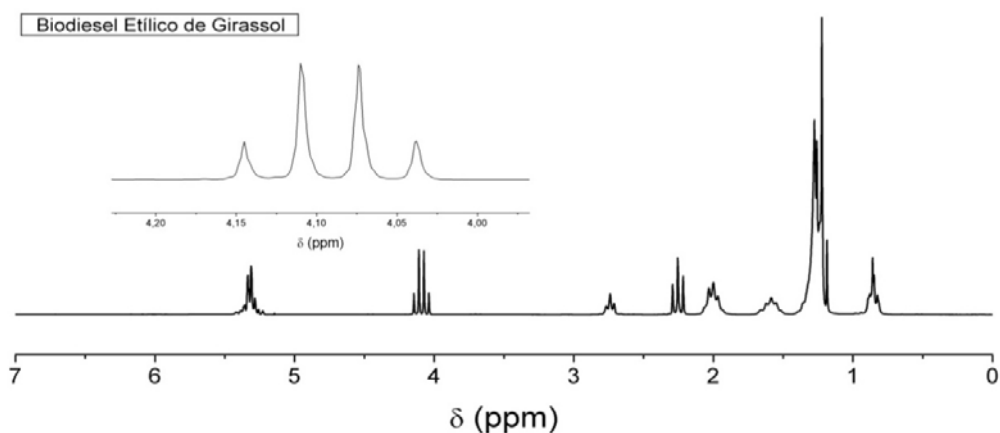


Figura 5.8 RMN ^1H do biodiesel etílico de girassol

5.2.1.3 Análise Cromatográfica do Biodiesel Etilico de Girassol

A Figura 5.9 ilustra o cromatograma dos ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel etílico de girassol. Observou-se pelos picos, a predominância mais uma vez do linoleato de etila e do oleato de etila, presentes também, nos resultados da análise cromatográfica do óleo de girassol.

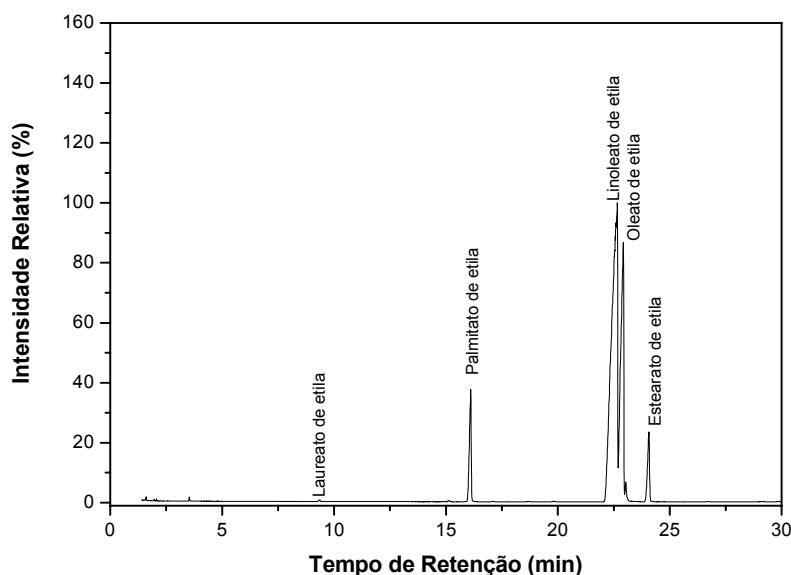


Figura 5.9 Cromatograma do biodiesel etílico de girassol usando CG/MS

Na Tabela 5.7 os resultados dos teores dos ésteres de ácidos graxos foram detalhados e o teor total de ésteres etílicos de 99,72%, confirma a eficiência do processo de purificação adotado após a síntese do biodiesel. Segundo a Norma Européia EN 1403, o teor de ésteres deve está acima de 96,5%.

Tabela 5.7 Composição do biodiesel etílico de girassol

Ésteres de ácidos graxos	Tempo de Retenção (min)	Concentração (%)
Outro	3,527	0,105
Laureato de etila	9,354	0,108
Outro	15,127	0,090
Palmitato de etila	16,105	7,387
Outro	17,093	0,031
Outro	19,816	0,053
Linoleato de etila	22,658	57,180
Oleato de etila	22,926	29,579
Estearato de etila	24,072	5,064
Outros		0,178
Total de ésteres:		99,72

Considera-se que a cromatografia é uma técnica bastante eficiente para avaliar a composição e pureza de ésteres.

Devido à presença predominante de ácidos graxos insaturados, este biodiesel etílico de girassol é menos estável diante do processo degradativo da rancidez oxidativa, do que outros biodieseis que tenham maior predominância com ésteres de ácidos graxos saturados. A ausência de ligações duplas na cadeia de grupos acila (R-CO-), reduz a possibilidade de ataque do oxigênio nestes sítios, estes ácidos graxos saturados contribuem para que sejam mais estáveis no processo oxidativo.

Existem biodieseis derivados de outras oleaginosas que apresentam alta estabilidade oxidativa, comportamento diferente do biodiesel etílico de girassol. SANTOS (2008), mostrou que os biodieseis de babaçu, obtidos pelas rotas etílicas e metílicas, são constituídos pelos ésteres dos ácidos graxos presentes no óleo de babaçu, nos quais predominam o laurato e o miristato. A predominância destes ésteres saturados confere aos biodieseis de babaçu uma alta estabilidade oxidativa.

5.2.2 Características Fluido–Dinâmicas a Baixas Temperaturas

Combustível diesel é susceptível a problemas de ignição na partida e de desempenho quando o veículo e o sistema de combustível são sujeitos a baixas temperaturas.

A tendência de um combustível em solidificar ou gelar em baixas temperaturas pode ser quantificada por vários parâmetros experimentais, como exemplos, as propriedades de fluxo a frio: Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF), Ponto de Névoa (PN) e Ponto de Fluidez (PF). A Tabela 5.8 apresenta os resultados das propriedades de fluxo a frio do biodiesel etílico de girassol.

Tabela 5.8 Resultados das propriedades de fluxo a frio do biodiesel etílico de girassol

Amostra	Parâmetros		
	PEFF (°C)	PN (°C)	PF (°C)
Biodiesel etílico de girassol (B100)	8	1	-5

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

Quando ocorre o abaixamento da temperatura há a formação de núcleos de cristais parafínicos, cuja dimensão está na escala submicrométrica e, portanto, são invisíveis a olho nu. O ponto de névoa encontrado (PN=1) mostra a temperatura em que os cristais se tornam visível, geralmente formam uma suspensão turbida e enevoada. O ponto de fluidez mostrado na Tabela 5.8 (PF=-5), mostra uma temperatura abaixo do ponto de névoa, isto ocorre, quando cristais maiores fundem-se uns aos outros e formam grandes aglomerados que podem restringir ou impedir o fluxo livre do combustível em tubulações e filtros.

5.2.3. Estudo da Estabilidade Oxidativa

Sabendo que tanto a ANP como a Norma Européia (EN 14112) usam o Teste de Estabilidade Oxidativa Acelerada (Rancimat), buscou-se utilizar outra técnica para avaliar a estabilidade oxidativa, a análise por PDSC. Técnica essa que diferencia do Rancimat por ser um método rápido devido a conter uma variável a mais – a pressão; possibilitando trabalhar a temperaturas baixas, e de utilizar pouca quantidade da amostra. Além destas características, a principal vantagem é a realização da análise diretamente na amostra. Ao contrário do Rancimat que possui a desvantagem de avaliar os produtos de volatilização da amostra.

5.2.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão (PDSC)

Foi estudada a eficiência das concentrações 200, 500, 1000, 2000 e 2500 mg.kg⁻¹ dos antioxidantes, α -Tocoferol, TBHQ e BHT adicionadas no biodiesel etílico de

girassol, com objetivo de escolher a mais adequada concentração para realizar o estudo da estabilidade oxidativa.

5.2.3.1.1 Método Dinâmico

5.2.3.1.1.1 Biodiesel Etilico de Girassol

Através da curva PDSC dinâmica é possível obter a temperatura de oxidação e a temperatura do pico. A Figura 5.10 ilustra a curva do biodiesel etílico de girassol, bem como sua temperatura de oxidação ($T_{\text{onset}}=141\text{ °C}$), a temperatura do pico do processo de polimerização ($T_p=163\text{ °C}$) e as demais temperaturas de pico da combustão dos polímeros de baixa e de alta estabilidade térmica.

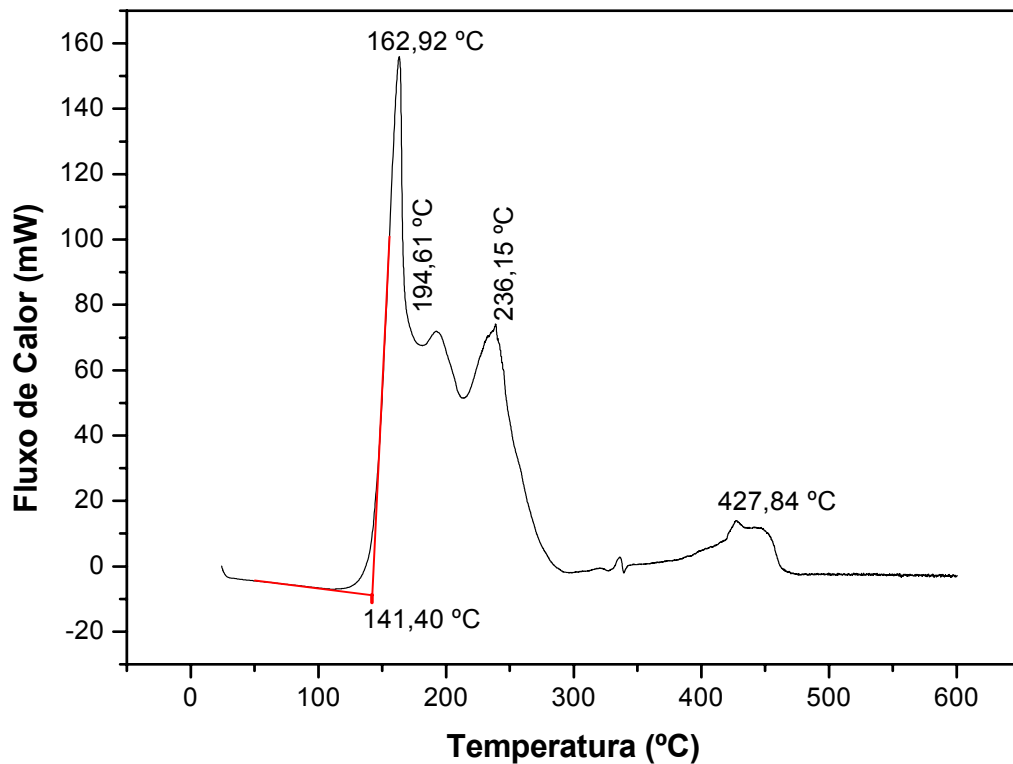


Figura 5.10 Curvas PDSC do biodiesel etílico de girassol

O valor do período de indução oxidativo (PI) do biodiesel etílico de girassol, determinado pela análise do Rancimat foi de 0,75 h, valor este fora das especificações da ANP, de acordo com a Resolução ANP N° 7/2008, a qual determina o valor mínimo de 6 horas. De acordo com esta Resolução, este biodiesel não poderia ser comercializado sem antioxidante.

5.2.3.1.1.2 Biodiesel Etílico de Girassol com o Antioxidante α -Tocoferol

Na Figura 5.11 são mostradas as curvas PDSC do biodiesel de girassol aditivado com o antioxidante α -Tocoferol nas concentrações de 200, 500, 1000, 2000 e 2500 mg.kg^{-1} .

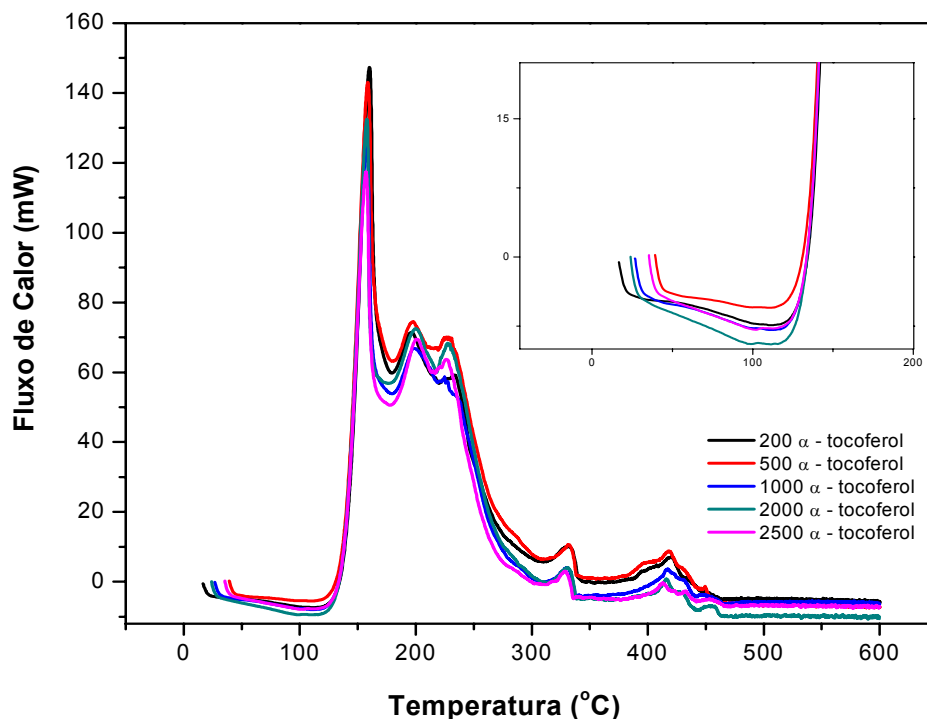


Figura 5.11 Sobreposições das curvas PDSC dinâmico do biodiesel etílico de girassol com adição do antioxidante α -Tocoferol

Os dados obtidos das curvas PDSC da Figura 5.11, como temperatura de oxidação e temperatura do pico de oxidação, juntamente com a análise do Rancimat e dos períodos de indução oxidativa, estão listados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 Resultados da temperatura de oxidação (T_{onset}) e temperatura do pico (T_p) por PDSC e período de indução oxidativa (PI) por Rancimat do biodiesel com α -tocoferol

Concentração do α -tocoferol (mg.kg^{-1})	PDSC		Rancimat
	T_{onset} - ($^{\circ}\text{C}$)	T_p - ($^{\circ}\text{C}$)	PI - (h)
200	138	159	0,80
500	138	158	0,65
1000	138	158	0,93
2000	137	157	1,08
2500	137	157	1,11

Observa-se na Tabela 5.9 uma variação muito pequena (constante) na temperatura de oxidação do biodiesel usando PDSC dinâmico, enquanto que na técnica de Rancimat, ocorreu um aumento do período de indução oxidativa (Rancimat) à medida que aumentava a concentração do antioxidante α -tocoferol, à exceção da amostra contendo 500 mg.kg^{-1} de antioxidante.

Os valores do período de indução oxidativo (PI) do biodiesel etílico de girassol, determinado pela análise do Rancimat indicaram a extrema susceptibilidade deste biodiesel à oxidação. Portanto, encontra-se fora das especificações estabelecidas através da Resolução ANP N° 7/2008, a qual determina o valor mínimo de 6 horas. De acordo com esta Resolução, este biodiesel não poderia ser comercializado.

Quando comparamos resultados do Rancimat com o PDSC, devem ser levados em conta, certos critérios como presença de oxigênio, luz e calor.

Em relação ao α -tocoferol deve ser ressaltado que este não atua como antioxidante ou pró-oxidante do biodiesel etílico de girassol nas concentrações (200, 500, 1000, 2000 e 2500 mg.kg^{-1}), em concordância com os autores (FRANKEL, 1996; CILLARD *et. al*, 1980), que relataram que o α -tocoferol pode atuar como antioxidante ou pró-oxidante dependendo do sistema testado, da concentração, do tempo de oxidação e do método usado para acompanhar a oxidação.

GONDIM (2009), observou através da curva PDSC dinâmico que a adição de α -tocoferol em biodiesel de algodão metílico nas mesmas concentrações estudadas no biodiesel etílico de girassol, reduziu a temperatura inicial da oxidação e não ocorreu um comportamento linear com relação ao aumento de antioxidante em questão.

A técnica PDSC, método dinâmico, além de mostrar a temperatura de oxidação do biodiesel etílico de girassol, mostra também as transições endotérmicas ou exotérmicas. As curvas tiveram comportamentos semelhantes nas diversas concentrações, das várias transições exotérmicas observadas a primeira pode ser atribuída ao processo de oxidação, seguida da polimerização da cadeia dos ésteres de ácidos graxos alquílicos.

Devido a não eficiência do α -tocoferol nas concentrações estudadas, não foi utilizado o mesmo para a realização do estudo cinético da estabilidade oxidativa.

5.2.3.1.1.3 Biodiesel de Girassol Etílico com o Antioxidante BHT

As curvas PDSC do biodiesel etílico de girassol com a adição do antioxidante BHT nas concentrações de 200, 500, 1000, 2000 e 2500 mg.kg⁻¹, são mostradas na Figura 5.12. Estas curvas foram sobrepostas com o intuito de observar a maior temperatura de oxidação, ou seja, maior estabilidade oxidativa, e, conseqüentemente, a escolha da melhor concentração do antioxidante para a realização do estudo cinético da estabilidade oxidativa.

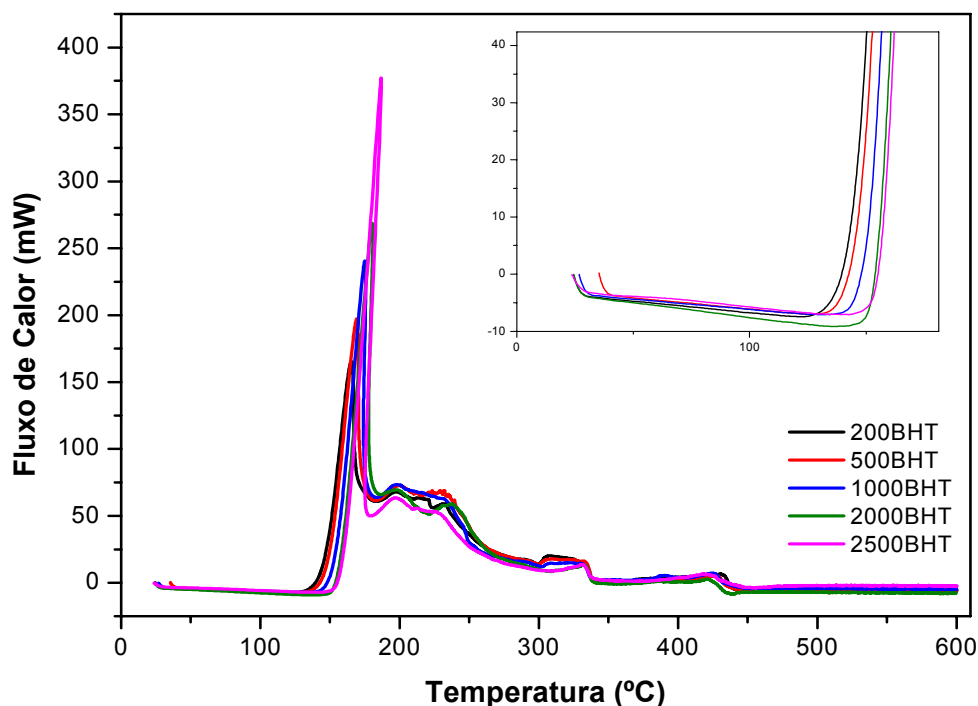


Figura 5.12 Sobreposições das curvas PDSC dinâmico do biodiesel etílico de girassol com adição do antioxidante BHT

Pelas curvas PDSC sobrepostas e os resultados mostrados na Tabela 5.10, foram observados uma boa correlação entre os resultados de PDSC dinâmico e a técnica Rancimat, os quais apresentaram uma ordem crescente do aumento da temperatura de oxidação e do período de indução oxidativo.

A amostra contendo menor concentração apresentou o menor tempo de indução oxidativa e menor temperatura de oxidação, mas comparando com os resultados obtidos do biodiesel etílico de girassol puro, a amostra indica que o antioxidante BHT exerce atividade quando adicionado ao biodiesel etílico de girassol. Porém não é suficiente em elevar o período de indução oxidativa para um valor superior a 6 h a 110 °C, conforme exigido pela ANP.

Tabela 5.10 Resultados da temperatura de oxidação (T_{onset}) e temperatura do pico (T_p) por PDSC e período de indução oxidativa (PI) por Rancimat do biodiesel com BHT

Concentração do BHT(mg.kg ⁻¹)	PDSC		Rancimat
	T_{onset} - (°C)	T_p - (°C)	PI- (h)
200	145	165	1,28
500	148	169	2,01
1000	153	175	2,98
2000	157	179	4,44
2500	160	187	5,09

O BHT foi eficaz em aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel etílico de girassol, nas concentrações estudadas. Foi utilizada a concentração de 2500 mg.kg⁻¹ do BHT para a realização do estudo cinético da estabilidade oxidativa do biodiesel etílico de girassol, por ter apresentado os maiores valores da temperatura de oxidação e do período de indução oxidativa.

5.2.3.1.1.4 Biodiesel de Girassol Etilico com o Antioxidante TBHQ

O procedimento com o biodiesel etílico de girassol aditivado com o antioxidante TBHQ em diversas concentrações, para determinar a melhor concentração foi semelhante ao antioxidante BHT. A Figura 5.13 mostra as curvas PDSC do biodiesel etílico de girassol com a adição do antioxidante TBHQ nas concentrações de 200, 500, 1000, 2000 e 2500 mg.kg⁻¹.

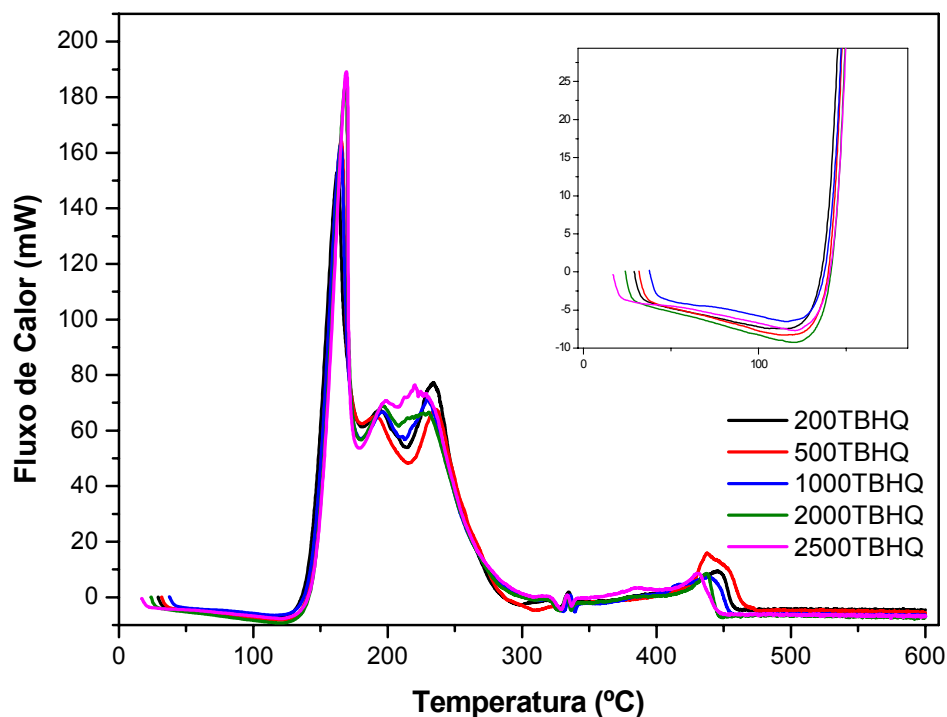


Figura 5.13 Sobreposições das curvas PDSC dinâmico do biodiesel etílico de girassol com adição do antioxidante TBHQ

Os resultados apresentados na Tabela 5.11 também demonstraram uma boa correlação entre os resultados do PDSC dinâmico e a técnica de Rancimat, sendo que nas concentrações de 200, 500 e 1000 mg.kg^{-1} , a temperatura de oxidação determinada pelo PDSC dinâmico foram bem próximas da temperatura encontrada no biodiesel etílico de girassol sem antioxidante. Por outro lado observou-se resultados mais altos em relação ao período de indução oxidativa. Assim como para o BHT, foi identificada atividade antioxidante do TBHQ empregado quando adicionado ao biodiesel etílico de girassol apresentando também comportamento semelhante em relação ao valor do período de indução oxidativo inferior ao valor determinado pela ANP que é de 6 h.

Em relação às concentrações de 2000 e 2500 mg.kg^{-1} observam-se valores próximos entre si da temperatura de oxidação determinada pelo PDSC dinâmico, porém melhores resultados encontrados do período de indução oxidativo (Rancimat), na temperatura de 110 °C, temperatura esta usada nas análises por Rancimat, o antioxidante adicionado não sofreu processo de volatilização. Levando-se em considerações os

resultados de PI (11,43 e 24,57 horas) nas respectivas concentrações de 2000 e 2500 mg.kg⁻¹ e a relação custo/benefício, foi escolhida a concentração de 2000 mg.kg⁻¹ do TBHQ para a realização do estudo cinético da estabilidade oxidativa do biodiesel etílico de girassol. Os gráficos do teste de oxidação acelerado (Rancimat) de todas as amostras feitas em triplicatas encontram-se no apêndice A.

Tabela 5.11 Resultados da temperatura de oxidação (T_{onset}), temperatura do pico (Tp) por PDSC e período de indução oxidativa (PI) por Rancimat

Concentração do TBHQ(mg.kg-1)	PDSC		Rancimat
	T _{onset} - (°C)	Tp - (°C)	PI - (h)
200	141	162	1,08
500	142	165	1,63
1000	143	164	3,11
2000	146	168	11,43
2500	147	169	24,57

Os valores do período de indução oxidativo (PI) do biodiesel etílico de girassol, determinado pelo teste de oxidação acelerado pelo Rancimat nas concentrações 2000 e 2500 mg.kg⁻¹, estão de acordo com as especificações da ANP, de acordo com a Resolução ANP N° 7/2008, a qual determina o valor mínimo de 6 horas. De acordo com esta Resolução, este biodiesel pode ser comercializado, nestas condições.

De maneira geral, tais resultados são concordantes com o encontrado segundo FERRARI e SOUZA (2009), para o biodiesel de óleo de girassol destilado aditivado com o antioxidante TBHQ, que também apresentou bons resultados em relação ao BHT e BHA.

Muitos estudos têm mostrado a eficiência do TBHQ frente a outros antioxidantes existentes. Uma dose econômica pode ser estabelecida em concordância com a necessidade dos produtos e a competitividade econômica de mercado. Assim sendo, este antioxidante pode ser considerado uma boa opção para retardar os processos oxidativos de biodiesel de óleo de girassol.

Segundo OLIVEIRA (2009), a ação do TBHQ apresentou superioridade quando comparada à do BHT, em óleos de soja, girassol, canola e palma, em relação à estabilidade oxidativa.

5.2.3.1.2 Método Isotérmico

O método isotérmico foi utilizado com finalidade de determinar o tempo de indução oxidativa (OIT) do biodiesel etílico de girassol com e sem aditivos. Foram utilizados os antioxidantes: α -Tocoferol e BHT na concentração de 2500 mg.kg^{-1} e o TBHQ na concentração de 2000 mg.kg^{-1} . O efeito da pressão de oxigênio no processo de oxidação do biodiesel etílico de girassol também foi estudado para analisar o OIT.

As Figuras 5.14 a 5.17 mostram as curvas isotermais obtidas por PDSC, em diferentes pressões, para o biodiesel etílico de girassol com e sem aditivos.

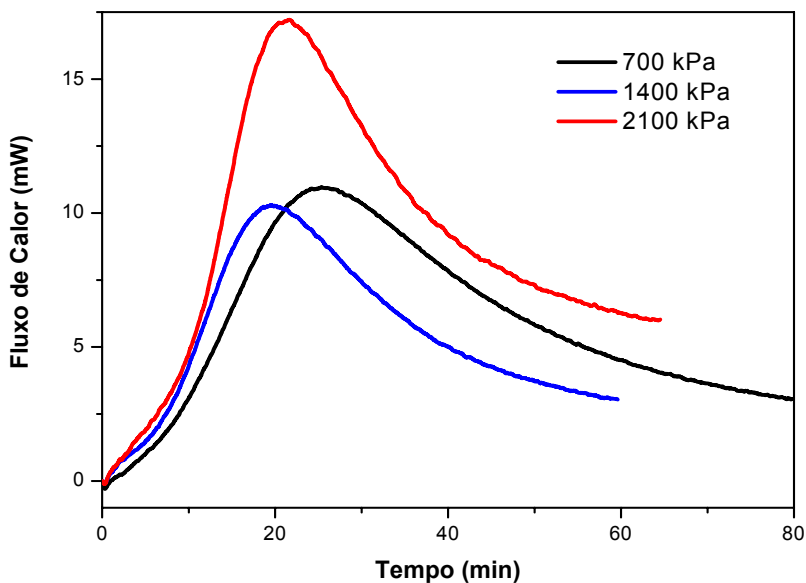


Figura 5.14 Curva PDSC isotérmica do biodiesel etílico de girassol sem aditivo

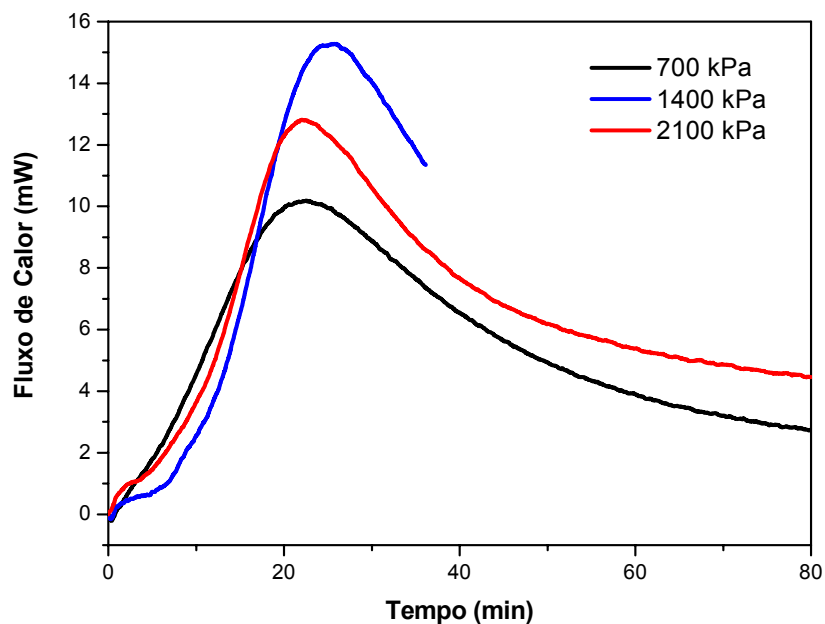


Figura 5.15 Curva PDSC isotérmica do biodiesel etílico de girassol com o antioxidante α -Tocoferol na concentração de 2500 mg.kg^{-1}

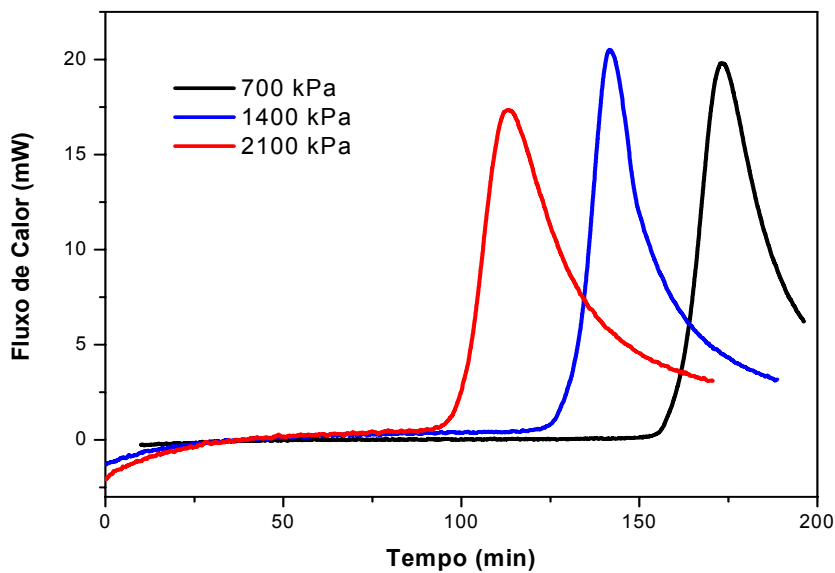


Figura 5.16 Curva PDSC isotérmica do biodiesel etílico de girassol com o antioxidante BHT na concentração de 2500 mg.kg^{-1}

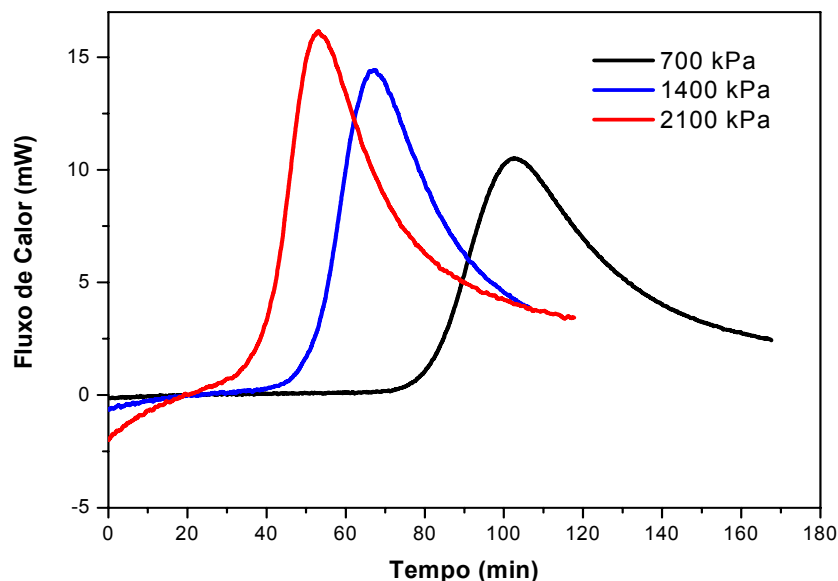


Figura 5.17 Curva PDSC isotérmica do biodiesel etílico de girassol com o antioxidante TBHQ na concentração de 2000 mg.kg⁻¹

Analisando as Figuras 5.14 e 5.15, percebe-se que há um aumento do tempo OIT com a redução da pressão, entretanto, não foi possível mensurar o tempo de OIT, observa-se também que com amostras de baixa volatilidade, a pressão não tem efeito significativo sobre o período de indução oxidativa.

Os dados obtidos das curvas PDSC das Figuras 5.14 a 5.17, encontram-se relatados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 Resultados do período de indução oxidativa - OIT (min) pelo PDSC e do período de indução oxidativa – PI (h) pelo teste de oxidação acelerada (Rancimat)

Amostras	Período de Indução Oxidativa OIT			PI-Rancimat (h)
	PDSC (min)			
	700 kPa	1400 kPa	2100 kPa	
B100	-	-	-	0,75
B100 + α -tocoferol	-	-	-	1,11
B100 + TBHQ	83	52	42	11,43
B100 + BHT	154	131	102	5,09

De acordo com a tabela 5.12, confirma-se que o biodiesel etílico de girassol aditivado com o antioxidante BHT, na pressão de 700 kPa apresentou uma resistência maior para sofrer o processo de oxidação em relação as demais amostras, porém não foi eficiente em elevar o período de indução a um valor superior às 6 h determinadas pela ANP. Observa-se que somente a amostra contendo TBHQ apresentou período de indução maior que o limite estabelecido pela ANP. Assim sendo, como tal oxidante foi o único que atendeu ao limite estipulado, no futuro será necessária a utilização deste, ou outro de mesma eficácia , a fim de atender às especificações exigidas.

5.4 Determinação dos Parâmetros Cinéticos pela Equação de Arrhenius do Biodiesel Etílico de Girassol, Biodiesel Etílico de Girassol com o antioxidante BHT e TBHQ

Para determinar os parâmetros cinéticos foram feitas as curvas TG pelo método dinâmico das quais, foram encontradas as temperaturas iniciais de perda de massa de cada amostra, com estes resultados, foram determinadas as temperaturas (160, 170, 180, 190 e 200 °C) para a realização das curvas TG pelo método isotérmico

As Figuras 5.18 a 5.20 mostram as sobreposições das curvas TG isotérmicas a diferentes temperaturas.

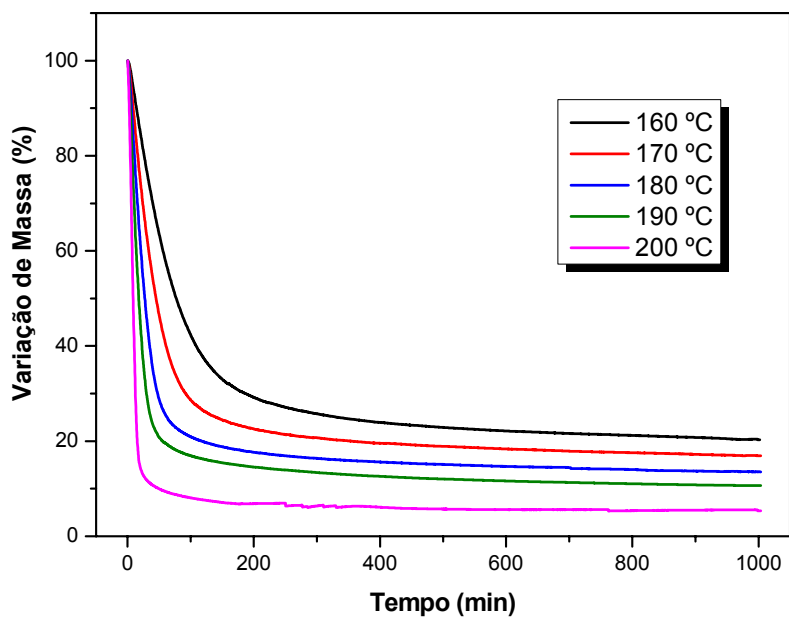


Figura 5.18 Curvas TG do biodiesel etílico de girassol pelo método isotérmico (ar sintético)

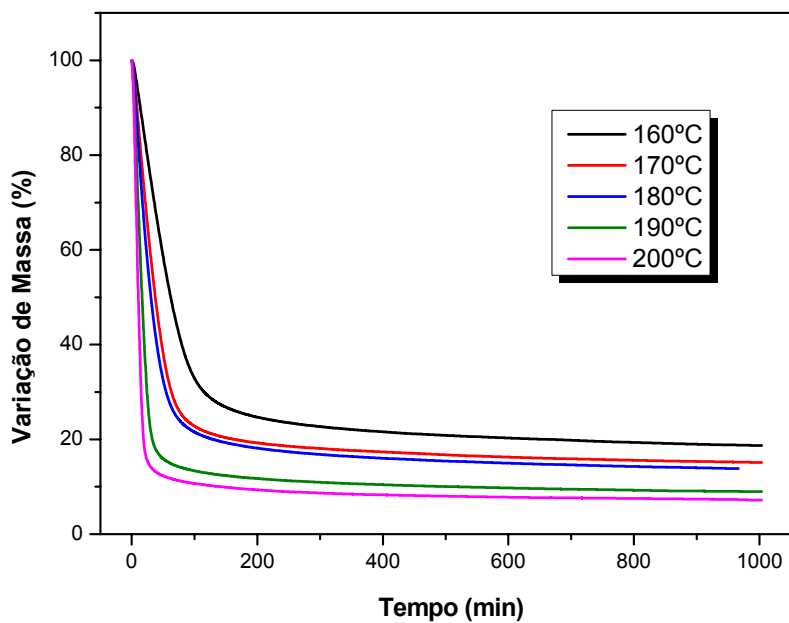


Figura 5.19 Curvas TG do (B100 + BHT) pelo método isotérmico (ar sintético)

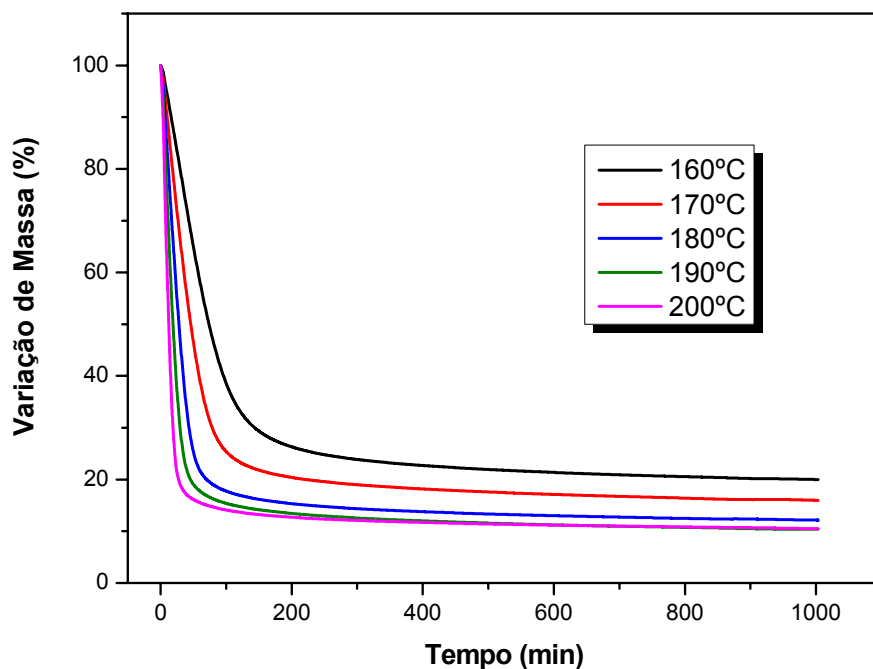


Figura 5.20 Curvas TG do (B100 + TBHQ) pelo método isotérmico (ar sintético)

Foram utilizados os dados das curvas TG isotérmica, para a determinação dos parâmetros cinéticos, energia de ativação (E_a), fator de frequência (A) e coeficiente de correlação linear (r). Estes parâmetros foram determinados graficamente através da equação de Arrhenius.

Foi calculado o inverso de cada temperatura das isotermas, em seguida, foi encontrado o coeficiente angular obtido das curvas em cada temperatura, coeficiente este, igual a constante de velocidade (k), de posse destes valores, utilizou-se do programa gráfico, para fazer o gráfico da curva $\ln(k)$ versus $1/T$, em que T é a temperatura em Kelvin.

As Figuras 5.21 a 5.23 mostram o gráfico de Arrhenius para cada amostra estudada.

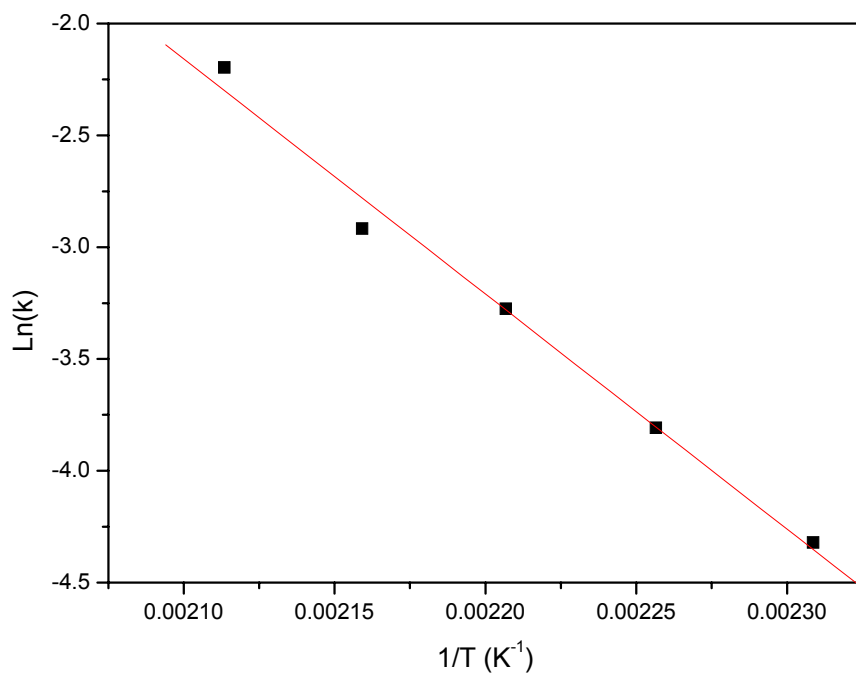


Figura 5.21 Gráfico de Arrhenius para o biodiesel etílico de girassol

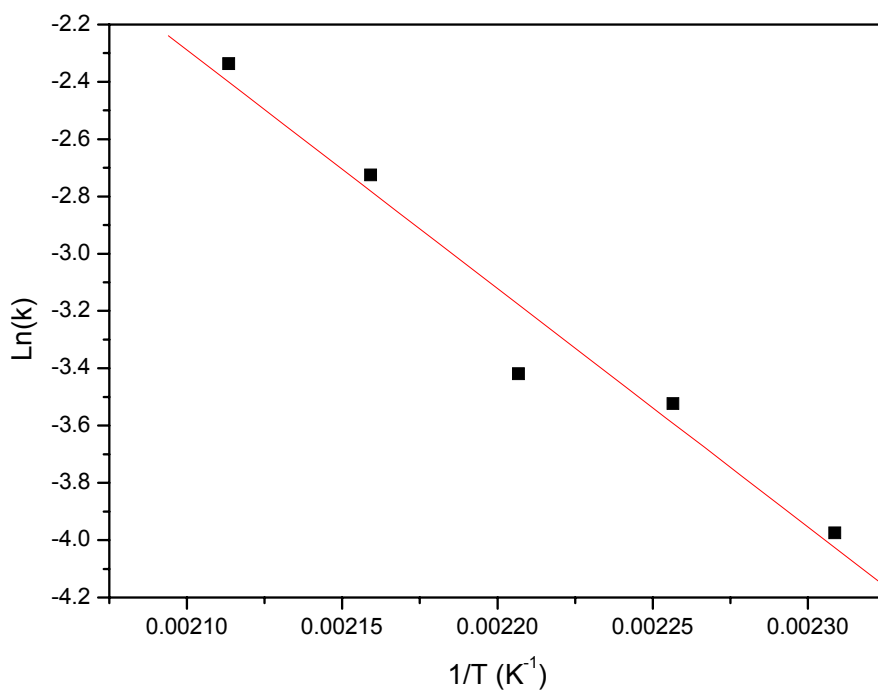


Figura 5.22 Gráfico de Arrhenius para o biodiesel etílico de girassol com o antioxidante BHT

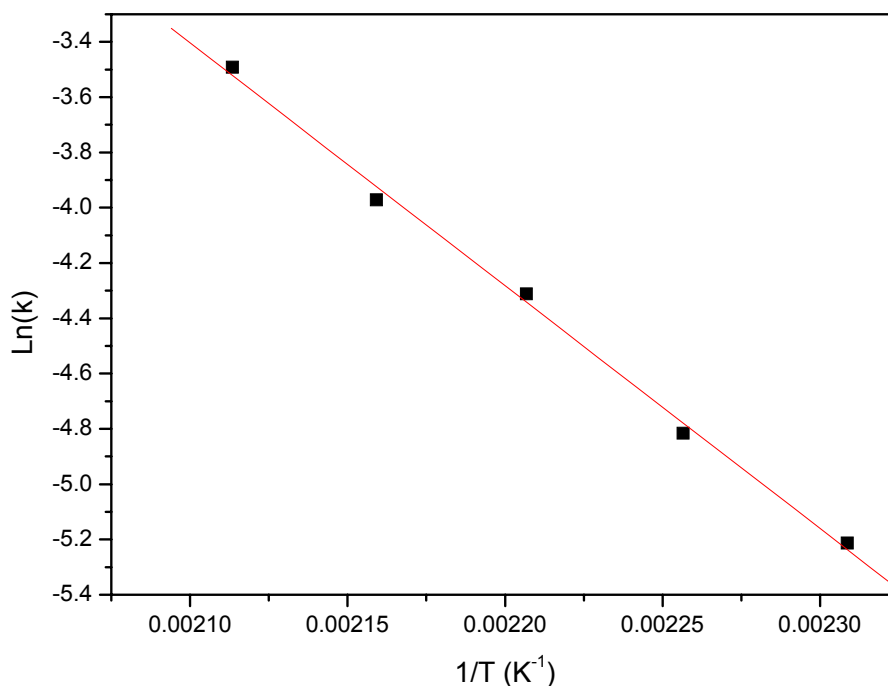


Figura 5.23 Gráfico de Arrhenius para o biodiesel etílico de girassol com o antioxidante TBHQ

A regressão linear das curvas 5.21 a 5.23, apresenta uma boa correlação linear dos gráficos de Arrhenius. A Tabela 5.13 mostra os resultados obtidos.

Tabela 5.13 Resultados dos parâmetros cinéticos determinados pela TG isotérmica

Parâmetros	Amostras		
	B100	B100 + TBHQ	B100 + BHT
E_a (KJ.mol ⁻¹)	87,39	73,02	69,20
A (s ⁻¹)	4,46E10 ⁸	3,41E10 ⁶	4,46E10 ⁶
r	0,9943	0,9983	0,9885

r = Coeficiente de correlação

O biodiesel etílico de girassol provavelmente possui maior estabilidade térmica em relação as demais amostras. Justifica-se este fato, devido às amostras contendo os antioxidantes se decomporem antes, para proteger o biodiesel da oxidação. Fato este confirmado pelas análises do PDSC, que indica o biodiesel etílico de girassol aditivado com o antioxidante BHT, apresentar maior resistência a estabilidade oxidativa.

Foi observada a seguinte ordem de estabilidade térmica para as amostras com e sem antioxidante:

$$B100 > B100 + TBHQ > B100 + BHT$$

A menor estabilidade térmica observada para os biodieseis com os antioxidantes pode ser atribuída a decomposição e/ou volatilização no início do processo de perda de massa dos antioxidantes utilizados.

5.5 Estudo da Estabilidade Térmica do Biodiesel Etilico de Girassol, diesel e suas Misturas

As curvas TG e DTG do biodiesel etílico de girassol, diesel e suas misturas em atmosfera de ar, na razão de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, são mostradas nas Figuras 5.24 a 5.26.

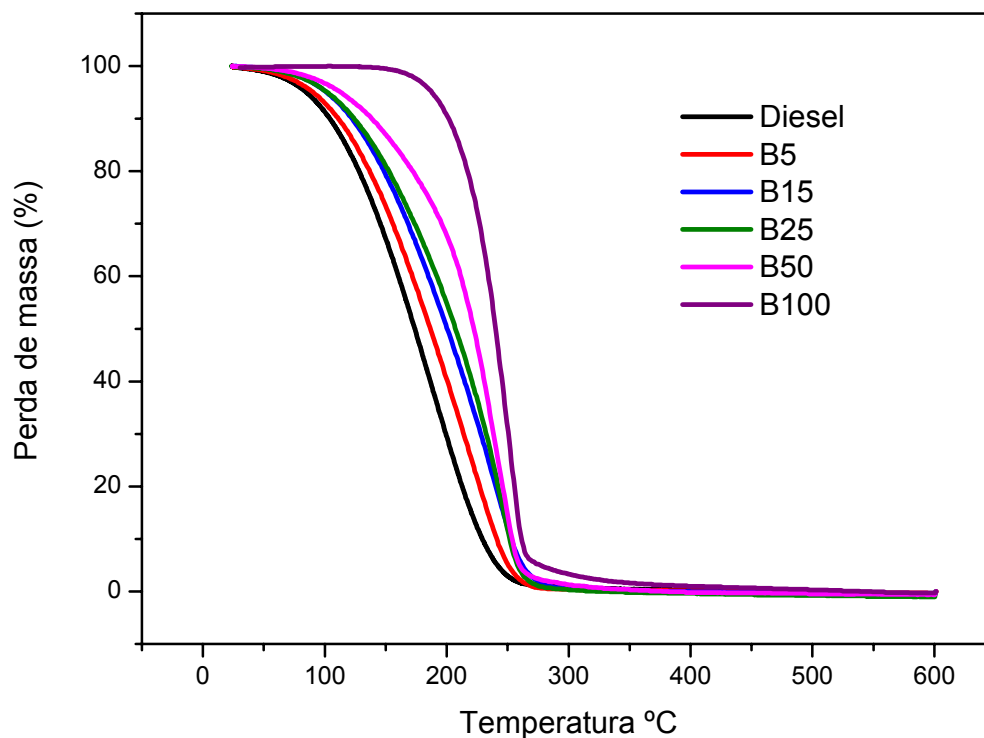


Figura 5.24 Curvas TG em atmosfera de ar sintético na razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Observa-se que, com o aumento da concentração do biodiesel ao diesel fóssil, ocorre apenas um deslocamento das temperaturas de perda de massa.

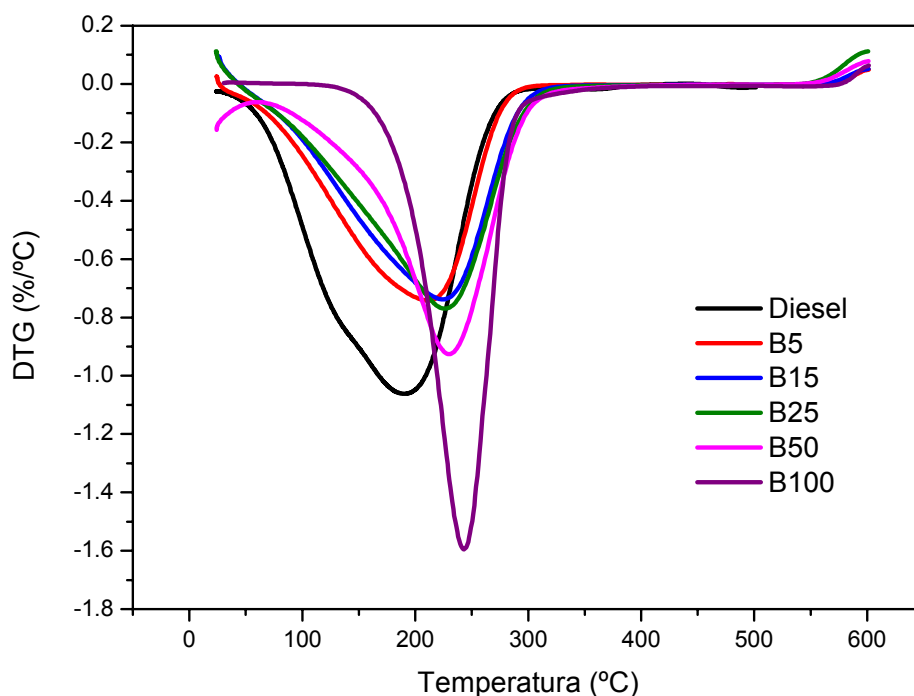


Figura 5.25 Curvas DTG em atmosfera de ar sintético na razão de aquecimento 10 °C.min

A partir das análises das curvas TG e DTG, observou-se que as misturas e o diesel apresentaram uma única etapa de perda de massa, caracterizada por um pico largo da derivada da TG. Nas misturas a perda de massa é atribuída à volatilização dos ésteres etílicos, em especial aos ácidos graxos insaturados linoléico e oléico, como também a perda de compostos voláteis formados pelo processo de oxidação. Processo semelhante ocorre no diesel, a perda de massa é atribuída à volatilização dos seus respectivos hidrocarbonetos. Provavelmente, o diesel não sofre processo oxidativo. No caso do biodiesel (B100), a curva TG apresentaram duas etapas de perda de massa, sendo a primeira atribuída ao mesmo processo citado para o diesel e as misturas e a segunda à combustão de polímeros formados durante o processo de análise. Os resultados da análise térmica TG/DTG estão descritos na Tabela 5.14.

Não foi possível visualizar a temperatura de pico da DTG, da segunda etapa do biodiesel (B100).

Tabela 5.14 Resultados da análise térmica TG/DTG do biodiesel, misturas e diesel.

Amostras	Etapas	T _(inicial) (°C)	T _{(pico) DTG} (°C)	T _(final) (°C)	Perda de massa (%)
Diesel	1	30	193	300	100
B5	1	25	221	281	99
B15	1	26	241	298	99
B25	1	24	246	285	99
B50	1	25	247	279	98
B100	1	142	255	281	95
	2	281	-	547	5

Nas sobreposições das curvas DTA da Figura 5.26, fica bem claro que no diesel e nas misturas ocorre apenas uma transição endotérmica em cada curva, corroborando com os resultados das curvas TG/DTG, confirmando que ocorre a volatilização e não combustão, em ar sintético.

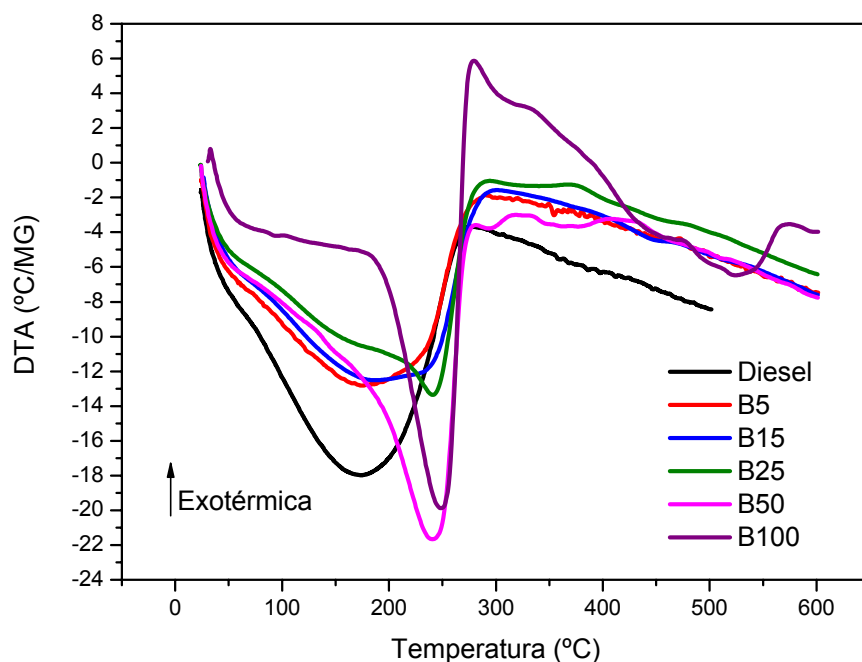


Figura 5.26 Curvas DTA em atmosfera de ar sintético na razão de aquecimento 10 °C.min⁻¹

Na curva DTA do biodiesel puro (B100) observa-se duas transições, que correspondem à perda de massa observada na curva TG/DTG. O primeiro evento endotérmico confirma a volatilização do biodiesel, a segunda transição é atribuída ao processo de combustão, provavelmente de compostos poliméricos formados no processo de oxidação.

Tabela 5.15 Resultados da análise térmica DTA do biodiesel etílico de girassol, misturas e diesel.

Amostras	Etapas	ΔTemperatura (°C)	T_{(pico)DTA} (°C)	Transição
Diesel	1	30-300	174	Endotérmica
B5	1	25-281	176	Endotérmica
B15	1	26-298	182	Endotérmica
B25	1	24-285	246	Endotérmica
B50	1	25-279	240	Endotérmica
B100	1	142-281	250	Endotérmica
	2	281-547	277	Exotérmica

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

O óleo de girassol mostrou-se eficiente para a obtenção do biodiesel sem precisar de tratamento prévio. O óleo e o biodiesel etílico de girassol sintetizado apresentaram resultados satisfatórios quanto as suas características físico-químicas. Todos estavam com suas propriedades dentro dos limites estabelecidos pela Resolução ANP N° 7/2008;

Os resultados cromatográficos do óleo e do biodiesel etílico de girassol, indicaram predominância dos ácidos graxos linoléico e oléico, bem como, outros ácidos insaturados, os quais conferem ao biodiesel uma baixa estabilidade oxidativa. Foi obtido também pela cromatografia o teor de ésteres (99,7%), o qual esta dentro das especificações exigidas;

Os espectros na região do infravermelho do óleo e do biodiesel etílico de girassol apresentaram bandas características de triacilglicerídeos e de ésteres etílicos. A absorção intensa em 1744 cm^{-1} refere-se a deformação axial do grupo carbonila (C=O) dos triacilglicerídeos e dos ésteres. A ausência da banda larga entre $2500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ indica que não existe presença de água, que é um fator de grande importância na obtenção do biodiesel;

O biodiesel etílico de girassol apresentou redução significativa no teor de enxofre. Assim, o mesmo conduz a uma melhoria no aspecto ambiental, com a redução de emissões de CO_2 e SO_x ;

Os valores encontrados das características fluido-dinâmicas a baixas temperaturas, para o biodiesel etílico de girassol estão de acordo com os limites máximos estabelecidos pelo Regulamento Técnico n° 1 da Resolução N° 7 de 19/03/2008, indicando que este biodiesel pode ser utilizado em qualquer região do país e nas diferentes condições climáticas;

As curvas termogravimétricas das misturas apresentaram perfis semelhantes ao do biodiesel e diesel, havendo um deslocamento do perfil à medida que a percentagem do biodiesel aumenta. Misturas de menor concentração apresentaram comportamento

térmico mais próximos ao do diesel, enquanto que as misturas de maior concentração aproximaram-se do biodiesel;

As curvas termogravimétricas do óleo de girassol em atmosfera de ar apresentaram entre uma e cinco etapas de decomposição térmica. As primeiras etapas atribuídas a volatilização dos ácidos graxos insaturados e saturados, e as demais referentes a combustão dos polímeros formados durante o processo de oxidação da amostra. Em atmosfera de nitrogênio as curvas de TG apresentaram uma única etapa de perda de massa, em todas as razões de aquecimento, relacionada à degradação térmica do óleo de girassol, e conseqüentemente, às suas constituições químicas;

As análises por PDSC foram bastante úteis para avaliar a atividade dos antioxidantes utilizados no biodiesel etílico de girassol e estudar a estabilidade oxidativa deste, sinalizando-se a grande vantagem do PDSC com relação ao Rancimat que é a utilização de uma pequena amostra e a redução do tempo de análise;

O biodiesel etílico de girassol aditivado com o BHT na concentração de 2500 mg.kg⁻¹, mostrou-se mais eficaz quanto a sua estabilidade oxidativa em relação ao α -tocoferol e o TBHQ, porém, observa-se que somente a amostra contendo TBHQ apresentou período de indução maior que o limite estabelecido pela ANP. Assim sendo, como tal oxidante foi o único que atendeu ao limite estipulado, no futuro será necessária a utilização deste, ou outro de mesma eficácia, a fim de atender às especificações exigidas.

O biodiesel etílico de girassol apresentou maior estabilidade térmica em relação as demais amostras. A seguinte ordem de estabilidade térmica foi encontrada: B100 > B100 + TBHQ > B100 + BHT, esta ordem observada para os biodieseis com os antioxidantes pode ser atribuída a decomposição e/ou volatilização no início do processo de perda de massa dos antioxidantes utilizados;

Nas sobreposições das curvas DTA, do diesel e das misturas observa-se apenas uma transição endotérmica em cada curva, corroborando com os resultados das curvas TG/DTG, confirmando que ocorre a volatilização e não combustão, em ar sintético;

Conclusões

Diante destas conclusões, sugere-se que o biodiesel etílico de girassol e suas respectivas misturas sejam viáveis como fontes alternativas renováveis, podendo sem nenhum problema, serem aplicados como combustíveis em motores do ciclo a diesel.

CAPÍTULO 7

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar a síntese do biodiesel de girassol pela rota metílica, caracterizar e comparar com todos os resultados obtidos nesta tese;
2. Buscar novos antioxidantes, que tenham melhor eficiência na estabilidade termo-oxidativa do biodiesel;
3. Avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel derivado do óleo de girassol, durante o processo de armazenamento;
4. Determinar a estabilidade oxidativa do biodiesel etílico de girassol pelas técnicas do IV, PDSC e RANCIMAT, fazendo um comparativo entre elas.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

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), Dissertação de Mestrado, 2006.

ALMEIDA, N. H. Produção de ésteres etílicos, biodiesel a partir de óleos vegetais e álcool etílico. INPI, 2001

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Resolução nº 7 de 19.03.2008. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>>. Acesso em 10 de outubro de 2008

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

BARRERA-ARELLANO, D. . Estabilidade de óleos e Gorduras. *Óleos e Grãos*, São Paulo, SP, v. 13, n. jul-agost, p. 10-13, 1993.

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

BIODIESELBR. O portal do biodiesel. Disponível em: www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/regioes.htm. Acessado em 29 de outubro de 2008.

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

BOCCARDO, R. C; *Panorama Atual do Biodiesel, Programa Brasileiro de Formação em Motores e Combustíveis*, Instituições PUC-PR, CEFET-PR, UFPR e UFSC, Monografia, 2004.

BRANDÃO, K.S.R.; *Otimização do processo de produção de biodiesel metílico e etílico do óleo de mamona (Ricinus communis L.) aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR)*, Programa de Pós-graduação em Química, São Luís/MA UFMA, Dissertação de mestrado, 127 p., 2007.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB. Safras Séries. Históricas. Brasília, 2006.

BROWN, M.E. *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*. London: Chapman and Hall, 1988. p.1.

BROWN, T. L.; LEMAY H. E.; BURSTEN, B. E.; BURDGE, J. R; *Chemistry – The Central Science – Ninth Edition*, Person Education, Inc. 2003.

BUCK, D. F.; J. Antioxidants in Soya Oil. *Journal of the American Oil Chemists Society* 58 (3):p. 275-278, 1981.

CÂMARA DOS DEPUTADOS. *O biodiesel e a inclusão social*. Brasília: Coordenação de Publicações, 2003.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J.; Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids, *Transactions of the ASAE*, vol. 44, nº6, p.1429-1436, 2001.

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

CARRETEIRO, R. P.; MOURA, C. R. S. *Lubrificantes e Lubrificação*. Ed. São Paulo: MAKRON Books, 1998.

CHAVES, A. T. C. A.; *Avaliação do Processo de Produção de Biodiesel Etilico do Óleo e Girassol Aplicando um Delineamento Composto Central Rotacional*, João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, Dissertação de Mestrado, 2008.

CILLARD, J., CILLARD, P., CORMIER, M., and GIRRE, L. α -Tocopherol - Prooxidant Effect in Aqueous Media: Increased Autoxidation Rate of Linoleic Acid. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v.7, p. 252–255, 1980.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da Safra brasileira- Grãos – Safra 2008/2009. Disponível em: www.conab.gov.br. Acessado em: abril de 2009.

CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; SILVA, F. C.; BEZERRA, A. F.; FERNANDES Jr., V. J.; SOUZA, A; G.; Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. *Renewable and Sustainable. Energy Reviews*, vol 11 (5), p. 964-975, 2005.

CONCEIÇÃO, M. M., FERNANDES Jr, V. J, ARAÚJO, A. S., FARIAS, F. M., SANTOS, I. M. G., SOUZA; A. G. Thermal and Oxidative Degradation of Castor Oil Biodiesel. *Energy & Fuels*, v. 21, p.1522-1527, 2007.

COSTA NETO, P. R., *Alterações e purificação de óleo de soja usado em frituras múltiplas*, Dissertação de Mestrado, Departamento de Tecnologia Química, Universidade Federal do Paraná; Curitiba, PR, 2006; p. 114.

DANTAS, M. B.; *Obtenção, Caracterização e Estudo Termoanalítico de Biodiesel de Milho*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, Dissertação de Mestrado, 2006.

DANTAS, M.B.; ALMEIDA, A.A F.; CONCEIÇÃO, M. M.; FERNANDES JR., V. J.; SANTOS, I. M. G.; SILVA, F. C.; SOLEDADE, L.E.B.; SOUZA, A. G.; Characterization and kinetic compensation effect of corn biodiesel. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol 87(3), p. 847, 2007.

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

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

DROZDOWSKI, B.; SZUKALSKA, E. A rapid instrumental method for the evaluation of the stability of fats. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.64, n.7, p.1008-1011, 1987.

DU PLESSIS, L. M.; DE VILLIERS, J. B. M.; VAN DER WART, W. H.; Stability Studies on methyl and Ethyl Fatty Acids Esters of sunflowerseed oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol 62 (4), p.748-752, 1985.

EMBRAPA. Disponível em: www.embrapa.gov.br. Acessado em: 02: de julho de 2008.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. *Resultados de pesquisa da Embrapa Soja – 2001: girassol e trigo*. Londrina: EMPRAPA SOJA, 2002. 51p (Documentos, 199).

FAGUNDES, M. H., Sementes de Girassol: alguns comentários. MAPA/Conab/sugof. Disponível em: < <http://www.conab.gov.br/download/cas/especiais:/semente-de-girassol.pdf>>. Acesso em 10 de abril de 2005.

FARMER, E. H.; BLOOMFIELD, G. G.; SUNDRALINGAM, S.; SUTTON, D. A. *Trans. Faraday Soc*, 38: 348,1942.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SEABIO, A.; Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia, *Química Nova*, 28(1): 19-23, 2005.

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L.; Avaliação da Estabilidade oxidativa de Biodiesel de Óleo de Girassol com antioxidantes, *Química Nova*, 32(1): 106-111, 2009

FOOD TECHNOLOGY. Current research in natural food antioxidants. *INFORM*, 5(6), 1994.

FRANKEL, E. N. In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids. *Trends in Food Science & Technology*, 4(7):220, 1993.

FRANKEL, E.N. Antioxidants in lipid foods and their impact on food quality *Food Chemistry*, v.57, p. 51-55, 1996.

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

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

GAMELIN, C. D.; DUTTA, N. K.; CHOUDHURY, D. KEHOE; 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*, p. 357-369, 2002.

GAUPP, K., Pflanzenole als Dieselmkraftstoffe (*Chem. Abstr.* Translation: Plant Oils as Diesel Fuel), *Automobiltech, Z.* 40:203-207 (1937). *Chem. Abstr.*31:8876⁵, 1937.

GEORGOGIANNIA, K. G.; KONTOMINASA, M. G.; POMONISA P.J.; AVLONITISB, D.; GERGIS V. Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel, *Fuel Processing Technology* v.89, p. 503 – 509, 2008.

GERPEN, J. V.; Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, v.86, p. 1097-1107, 2005.

GIOLITO, I. Desenvolvimento, classificação e aplicações dos métodos termoanalíticos. *Rev. Quím. Ind.*, Rio de Janeiro, n.663, p.12-20,1988.

- GONDIM, A. D.; *Avaliação da Estabilidade Térmica e Oxidativa do Biodiesel de Algodão e do Efeito da Adição de Antioxidantes (alfa-tocoferol e BHT)*, Natal, RN, Programa de Pós-Graduação em Química, UFRN, Tese de Doutorado, 2009.
- GUAN, G.; KUSAKABE, K.; MORIYAMA, K.; SAKURAI, N.; Transesterification of Sunflower Oil with Methanol in a Microtube Reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (3): 1757-1363, 2009.
- HADORN, H., ZURCHER, K.; Zurbestimmung der oxydationsstabilitat von olen und fetten, *Deustsche Ledensmittel Rundschau*, v. 70, n. 2, p. 57-65, 1974.
- HOLANDA, A. Biodiesel e inclusão social. *Cadernos de Altos Estudos*. N. 01, 1ª ed., Câmara dos Deputados – Coordenação de Publicações: Brasília, 2004.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. Coordenadores: Waldomiro Pregnotatto; Neus Pascuet Pregnotatto, 3ª Edição, São Paulo: ITAL, 1985.
- JORGE, N. ; GONÇALVES, L. A. G. . Comportamento do Óleo de Girassol com Alto Teor de Ácido Oleico em Termoxidação e Fritura.. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 18, n. 3, p. 335-342, 1998.
- LEVENSPIEL, O., *Chemical Reaction Engineerin*, 3rd ed., John Willey & Sons., N.Y. (1999).
- LITWINIENKO, G.; KASPRZYSYCKA-GUTTMAN, T.; JAMANEK, D. DSC study of antioxidant properties of dihydroxyphenols, *Thermochimica Acta*, Waraw, 331:79, 1999.
- LOH, S. K.; CHEW S. M.; CHOO Y. M. Oxidative stability and storage behaviour of fatty acid methyl esters derived from used palm oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. v. 83, n. 11, p. 947-952, 2006.

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

KNOTHE, G.; Some aspects of biodiesel oxidative stability, *Fuel processing Technology*, v. 88, p. 669-677, 2007.

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

KNOTHE, G.; DUNN, R.O.; *Oleochemical Manufacture and Applications*, Academic Press: Sheffield, 2001.

MA, F.; HANNA, M. Biodiesel Production: A Review. *Bioresource Technology*, vol. 70 p.1-15, 1999.

MARKLEY, K. S. *Fatty acids*. New York: Wiley, 1960, 668.

MATAR, S.; HATCH, L.; *Chemistry the Petrochemical Process*, Gulf Publishing Company, Texas, 2000.

MATHOT, R. E., Vegetable Oils for Internal Combustion Engines, *Enginner* 132:138-139 (1921) *Chem. Abstr.* 15:3735, 1921.

McCORMICK, R. L.; GRABOSKI, M. S.; ALLEMAN, T. L.; HERRING, A. M. Impact of Biodiesel Source Material and Chemical Structure on Emissions of Criteria Pollutantes from a Heavy-duty Engine. *Envir. Sci. Technol.* 35: 1742, 2001.

MELO, E. A.; GUERRA, N.B. Ação antioxidante de Compostos Fenólicos Naturalmente presentes em Alimentos, *Bol. SBCTA*, v.36, n.1, p. 1–11, jan / jun. 2002.

MONTE, A. Abastecimento com Óleo Vegetal Bruto: resultado de pesquisa no centro de engenharia e automação. *Revista Biodiesel*, p.13, abr. 2006.

MONTEIRO, R. S.; SANTOS, R. T. P.; MONTEIRO Jr. N.; ARANDA, D. A. G. Biodiesel metílico e etílico de palma sobre ácido nióbico. Resumos do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador – BA, 2005, p.1-6.

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

MORRISON, R.T.; BOYDE, R.N., *Química Orgânica*, 5ª ed., LisCalouste Gulbenkian, 1995, 1325p.

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

OLIVEIRA, J. T. G. S. B.; *Food for Thought* 1995, 3, 1.

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

PELEGRINI, B.; *Girassol: uma planta solar das Américas conquistou o mundo*, Ícone: São Paulo, 1985.

PIGHINELLI, A. L. M. T.; PARK, KJ.; RAUEN, AM.; ANTONIASSI, R. Otimização da transesterificação de óleo de girassol. Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Brasília-DF, v. 02, p. 90-95, 2006.

POLAVKA, J.; PALIGOVÀ, J.; CVENGROŠ, J.; ŠIMON, P. Oxidation stability of methyl esters studied by differential thermal analysis and Rancimat. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. v. 82, n. 7, p. 519-524, 2005.

PROTOCOLO DE KYOTO. Disponível em: <http://www.brasilecola.com/geografia/protocolo-kyoto.htm>. Acesso em 30 de outubro de 2008.

RASHID, U.; ANWAR, F.; ARIF, M.; Optimization of Base Catalytic Methanolysis of Sunflower (*Hellianthus annuus*) Seed Oil for Biodiesel production by Using Response Surface Methodology, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (4): 1719-1726, 2009.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidante utilizando em óleos, gorduras e alimentos gordurosos, *Química Nova*. 4(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*, v. 324: p.135-149, 1998.

ROBEY, W.; SHERMER, W.; The Damaging Effects of Oxidation, *Feed Mix.*, 2 (5), p.22- 26, 1994.

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*, v. 402: 1-18, 2003.

SANTOS, N. A. *Propriedades Termo-Oxidativas e de Fluxo do Biodiesel de Babaçu (Orbignya phalerata)*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, UFPB. Dissertação de Mestrado, 2008.

SCHMIDT, A. W.; GAUPP. K.; Pflanzenole als Dieselkraftstoffe. *Tropenpflanzer* 37:51-59 (1934). *Chem. Abstr.* 28:6974⁷, 1937.

SCHWAB, A. W.; BAGBY M. O.; FREEDMAN, B. Preparation of Diesel Fuels from Vegetable Oils, *Fuel* 66:1189, 1987.

SHREVE, N. R.; JUNIOR, B. A.J.; Indústria de Processos Químicos, Guanabara, 1997, cap. 4, 38, 42-57, 615-637.

SILVA, C. C.M.; SILVA, M.V. L.; SANTOS Jr., J. R. Estudo das características físico-químicas de ésteres etílicos obtidos a partir do óleo de mamona, *Ricinus communis* L.

Resumo da 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Poços de Caldas – MG, 2005.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para Avaliação do Grau de Oxidação Lipídica e da Capacidade Antioxidante. *Química Nova*, 22:94,1999.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. Identificação espectrométrica de compostos Orgânicos. Rio de Janeiro: LTC, 6ª. Edição, 2000.

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

SOUSA, W. L.; FERRARI, R. A. Comparação físico-química de biodiesel de óleo de girassol lavado e destilado. Série em Ciência e Tecnologia de Alimentos: Desenvolvimentos em Tecnologia de Alimentos. 1:(24), 2007.

SOUZA, A. G., DANTA, H. J., SILVA, M. C. D., SANTOS, I. M. G., FERNANDES Jr., V. J., SINFRÔNIO, F. S. M. , TEIXEIRA, L. S. G.; NOVÁK, C.; Thermal And Kinetic Evaluation Of Cotton Oil Biodiesel. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 90, p. 945–949, 2007.

STAVINOHA, L. L.; HOWELL, S.; Em Potential Analytical Methods for Stability Testing of Biodiesel and Biodiesel Blends, em Soc. Automot. Eng. Spect.Publ. SP – 1482, Alternative Fuels; 1999, Society of Automotive Engineers; Warrendale, 1999, p. 79-83.

STAVINOHA, L. L.; KLINE, K. S. Em Report, Oxidation Stability of Methyl Soyates-Modified ASTM D 5304 and D 6186 for Biodiesel B100; U.S. Army, TACOM, TARDEC, National Automotive Center: Warren,2001.

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

TAKAGI, M., KARSENIO, YOSHIDA, T. – Effect of salt concentration on intracellular accumulation of lipids and triacylglyceride in marine microalgae *Dunaliella* cells. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 101, n.3, 223-6, 2006.

TANG H., WANG A.; SALLEY S. O.; SIMON K. Y.; The Effect of Natural and Synthetic Antioxidants on the Oxidative Stability of Biodiesel. *Journal Am Oil Chem Soc*, 85: 373-382, 2008.

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.

UNGARO, M.R. G.; Centro de plantas Graníferas, Instituto Agronômico (IAC), Campinas, SP, 2006.

VELASCO, J., ANDERSON, M. L., SHBSTEI, L. H. Evolution of Oxidative Stability of Vegetable Oils by Monitoring the Tendency to Radical Formation. A Comparison Electron Spin Resonance Spectroscopy with the Rancimat Method and Differential Scanning Calorimetry. *Food Chemistry*, v.89, p. 623-623, 2004.

ZEMAN, A.; Becker, V.; Peper, K. Deposit formation in aero engines: Investigation by pressure differential scanning calorimetry (PDSC). *Thermochim Acta*, v. 219, p. 305-313, 1993.

ZENG, J. L.; WANG, X. D.; ZHAOU, B.; SUN, J. C.; WANG, Y. C.; Rapid In Situ Transesterification of Sunflower Oil, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2): 850-856, 2009.

WAYNER, D. D. M.; BURTON, G. W.; INGOLD, K. U.; LOKE, S.J. Quantitative measurement of the total, peroxy radical – trapping antioxidant capability of human blood plasma by controlled peroxidation, *Febs Letters*, 187(1):33, 1985.

Referências

WENDLANDT, W.W. *Thermal analysis*. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 1986.
p.1. (Chemical analysis, v.19).

WESTBROOK, S. R., *Significance of Tests for Petroleum Products* 7th Ed., ASTM International: West Conshohoctken, cap. 6, 2003.

APÊNDICES

ENSAIO: Índice de Estabilidade Oxidativa (OSI)

EQUIPAMENTO: Rancimat 743 e Rancimat 847

NORMA: EN 14112

AMOSTRA: Esse resultado se refere as 16 amostras de biodiesel

Tabela 1 Resultados de todas as amostras de biodiesel etílico de girassol com e sem adição de antioxidantes nas concentrações de 200, 500, 1000, 2000 e 2500 mg.kg⁻¹.

AMOSTRAS	HORAS
BGE100	0,75
BGE200BHT	1,28
BGE500BHT	2,01
BGE1000BHT	2,98
BGE2000BHT	4,44
BGE2500BHT	5,09
BGE200TBHQ	1,08
BGE500TBHQ	1,63
BGE1000TBHQ	3,11
BGE2000TBHQ	11,43
BGE2500TBHQ	24,57
BGE200TOCO	0,80
BGE500TOCO	0,65
BGE1000TOCO	0,93
BGE2000TOCO	1,08
BGE2500TOCO	1,11

(*) Média de 3 medidas

(BGE – Biodiesel etílico de girassol, concentrações dos antioxidantes – 200, 500, 1000, 2000, e 2500 mg.kg⁻¹, BHT – 3,5-di-t-butil-4-hidroxitolueno, TBHQ – t-Butil-Hidroquinona e TOCO – α -tocoferol).

OBS 1: As análises foram realizadas em triplicatas e as amostras armazenadas à 4°C.

OBS 2: A amostra BGE500TOCO apresentou resultado abaixo do esperado se comparado com as demais amostras, por isso, foi novamente analisada e seu resultado foi repetitivo.

Gráficos Resultantes

Tabela 2 BGE100

ID 2	Data de determinação	Temperatura	Tempo de indução
A	29.09.2008	110°C	0,82 h
B	29.09.2008	110°C	0,72 h
C	29.09.2008	110°C	0,70 h

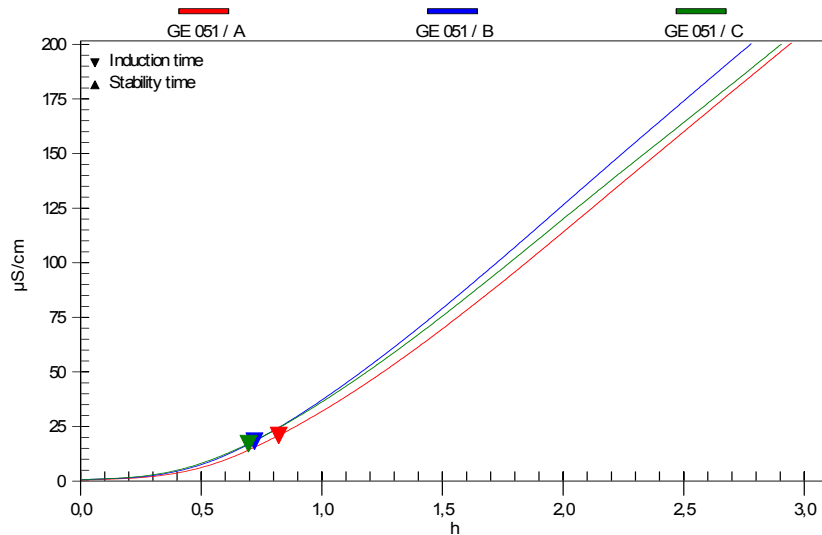


Gráfico 1 BGE100

Tabela 2 BGE200BHT

ID 2	Data de determinação	Temperatura	Tempo de indução
A	06.10.2008	110°C	1,30 h
B	06.10.2008	110°C	1,28 h
C	06.10.2008	110°C	1,26 h

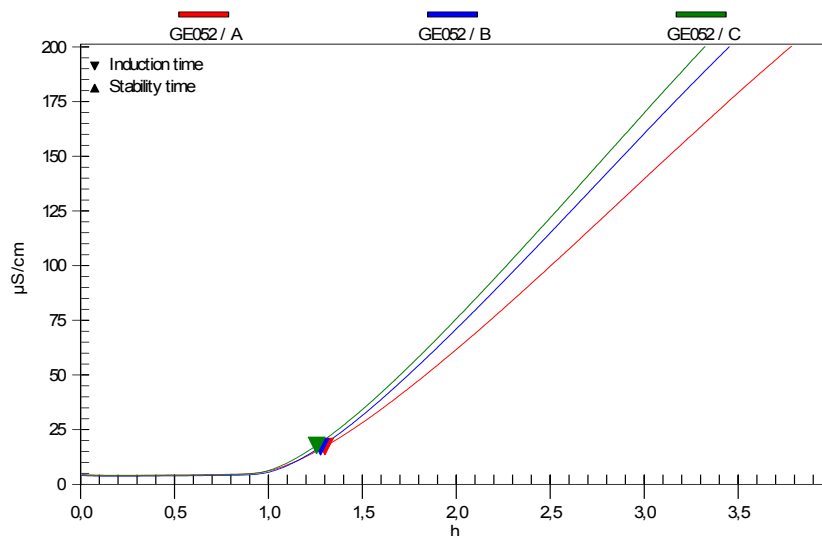


Gráfico 2 BGE200BHT

Tabela 3 BGE500BHT

ID 2	Data de determinação	Temperatura	Tempo de indução
A	09.10.2008	110°C	2,05 h
B	09.10.2008	110°C	2,01 h
C	09.10.2008	110°C	1,98 h

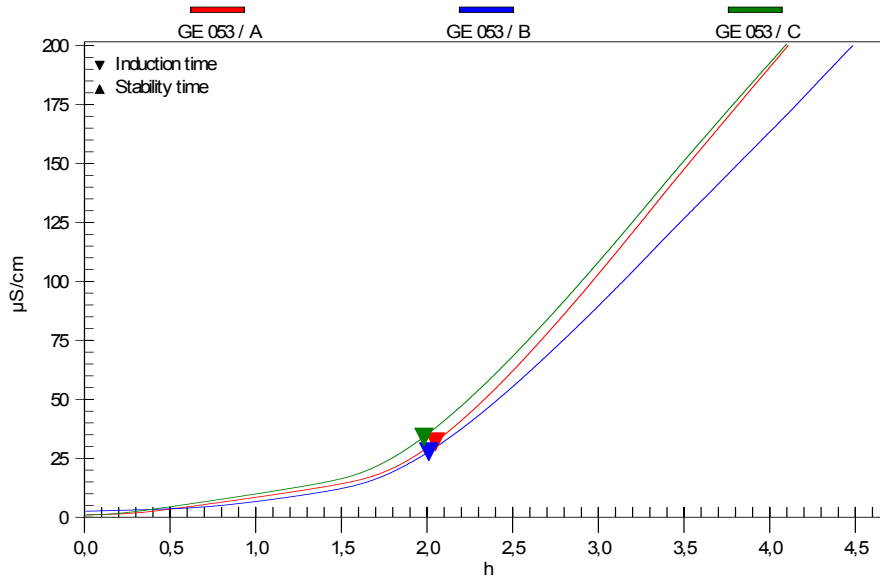


Gráfico 3 BGE500BHT

Tabela 4 BGE1000BHT

ID 2	Data de determinação	Temperatura	Tempo de indução
A	08.10.2008	110°C	3,07 h
B	08.10.2008	110°C	2,95 h
C	08.10.2008	110°C	2,91 h

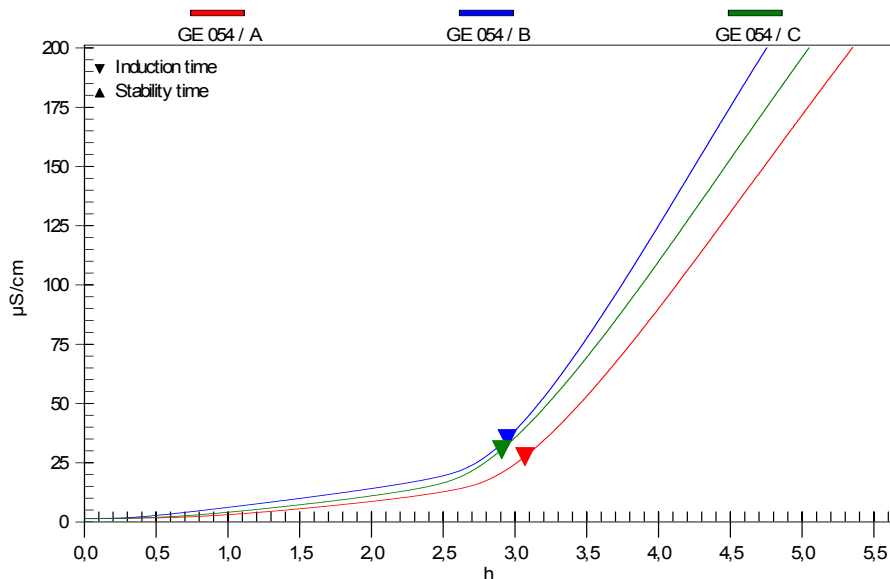


Gráfico 4 BGE1000BHT

Tabela 5 BGE2000BHT

ID 2	Data de determinação	Temperatura	Tempo de indução
A	07.10.2008	110°C	4,55 h
B	07.10.2008	110°C	4,21 h
C	07.10.2008	110°C	4,55 h

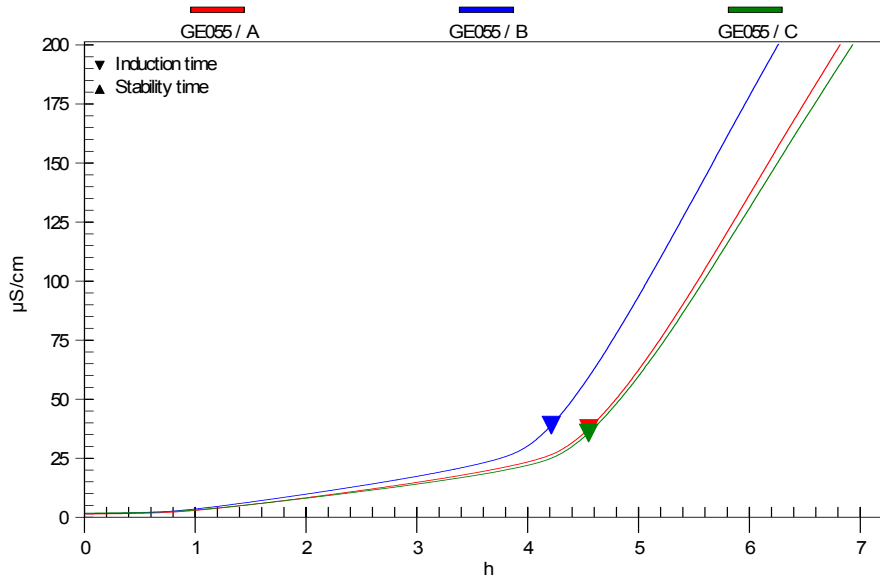


Gráfico 5 BGE2000BHT

Tabela 6 BGE2500BHT

ID 2	Data de determinação	Temperatura	Tempo de indução
A	06.10.2008	110°C	5,06 h
B	06.10.2008	110°C	5,21 h
C	06.10.2008	110°C	5,00 h

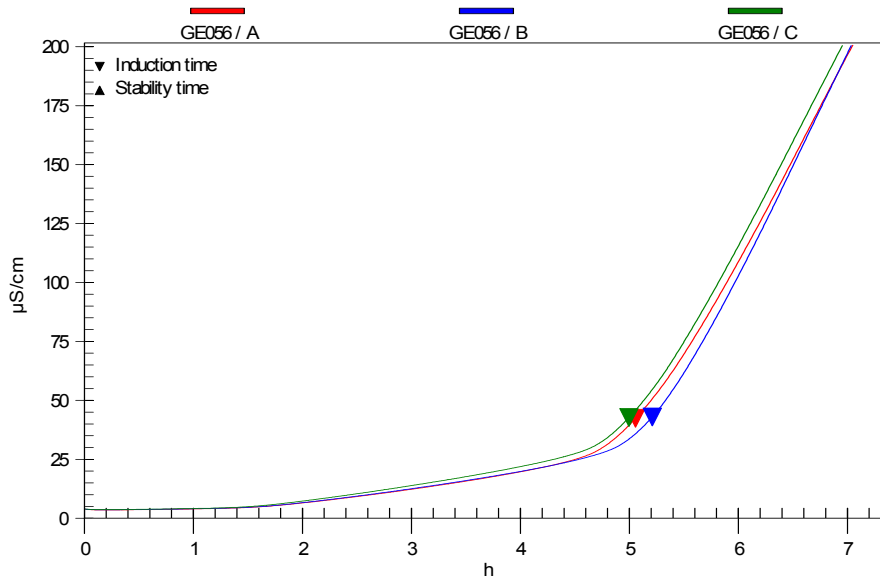


Gráfico 6 BGE2500BHT

Tabela 7 BGE200TBHQ

ID 2	Data de determinação	Temperatura	Tempo de indução
A	07.10.2008	110°C	1,09 h
B	07.10.2008	110°C	1,10 h
C	07.10.2008	110°C	1,04 h

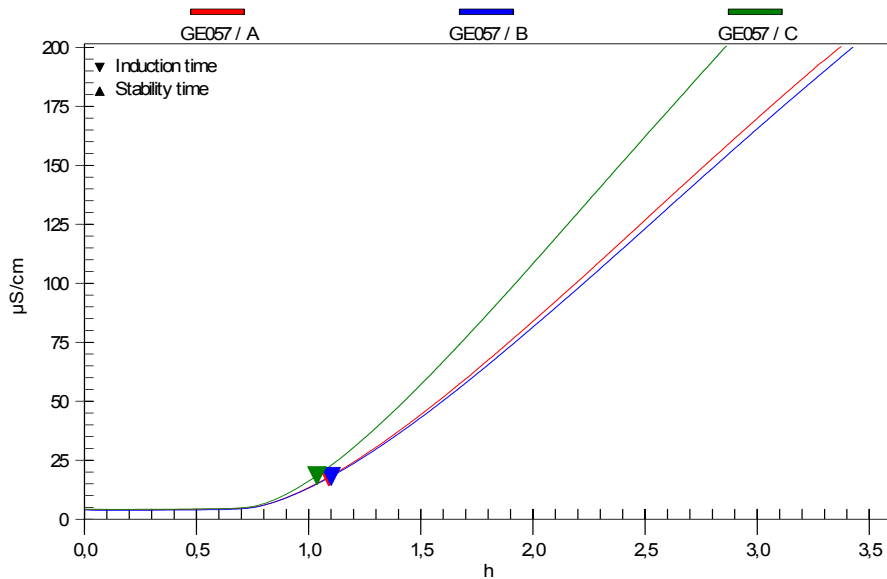


Tabela 8 BGE500TBHQ

ID 2	Data de determinação	Temperatura	Tempo de indução
A	08.10.2008	110°C	1,68 h
B	08.10.2008	110°C	1,57 h
C	08.10.2008	110°C	1,64 h

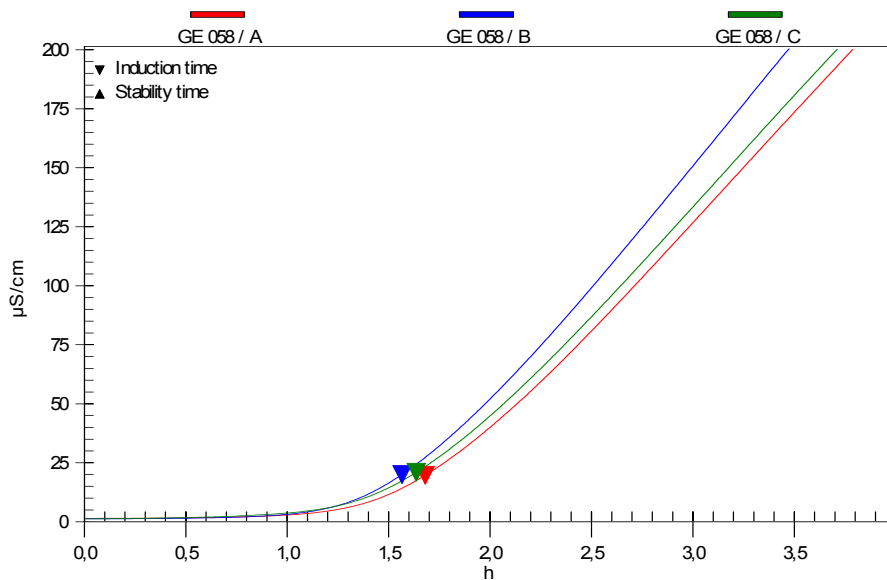


Tabela 9 BGE1000TBHQ

ID 2	Data de determinação	Temperatura	Tempo de indução
A	07.10.2008	110°C	3,09 h
B	07.10.2008	110°C	3,10 h
C	07.10.2008	110°C	3,13 h

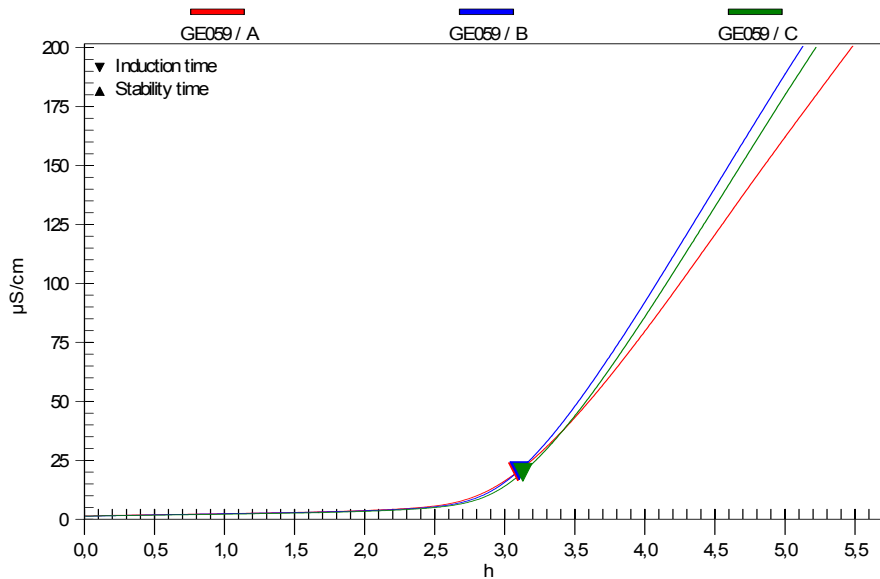


Tabela 10 BGE2000TBHQ

ID 2	Data de determinação	Temperatura	Tempo de indução
A	06.10.2008	110°C	15,75 h
B	06.10.2008	110°C	10,84 h
C	06.10.2008	110°C	12,01 h

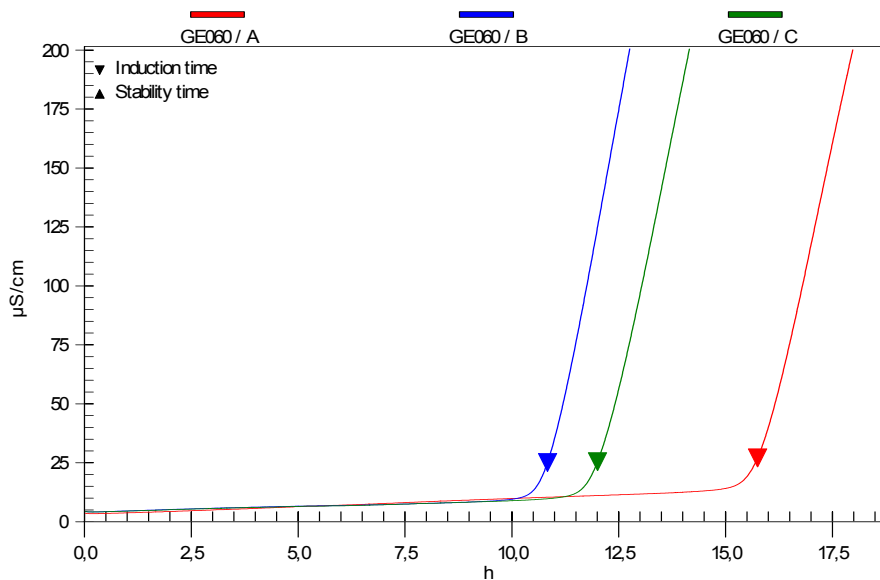


Tabela 11 BGE2500TBHQ

ID 2	Data de determinação	Temperatura	Tempo de indução
A	30.09.2008	110°C	22,02 h
B	30.09.2008	110°C	26,66 h
C	30.09.2008	110°C	25,03 h

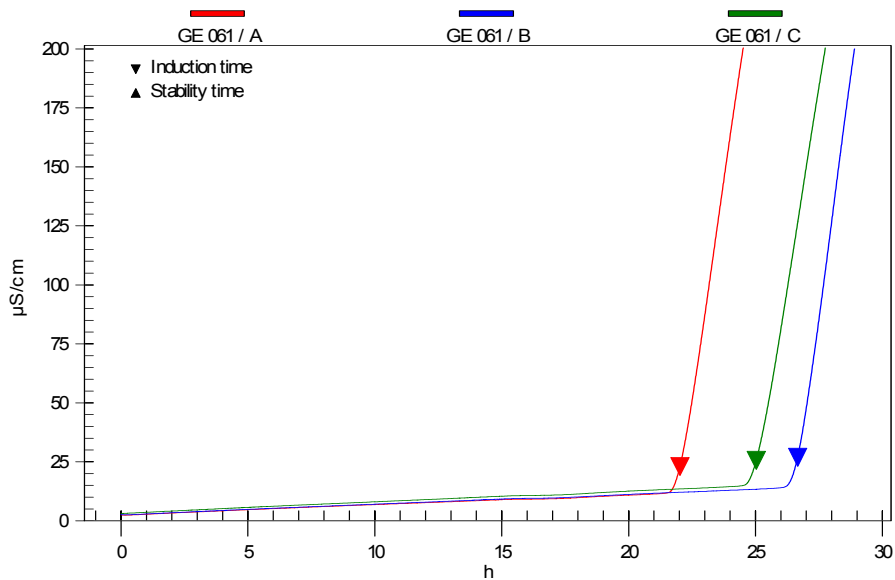


Tabela 12 BGE200TOCO

ID 2	Data de determinação	Temperatura	Tempo de indução
A	07.10.2008	110°C	0,87 h
B	07.10.2008	110°C	0,78 h
C	07.10.2008	110°C	0,75 h

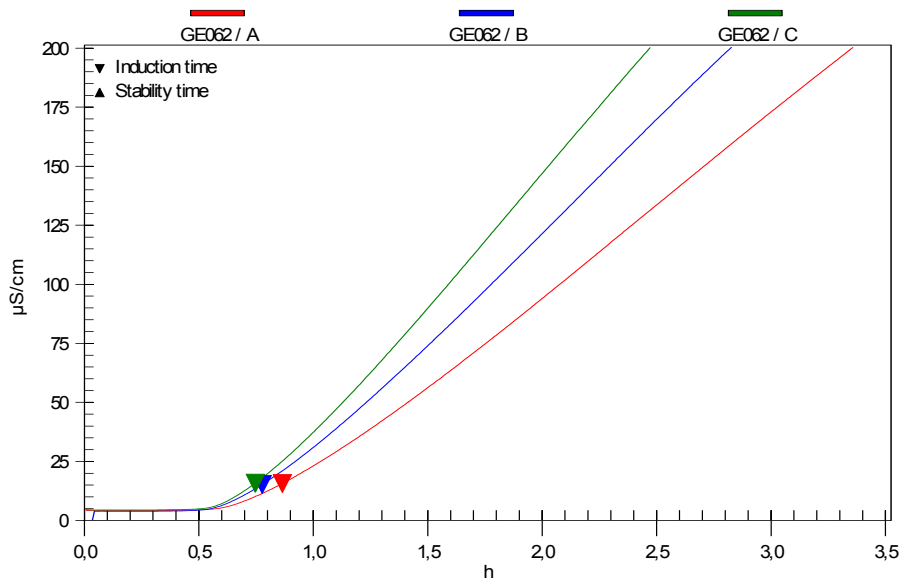


Gráfico 12 BGE200TOCO

Tabela 13 BGE500TOCO

ID 2	Data de determinação	Temperatura	Tempo de indução
A	09.10.2008	110°C	0,68 h
B	09.10.2008	110°C	0,63 h
C	09.10.2008	110°C	0,65 h

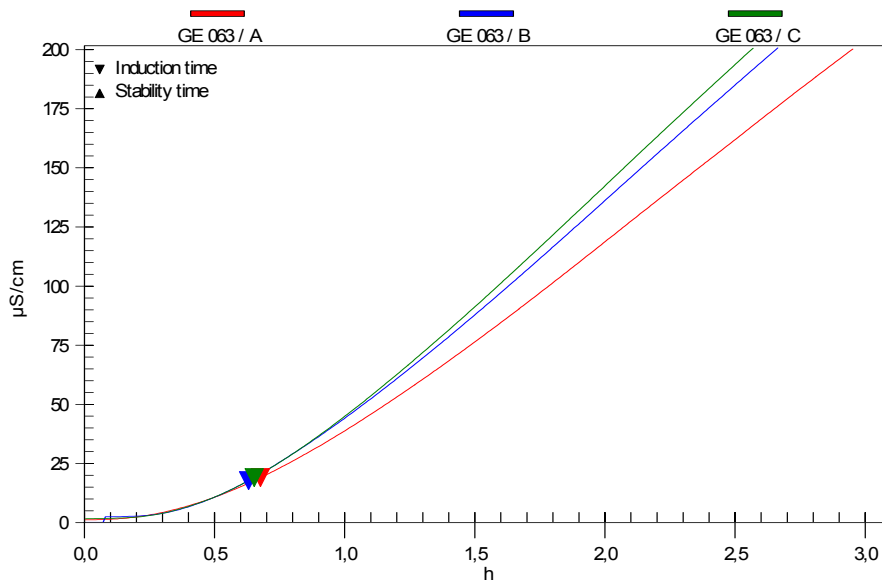


Gráfico 13 BGE500TOCO

Tabela 14 BGE1000TOCO

ID 2	Data de determinação	Temperatura	Tempo de indução
A	08.10.2008	110°C	0,91 h
B	08.10.2008	110°C	0,99 h
C	08.10.2008	110°C	0,90 h

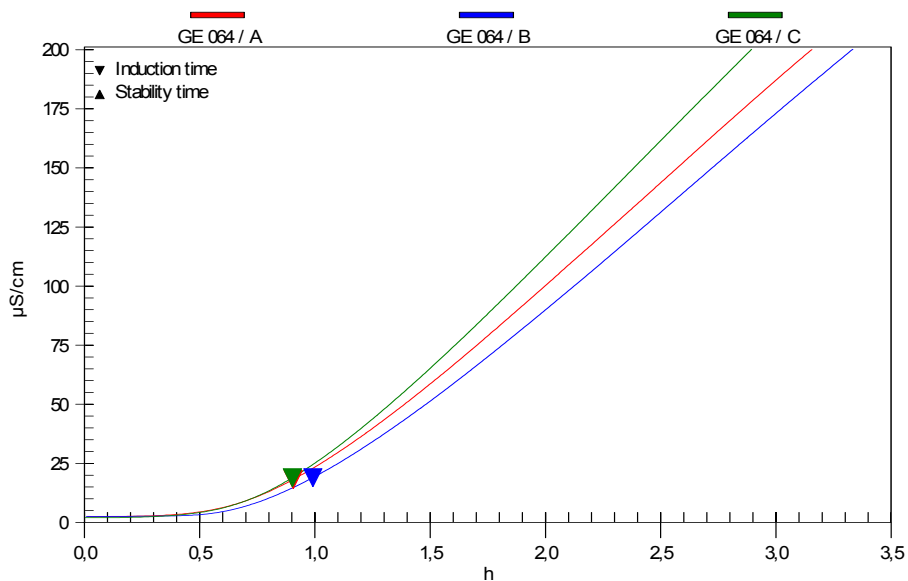


Gráfico 14 BGE1000TOCO

Tabela 15 BGE2000TOCO

ID 2	Data de determinação	Temperatura	Tempo de indução
A	08.10.2008	110°C	1,06 h
B	08.10.2008	110°C	1,08 h
C	08.10.2008	110°C	1,10 h

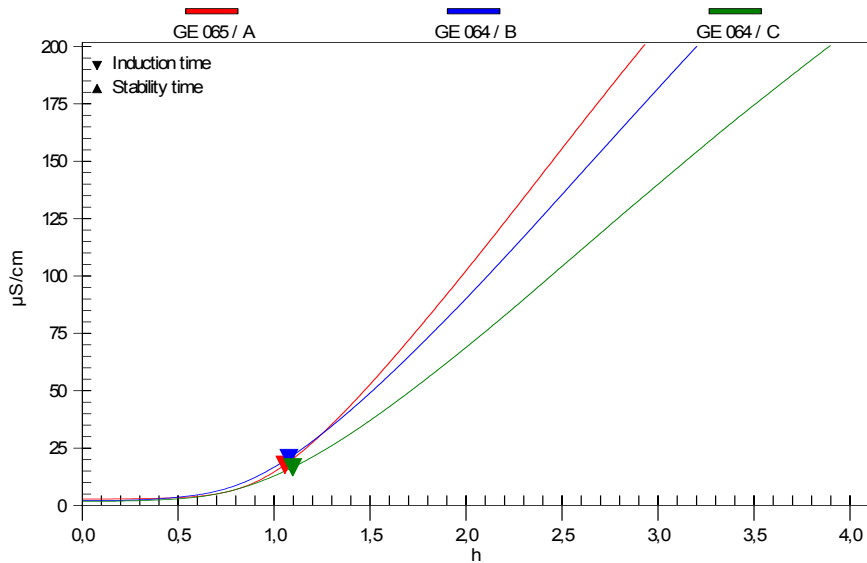


Gráfico 15 BGE2000TOCO

Tabela 16 BGE2500TOCO

ID 2	Data de determinação	Temperatura	Tempo de indução
A	01.10.2008	110°C	1,08 h
B	01.10.2008	110°C	1,15 h
C	01.10.2008	110°C	1,09 h

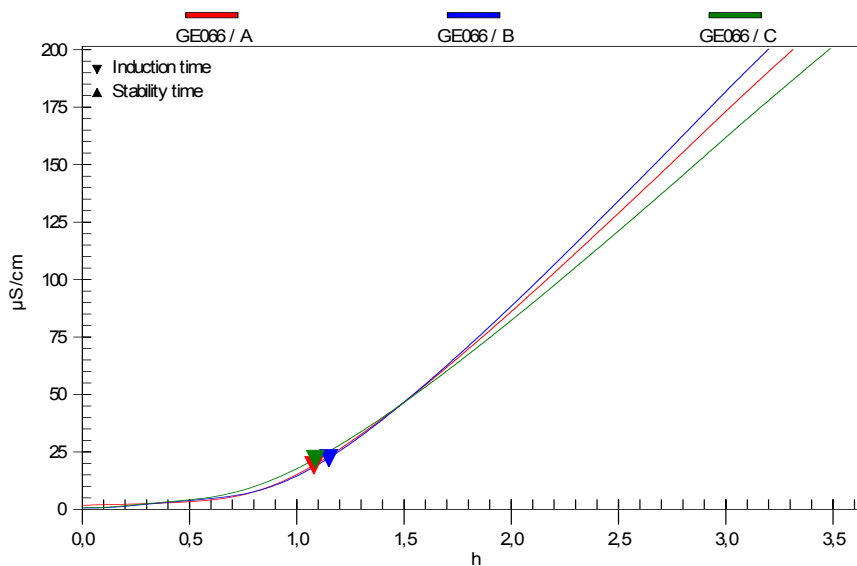


Gráfico 16 BGE2500TOCO

Espectros de massa (GC-MS) utilizados para identificação dos ésteres do biodiesel etílico derivado do óleo de girassol.

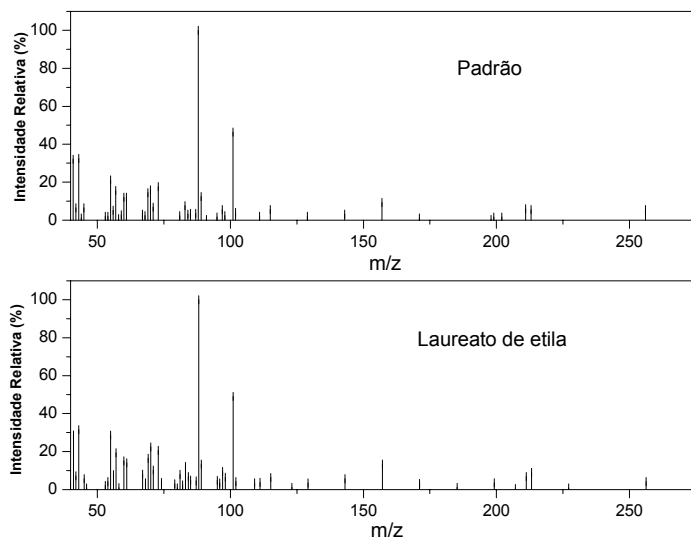


Figura A - Espectro de identificação do Laureato de etila.

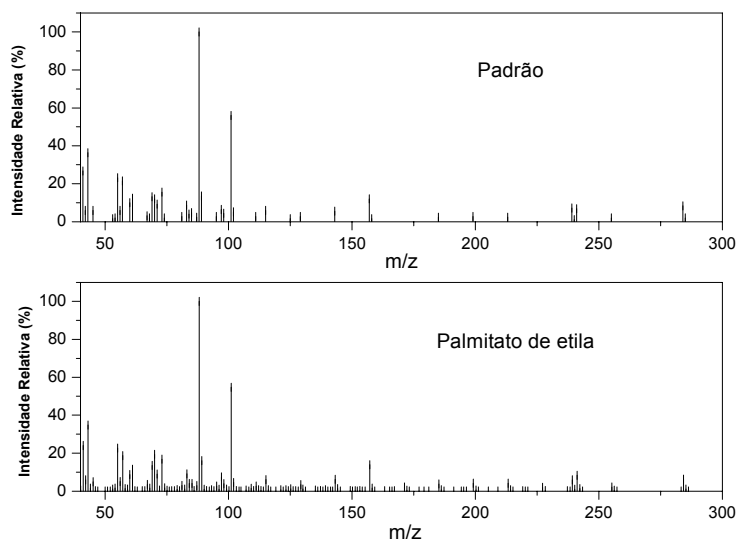


Figura B - Espectro de identificação do Palmitato de etila.

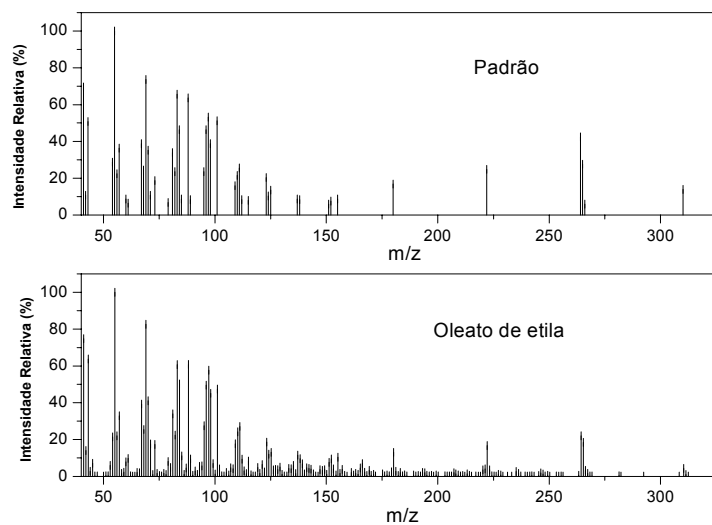


Figura C- Espectro de identificação do Oleato de etila.

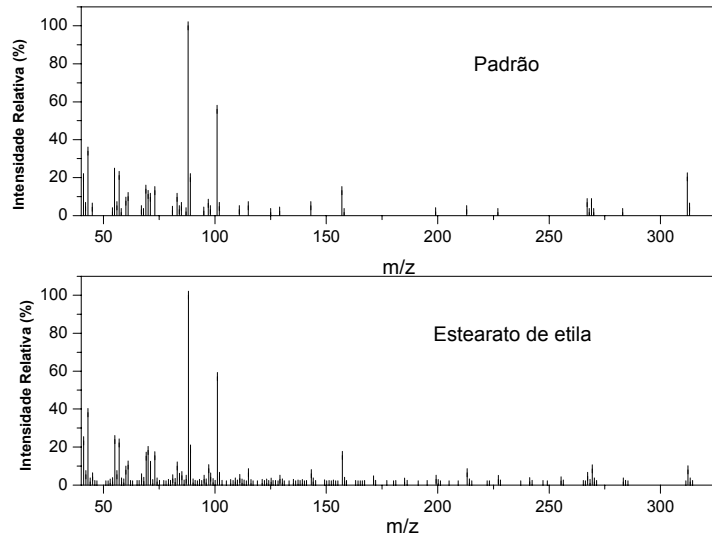


Figura D- Espectro de identificação do Estereato de etila.

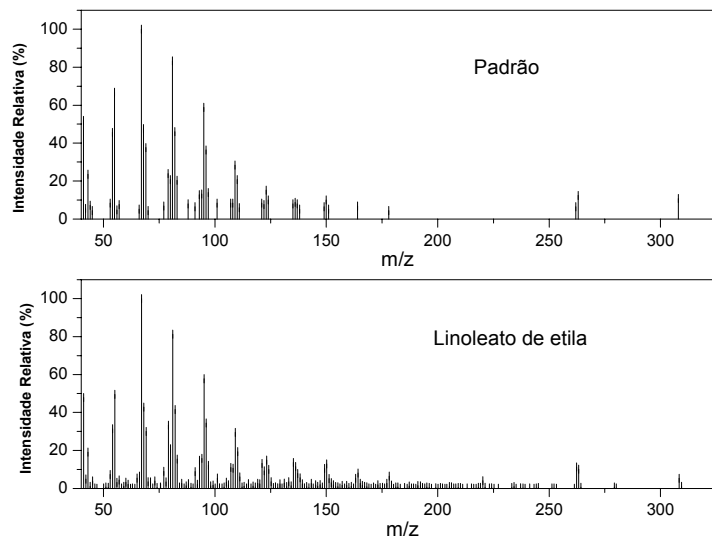


Figura E- Espectro de identificação do Linoleato de etila.

ANEXOS

**AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E
BIOCOMBUSTÍVEIS**

RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008

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

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

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

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

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

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

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

Parágrafo único. O biodiesel deverá ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 3%, em volume, a partir de 1º de julho de 2008.

(Nota)

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 próprio do produtor ou contratado, os quais deverão ser cadastrados pela ANP conforme Resolução ANP nº 31 de 21 de outubro de 2008.

(Nota)

§ 5º (Revogado).

(Nota)

§ 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, massa específica 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 massa específica 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	Cetane Number of Diesel Fuel Oil

D613	
ASTM D664	Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
ASTM D874	Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D1298	Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer
ASTM D4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D4530	Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D4951	Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ASTM D5453	Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D6304	Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fisher Titration
ASTM D6371	Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
ASTM D6584	Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography
ASTM D6890	Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber

2.3. Métodos EN/ 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, SEGUNDO A RESOLUÇÃO ANP Nº 7

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.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

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 rodoviário comercializado no País deverá conter biodiesel (B100) em percentual determinado pela legislação vigente e será denominado mistura óleo diesel/biodiesel BX, onde X será o teor em volume de biodiesel no óleo diesel, devendo atender à especificação do tipo de óleo diesel base da mistura (Metropolitano ou Interior) consoante às disposições contidas no Regulamento Técnico ANP nº 2/2006, parte integrante desta Resolução.

(Nota)

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 efetuadas, 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 autorizados pela ANP deverá certificar a qualidade do óleo diesel ou da mistura óleo diesel/biodiesel - BX, 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.

(Nota)

§ 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 - BX, para uso rodoviário, comercializados em todo o território nacional e estabelece suas especificações.

(Nota)

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, massa específica 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 massa específica 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 – PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO

UNIDADES DA FEDERAÇÃO	LIMITE MÁXIMO, °C											
	JA N	FE V	MA R	AB R	M A I	JU N	JU L	AG O	SE T	OU T	NO V	DE Z
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 II – 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	



*A CADA DIA **DEUS** NOS DÁ UMA TELA NOVA: QUEM ESCOLHE AS
CORES SOMOS NÓS.*

Frei Clemente Kesselmeier