



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

TESE DE DOUTORADO

“Avaliação das Propriedades Fluído-dinâmicas e Estudo Cinético por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) de Biodiesel Etílico Derivado de Óleo de Fritura Usado”

Raul Rosenhaim

João Pessoa – PB

Fevereiro – 2009



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

TESE DE DOUTORADO

“Avaliação das Propriedades Fluido-dinâmicas e Estudo Cinético por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) de Biodiesel Etílico Derivado de Óleo de Fritura Usado”

Raul Rosenhaim

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

Orientadores: **Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza**
Prof. Dra. Ieda Maria Garcia dos Santos

*Bolsista: CAPES

João Pessoa – PB

Fevereiro – 2009

R813a Rosenhaim, Raul.

Avaliação das Propriedades Fluido-dinâmicas e Estudo Cinético por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) de Biodiesel Etílico Derivado de óleo de fritura usado / Raul Rosenhaim. - - João Pessoa : [s.n.], 2009.

127 f.: il.

*Orientadores : Antonio Gouveia de Souza e Ieda Maria Garcia dos Santos.
Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN*


1. Química. 2. Biodiesel. 3. Estabilidade termo-oxidativa. 4. Cinética.

UFPB/BC


CDU: 54(043)

Avaliação das Propriedades Fluido-Dinâmicas e Estudo Cinético por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) do Biodiesel Derivado de Óleo de Fritura Usado


Aprovada pela banca examinadora:




Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
Orientador/Presidente



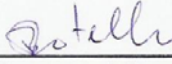
Prof.ª Dr.ª Iêda Maria Garcia dos Santos
2.ª. Orientadora




Prof.ª Dr.ª Marta Maria da Conceição
Examinadora



Prof. Dr. Eduardo Homem Siqueira Cavalcanti
Examinador



Prof. Dr. José Regis Botelho
Examinador



Prof. Dr. Luiz Edmundo Bastos Soledade
Examinador

Dedicatória

**Dedico esta tese a minha mãe e meu pai:
Aos meus irmãos Orioswaldo, Cristine, João, Ivna e Gabriel,
toda minha família e todos os meus amigos
por terem me apoiado em todos os instantes.**

Agradecimentos

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

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

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

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

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

A todos os meus colegas do LACOM: Anderson, Andréa, Christiano, Carlos, Danielly, Evaneide, Fagner, Glauco, Herbert, Hebert Viana, Jailson, Jefferson, Rebeqa, Jailson Alexandre, Edson, Lécia, Mary, Marcos, Márcia, Natan, Rosa, Raphael, Soraia, Rodrigo, Kassandra, Hermesson, Fabíola, Poliana.

A Amanda do LCL da UFRN pela amizade e pelo apoio e suporte técnico.

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

Aos técnicos Lúcia, Rogério, Vicente.

A CAPES pela bolsa concedida.

Aos meus familiares por representarem uma importante torcida que com muito carinho sempre me apoiaram.

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

Título: Avaliação das Propriedades Fluido-dinâmicas e Estudo Cinético por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) de Biodiesel Etílico Derivado de Óleo de Fritura Usado

Autor: Raul Rosenhaim

Orientadores: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

Prof^ª. Dra. Ieda Maria Garcia dos Santos

Resumo

O presente trabalho buscou investigar o biodiesel proveniente da transesterificação do óleo de fritura usado com álcool etílico, via catálise básica, e elucidar a sua estabilidade termo-oxidativa durante o aquecimento (análise térmica e propriedade reológicas) e estudar o perfil cinético da amostra com o melhor tempo de indução oxidativa pela técnica de calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC). Também, foi observado o comportamento do referido biodiesel, inserido em misturas binárias com o diesel fóssil nas proporções de 3, 5, 10, 25, 50, 75 e 100% também foi estudada. A síntese do biodiesel na rota etanólica processou-se sob condições de: razão molar óleo-álcool de 1:6 (m/m), 1 % de KOH, temperatura de 32 °C, lavagem com HCl 0,1 M e água quente. O rendimento reacional determinado por balanço de massa com auxílio da técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa, foi de 90,56 %, com teor de ésteres de 99,56 %. Nas análises físico-químicas, todas as especificações para ambos biodiesel e blends satisfizeram as exigências dos limites permitidos pelo Regulamento Técnico nº 7 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Com exceção do tempo de indução oxidativa (1,72 h) e a viscosidade cinemática ($6,10 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$) que apresentaram valores fora dos limites estabelecidos pela norma. No estudo térmico, as curvas termogravimétricas evidenciaram que as blends de biodiesel em diesel são mais voláteis em relação ao biodiesel derivado de óleo de fritura usado (B100) e em baixas concentrações (3, 5, 10 e 25%) se assemelham ao diesel fóssil. Em concentrações mais elevadas (50 e 75%) as blends apresentam menor volatilidade e maior estabilidade térmica em relação ao diesel fóssil, e, portanto, o biodiesel e suas blends mais concentradas apresentam maior segurança em relação ao transporte, armazenagem, manuseio e utilização. O estudo das propriedades fluido-dinâmicas do biodiesel e suas blends, demonstraram que todas as amostras comportam como fluidos newtonianos a temperatura (10, 25 e 40 °C) e que tanto os resultados de ponto de nevoa, fluidez e ponto de entupimento de filtro a frio, apresentaram comportamento para as blends 3, 5 e 10% semelhantes ao observado para o diesel fóssil, e, portanto nestas concentrações o biodiesel atua como um aditivo de lubrificação do óleo diesel fóssil. O estudo por calorimetria exploratória diferencial pressurizada no modo dinâmico e a técnica de rancimat revelou que o melhor antioxidante para o armazenamento do biodiesel é o BHT com concentração de 2500 ppm. A determinação dos parâmetros cinéticos pela técnica de PDSC isotérmica foi possível determinar teoricamente o tempo de vida de prateleira do biodiesel derivado de óleo de fritura usado com 2500 ppm do antioxidante BHT. Então, o biodiesel de fritura usado e blends B3, B5, B10, B25, B50 e B75 podem ser utilizados como uma fonte alternativa de biocombustíveis.

Palavras-chave: Biodiesel, óleo de fritura usado, propriedade fluido-dinâmicas, Estabilidade termo-oxidativa, cinética, calorimetria exploratória diferencial pressurizada, Tempo de vida.

Title: Evaluation of the Fluid Dynamic Properties and Kinetic Study by Pressurized Differential Scanning Calorimetry (PDSC) of Ethanolic Biodiesel Derived from Used Frying Oil

Author: Raul Rosenhaim

Advisers: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

Prof. Dr. Ieda Maria Garcia dos Santos

Abstract

The present work aimed at investigating the biodiesel issuing from the transesterification of used frying oil with ethanol, via alkaline catalysis. Such investigation covers its thermo-oxidative stability during heating (thermal analysis and rheological properties) as well the kinetic profiles of the samples in the best oxidative induction time by the technique of Pressurized Differential Scanning Calorimetry (PDSC). The behavior of such biodiesel, as part of binary blends with fossil diesel at the proportions of 3, 5, 10, 25, 50, 75 and 100%, was also studied. The biodiesel synthesis used the ethanol route and was carried out under the following conditions: oil/alcohol molar ratio of 1:6 (m/m), 1 % de KOH, temperature of 32 °C, washing with 0.1M HCl and hot water. The reaction yield, determined by means of a mass balance aided by the technique of gas chromatography coupled to mass spectrometry, was of 90.56% and the ester content was of 99.56%. According to the physico-chemical analyses, all the specifications for the biodiesel and blends met the requirements from Technical Regulation # 7 from the Brazilian National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels, with the exceptions of the oxidative induction time (1.72 h) and kinematic viscosity ($6.10 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$), which displayed values outside the limits established by the standard. In the thermal study, the thermogravimetric curves showed that the biodiesel blends in diesel are more volatile than the biodiesel derived from used frying oil (B100), whereas at lower concentrations (3, 5, 10 and 25%) are similar to fossil diesel. At higher concentrations (50 and 75%) the blends presented lower volatility and higher thermal stability in relation to fossil diesel and thus, biodiesel and its more concentrated blends showed higher safety in relation to transport, storage, handling and utilization. The study of the fluid dynamic properties of biodiesel and its blends showed that all the samples behave as Newtonian fluids at the studied (10, 25 and 40 °C) temperatures. Also the results of cloud point, pour point and cold filter plugging point showed that the behavior of the blends with 3, 5 and 10% are similar to fossil diesel, therefore at these concentrations biodiesel acts as a lubricity additive to fossil diesel. The study by Pressurized Differential Scanning Calorimetry (PDSC) in the dynamic mode and the Rancimat technique revealed that the best antioxidant for the storage of biodiesel is BHT at the concentration of 2500 ppm. The determination of the kinetic parameters by the isothermal PDSC technique allowed determining the theoretical value of the shelf life of used frying oil biodiesel with 2500 ppm of the antioxidant BHT. Therefore, used frying oil biodiesel and its blends B3, B5, B10, B25, B50 and B75 may be used as an alternative source of biofuels.

Keywords: Biodiesel, used frying oil, fluid dynamic properties, thermo-oxidative stability, kinetics, pressurized differential scanning calorimetry, shelf life.

Sumário

LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	XI
1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1 A ENERGIA NO MUNDO.....	19
3.2 MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA	19
3.3 O BODIESEL	22
3.3.1 Mercado Mundial de Biodiesel	25
3.3.2 O Biodiesel no Brasil	27
3.4 GERAÇÃO DE BODIESEL A PARTIR DE RESÍDUOS URBANOS	29
3.5 O ÓLEO DE FRITURA USADO.....	30
3.6 BODIESEL OBTIDO ATRAVÉS DO ÓLEO DE FRITURA USADO	34
3.7 ESTABILIDADE OXIDATIVA	37
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	44
4.1 FONTE DE COLETA	44
4.2 PURIFICAÇÃO DO ÓLEO	44
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO	44
4.3.1 Teor de umidade	44
4.3.2 Índice de acidez	44
4.3.3 Índice de iodo.....	44
4.4 CROMATÓGRAFIA EM FASE GASOSA	45
4.5 SÍNTESE DO BODIESEL PELA ROTA ETÍLICA	45
4.5.1 Procedimentos para Obtenção de Ésteres de Ácidos Graxos.....	45
4.6 PREPARAÇÃO DAS BLENDS BX.....	47
4.7 CARACTERIZAÇÃO DO BODIESEL E BLENDS BX.....	47
4.8 PROPRIEDADES DE FLUXO DO BODIESEL E SUAS MISTURAS BX.....	48
4.8.1 Estudo Reológico	48
4.8.2 Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	48
4.8.3 Ponto de Nevoa e Fluidez	48

4.9 ESTUDO TÉRMICO DO BODIESEL E SUAS BLENDS	48
4.10 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BODIESEL COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ANTIOXIDANTES (BHT E ALFA-TOCOFEROL)	48
4.11 DETERMINAÇÃO DA MELHOR CONCENTRAÇÃO DOS ANTIOXIDANTES PELA MÉTODO DE ESTABILIDADE OXIDATIVA ACELERADA E PDSC DINÂMICO	49
4.12 ESTUDO CINÉTICO DO BODIESEL, BODIESEL MAIS ANTIOXIDANTE (BHT OU A -TOCOFEROL)	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE FRITURA USADO	51
5.2 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DO ÓLEO DE FRITURA USADO	51
5.3 CARACTERIZAÇÃO DO BODIESEL E BLENDS	53
5.3.1 Caracterização físico-química	53
5.4 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DO BODIESEL ETÍLICO DERIVADO DO ÓLEO DE FRITURA USADO	53
5.5 CÁLCULO DO RENDIMENTO DA REAÇÃO	55
5.6 ESPECTROSCÓPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	56
5.7 CARACTERÍSTICAS FLUIDO-DINÂMICAS DO BODIESEL E BLENDS	58
5.7.1 Estudo Reológico	58
5.8 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO (PEFF), PONTO DE NEVOA (PN) E PONTO FLUIDEZ (PF)	61
5.9 ESTUDO TÉRMICO DO BODIESEL E SUAS BLENDS BX	63
5.10 DETERMINAÇÃO DA MELHOR CONCENTRAÇÃO DOS ANTIOXIDANTES PELA TÉCNICA DE RANCIMAT E PDSC DINÂMICO	65
5.11 ESTUDO CINÉTICO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BODIESEL DERIVADO DE ÓLEO DE FRITURA USADO	67
5.12 EFEITO DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO DE OXIGÊNIO NO PROCESSO DE OXIDAÇÃO DO BODIESEL	67
5.13 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS	71
6. CONCLUSÕES	77
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
APÊNDICE A	88
APÊNDICE B	96
ANEXO	99

Lista de Figuras

FIGURA 3.1 - ESTRUTURA DA OIE NO BRASIL NO ANO DE 2008.	20
FIGURA 3.2 - ESTRUTURA DA OFERTA DE ENERGIA NO MUNDO NO ANO DE 2003.	21
FIGURA 3.3 - EVOLUÇÃO E PROJEÇÃO DO CONSUMO DE ENERGIA NO MUNDO, 1980-2030.	21
FIGURA 3.4 - DISPÊNDIO MÉDIO MENSAL COM A IMPORTAÇÃO DE PETRÓLEO, 2000-2007.....	22
FIGURA 3.5 - PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	23
FIGURA 3.6 - REAÇÃO GERAL DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO TRIACILGLICERÍDEO.	24
FIGURA 3.7 - ENFOQUES DOS PRINCIPAIS PRODUTORES MUNDIAIS DE BIODIESEL.	25
FIGURA 3.8 - PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM PAÍSES EUROPEUS.....	26
FIGURA 3.9 - PROJEÇÃO DE PRODUÇÃO NACIONAL DO BIODIESEL.	28
FIGURA 3.10 - ESQUEMA GERAL DE OXIDAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS.	38
FIGURA 4.1 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL DERIVADO DE ÓLEO DE FRITURA USADO (OFU).....	46
FIGURA 5.1 - CROMATOGRAMA DO ÓLEO DE FRITURA USADO.	52
FIGURA 5.2 - CROMATOGRAMA DO BIODIESEL ETÍLICO DERIVADO DE ÓLEO DE FRITURA USADO.	54
FIGURA 5.3 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRA-VERMELHO PARA O BIODIESEL ETÍLICO E SUAS MISTURAS BX.	56
FIGURA 5.4 - (A) ESPECTRO DE INFRA - VERMELHO PARA O BIODIESEL ETÍLICO E SUAS BLENDS, (B) CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BIODIESEL MISTURADO AO DIESEL.	57
FIGURA 5.5 - CURVAS DE FLUXO PARA O BIODIESEL E SUAS BLENDS EM DIFERENTES TEMPERATURAS: (A) 10 °C, (B) 25 °C E (C) 40 °C.	58
FIGURA 5.6 - GRÁFICO DE VISCOSIDADE PARA O BIODIESEL E SUAS BLENDS EM DIFERENTES TEMPERATURAS. ...	59
FIGURA 5.7 - CURVAS TG: (A) DIESEL E BLENDS (3 A 25%) E (B) BLENDS (50 E 75%) E BIODIESEL.	63
FIGURA 5.8 - CURVAS DTG: (A) DIESEL E BLENDS (3 A 25%) E (B) BLENDS (50 E 75%) E BIODIESEL.	63
FIGURA 5.9 - CURVAS DTA: (A) DIESEL E BLENDS (3 A 25%) E (B) BLENDS (50 E 75%) E BIODIESEL.	64
FIGURA 5.10 - (A) CURVAS RANCIMAT E (B) CURVAS PDSC DINÂMICAS, PARA O BIODIESEL DERIVADO DE ÓLEO USADO EM FRITURA COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE A - TOCOFEROL.	65
FIGURA 5.11 - (A) CURVAS RANCIMAT E (B) CURVAS PDSC DINÂMICAS, PARA O BIODIESEL DERIVADO DE ÓLEO USADO EM FRITURA COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE BHT.	66
FIGURA 5.12 - CURVA TÍPICA DE PDSC PARA A DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE INDUÇÃO OXIDATIVA EM ALTA PRESSÃO.....	68
FIGURA 5.13 - GRÁFICO ISOTÉRMICO DOS DADOS DE HPOIT.....	69
FIGURA 5.14 - GRÁFICO ISOBÁRICO DOS DADOS DE HPOIT.	69
FIGURA 5.15 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS DADOS DE HPOIT VERSUS TEMPERATURA E PRESSÃO.	71
FIGURA 5.16 - GRÁFICOS DE ARRHENIUS EM TRÊS PRESSÕES CONSTANTES.	72

FIGURA 5.17 - ENERGIA DE ATIVAÇÃO VERSUS PRESSÃO DE OXIGÊNIO.	73
FIGURA 5.18 - CONSTANTE "A" VERSUS PRESSÃO DE OXIGÊNIO.....	73
FIGURA 5.19 - HPOIT EXPERIMENTAL VERSUS HPOIT CALCULADO.....	75

Lista de Tabelas

TABELA 3.1 - PROPRIEDADE DO DIESEL X BIODIESEL DE ÓLEO DE FRITURA USADO.....	35
TABELA 3.2 - CARACTERÍSTICAS DOS MÉTODOS DE ESTABILIDADE OXIDATIVA.....	41
TABELA 5.1 - PROPRIEDADE FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE FRITURA USADO.....	51
TABELA 5.2 - COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE FRITURA USADO.....	52
TABELA 5.3 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL DE ÓLEO DE FRITURA USADO E SUAS BLENDA BX.....	53
TABELA 5.4 - COMPOSIÇÃO DO BIODIESEL DERIVADO DE ÓLEO USADO DE FRITURA.....	54
TABELA 5.5 - RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO DE BIODIESEL NAS BLENDA OBTIDOS POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRA-VERMELHO.....	57
TABELA 5.6 - RESULTADOS DE VISCOSIDADE PARA O BIODIESEL E SUAS BLENDA EM DIFERENTES TEMPERATURAS	61
TABELA 5.7 - PROPRIEDADE DE FLUXO A FRIO DO BIODIESEL ETÍLICO DERIVADO DE ÓLEO DE FRITURA USADO E BLENDA.....	62
TABELA 5.8 - RESULTADOS DA ANÁLISE TÉRMICA DO BIODIESEL E BLENDA BX.....	65
TABELA 5.9 – RESULTADOS DE TEMPERATURA DE OXIDAÇÃO POR PDSC E TEMPO DE INDUÇÃO OXIDATIVA POR RANCIMAT.....	67
TABELA 5.10 - DADOS DE HPOIT (MIN) PARA O BIODIESEL DE ÓLEO DE FRITURA USADO COM 2500 PPM DE BHT.....	68
TABELA 5.11 - DADOS DA VARIAÇÃO DE HPOIT EM CONDIÇÕES ISOBÁRICA.....	70
TABELA 5.12 - DADOS DA VARIAÇÃO DE HPOIT EM CONDIÇÕES ISOTÉRMICA.....	70
TABELA 5.13 - PARAMÊTRES CINÉTICOS ADQUIRIDOS DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS.....	72
TABELA 5.14- VALORES DAS QUATRO CONSTANTES OBTIDAS DO CALCULO DA MODIFICADA DE ARRHENIUS.....	74
TABELA 5.15 - TABELA DOS TEMPOS DE VIDA (MIN) CALCULADOS PELA EQUAÇÃO MODIFICADA DE ARRHENIUS (EQUAÇÃO 8).....	74

Lista de Siglas e Abreviaturas

- OFU – Óleo de Fritura Usado;
- TG – Termogravimetria
- PDSC – Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada;
- OIT – Tempo de indução oxidativa;
- HPOIT – Tempo de indução oxidativa em alta pressão;
- MME – Ministério de Minas e Energia;
- BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento;
- PNPB – Programa Nacional de Produção de Biodiesel;
- ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;
- B2 – 2% de biodiesel misturado ao diesel mineral;
- B3 – 3% de biodiesel misturado ao diesel mineral;
- B5 – 5% de biodiesel misturado ao diesel mineral;
- B10 – 10% de biodiesel misturado ao diesel mineral;
- B25 – 25% de biodiesel misturado ao diesel mineral;
- B50 – 50% de biodiesel misturado ao diesel mineral;
- B75 – 75% de biodiesel misturado ao diesel mineral;
- B100 – 100% de biodiesel (puro);
- PN – Ponto de Nevóia;
- PF – Ponto de Fluidez;
- PEFF – Ponto de Entupimento de Filtro a Frio;
- TO – Temperatura de oxidação;
- PI – Período de Indução;
- Ea – Energia de Ativação;
- A – Fator de Frequência (Equação de Arrhenius);
- C – Fator de Frequência (Equação Modificada de Arrhenius);
- β – Constante (Equação Modificada de Arrhenius);
- α – Constante (Equação Modificada de Arrhenius).

Capítulo 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

A evolução tecnológica, especialmente nas duas última décadas, tem se desenvolvido com uma velocidade espantosa, criando uma quantidade enorme de produtos, que requerem em sua fabricação um gigantesco montante de energia. A energia não-renovável, derivada de combustíveis fósseis, aciona a maior parte de nossos processos de produção, provocando grandes emissões de poluentes na natureza, que causam grande problemas ambientais, como por exemplo o efeito estufa que provoca o aumento da temperatura média do planeta.

Dentre estes recursos naturais, pode-se identificar como principal fonte geradora de energia, o petróleo. Este combustível está hoje no centro das atenções de toda a humanidade e sistematicamente as guerras se sucedem para ver quem terá o maior controle possível sobre esta matéria-prima.

Contudo, a era do petróleo pode estar chegando ao fim. Alguns estudos indicam que o pico de produção do petróleo está próximo de ser atingido. Outros, mais pessimistas, garantem que a fonte já se encontra no lado descendente, demonstrando que mais da metade das reservas recuperáveis já foi descoberta e o mundo passará por uma mudança que trará novo atores para a cena principal da geopolítica da energia mundial.

Neste cenário, despontam com grande expectativa o desenvolvimento de tecnologias que possibilitem a utilização de fontes alternativas de energia, como as provenientes da biomassa, da força das ondas, a energia solar, eólica, a célula de hidrogênio, entre outras. O Brasil insere-se oficialmente nessa questão a partir da aprovação do marco regulatório do biodiesel. O país possui uma grande vantagem comparativa em relação aos países que já produzem biodiesel, que é a biodiversidade.

O futuro próximo acena para a possibilidade de haver grandes mudanças na fabricação e utilização de biodiesel pelo Brasil. A expectativa é que o país seja um dos principais produtores e consumidores de biocombustíveis do mundo. Há indícios de que isto significaria a diminuição da emissão de gases de efeito estufa e, conseqüentemente, permitiria o uso do petróleo e seus derivados para outros fins, salientando que, segundo a visão de CAPRA (1996), a produção de biodiesel deverá ser feita a partir de uma visão ecológica, ou seja, com a produção encaixada no ambiente natural e social e, assim, trazer benefícios à sociedade e ao planeta.

Somados à produção de biodiesel a partir da plantação de oleaginosas, pode-se incluir neste cenário os resíduos urbanos, mais especificamente o óleo de fritura usado, disponível imediatamente e que pode ser transformado em biodiesel de alta qualidade. Atualmente, a reciclagem de resíduos vem ganhando espaço cada vez maior, não simplesmente porque os resíduos representam matérias primas de baixo custo, mas, principalmente, porque os efeitos da degradação ambiental decorrente de atividades industriais e urbanas estão atingindo níveis cada vez mais alarmantes. Vários projetos de reciclagem têm sido bem sucedidos no Brasil e dentre eles destacam-se o aproveitamento de papel, plásticos, metais, óleos lubrificantes automotivos e industriais, soro de leite e bagaço de cana.

Os óleos de fritura usados em processos de fritura por imersão representam riscos de poluição ambiental e, por isso, merecem atenção especial. A maior parte destes óleos ainda prevalece sem qualquer proposta de destinação final adequada ou solução definitiva, a pesar de esforços de alguns poucos movimentos sociais, tais como: igrejas, centro espíritas, Ongs, que coletam os OFUs para a fabricação de sabão doados para as comunidades de baixa renda atendidas por projetos sociais.

O uso deste resíduo como biocombustível, também se apresenta em números incipientes no Brasil, sendo que apenas algumas cidades realizam algum tipo de coleta e aproveitamento deste resíduo para fins energéticos. É latente a necessidade de uma ampla conscientização tanto da população, quanto dos empresários para que o Óleo de Fritura Usado (OFU) comece a ser aproveitado em larga escala para a fabricação de biodiesel, assim como forma de se evitar os impactos ambientais advindos da incorreta destinação do óleo usado.

Capítulo 2

Objetivos

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem o objetivo avaliar as propriedades físico-químicas do biodiesel obtido pela reação de transesterificação do óleo de fritura usado na rota etílica, via catálise básica. Visa também, estudar as suas propriedades fluido dinâmicas e térmicas e de suas blends biodiesel/diesel fóssil nas proporções de 3, 5, 15, 25, 50 e 75% em função da concentração do biodiesel. Além de determinar a melhor concentração do aditivo antioxidante pelas análises de estabilidade oxidativa a 110 °C e Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada e realizar o estudo cinético do biodiesel com a melhor concentração de aditivo antioxidante a partir de dados de tempo de indução oxidativa, obtido da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada, com o intuito de determinar parâmetros cinéticos que possibilitem determinar teoricamente o tempo de vida de prateleira.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar o óleo de fritura usado;
- Sintetizar o biodiesel de óleo de fritura usado pela rota etílica utilizando catálise homogénea (básica);
- Caracterizar o biodiesel obtido de acordo com as normas estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP);
- Avaliar as características fluidodinâmicas do biodiesel, pelas técnicas de reologia, ponto de entupimento de filtro a frio, ponto de névoa e fluidez;
- Avaliar as características térmicas do biodiesel, pelas técnicas de Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA);
- Determinar a melhor concentração de antioxidante adicionado ao biodiesel, pelas técnicas de Rancimat e Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC);

- Determinar o tempo de indução oxidativa (OIT) do biodiesel que apresentou melhor concentração com o uso de antioxidante, utilizando a técnica de calorimetria exploratório diferencial pressurizada (PDSC);
- Estudar o comportamento cinético do biodiesel com o uso de antioxidante.

Capítulo 3

Fundamentação Teórica

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 A Energia no Mundo

A energia é considerada como questão estratégica das nações e a extensão de seu uso sempre esteve diretamente associada ao grau de desenvolvimento de um povo. Ao longo da história, pode-se constatar que a disponibilidade e a acessibilidade que as pessoas têm à energia estão ligadas ao crescente conforto humano e à produção de bens.

O efeito do aumento da temperatura do planeta (efeito estufa) para as próximas décadas, que segundo cientistas está diretamente ligado ao aumento do consumo de energia fóssil, destacam a necessidade latente de se buscar outras fontes alternativas de energia. Somado a isso, os constantes conflitos políticos, envolvendo os países do Oriente Médio, onde estão localizadas quase 80% das reservas comprovadas de petróleo no mundo, conferem instabilidade ao suprimento, incentivando várias nações a reduzirem a dependência em relação às importações do produto. Assim, energia e tecnologia são dois fatores importantes para o desenvolvimento econômico. Graças a eles será possível sustentar uma população mundial de 9 bilhões prevista pela ONU para 2070.

Além disso, a crescente preocupação com o meio ambiente e, em particular, com as mudanças climáticas globais coloca em xeque a própria sustentabilidade do atual padrão de consumo energético. Conforme o pensamento de HAWKING (2001), durante anos, parte da comunidade científica se enganou atribuindo o aquecimento aos ciclos naturais do planeta e às mudanças na atividade solar. Hoje existe uma quase unanimidade de que o problema é causado por nós mesmos. Todos esses fatores, cuja importância varia de país para país, têm viabilizado economicamente novas fontes de energia em vários países do mundo.

3.2 Matriz Energética Brasileira

Matriz energética pode ser considerada como uma representação quantitativa da oferta de energia, ou seja, da quantidade de recursos energéticos oferecidos por um país ou por uma região. A análise da matriz energética de um país, ao longo do tempo, é fundamental para a orientação do planejamento do setor energético, que tem de garantir a produção e o uso adequados da energia produzida.

Uma informação importante, obtida a partir da análise de uma matriz energética, é a quantidade de recursos naturais que está sendo utilizada. Dispor desta informação permite avaliar se a utilização desses recursos está sendo feita de forma racional.

O colapso de energia deflagrada no ano de 2001 pela falta de recursos hídricos no Brasil nos lembra a importância das políticas e estratégias voltadas para a questão energética. Na década de 70, com a crise do petróleo, a pesquisa de energias alternativas teve um rápido crescimento. Segundo o Balanço Energético Nacional de 2009, do Ministério de Minas e Energia (MME, 2006), a oferta interna de energia (OIE¹) total no Brasil atingiu, em 2008, 218,6 milhões de tep, sendo que, deste total, 97,7 milhões de tep (44,7%), correspondem à OIE renovável, composta de biomassa² e hidráulica e eletricidade³, conforme a Figura 3.1.

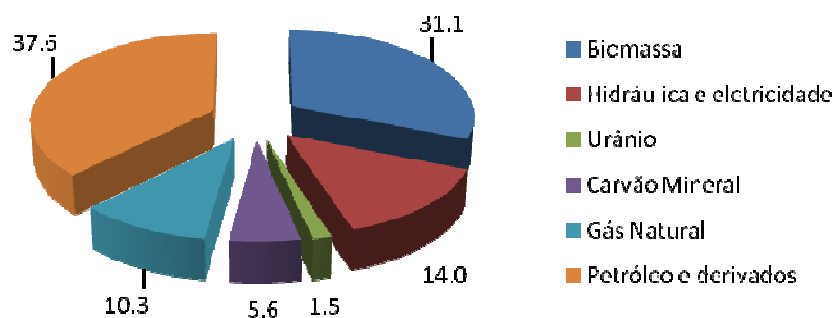


Figura 3.1 - Estrutura da OIE no Brasil no ano de 2008.

Fonte: MME (2009)

A proporção da OIE renovável no Brasil (44,7% em 2005) é das mais altas do mundo, contrastando significativamente com a média mundial (13,3% em 2003), conforme a Figura 3.2. Isto coloca o Brasil numa situação energeticamente privilegiada, se comparado a grande maioria dos países, fortemente dependentes de fontes não-renováveis.

¹ Representa a energia que se disponibiliza para ser transformada, distribuída e consumida, incluindo as perdas.

² Inclui lenha, carvão vegetal, produtos da cana de açúcar, e outras fontes renováveis (solar, eólica, etc.).

³ Gerada em hidrelétricas.

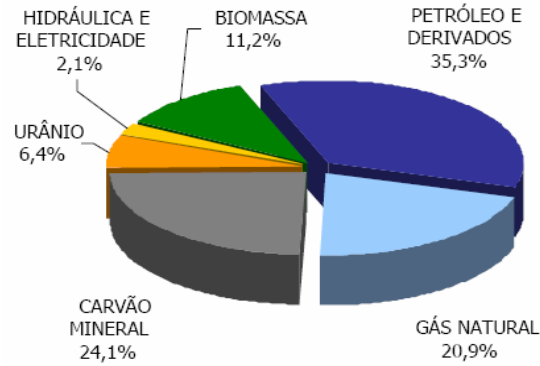


Figura 3.2 - Estrutura da oferta de energia no mundo no ano de 2003.

Fonte: MME (2006)

No mundo, a participação das fontes renováveis (hidráulica, biomassa, solar, eólica e geotérmica) na oferta interna de energia pouco se alterou nas últimas três décadas. Passou de cerca de 12,8% em 1973 para 13,3% em 2003, um crescimento de apenas 0,5 pontos percentuais. A biomassa segue sendo a fonte de energia renovável mais utilizada no mundo (MME, 2006, p. 18).

Embora haja um alto potencial de crescimento, não se pode desconsiderar os impactos ambientais desta expansão, como pretendem alguns setores da sociedade brasileira. É necessário um amplo debate que envolva todos os interessados na busca das soluções que potencializem os resultados com o menor impacto ambiental possível.

A Figura 3.3 apresenta a evolução mundial do consumo de energia, bem como uma projeção de consumo até o ano 2030.

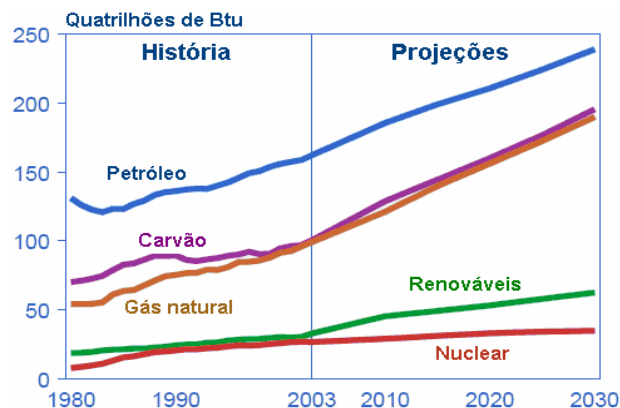


Figura 3.3 - Evolução e projeção do consumo de energia no mundo, 1980-2030.

Fonte: U. S. DEPARTMENT OF ENERGY (2006)

Observa-se, na projeção mundial, uma elevada dependência de fontes não-renováveis de energia (petróleo, carvão e gás natural) para os próximos anos, recursos estes finitos no planeta, o que acelera o seu esgotamento. Assim, o biodiesel passa a ser do ponto de vista económico, a oportunidade de substituição das importações pela possibilidade de exportação podendo assim contribuir de forma direta e expressiva para a independência energética brasileira. De acordo com WEIGMANN (2004), as reservas de combustíveis fósseis brasileiras não tem grandes proporções. A Figura 3.4 também mostra que é crescente na última década os gastos brasileiros com, a importação de petróleo.

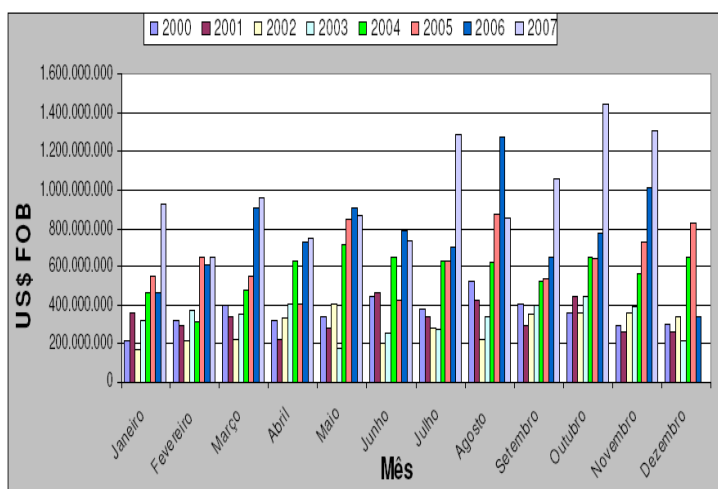


Figura 3.4 - Dispendio médio mensal com a importação de petróleo, 2000-2007.

Fonte: MME (2006)

Agravando ainda mais esta situação, além do crescimento populacional, que automaticamente requer mais insumos energéticos, o homem moderno está demandando cada vez mais energia para o atendimento de suas necessidades.

3.3 O Biodiesel

O uso de óleos vegetais em motores de combustão interna iniciou-se com Rudolf Diesel utilizando óleo de amendoim em 1900. Razões de natureza económica levaram ao completo abandono dos óleos vegetais como combustíveis à época. Entretanto, na década de 70, o mercado de petróleo foi marcado por dois súbitos desequilíbrios entre oferta e demandas mundiais conhecidos como 1º e 2º Choques do Petróleo. Em respostas a estas crises, o

mercado sentiu a necessidade de diminuir a dependência do petróleo, levando ao investimento no desenvolvimento de tecnologia de produção e uso de fontes alternativas de energia (OLIVEIRA 2001).

De acordo com a lógica de usar fontes alternativas de energia redutoras de poluição, capazes de gerar empregos e com custos competitivos, o biodiesel apresenta-se como candidato natural a um programa global e que também vem ganhando espaço nas discussões energéticas do Brasil. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) do Brasil definiu, através da portaria 225 de setembro de 2003, o biodiesel como o conjunto de ésteres de ácidos graxos oriundos de biomassa, que atendam às especificações determinadas para evitar danos aos motores.

O biodiesel pode ser uma evolução na tentativa de substituição do óleo diesel por biomassa, iniciada pelo aproveitamento de óleos vegetais “in natura”. Obtido através da reação de transesterificação que segundo ALBUQUERQUE, (2006) e SUARES et al., (2007) consiste em reagir um lipídeo (conhecidos como triacilglicerídeos ou triglicerídeos) com um mono-álcool de cadeia curta (metílico ou etílico), na presença de um catalisador (base ou ácido de Bronsted), resultando na produção de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol, conforme ilustra a Figura 3.5.



Figura 3.5 - Processo de transesterificação

Na reação para cada mol de lipídeo precisamos de 3 moles do álcool, contudo, faz-se necessário a utilização de excesso de álcool, com o intuito de a aumentar o rendimento em ésteres, pelo favorecimento do deslocamento químico dos reagentes para os produtos (Figura 3.6).

Os produtos da reação química são ésteres (o biodiesel) e glicerol. Os ésteres têm características físico-químicas muito semelhantes às do diesel, conforme demonstraram as experiências realizadas em diversos países (ROSA, 2003), o que possibilita a utilização destes ésteres em motores de ignição por compressão (motores do ciclo Diesel).

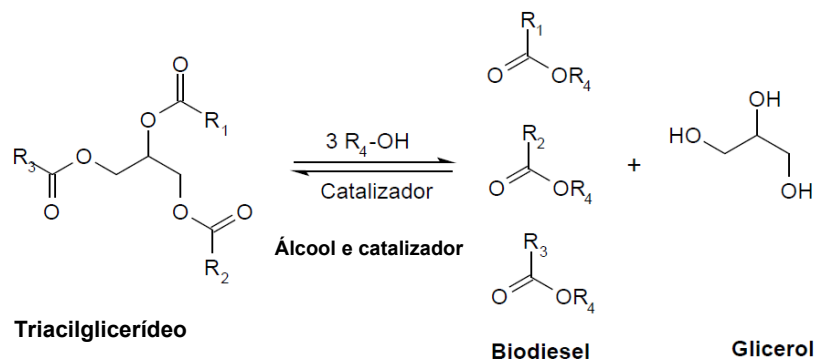


Figura 3.6 - Reação geral de transesterificação do triacilglicerídeo.

Fonte: SUAREZ et al., 2007.

FREDMAN *et al.* (1986) demonstraram que a reação com o metanol é tecnicamente mais viável do que com etanol. O etanol pode ser utilizado desde que anidro (com teor de água inferior a 2%), visto que a água atua como inibidor da reação. A separação da glicerina obtida como subproduto, no caso da síntese do éster metílico é resolvida mediante simples decantação, bem mais facilmente do que com o éster etílico, processo que requer um maior número de etapas.

Quanto ao catalisador, a reação pode utilizar os do tipo ácido ou alcalino ou, ainda, pode ser empregada a catálise enzimática ou heterogênea. Entretanto, geralmente a reação empregada na indústria é feita em meio alcalino, uma vez que este apresenta melhor rendimento e menor tempo de reação que o meio ácido, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos. Por outro lado, os triglicerídeos precisam ter acidez máxima de 3%, o que eleva seus custos e pode inviabilizar o processo em países onde o óleo diesel mineral conta com subsídios cruzados, como no Brasil.

Sob o aspecto ambiental, o uso de biodiesel reduz significativamente as emissões de poluentes, quando comparado ao óleo diesel, podendo atingir 98% de redução de enxofre, 30% de aromáticos e 50% de material particulado e, no mínimo, 78% de gases do efeito estufa (ROSA 2003).

3.3.1 Mercado Mundial de Biodiesel

Conforme HOLANDA (2006), a produção de biocombustíveis da união européia deve atingir 13,5 milhões de toneladas em 2010. No ano de 2005 a produção do combustível aumentou 65%. No ano de 2010 a meta da união européia é atingir 5,75% de adição de biodiesel ao diesel. No mercado internacional, o biodiesel produzido tem sido usado em veículos de passeio, transportes, frotas de caminhões, geração de eletricidade, tratores, entre outros.

CAMPOS (2006) mostra que o maior país produtor e consumidor mundial de biodiesel é a Alemanha, responsável por 42% da produção mundial. Sua produção é feita a partir da colza, produto utilizado, principalmente, para nitrogenização do solo. A extração do óleo gera farelo protéico à ração animal. O óleo é distribuído de forma pura, isento de mistura ou aditivos, para rede de abastecimento de combustíveis.

A utilização do biodiesel na Europa começou em 1991, como consequência da política agrícola comunitária, desse ano, que ofereceu subsídios para a produção agrícola não alimentar, com o que se busca descongestionar os mercados de alimentos, saturados por causa dos generosos subsídios agrícolas. A Alemanha se encontra em plena utilização do biodiesel como combustível, sendo que atualmente ela pode ser considerada a maior produtora e consumidora desse tipo de combustível. As empresas autorizadas pelo governo a utilizar biodiesel, tanto no segmento de carros de passeio, quanto de máquinas agrícolas e veículos de carga são: Audi, BMW, Citroen, Mercedes, Peugeot, Seat, Skoda, Volvo, VW.

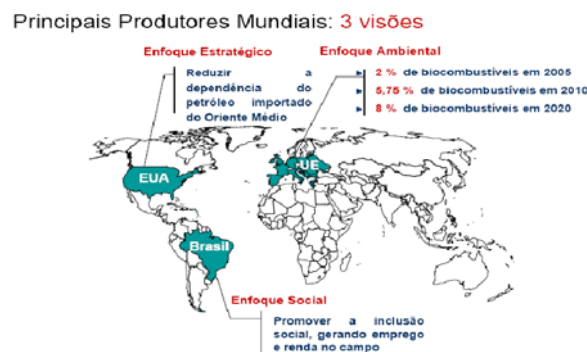


Figura 3.7 - Enfoques dos principais produtores mundiais de Biodiesel.

Fonte: Campos (2006)

Pode-se afirmar que a lógica deste subsídio é a geração e a manutenção de empregos na agricultura, um mecanismo tradicional de incentivo da Política Agrícola Comum Européia. Embora, até 2003, nenhuma legislação exigisse a utilização do biodiesel nos veículos alemães, cerca de 1.900 postos de combustíveis (de um total de 16.000) comercializavam o produto na forma pura, permitindo ao cliente decidir o percentual a ser misturado no tanque de seu veículo. Essa estratégia favoreceu a imagem do novo combustível, aumentando a confiabilidade de seus consumidores.

O segundo maior produtor mundial de biodiesel é a França, sendo que o governo francês quer triplicar a capacidade de produção interna nos próximos três anos, na intenção de competir com a Alemanha. Para isso, deve aumentar a isenção fiscal de € 33 para € 35 para cada 100 litros, como forma de estimular a indústria.

Em terceiro lugar no *ranking* do biodiesel está a Itália. A principal matéria-prima utilizada é o óleo de colza, que é importada da França e da Alemanha, tendo em vista que a produção interna é insignificante. O país também fabrica o biodiesel a partir da soja, mas numa proporção muito menor (também importa o grão). O fato de as matérias primas utilizadas na produção do biodiesel italiano serem importadas levou o governo do país a reduzir em 50% os incentivos fiscais à produção do combustível a partir de 2005, o que, segundo RHODEN (2005), poderá comprometer a produção nos próximos anos. A Figura 3.8 mostra a produção de biodiesel em países europeus.

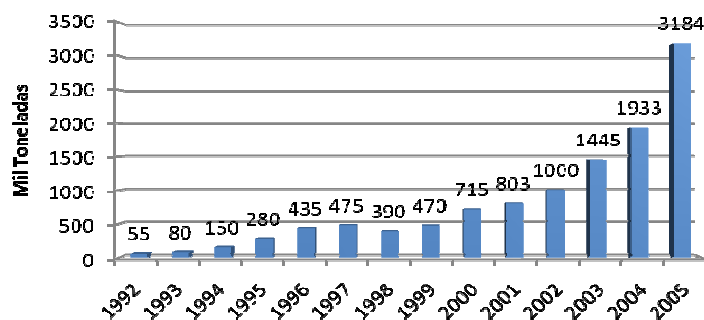


Figura 3.8 - Produção de biodiesel em países europeus

Fonte: BNDES Setorial (2007)

Nos últimos anos, vários países lançaram programas de incentivo à produção e ao consumo do biocombustível. Por outro lado, as perspectivas brasileiras de comercializar esse produto no mercado mundial existem, tendo em vista que em muitos países há previsão de demanda para o uso desses combustíveis. Mas essa possibilidade ainda é incerta, devido à

busca desses países por matérias-primas locais. Assim, a existência de um mercado mundial de biodiesel ainda é incerta.

3.3.2 O Biodiesel no Brasil

No Brasil, o primeiro incentivo ao desenvolvimento de tecnologias para produção de biodiesel se deu através do Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (PROÓLEO), criado em 1975 e coordenado pelo Ministério da Agricultura. Este plano previa a mistura compulsória de 30% no óleo diesel até chegar à substituição total pelo biodiesel. Em 1980, o Brasil foi um dos primeiros países a registrar uma patente para a produção do combustível. Contudo, o PROÓLEO não chegou a ser implementado de fato, tendo sido substituído pelo Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL).

O desenvolvimento de substitutos do diesel foi tentado com muito afincamento no início do Proálcool, como forma de reduzir ainda mais o consumo de petróleo e de manter o perfil de produção de derivados de acordo com a capacidade das refinarias do país. O processo fracassou por várias razões, entre elas os baixos preços do diesel na época, e as atividades cessaram. Com isso, a substituição parcial da gasolina pelo etanol causou desequilíbrio no perfil de refino de petróleo com reflexos na qualidade do diesel, provocando a necessidade de importar cerca de 20% de diesel consumido e exportar parte da gasolina produzida.

O governo voltou a se interessar pelo biodiesel quando sua produção e consumo passaram a crescer na Europa, principalmente na Alemanha; também vislumbrou uma forma de fortalecer a agricultura familiar e assim melhorar a inclusão social, um problema muito sério no Brasil.

Nesse início de século, a Portaria n. 720, de 30 de outubro de 2002, instituiu o Programa Brasileiro de Biodiesel (Pró-biodiesel), demonstrando o esforço do governo federal em empreender-se rumo ao desenvolvimento sustentável, ou seja, balizando os aspectos econômicos, sociais e ambientais. Em 6 de dezembro de 2004 foi lançado oficialmente o Programa Nacional de Produção de Biodiesel, regulamentado pela Lei nº- 11.097, de 2005.

O PNPB é um programa interministerial encarregado de estudos sobre a viabilidade de utilização de óleos vegetais para fins energéticos que visa, dentre outros objetivos, implantar um desenvolvimento sustentável promovendo a inclusão social.

A Lei 11.097 estabelece a obrigatoriedade da adição de uma porcentagem de biodiesel ao óleo diesel comercializado em qualquer parte do território brasileiro. A partir de janeiro de

2008, entrou em vigor a obrigatoriedade de haver um percentual obrigatório de 2% (B2) e em 2013 o percentual obrigatório será de 5% (B5).

Para incentivar a instalação das unidades industriais necessárias para atender ao mercado do B2 em 2008, até o momento sete leilões de compra de biodiesel promovidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) ocorreram (dados de janeiro de 2008). A estimativa das matérias primas utilizadas para a sua produção, até o sétimo leilão foi: 59% da soja, 26% da mamona e 15% de outras, incluindo o sebo animal. , (MME 2006). No sétimo leilão houve a compra de 100 milhões de litros de biodiesel destinados à formação de estoque.

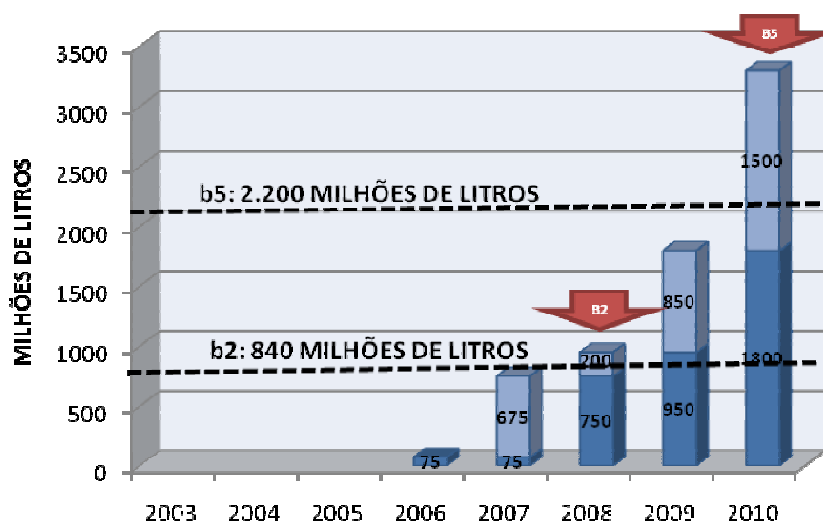


Figura 3.9 - Projeção de produção nacional do biodiesel

Fonte: ANP (2007)

Apesar dos incentivos fiscais do Governo para a compra de matéria-prima da agricultura familiar e a utilização de mamona e palma, cuja produção é intensiva em ocupação de mão-de-obra, não houve uma diversificação de matérias-primas. O menor custo e a abundância da soja na região Centro Oeste e o cultivo/tecnologia totalmente dominado pelo agronegócio contribuíram para esse resultado.

A especificação brasileira é similar à europeia e americana, com alguma flexibilização para atender às características de matérias-primas nacionais. Esta especificação editada em portaria pela ANP é considerada adequada para evitar alguns problemas, inclusive observados na Europa. A especificação europeia determina expressamente o uso de metanol para produção de biodiesel. A especificação brasileira, como a americana, não restringe o uso de álcool etílico. O ponto essencial é que a mistura de biodiesel com diesel atenda à

especificação do diesel, principalmente quanto às exigências do sistema de injeção, do motor, do sistema de filtragem e de exaustão. A especificação das misturas de biodiesel/diesel nacional é dada pelo Regulamento Técnico N° 2/2006 (anexo), sendo que a mesma é requerida para a aprovação do biodiesel produzido no território nacional.

3.4 Geração de Biodiesel a partir de Resíduos Urbanos

O gás gerado do lixo, para a geração elétrica (OLIVEIRA 2001), e o biodiesel, principalmente para propulsão veicular, mas, em alguns casos, também para geração elétrica, apresentam qualidades adicionais à biomassa cultivada. Suas principais vantagens são: (i) os equipamentos e insumos necessários para sua produção são de origem nacional e, por isto, são cotados em moeda brasileira; (ii) são intensivos em mão-de-obra, uma vez que requerem triagem – do lixo, para obter biomassa residual e reciclável, e dos insumos residuais para a produção de biodiesel – e cultivo e extração, para obtenção de insumos novos para biodiesel; (iii) estão disponíveis, normalmente, junto aos consumidores, o que reduz o custo de transporte, seja da energia ou do combustível; e (iv) acarretam a redução da poluição, decorrente da substituição de combustíveis fósseis por Fontes Alternativas de Energia e, quando estas são oriundas de resíduos, consequência da coibição de sua decomposição. No caso do biodiesel, é reduzida a importação de óleo diesel e petróleo.

Estas qualidades adicionais podem ser comprovadas através de uma análise integrada (técnica, social, econômica e ambiental) dos diversos efeitos deste aproveitamento. Entre eles está o potencial de aumentar em 30% a oferta de energia elétrica e substituir 1% do óleo diesel imediatamente, a custos já competitivos (ROSA 2003); e alavancar a produção agrícola para atender à demanda interna e externa. Na esfera residual ocupam lugar de destaque os insumos derivados de processos industriais, pecuária, e principalmente da indústria alimentícia, que apresentam potencial químico para transformação em biocombustível. Os mais representativos são os óleos vegetais utilizados na fritura de alimentos, e os ácidos graxos encontrados tanto na gordura animal quanto no esgoto sanitário (este é um resíduo público, enquanto os demais são resíduos privados).

A isto, somam-se os fatos de estarem disponíveis imediatamente, uma vez que não é necessário planejar sua produção, e de sua localização ser a mesma dos consumidores de energia, quer estejam nas cercanias das cidades (uma vez que o lixo é praticamente padronizado em todo o território nacional) ou nas unidades produtivas rurais (onde os

insumos são mais específicos), sinalizando para a prioridade de seu aproveitamento. Assim, ao contrário da energia eólica e das PCHs (Pequenas Centrais Hidrelétricas), cuja exploração depende da disponibilidade do recurso natural e cujas áreas para instalação de empreendimentos normalmente ficam longe dos centros urbanos, a biomassa residual pode ser utilizada em usinas instaladas nas áreas de vazadouro de lixo, o que exige menos investimento em linhas de transmissão, ou nas fazendas de cultivo.

A questão econômica, refletida pela modicidade dos preços, já pode ser atingida com os insumos residuais. A quantidade disponível de insumos residuais, no Brasil, é pequena, quando comparada ao consumo de óleo diesel, é de cerca de 1% do consumo, ou 500 milhões de litros por ano, (HIDROVEG 2006), o que demonstra que o óleo diesel continuaria majoritariamente no mercado mesmo com o uso de todos os insumos residuais para a produção de biodiesel. Embora, pouco representativa em escala global, estes insumos, que envolvem óleo de fritura usado, ácidos graxos, gordura animal e esgoto sanitário, além de terem menores custos, apresentam a vantagem de poderem ser consumidos imediatamente e estarem disponíveis junto aos aglomerados urbanos. Além disto, esta transformação dos resíduos em biocombustíveis permite reduzir o impacto ambiental causado pela sua má disposição final, e diminuir a emissão de gases de efeito estufa, outrora emitidos em larga escala pelo diesel convencional.

3.5 O Óleo de Fritura Usado

A produção industrial atingiu patamares mais elevados do que em toda a sua história e seus efeitos podem ser usufruídos nos produtos que consumimos e no conforto que trazem, mas também podem ser sentidos de forma negativa no descarte destes mesmos produtos no meio ambiente, poluindo o ar, águas e terras. O aumento do consumo traz consigo o aumento dos dejetos e de embalagens, resíduos que são fruto de uma mentalidade produtiva voltada para o consumo imediato, sem preocupação com as conseqüências para o meio ambiente ou para o futuro dos próprios consumidores.

Os óleos comestíveis, em especial aqueles utilizados nas frituras, surgem neste contexto como um resíduo gerado diariamente nos lares, indústrias e estabelecimentos do país. Devido à falta de informação da população e/ou à carência de disseminação de idéias a favor do meio ambiente, este resíduo acaba sendo despejado diretamente nas águas, como em rios e riachos ou simplesmente em pias e vasos sanitários, indo parar nos sistemas de esgoto

causando danos no entupimento dos canos e o encarecimento dos processos das Estações de Tratamento, além de acarretar na poluição do meio aquático. Desta maneira, urge a necessidade de adoção de estratégias em prol de informar a população sobre os malefícios que estas atitudes provocam e a maneira correta de se dispor tal resíduo.

Aproveitar, tratar ou destinar os resíduos sólidos e líquidos urbanos é uma responsabilidade da qual a sociedade não tem como se esquivar, sendo uma questão de cidadania propor alternativas para que estes rejeitos causem o menor impacto possível ao meio ambiente.

DOBARGANES e PÉREZ-CAMINO (1991) relatam que o consumo de alimentos fritos e pré-fritos tende sempre a aumentar, provocando uma maior ingestão de óleos e gorduras após terem sido submetidos a elevadas temperaturas em processo de fritura. Constata-se que este fato tem sido influenciado por razões sociais, econômicas e técnicas, pois as pessoas dispõem de menos tempo para preparação de seus alimentos e, assim, o processo de fritura fornece uma alternativa de sua preparação rápida ao mesmo tempo conferindo aos alimentos fritos características organolépticas agradáveis.

Os óleos alimentares usados representam uma categoria de subprodutos ou resíduos provenientes de diversas atividades, mas, na sua maior parte, derivados da atividade de fritura de alimentos. Dentre as atividades responsáveis por gerar este resíduo destaca-se nomeadamente as seguintes:

- Atividades domésticas (óleos de cozinha usados na confecção dos alimentos, como por exemplo, a fritura de batatas, salgados etc);
- Atividades industriais, destacando-se as de preparação e conservação de batata (fabricação de batatas fritas “em pacote”) ou outros tipos de alimentos que necessitem de óleo de fritura em grande quantidade;
- Estabelecimentos como hotéis, restaurantes e cafês, cantinas e refeitórios.

Estes óleos usados resultam essencialmente da utilização de óleos de origem vegetal (azeite, óleo de girassol, óleo de soja, óleo de canola, entre outros).

Segundo IPA (2004), o despejo de águas residuais contendo óleos alimentares usados nas linhas de água tem como consequência a diminuição da concentração de oxigênio presente nas águas superficiais, devendo-se tal situação principalmente ao fato deste tipo de águas residuais conterem substâncias consumidoras de oxigênio (matéria orgânica biodegradável), que ao serem descarregadas nos cursos de água, além de contribuírem para um aumento considerável da carga orgânica, conduzem a curto prazo a uma degradação da

qualidade do meio receptor. Além disso, a presença de óleos e gorduras nos efluentes de águas residuais provoca um ambiente desagradável com graves problemas ambientais de higiene e maus cheiros, provocando igualmente impactos negativos ao nível da fauna e flora envolventes.

Outra prática incorreta de deposição deste tipo de resíduos está associada à descarga dos mesmos para as redes públicas de esgoto e coletores municipais, as quais podem provocar grandes problemas de entupimento e obstrução dos mesmos. Outra consequência da descarga para as redes públicas de esgoto e coletores municipais resulta no seu encaminhamento para as Estações de Tratamento (quando existe esta solução, caso ainda não evidente para a totalidade do território nacional), contribuindo significativamente para o aumento dos níveis de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), de DQO (Demanda Química de Oxigênio) e de SST (Sólidos Suspensos Totais) nas águas residuais a tratar. Isso dificulta o desempenho e funcionamento eficiente das Estações de Tratamento, pelo fato do aumento da concentração destes parâmetros conduzirem a um considerável consumo de energia no funcionamento das mesmas, além de implicarem manutenções e limpezas mais freqüentes nos equipamentos de separação de óleos e gorduras associadas a gastos consideráveis de tempo neste tipo de operações (IPA, 2004).

Além dos impactos negativos mencionados acima, existem outros entraves atualmente no Brasil, tais como a inexistência de fiscalização e cumprimento da legislação por parte dos produtores destes resíduos.

Uma alternativa simples e que pode ser posta em prática, é dispor os óleos utilizados em uma garrafa de plástico (por exemplo, as garrafas PET de refrigerantes), fechá-las e colocá-las no lixo normal, ou seja, no lixo doméstico. O lixo orgânico é triado, e as garrafas serão abertas e vazadas em um local adequado ao invés de serem despejadas nos esgotos, desta maneira evitam-se gastos desnecessários com tratamento nas estações de esgoto. Os óleos alimentares usados, lançados na rede hídrica e nos solos provocam a poluição dos mesmos. Se o produto for para a rede de esgoto, encarece o tratamento dos resíduos, e o que permanece nos rios provoca a impermeabilização dos leitos e terrenos adjacentes que contribuem para a enchente. Também provoca a obstrução dos filtros de gorduras das Estações de Tratamento, sendo um obstáculo ao seu funcionamento ótimo (FELIZARDO, 2003).

É importante salientar que benefícios econômicos podem advir da reutilização do óleo de fritura usado, como a fabricação de sabão, lubrificantes e até mesmo biocombustível de

alta qualidade. Desta forma, em conjunto com o modelo proposto neste trabalho é de suma importância que idéias inteligentes se multipliquem em nossa sociedade para um esquema que também possa gerar lucro, somado aos benefícios ambientais.

Apesar de não ser recente, e de já ter sido tratada por muitos no passado como uma questão ideológica de grupos ecologistas que não aceitavam a sociedade de consumo moderna, a preocupação com a preservação ambiental assume hoje uma importância cada vez maior para as empresas. Um aspecto importante de ser observado na questão ambiental contemporânea é o grau de comprometimento cada vez maior de empresários e administradores na busca de soluções ambientalmente adequadas para os problemas da produção, distribuição e consumo de bens e serviços.

A reciclagem de um modo geral vem se mostrando nos tempos atuais cada vez mais necessária e vantajosa. Algumas empresas, no empenho de obter certificação ISO 9002 e principalmente a ISO 14000, por ser mais rigorosa na questão ambiental, precisam dar destinos adequados aos resíduos, ora por razões econômicas, ora por questões ambientais, na tentativa de reduzir o impacto ambiental causado pelo homem. No atual ritmo de degradação ambiental, é muito provável que as próximas gerações sejam privadas de diversas espécies animais e vegetais, hoje já ameaçadas de extinção por diversas razões. Há também outros problemas que aparentam ser de difícil solução, como o aquecimento médio global do planeta, os buracos na camada de ozônio etc.

Pensando no paradigma do desenvolvimento industrial sustentável e buscando como meta a eliminação de emissões líquidas, gasosas e sólidas, a Organização ZERI (Zero Emissions Research Initiative), vem apoiando projetos que visem ao aproveitamento de resíduos para utilização como matéria-prima em outro processo. As grandes indústrias do ramo alimentício vendem o óleo usado para a produção de sabão, processo que pode ser conjugado com a obtenção do biodiesel, massa de vidraceiro, e impropriamente aproveitado para o fabrico de ração animal. Contudo, os animais que se alimentam dessas rações são impróprios para o consumo humano. Experiências com cobaias mostram que a ingestão destas gorduras oxidadas trazem como consequência um aumento de perioxidação dos cromossomos (COSTA NETO e ROSSI 2000).

Ainda, grande parte deste óleo vegetal usado não é coletado e acaba sendo descartado na rede de esgoto ou diretamente no solo. Segundo o Centro de Saúde Ambiental da Prefeitura Municipal de Curitiba, estima-se que somente nos restaurantes industriais da cidade

de Curitiba e região metropolitana, são descartados por mês aproximadamente 100 toneladas desse resíduo no meio ambiente (COSTA NETO e ROSSI 2000).

3.6 Biodiesel Obtido Através do Óleo de Fritura Usado

QUERCUS (2002) relata que a produção de biodiesel a partir de óleos de fritura usados permite reutilizar e reduzir em 88% o volume destes resíduos, sendo 2% matéria sólida, 10% glicerina e 88% éster com valor energético. Ou seja, recupera um resíduo que de outra forma provoca danos ao ser despejado nos esgotos. Segundo PETERSON e REECE (1994), testes nas emissões mostraram uma diminuição de 54% em HC, 46% de CO₂ e 14,7% de NO_x, na utilização do biodiesel obtido através de óleos de fritura usados, em comparação ao diesel convencional.

CASTELLANELLI (2007) relata um acréscimo de consumo de aproximadamente 5% no consumo na utilização de biodiesel obtido através do OFU em motores diesel, porém sem prejudicar seu desempenho. Ainda, relata a redução de emissões sendo, 43% de CO₂, 37% DE HC e 13,4% de NO_x.

Segundo experimentos de COSTA NETO e ROSSI (2000), no caso específico da utilização do biodiesel de óleo de fritura usado em ônibus do transporte urbano de Curitiba, foi verificado que, entre 3000 e 5000 rpm, a potência efetiva e o torque do motor foram pouco inferiores aos observados com óleo diesel. Não obstante, entre 1500 e 3000 rpm, os índices obtidos para ambos foram praticamente idênticos. A maior diferença verificou-se com relação a emissão de fumaça, cuja redução média foi 41,5%, medido em escala Bosch.

A utilização de biodiesel obtido através do óleo de fritura usado no transporte rodoviário pesado oferece grandes vantagens para o meio ambiente, principalmente em grandes centros urbanos, tendo em vista que a emissão de poluentes é menor que a do óleo diesel (CHANG, 1996). Os mesmos autores também demonstraram que as emissões de monóxido e dióxido de carbono, enxofre e material particulado foram inferiores às do diesel convencional.

De acordo com MITTELBACH e TRITTHART (1988), o biodiesel resultante da transesterificação de óleos de fritura apresentou características bastante semelhantes aos ésteres de óleos antes da utilização para fritura. Apesar de ser um combustível oriundo de um óleo parcialmente oxidado, suas características foram bastante próximas às do óleo diesel convencional, apresentando, inclusive boa homogeneidade obtida quando da análise da curva de destilação. Os autores realizaram testes de desempenho utilizando ésteres metílicos

resultantes da transesterificação de óleos residuais de fritura. Os ésteres metílicos foram misturados ao diesel (US-2D) convencional na proporção de 1/1 e o teste realizado com 100 litros, sem que nenhuma mudança de operação dos veículos tenha sido observada. A emissão de fumaça foi extremamente menor e foi possível observar um leve cheiro de gordura queimada. O consumo do biocombustível foi praticamente o mesmo observado com a utilização do diesel convencional. O biodiesel obtido por estes dois pesquisadores foi confrontado com um padrão de diesel convencional, o US-2D (US number 2), conforme observados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Propriedade do diesel x biodiesel de óleo de fritura usado

Parâmetros	US-2D	Ésteres metílicos de óleo residual de fritura
Densidade a 15°C (kg/m³)	0,849	0,888
Ponto de ebulição inicial (°C)	189	307(1%)
10%	220	319
20%	234	328
50%	263	333
70%	286	335
80%	299	337
90%	317	340
Ponto de ebulição final (°C)	349	342(95%)
Aromáticos (% v/v)	31,5	-
Análises		
Carbono (%)	86,0	77,4
Hidrogênio (%)	13,4	12,0
Oxigênio (%)	0,0	11,2
Enxofre (%)	0,3	0,03
Índice de Cetano (Destilação)	46,1	44,6
Número de Cetano (Teste de motor)	46,2	50,8
Proporção H/C	1,81	3,62
Valor Calorífico líquido (MJ/kg)	42,30	37,50

De acordo com a Tabela 3.1, o biodiesel obtido por estes pesquisadores apresentou valor calorífico muito próximo ao diesel convencional de referência. Com relação à curva de destilação, as temperaturas registradas para o ponto de ebulição inicial e volumes estilados de 10 a 50% são consideravelmente superiores às verificadas para o diesel convencional de referência. As temperaturas registradas para o ponto de ebulição final foram semelhantes.

Segundo IPCC (1996), as emissões totais de Gases de Efeito Estufa no ciclo de vida do biodiesel de óleo residual são aquelas geradas na coleta do óleo usado, no consumo de energia elétrica pela planta química, acrescidas das emissões que ocorrem na sua distribuição e na sua combustão. Apesar dos excelentes resultados obtidos por diversos autores (ROSA 2003), é inevitável admitir que o óleo de fritura traz consigo muitas impurezas, oriundas do próprio processo de cocção de alimentos. Portanto, para minimizar esse problema, é sempre aconselhável proceder a uma pré-purificação e secagem dos óleos antes da reação de transesterificação.

A utilização de resíduos de óleo de soja e gordura como matéria-prima para o biodiesel tem sido bastante estudada e sua viabilidade técnica comprovada (MENDES 1989; COSTA NETO e ROSSI 2000). Segundo estes autores, comparado ao óleo diesel derivado de petróleo, o biodiesel pode reduzir em 78% as emissões de gás carbônico, considerando-se a reabsorção pelas plantas. Além disso, reduz em 90% as emissões de fumaça e praticamente elimina as emissões de óxido de enxofre. É importante frisar que o biodiesel pode ser usado em qualquer motor de ciclo diesel, com pouca ou nenhuma necessidade de adaptação (LIMA 2004).

Quanto à rota utilizada, a produção de éster etílico é um pouco mais complexa, exigindo maior número de etapas e de uso de centrífugas específicas e otimizadas para uma boa separação da glicerina dos ésteres. FREEDMAN et al. (1986) demonstraram que a alcoólise com metanol é tecnicamente mais viável do que a alcoólise com etanol, particularmente se esse corresponde ao etanol hidratado, cujo teor em água (4-6%) retarda a reação. O uso de etanol anidro na reação efetivamente minimiza este inconveniente, embora não implique em solução para o problema inerente à separação da glicerina do meio de reação que, no caso da síntese do éster metílico, pode ser facilmente obtida por simples decantação.

NYE et al (1983) investigaram a reação de transesterificação de óleos de fritura com metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol e 2-etoxietanol em meios ácido e básico. O maior rendimento foi obtido com o metanol em meio alcalino.

Para ser viável economicamente o biodiesel de OFU precisa mudar a rota atual, que inclui a produção de sabão, massa de vidraceiro e ração para animais, entre outros. Ainda, é necessário lembrar que apesar dos potenciais ganhos ambientais com o aproveitamento desses óleos na produção de biodiesel, atualmente, não existe qualquer benefício tributário ou incentivo fiscal.

3.7 Estabilidade Oxidativa

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

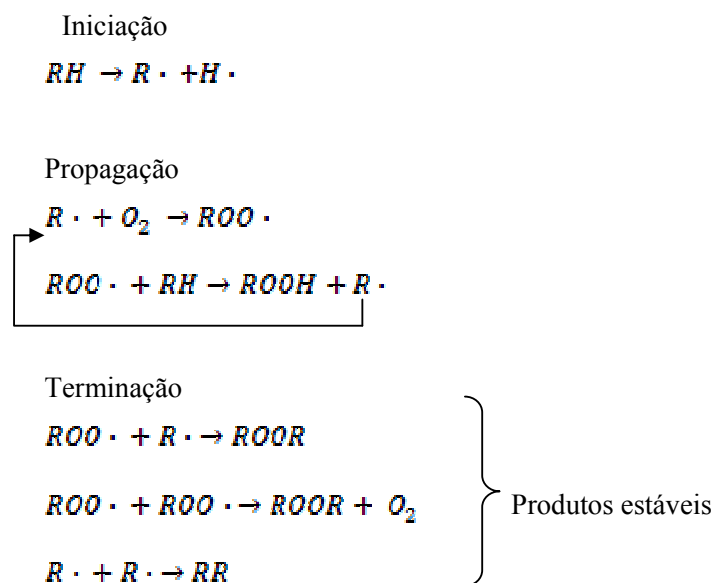
SMOUSE (1995) define a qualidade do óleo como o seu estado atual de aceitabilidade, enquanto que a estabilidade consiste na sua resistência a alterações futuras. Segundo KNOTHE, et al. (2006), algumas oleaginosas possuem propriedades químicas mais susceptíveis ao processo oxidativo, as quais são incorporadas pelo biodiesel.

KNOTHE (2007) afirmou que devido o biodiesel ser derivado principalmente de óleos vegetais, incluindo soja e canola, possuem uma quantidade significativa de ácidos graxos com duplas ligações, um dos principais fatores que afetam a estabilidade oxidativa, especialmente quando o problema é agravado por condições de armazenagem, que podem incluir a exposição ao ar e/ou temperatura acima da ambiente, bem como a presença de materiais estranhos (contaminantes) com efeito catalisador da oxidação, como por exemplo: metais e clorofila (pró-oxidantes), enzimas, metaloprotéínas, microrganismos.

A auto-oxidação de substâncias graxas insaturadas procede a diferentes velocidades, dependendo do número e da posição das ligações duplas. As posições CH_2 -alílicas, em relação às duplas ligações presentes nas cadeias dos ácidos graxos, são aquelas efetivamente susceptíveis à oxidação. As posições bis-alílicas em ácidos graxos polinsaturados de ocorrência natural, tais como os ácidos linoléico (duplas ligações em $\Delta 9$ e $\Delta 12$, gerando uma posição bis-alílicas em C-11) e linolênico (duplas ligações em $\Delta 9$, $\Delta 12$ e $\Delta 15$, gerando duas posições bis-alílicas em C-11 e C-14) são ainda mais susceptíveis à auto-oxidação que as posições meramente alílicas. As velocidade relativas de oxidação fornecidas na literatura correspondem a 1 para oleatos (ésteres metílicos e etílicos), 41 para linoleatos, e 98 para linolenatos. Esta é uma propriedade essencial, porque a maioria dos diferentes tipos de biodieseis contém quantidades significativas dos ésteres derivados dos ácidos oléico, linoléico

e linolênico que, por sua vez, podem influenciar a estabilidade oxidativa dos combustíveis. As espécies formadas durante o processo de oxidação causam a deterioração eventual do combustível. Pequenas quantidades de componentes graxos de maior grau de insaturação têm um efeito forte, porém, diferenciado, sobre os resultados de estabilidade à oxidação obtidos pelo método OSI (KNOTHE et al., 2006).

A oxidação dos óleos e gorduras acontece através da reação em cadeia de radicais livres em três etapas: iniciação, propagação e terminação. Os produtos formados são distinguíveis por suas características organolépticas. O radical livre ($R\cdot$) é uma espécie química que apresenta um número ímpar de elétrons, sendo, portanto, altamente reativo e instável, Figura 3.10 (CANDEIA, 2008).



Sendo que: RH = ácido graxo insaturado, $R\cdot$ = radical livre, $ROO\cdot$ = radical peróxido e $ROOH$ = hidroperóxido.

Figura 3.10 - Esquema geral de oxidação de ácidos graxos insaturados.

Fonte: (RAMALHO et al., 2006).

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

insolúveis de natureza polimérica que poderão entupir linhas e bombas de combustíveis (KNOTHE et al., 2006).

Nas condições de temperatura elevada, sob fluxo de ar constante a etapa de propagação da reação de oxidação forma compostos voláteis. O tempo decorrido até a formação destes compostos voláteis, provocando um súbito aumento da condutividade elétrica da água é chamado de período de indução (atualmente chamado também de índice de estabilidade oxidativa), é um parâmetro comparativo muito utilizado para controle de qualidade de matérias-primas e de processo para se avaliar diferentes tipos de óleos para fritura, alterações na composição em ácidos graxos, eficiência da adição de antioxidantes, entre outros.

A resistência a oxidação de óleos e gorduras pode ser avaliada por vários métodos, que são: Método de estufa e Active Oxygen Method (AOM), Oil Stability Instrument (OSI), Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Espectrometria de infravermelho, Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (P-DSC) e outras técnicas que possibilitam a identificação destas degradações (KNOTHE, 2007).

Neste contexto, podem ser evidenciadas várias pesquisas correspondentes ao estudo da estabilidade oxidativa, em que se buscam:

- Estudar o efeito da temperatura na determinação da estabilidade oxidativa pelo método Rancimat (HASENHUETTL et al., 1992).
- A avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel por calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC) no modo dinâmico, (DUNN, 2006).
- Estudar do efeito do antioxidante na estabilidade oxidativa do biodiesel metílico de soja, (DUNN, 2005).
- O desenvolvimento de um novo método de análise para a determinação da estabilidade oxidativa de óleos lubrificantes por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada, (BRAJENDRA et al., 2003).

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.

Para se avaliar a estabilidade oxidativa ou a sua suscetibilidade à oxidação, o óleo ou gordura é submetido a teste de oxidação acelerada, sob condições padronizadas e um ponto final é escolhido, no qual se observam sinais de deterioração oxidativa. Para se acelerar a oxidação, os testes incluem elevação de temperatura, adição de metais, aumento da pressão de oxigênio, estocagem sob luz e agitação. Porém, o aquecimento é o meio mais utilizado e eficiente.

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 et al., 1987). A partir destes resultados obtém-se como parâmetro o período de indução que é definido como o tempo para se atingir nível de rancidez detectável ou surpreendente mudança na taxa de oxidação (GARCIA-MESA et al., 1993), (GUTIÉRREZ ROSALES, 1989), (HILL, 1994), (DROZDOWSKI et al., 1987), (FRANKEL, 1993) e (LAUBLI et al., 1986).

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

Os métodos de estufa e Active Oxygen Method (AOM) têm sido os mais utilizados na determinação da estabilidade oxidativa, apesar do alto consumo de reagentes e longo tempo de análise. Para solucionar este problema foram desenvolvidos os métodos automatizados que medem a absorção de oxigênio ou a formação de voláteis de oxidação. Os métodos baseados no consumo de oxigênio, como o FIRA-Astell e Oxidograph, medem a mudança de pressão no “headspace”, enquanto que os gravimétricos medem a quantidade de oxigênio absorvido pela amostra. Os métodos baseados na formação de voláteis, que são medidos por aumento de condutividade elétrica, empregam equipamentos como o Rancimat e Oil Stability Instrument (OSI) (GARCIA-MESA et al., 1993), (HILL, 1994) e (HADORN et al., 1974).

As características dos métodos de determinação de estabilidade oxidativa acelerada em relação à estocagem, temperatura e pressão ambiente, comparadas por (FRANKEL, 1993), encontram-se na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Características dos Métodos de Estabilidade Oxidativa.

Teste	Condições	Características
Estocagem Normal	Temperatura ambiente e pressão atmosférica	Longo tempo de análise
Estocagem sob luz	Temperatura ambiente e pressão atmosférica	Mudança no mecanismo de oxidação
Catalise metálica	Temperatura ambiente e pressão atmosférica	Maior decomposição dos hidroperóxidos
Método de aumento de peso	30 – 80 °C e pressão atmosférica	Ponto final questionável
Método de estufa (Schaal)	60 – 70 °C pressão atmosférica	Menores diferenças da estocagem normal
Absorção de Oxigênio	80 – 100 °C e pressão atmosférica	Mudança no mecanismo de oxidação
Bomba de oxigênio (ASTM)	99 °C e 65 – 115 psi de oxigênio	Mudança no mecanismo de oxidação
Active Oxigen Method	98 °C e fluxo de ar	Mudança no mecanismo de oxidação
Rancimat	100 – 140 °C e fluxo de ar	Ponto final questionável

Fonte: FRANKEL (1993)

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

De acordo com FRANKEL (1993) as análises de índice de peróxido, dienos conjugados e valor de carbonila, utilizadas para acompanhar a evolução da oxidação nos métodos acelerados em alta temperatura, apresentam valor questionável, pois os peróxidos se decompõem rapidamente em temperatura muito elevada.

Os métodos analíticos de análise térmica tais como a termogravimetria (TG), a calorimetria exploratória diferencial convencional (DSC), e a calorimetria exploratória diferencial pressurizada (P-DSC) foram aplicados em análises de oxidação de derivados do petróleo, tais como: lubrificantes sintéticos, lubrificantes biodegradáveis, óleos utilizados em turbina de aviões, e polímeros (SHARMA, 2003), (GAMELIN et al., 2002); (RIGA et al., 1998); (YAO, 1997); (ZEMAN et al., 1993). Estudos mostraram que P-DSC tem a vantagem de oferecer um número maior de moléculas de oxigênio disponíveis para a reação, permitindo a aceleração da reação em temperatura mais baixas. STAVINOHA E KLINE (2001) aplicaram o método D 6186 da ASTM (tempo da indução da oxidação para óleos lubrificantes

por um calorímetro exploratório diferencial pressurizado) e relataram que este método era apropriado para monitorar e verificar o ponto de estabilidade oxidativa de antioxidantes adicionados ao biodiesel. Estudos mais recentes (DUNN, 2005) demonstraram o uso das análises dinâmicas por P-DSC na determinação dos efeitos de diferentes tipos e concentrações de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel metílico de soja. LITWINIENKO e KASPRZYSKA-GUTTMAN (2000) e LITWINIENKO et al. (1999) e (2000) aplicaram a análise dinâmica de DSC e de P-DSC para estudar a cinética de oxidação de ésteres metílicos de ácidos graxos insaturados (FAME) de cadeias longas (C18) e de ésteres etílicos de ácido graxos.

DUNN (2006) investigou o uso das análises térmicas por termogravimetria dinâmica (TG), calorimetria exploratória diferencial convencional (DSC), e da calorimetria exploratória diferencial pressurizada (P-DSC) no estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel derivado do óleo de soja, com e sem o uso de antioxidantes. Os resultados da oxidação térmica do biodiesel foram comparados entre os métodos de P-DSC no modo de operação em pressão constante (o fluxo do gás não é constante) e em pressão dinâmica (o fluxo do gás é constante). E também foram comparados com os resultados obtidos pelo método OSI.

Capítulo 4

Procedimiento Experimental

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 *Fonte de Coleta*

A coleta dos óleos usados em fritura foi realizada no restaurante universitário da UFPB, campus I e em restaurantes e lanchonetes da cidade de João Pessoa.

4.2 *Purificação do óleo*

O óleo obtido foi aquecido e filtrado em filtro de papel para a retirada de material insolúvel, logo após foi lavado três vezes com água destilada para a remoção de condimentos utilizados durante o preparo dos alimentos. Ao término da lavagem, o óleo foi seco em estufa a 110 °C por 2 horas.

4.3 *Caracterização do óleo*

4.3.1 **Teor de umidade**

A determinação de umidade residual foi realizada segundo as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985).

4.3.2 **Índice de acidez**

A determinação da acidez foi feita por titulação com solução de NaOH 0,1N, conforme método descrito no American Oil Chemists' Society, Ca 5a-40.

4.3.3 **Índice de iodo**

A determinação do índice de iodo foi feita por titulação com solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N, conforme método de WIJS descrito no American Oil Chemists' Society, cd 1-25. O resultado foi expresso em gramas de iodo absorvidos por 100 gramas de óleo.

4.4 Cromatografia em Fase Gasosa

A composição do óleo de fritura usado e o teor de ésteres do biodiesel foram obtidos 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 ml.min⁻¹ e o volume de injeção de amostra foi de 1µL. A temperatura do detector MS é de 250°C. A programação do forno para a realização da análises de teor de ésteres está apresentado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Condições de programação de temperatura do forno para análise de teor de éster

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

Foram pesadas 0.05g da amostra no recipiente de análise, com o auxílio de uma balança analítica com precisão de 0,0001g, numa proporção 5:20 (amostra e solvente).

A identificação dos ácidos graxos ocorreu por comparação do espectro de massas com os padrões existentes na biblioteca do software (Mass Spectral Database NIST/EPA/NIH) (Apêndice A).

4.5 Síntese do Biodiesel pela rota etílica

4.5.1 Procedimentos para Obtenção de Ésteres de Ácidos Graxos

Os ensaios para obtenção de ésteres de ácidos graxos seguiram a metodologia de transesterificação com catálise básica.

A transesterificação com catálise básica seguiu os procedimentos descritos por Mittelbach e Tritthart (1988), que utilizaram seu trabalho com óleos residuais de fritura. Neste

trabalho, foram utilizadas as mesmas proporções de reagentes indicadas por estes dois autores.

Neste procedimento 2 kg do resíduo foram misturadas a 400 mL de solução de hidróxido de potássio (KOH) em etanol (20 g de KOH P.A. / 0,4 L etanol anidro P.A.). A mistura foi agitada durante 40 minutos à temperatura ambiente e deixada em repouso durante 5 horas para permitir a separação de duas fases: biodiesel e glicerol + impurezas. Separada as fazes, o biodiesel foi submetido ao processo de lavagem, o qual primeiramente adicionou 50 mL de solução de ácido clorídrico a 0,1 N deixando em repouso por 30 minutos seguido de lavagens consecutivas com água quente (aproximadamente 80 °C), com intervalos de 30 minutos entre as lavagens. Após o processo de lavagem o biodiesel foi seco em estufa a 105 °C por uma hora, seguido de uma secagem com sulfato de sódio anidro (aproximadamente 50 g por litro de biodiesel). Conforme Figura 4.1.

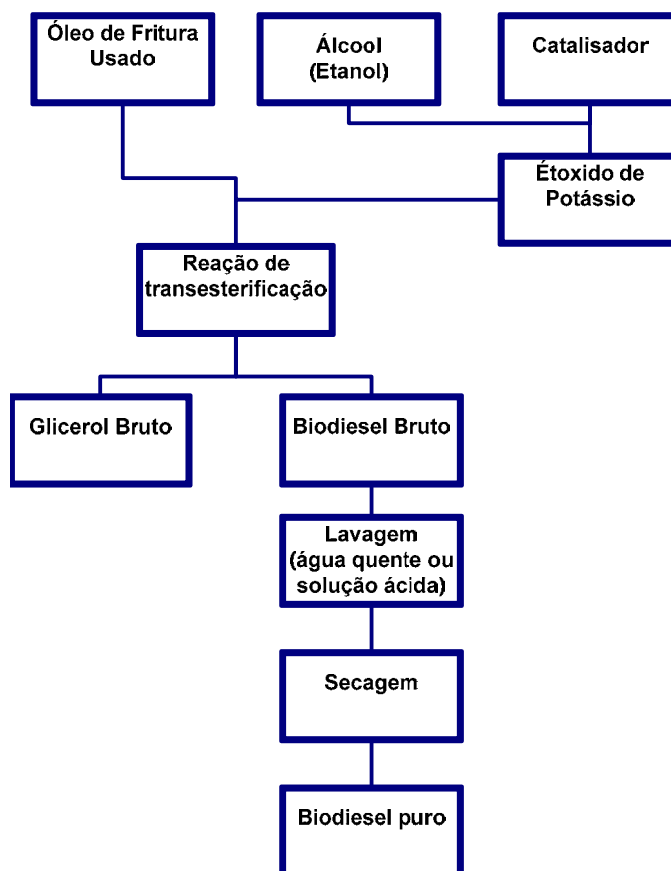


Figura 4.1 - Fluxograma do processo de obtenção do biodiesel derivado de óleo de fritura usado (OFU).

4.6 Preparação das blendas BX

As misturas do Biodiesel derivado de óleo de fritura usado com o Diesel fóssil, foram feitas nas proporções volumétricas de: 3 (B3), 5 (B5), 10 (B10), 25 (B25), 50 (B50) e 75% (B75) de biodiesel ao diesel.

4.7 Caracterização do Biodiesel e blendas BX

Para avaliar a qualidade do biodiesel e suas blendas, foram realizados os seguintes ensaios:

1. Densidade - A densidade relativa (20 °C/4 °C) das amostras foi determinada segundo a norma ASTM D 4052, utilizando-se um densímetro digital DA – 110M , marca Mettler Toledo;
2. Teor de Água (somente para o biodiesel) – determinado de acordo com a norma ASTM D6304
3. Enxofre Total - O teor de enxofre (S) foi determinado segundo a norma ASTM D-4294 utilizando-se um equipamento de Fluorescência de Raios-X por energia dispersiva, marca Shimadzu, modelo EDX – 800;
4. Glicerina livre e total (somente para o biodiesel) – foi determinado de acordo com a norma NBR 15344.
5. Viscosidade Cinématica - foi realizada de acordo com a norma ASTM D 445 e o equipamento utilizado foi um viscosímetro da marca Julabo, modelo V18, utilizando um capilar do tipo Cannon Fenske com uma constante igual 0,01583 (mm²/s)/s, em banho térmico à 40°C.
6. Ponto de Fulgor - As análises de ponto de fulgor foram realizadas seguindo a norma ASTM D 96, utilizando o equipamento PensKy Martens, HFP 380;
7. Índice de acidez (somente para o biodiesel) – determinado de acordo com a norma ASTM D 14448.
8. Espectroscopia na Região do Infravermelho – determinado em um espectrômetro FT-IR, marca Varian, modelo 3100 FTIR Excalibur Series, na região de 4000 a 650 cm⁻¹, acoplado a uma célula ATR.

4.8 *Propriedades de fluxo do Biodiesel e suas misturas BX*

4.8.1 *Estudo Reológico*

O estudo reológico para as amostras de biodiesel, blendas, óleo de fritura usado e diesel foram realizados em um Viscosímetro, marca Brookfield, modelo LV – DVII, com adaptador para pequenas amostras, banho com temperaturas de 10, 25 e 40 °C e também com variação de temperatura na faixa de 2 a 90 °C.

4.8.2 *Ponto de Entupimento de Filtro a Frio*

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

4.8.3 *Ponto de Nevoa e Fluides*

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

4.9 *Estudo Térmico do biodiesel e suas blendas*

As curvas termogravimétricas (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) foram obtidas 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 30-500 °C.

4.10 *Preparação das amostras de biodiesel com diferentes concentrações de antioxidantes (BHT e alfa-tocoferol).*

As misturas do Biodiesel derivado de óleo de fritura usado com diferentes concentrações de antioxidante (BHT ou α -tocoferol), foram feitas nas proporções de: 200, 500, 1000, 2000 e 2500 ppm de antioxidante adicionado ao biodiesel.

4.11 Determinação da melhor concentração dos antioxidantes pela método de estabilidade oxidativa acelerada e PDSC dinâmico.

- 1- Método de estabilidade oxidativa acelerada – foi determinado utilizando um equipamento da marca Metrohm, modelo 743 Rancimat, de acordo com a norma européia EN 14112;
- 2- Estabilidade oxidativa pelo método de calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC) – foi determinada utilizando um calorímetro exploratório diferencial acoplado a uma célula de pressão, marca TA-Instruments, modelo DSC 2920, na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, pressão de 1400 kPa, sob atmosfera de oxigênio.

A melhor concentração de antioxidante foi determinada como aquela que obteve o maior período de indução (PI para o Rancimat) ou maior temperatura de oxidação (TO – PDSC).

4.12 Estudo cinético do biodiesel, biodiesel mais antioxidante (BHT ou α -tocoferol).

O estudo cinético do biodiesel foi realizado através de dados coletados das curvas de calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC), utilizando o método isotérmico de análise, nas temperaturas de 100, 105, 110, 115 e 120 $^{\circ}\text{C}$ e pressões de 350, 700 e 1050 kPa, sob atmosfera de oxigênio, para o biodiesel com antioxidante (BHT ou α -tocoferol) na concentração que apresentou maior ponto de indução (PI) ou maior temperatura de oxidação (TO). Os parâmetros cinéticos, energia de ativação (E_a), fator de frequência (A), foram determinados utilizando-se um modelo matemático de Arrhenius modificado (Mengjia, 2004).



Capítulo 5

Resultados e Discussão

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização físico-química do Óleo de Fritura Usado

Os resultados obtidos para a caracterização físico-química do óleo de fritura usado, tais como: teor de umidade, índice de acidez e índice de iodo, demonstram que os mesmos estão dentro dos limites adequados para a realização da reação de transesterificação (Tabela 5.1).

Tabela 5.1 - Propriedade físico-químicas do óleo de fritura usado

Caracterizações	Óleo de Fritura Usado	
	Resultado	Limite
Teor de Umidade (%) . máx	0,3	0,5
Índice de Acidez (mg.KOH/g). máx	0,05	2
Índice de Iodo (g/100g)	90,5	-

5.2 Análise Cromatográfica do Óleo de Fritura Usado.

O óleo de fritura usado foi submetido a uma metanólise de triglicerídeos em meio alcalino e os ésteres obtidos foram analisados pelo método cromatográfico (CG-MS) (Figura 5.1). O teor de ácidos graxos que compõem o óleo de fritura usado foi determinado a partir da conversão dos teores dos ésteres, conforme a Equação 1, e estes estão apresentados na Tabela 5.2.

$$\%_{\text{ác. graxo}} = \sum \frac{MM_{\text{ác.graxo}} \times \%_{\text{éster}}}{MM_{\text{éster}}} \quad (1)$$

Em que: $MM_{\text{ác. graxo}}$ = Massa molar do ácido graxo (g.mol^{-1});
 $MM_{\text{éster}}$ = Massa molar do éster (g.mol^{-1});
 $\%_{\text{éster}}$ = composição em percentagem de cada éster.

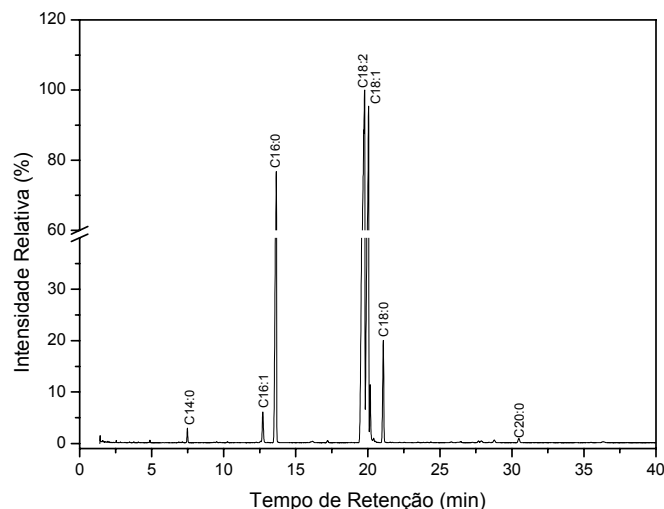


Figura 5.1 - Cromatograma do óleo de fritura usado.

Tabela 5.2 - Composição do Óleo de Fritura Usado.

Nome	Ácido Graxo		Éster Metílico	
	Massa Molar (g)	Composição (%)	Massa Molar(g)	Composição (%)
Láurico	200	0,02	214	0,02
Mirístico	228	0,38	242	0,40
Palmitoleico	254	1,16	268	1,22
Palmitico	256	16,90	270	17,82
Margárico	270	0,10	284	0,10
Linoléico	280	43,59	294	45,77
Oléico	282	29,00	296	30,44
Esteárico	284	3,80	298	3,99
Araquídico	312	0,24	326	0,25
Saturados	-	21,43		22,57
Insaturados	-	73,75		77,43

A amostra do óleo de fritura usado apresenta composição semelhante ao do óleo extraídos da soja (O'Brien, 2005), diferindo apenas no teor dos ácidos graxos palmítico (C16:0), linoléico (C18:2), oléico (C18:1) e esteárico (C18:0), sendo que o óleo de fritura usado apresenta, ainda, um outro componente que é minoritário na mistura, o ácido láurico (C12:0). Tanto no óleo de óleo de fritura usado como no óleo de soja o ácido graxo majoritário é o linoléico. Outro fator importante, é que o óleo de fritura usado é formado principalmente de ácidos graxos insaturados (73,75%), indicando que apesar do seu uso no processo de fritura, ele não apresenta alto nível de degradação.

5.3 Caracterização do Biodiesel e Blendas

5.3.1 Caracterização físico-química

Tabela 5.3 - Características físico-químicas do biodiesel de óleo de fritura usado e suas blendas BX.

Parâmetros	Amostras								Limites ANP (Res. 7)
	B0	B3	B5	B10	B25	B50	B75	B100	
Densidade (kg/m ³)	843	845	845	847	853	863	871	881	850-900
Teor de Umidade (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	420	500 (máx.)
Enxofre Total (mg/kg)	0,198	0,195	0,193	0,186	0,082	0,040	0,025	ND	50 (máx.)
Glicerina Livre (%)	-	-	-	-	-	-	-	0,01	0,02 (máx.)
Glicerina Total (%)	-	-	-	-	-	-	-	0,23	0,25 (máx.)
Viscosidade cinemática (mm ² /s)	3,51	3,54	3,56	3,68	4,07	4,43	5,16	6,19	3,0-6,0
Ponto de Fulgor (°C)	48	50	54	57	60	71	86	175	100 (mín.)
Índice de Acidez (mgKOH/g)	-	-	-	-	-	-	-	0,32	0,50 (máx.)
Estabilidade Oxidativa (h)	-	-	-	-	-	-	-	1,72	6 (mín.)

ND = não detectado, máx. = máximo, mín. = mínimo

De acordo com os resultados demonstrados na Tabela 5.3, o biodiesel derivado de óleo de fritura usado e suas blendas apresentam seus parâmetros físico-químicos em conformidade com o estabelecido pela resolução ANP nº 7, de 19.3.2008 - dou 20.3.2008, regulamento técnico ANP Nº 1/2008, para a amostra B100 e resolução ANP nº 15, de 17.7.2006 – dou 19.7.2006, regulamento técnico ANP nº 2/2006 em anexo, com exceção da estabilidade oxidativa, a qual apresenta um valor (1,72 h) abaixo do mínimo estabelecido pela norma (6,0 h). Contudo, vale salientar que para o biodiesel, não foi detectado a presença de enxofre, o que o tornar um combustível ecologicamente correto, por não emitir durante a queima, gases ricos em dióxido de enxofre (SO₂) que é o maior responsável pelo aumento da acidez da chuva. Outro fator importante que podemos observar é que o biodiesel apresenta um ponto de fulgor elevado em relação ao diesel, o que o torna um produto mais seguro com relação a transporte e armazenagem.

5.4 Análise Cromatográfica do biodiesel etílico derivado do óleo de fritura usado.

Na Figura 5.2 e Tabela 5.4, verifica-se a composição média dos esteres do do biodiesel etílico derivado do óleo de fritura usado, que apresenta como principal componente o ester linoleato de etila.

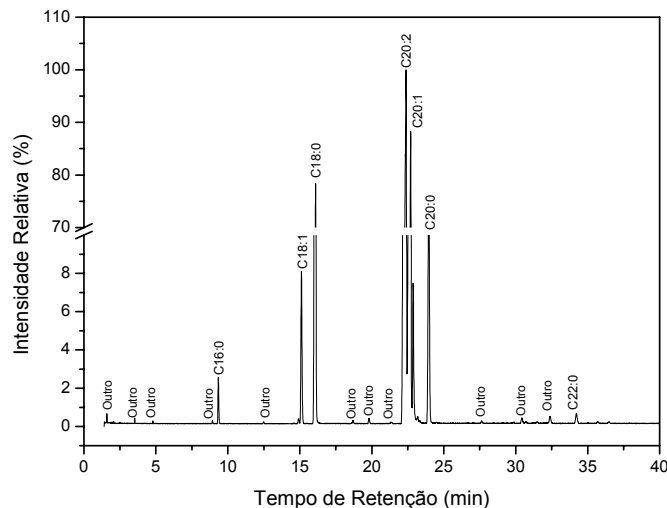


Figura 5.2 - Cromatograma do Biodiesel etílico derivado de óleo de fritura usado.

Tabela 5.4 - Composição do biodiesel derivado de óleo usado de fritura.

Ester	Massa Molar (g)	Composição (%)
Miristato de etila	256	0.41
Palmitoleato de etila	282	1.85
Palmitato de etila	284	19.57
Linoleato de etila	308	42.63
Oleato de etila	310	30.80
Estearato de Etila	312	4.11
Eicosanoato de etila	340	0.19
Outros	-	0,44
Saturados	-	24,32
Insaturados	-	75,28
Total de esteres:		99,56

O teor de esteres etílicos de 99,56%, confirma a eficiência do processo de purificação adotado após a síntese do biodiesel. Considera-se que a cromatografia é uma técnica bastante eficiente para avaliar a pureza em ésteres (etílicos), conseqüentemente, se houve a produção de biodiesel. Desta forma, o biodiesel está dentro da Norma Européia prEN 1403 que exige teor de ésteres acima de 96,5 %.

É importante salientar que a composição do biodiesel etílico derivado de óleo de fritura usado apresenta resultados semelhantes ao óleo de origem, com exceção a ausência no biodiesel do ester lauriato de etila, composto derivado do ácido láurico encontrado no óleo de fritura usado.

5.5 Cálculo do rendimento da reação.

A partir dos dados de cromatografia do óleo (Tabela 5.2) é possível calcular o rendimento da reação de transesterificação, utilizando-se as equações descritas abaixo:



$$MM_{\text{óleo}} = \frac{\sum(\% \text{ molar do ác. graxo} \times MM_{\text{ác. graxo}})}{\sum \% \text{ác. graxo}} \times 3 + 38,04 \quad (2)$$

$$MM_{\text{biodiesel}} = \frac{\sum(\% \text{ molar dos ésteres} \times MM_{\text{ésteres}})}{\sum \% \text{ molar dos ésteres}} \quad (3)$$

Em que: $MM_{\text{óleo}}$ = Massa molar do óleo ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$);

$MM_{\text{ác. graxo}}$ = Massa molar do ácido graxo ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$);

$MM_{\text{biodiesel}}$ = Massa molar do biodiesel ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$);

$\% \text{ molar do ác. graxo}$ = Percentagem molar de cada ácido graxo;

$\% \text{ molar dos ésteres}$ = Percentagem molar de cada éster.

A partir dos da Equação (2) e (3), temos:

$$MM_{\text{óleo}} = 866,16 \text{ g}$$

$$MM_{\text{biodiesel}} = 304,04 \text{ g}$$

Após a determinação da massa molar do óleo e do biodiesel, a conversão do processo foi determinada por cálculo estequiométrico dos ésteres em relação à massa de óleo utilizada, de acordo com a relação apresentada a seguir:

Massa Molar do óleo ($MM_{\text{óleo}}$) → Massa molar do biodiesel ($MM_{\text{biodiesel}}$)

Massa do óleo (MO) → Massa do biodiesel ($MB_{\text{teórico}}$)

$$MB_{\text{teórico}} = \frac{MO \times MM_{\text{biodiesel}}}{MM_{\text{óleo}}} \quad (4)$$

$$MB_{\text{teórico}} = 702,04 \text{ g}$$

Para obter-se a conversão em porcentagem faz-se:

$$X = \frac{MA_{\text{experimental}} \times 100}{MB_{\text{teórico}}} \quad (5)$$

$$X = 90,45 \%$$

Em que: $MA_{\text{experimental}}$ = massa de amostra real resultante da reação (g)

X = conversão da reação (%).

O resultado de teor de esteres (99,56%) no biodiesel e de rendimento da reação (90,45%), mostrou que o processo de síntese e purificação do biodiesel derivado de óleo de fritura usado ocorreu de forma satisfatória.

5.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Figura 5.3 apresentam as bandas de absorção obtidas dos espectros de IV das amostras de biodiesel derivado do óleo de fritura usados e de suas blends BX.

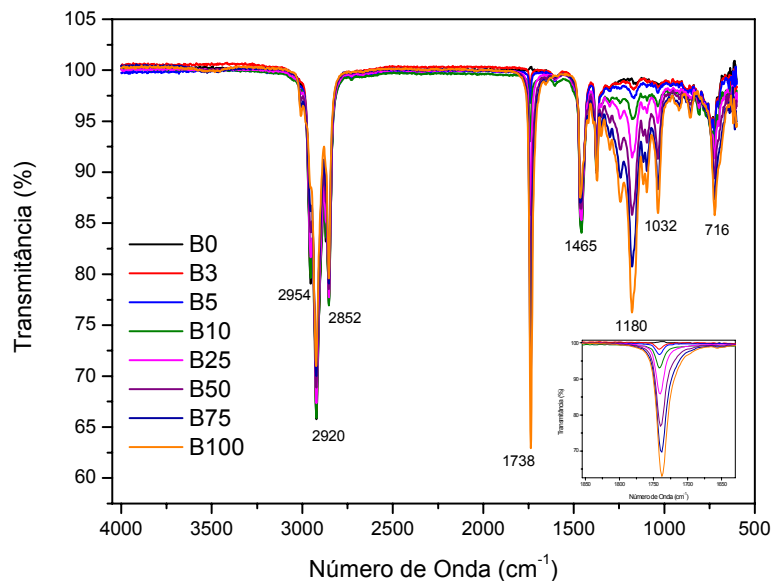


Figura 5.3 - Espectros de Absorção na Região do Infra-Vermelho para o Biodiesel etílico e suas misturas BX.

As bandas que aparecem em 2954 e 2920 cm^{-1} referem-se, respectivamente, as vibrações de estiramentos assimétrico ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$) e simétrico ($\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$). Em 1738 cm^{-1} , presença de uma banda de intensidade forte atribuída ao estiramento C=O da carbonila. Em 1180 cm^{-1} apareceu a banda C-O-C referente à deformação axial do grupo funcional dos ésteres, e em 716 cm^{-1} tem a banda referente às deformações fora do plano do CH_2 .

A ausência de banda larga entre 2500 e 3000 cm^{-1} característica do grupo hidroxila (-OH) é atribuída a eficiência do processo de secagem.

Outro resultado interessante é o aumento da intensidade da absorção referente à banda da carbonila (C=O) com o aumento da concentração de biodiesel na mistura, possibilitando a mensuração da concentração exata de biodiesel misturado ao diesel, este resultado pode ser melhor visualizado na Figura 5.4 (a) e (b).

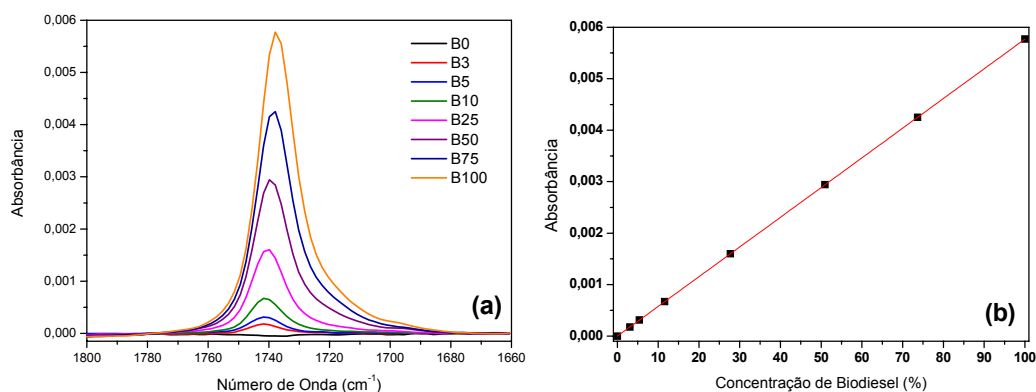


Figura 5.4 - (a) Espectro de Infra - Vermelho para o Biodiesel etílico e suas blendas, (b) Curva de calibração para determinação da concentração de biodiesel misturado ao diesel.

Tabela 5.5 - Resultados de concentração de biodiesel nas blendas obtidos por espectroscopia na região do infra-vermelho.

Amostras	Concentração calculada (%)	Concentração teórica (%)
B3	3,07	3,00
B5	5,40	5,00
B10	11,60	10,00
B25	27,73	25,00
B50	50,95	50,00
B75	73,65	75,00
B100	100,00	100,00

5.7 Características Fluido–Dinâmicas do Biodiesel e Blendas

Os resultados reportados demonstram as propriedades de fluxo do biodiesel, de acordo com as seguintes análises: reologia, ponto de nevoa e fluidez, ponto de entupimento de filtro a frio e calorimetria exploratório diferencial com temperatura modulada.

5.7.1 Estudo Reológico

As curvas de fluxo são representadas pela relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento definem o comportamento reológico dos líquidos. Para o biodiesel etílico derivado de óleo de fritura usado e suas blendas elas estão representadas na Figura 5.5.

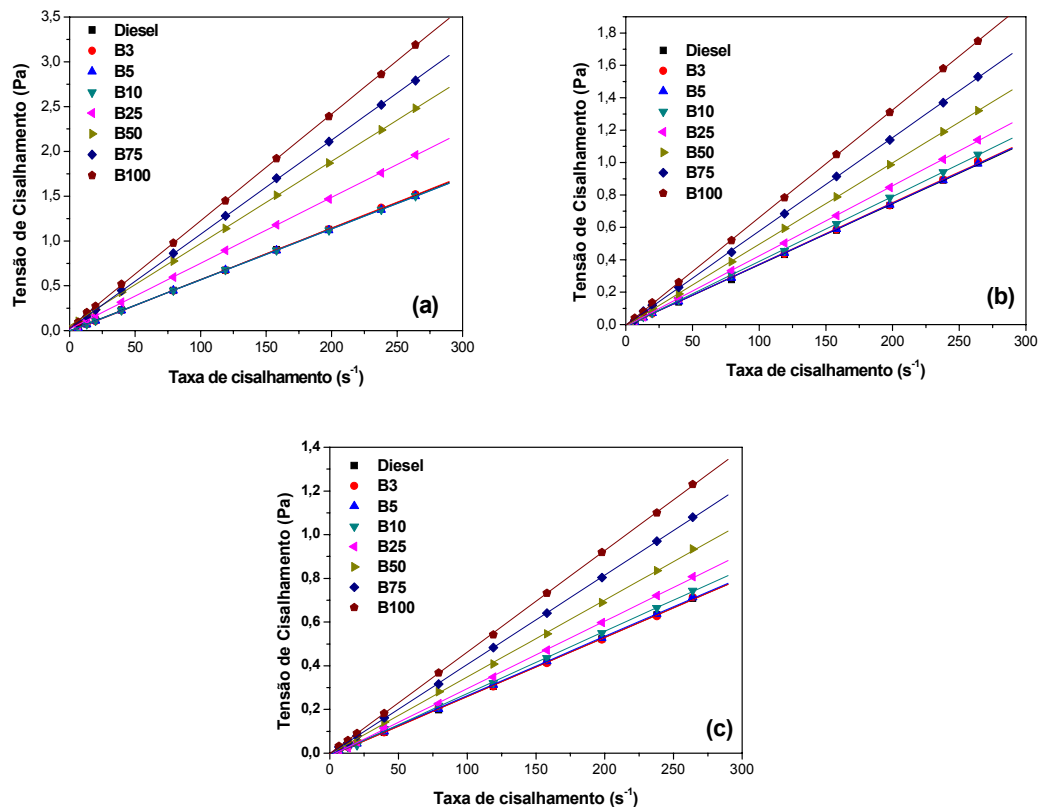


Figura 5.5 - Curvas de Fluxo para o biodiesel e suas blendas em diferentes temperaturas: (a) 10 °C, (b) 25 °C e (c) 40 °C

Os perfis das curvas de fluxo indicam que tanto o biodiesel como as suas misturas apresentam comportamento característico de fluido Newtoniano nas temperaturas de 10, 25 e

40 °C, portanto trata-se de um fluido de Newton, sendo descrito matematicamente pela equação (6). Este comportamento também foi observado para ésteres metílicos de ácidos graxos, que segundo Srivastava e Prasad, 2001, são fluidos newtonianos à temperaturas superiores a 5 °C.

$$\tau = \mu\gamma \quad (6)$$

Em que: τ = tensão de cisalhamento (Pa);

μ = viscosidade dinâmica ou absoluta (Pa.s);

γ = taxa de cisalhamento (s^{-1}).

Comparando cada uma das curvas, observa-se que para uma determinada taxa de cisalhamento, é necessária uma maior tensão de cisalhamento para o aumento da concentração de biodiesel, demonstrando que as interações intermoleculares do biodiesel etílico derivado do óleo de fritura usado são maiores do que as do diesel fóssil.

A partir desta equação é possível calcular a viscosidade absoluta do biodiesel e de suas blendas, as quais estão demonstradas abaixo na Figura 5.6.

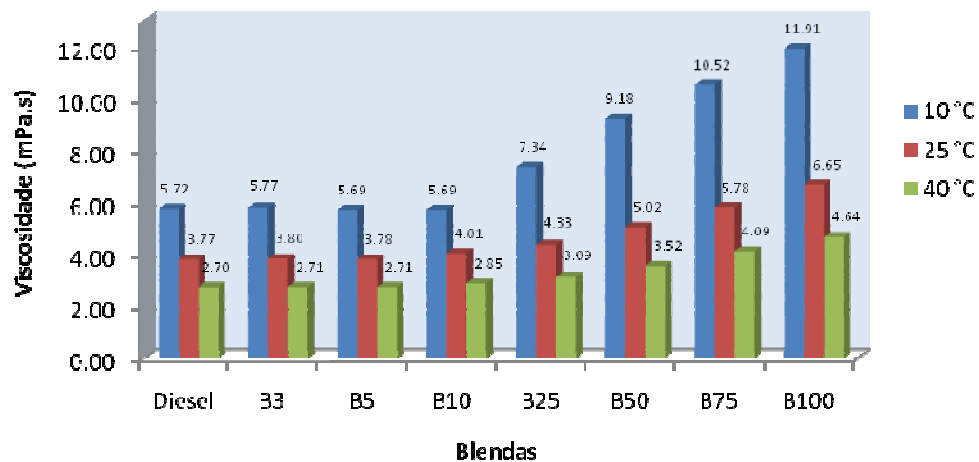


Figura 5.6 - Gráfico de viscosidade para o biodiesel e suas blendas em diferentes temperaturas.

Sendo umas das propriedades reológicas mais importantes, a viscosidade, é influenciada por vários fatores como, por exemplo, a temperatura e a pressão (Hassan *et al.*, 1998).

Diante deste fato os resultados apresentados no gráfico (Figura 5.6) reportam o comportamento da viscosidade com o aumento da temperatura (10, 25 e 40 °C) e o aumento da concentração de biodiesel misturado ao diesel nas amostras (Diesel, B3, B5, B10, B25, B50, B75 e B100), o qual podemos observar uma redução da viscosidade com o aumento da temperatura que segundo Davis, 1995, a elevação da temperatura ocasiona uma diminuição na viscosidade devido ao distanciamento entre as moléculas causando uma menor fricção ou atrito interno molecular com enfraquecimento das forças hidrodinâmicas. A mesma explicação pode ser usada no caso do aumento da concentração de um dos produtos no caso de misturas, este fenômeno pode ser observado nas misturas de biodiesel em diesel, em que a viscosidade aumenta com o aumento da concentração de biodiesel, ocasionado pela aproximação das moléculas de biodiesel que apresenta maior viscosidade e portanto maior fricção molecular. Contudo, podemos observar que até a concentração de 10 % de biodiesel (B10) as blendas tendem a ter o mesmo comportamento reológico que o diesel mineral para todas as temperaturas, apresentando viscosidade em torno de 2,71, 3,80 e 5,70 mPa.s para as temperaturas de 10, 25 e 40 °C, respectivamente. Vale a pena salientar, que nestas concentrações o biodiesel encontra-se bem diluído no diesel mineral, e, provavelmente, possui uma menor interação molecular entre as moléculas dos ésteres que o compõe.

Outro fato interessante que podemos observar é que até a amostra B10 a variação entre a viscosidade medida na menor temperatura com a viscosidade de maior temperatura é de 1,49 mPa.s e que a partir de amostra com maiores concentrações, ocorre um aumento desta variação de viscosidade de 2,13, 2,83, 3,22 e 3,64 mPa.s para os amostras B25, B50, B75 e B100, respectivamente. Este fato pode estar associado à aproximação das moléculas de biodiesel, que em baixa temperatura provocam a formação de aglomerados sólidos (nevoa) provocando um maior aumento da viscosidade das amostras em relação as outras temperaturas mais elevadas. Santos (2008) observou que o biodiesel etílico derivado de óleo de babaçu, a baixas temperaturas, apresentou mudança de comportamento do fluido é relacionou o fato, a formação de partículas com formas irregulares dispersas (névoa). Resultados mais detalhados encontram-se na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Resultados de viscosidade para o biodiesel e suas blendas em diferentes temperaturas

Amostra	Viscosidade (mPa.s)		
	10 °C	25 °C	40 °C
Diesel	5,72±0,02	3,77±0,03	2,70±0,02
B3	5,77±0,02	3,80±0,03	2,71±0,02
B5	5,69±0,08	3,78±0,08	2,71±0,01
B10	5,69±0,08	4,01±0,02	2,85±0,02
B25	7,34±0,02	4,33±0,02	3,09±0,02
B50	9,18±0,03	5,02±0,01	3,52±0,02
B75	10,52±0,04	5,78±0,02	4,09±0,01
B100	11,91±0,04	6,65±0,01	4,64±0,01

De acordo com os resultados reportados acima, em regiões de clima frio, sugere-se realizar o armazenamento do biodiesel derivado de óleo de fritura usado em forma de blendas até a concentração de 10% de biodiesel adicionado ao diesel. Pois até esta concentração o biodiesel apresenta características reológicas parecidas ao do diesel mineral. Para as demais regiões com clima mais quente o biodiesel pode ser armazenado puro.

5.8 *Determinação do Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF), Ponto de Nevoa (PN) e Ponto Fluidéz (PF).*

Este item tem início às análises das propriedades dos combustíveis que são pertinentes ao estudo dos efeitos do biodiesel sobre o desempenho à baixas temperaturas, tanto como puro (100%) quanto na forma de blendas com o diesel mineral. Levando-se em consideração as propriedades de fluxo a frio: Ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF), Ponto de nevoa (PN) e Ponto de Fluidéz (PF).

A Tabela 5.7 apresenta os resultados das propriedades de fluxo a frio do biodiesel derivado de óleo de fritura usado e suas blendas.

Tabela 5.7 - Propriedade de fluxo a frio do biodiesel etílico derivado de óleo de fritura usado e blendas.

Amostra	Parâmetros		
	PEFF (°C)	PN (°C)	PF (°C)
Diesel	2.0	3.0	-3.0
B3	2.0	4.0	-4.0
B5	2.0	4.0	-3.0
B10	3.0	4.0	-3.0
B25	4.0	5.0	-1.0
B50	9.0	10.0	1.0
B75	11.0	13.0	3.0
B100	12.0	15.0	5.0

CFPP = Ponto de entupimento de filtro a frio, PN = Ponto de Névoa, PF = Ponto de fluidez.

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

Por outro lado, as blendas (diesel/biodiesel etílico) de B50 a B75 apresentaram altos valores de PEFF de acordo com os limites máximos estabelecidos pelo Regulamento Técnico nº 2 da Resolução 15 de 19/07/2006 e, portanto, podem causar problemas de desempenho em motores de ignição por compressão. Pois ésteres etílicos saturados, cerca de 24,72% dos ésteres presentes neste biodiesel segundo dados cromatográficos, sofrem nucleação e formam cristais à temperaturas moderadas. Estes cristais entopem ou restringem o fluxo das linhas de combustíveis e filtros durante a ignição matinal e podem levar à interrupção na alimentação do combustível e a subseqüentes falhas do motor.

Resultados de ponto de névoa (PN) e ponto de fluidez (PF), também reportados neste item demonstram a mesma tendência dos resultados de PEFF e, portanto são análises importantes no acompanhamento da qualidade dos Biocombustíveis (biodiesel) comercializados no país.

Vale á pena salientar que estes resultados corroboram com os obtidos pelo estudo reológico, em que as blendas com concentração até 10% de biodiesel têm o mesmo comportamento de fluxo a frio apresentado para o diesel mineral. Segundo Gerhard Knothe, *et.al.*, 2006, o biodiesel usado em baixas concentrações (1-2%), funciona como um aditivo de lubricidade e não tem efeito sobre o ponto de névoa.

Reforça ainda a suspeita de que em blendas constando concentrações maiores do que 10% de biodiesel promovem uma maior aproximação molecular dos ésteres etílicos e com o abaixamento da temperatura favorece a formação de cristais (Ponto de Névoa).

5.9 Estudo Térmico do Biodiesel e suas Blendas BX.

As curvas de análise térmica são representadas pela relação entre variação de uma propriedade física ou química e a temperatura ou tempo, definindo assim suas propriedades térmicas (Ex: fusão, decomposição, volatilização, oxidação etc). Para o biodiesel etílico derivado de óleo de fritura usado e suas blendas elas estão representadas nas Figura 5.7, 5.8 e 5.9.

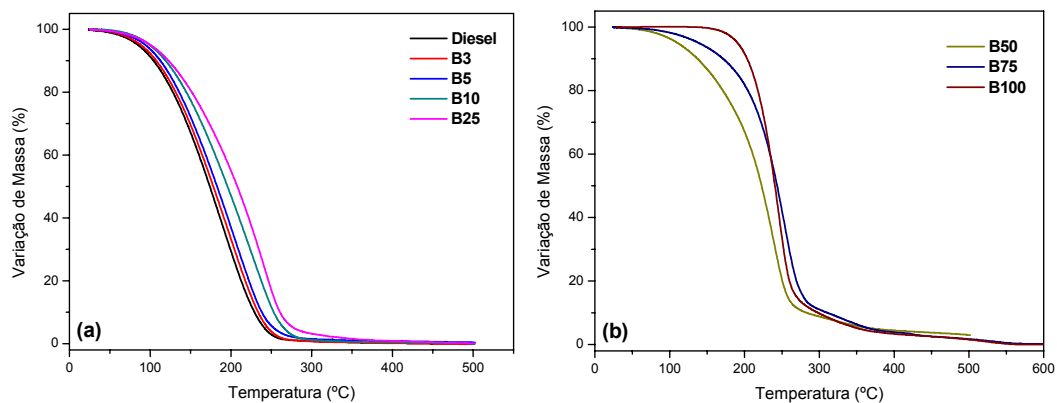


Figura 5.7 - Curvas TG: (a) Diesel e Blendas (3 a 25%) e (b) Blendas (50 e 75%) e biodiesel.

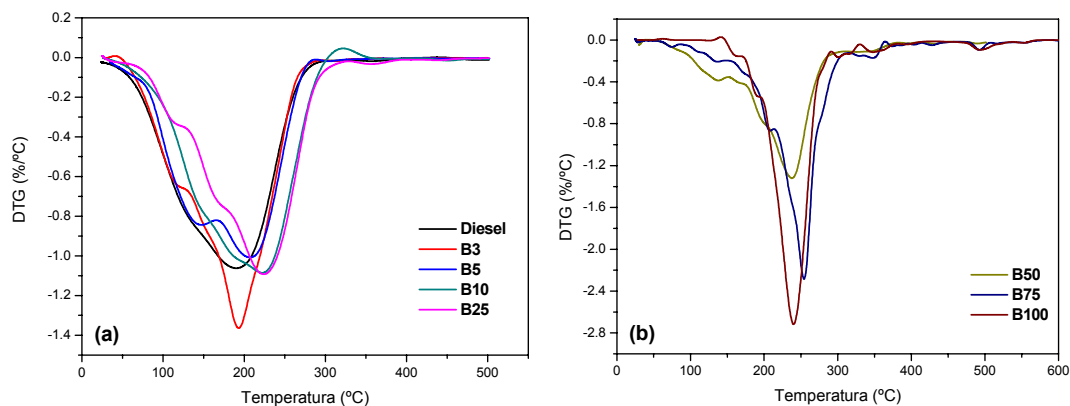


Figura 5.8 - Curvas DTG: (a) Diesel e Blendas (3 a 25%) e (b) Blendas (50 e 75%) e biodiesel.

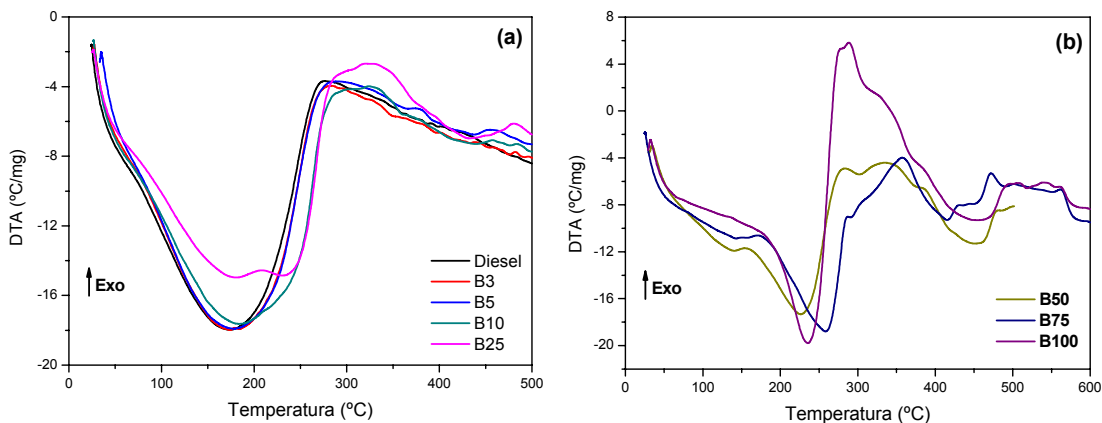


Figura 5.9 - Curvas DTA: (a) Diesel e Blendas (3 a 25%) e (b) Blendas (50 e 75%) e biodiesel.

A partir da análise em conjunto das técnicas de termogravimetria e análise térmica diferencial, podemos observar que as blendas com baixas concentrações de de biodiesel no diesel (0, 3, 5, 10 e 25%), apresentam basicamente uma única etapa de perda de massa, caracterizada por um pico largo da derivada da TG e de um pico endotérmico da DTA entre (30 a 300 °C), característico de processos de volatilização dos componentes das blendas (diesel e/ou biodiesel) como também a perda de compostos voláteis formados pelo processo de oxidação do biodiesel. A concentrações maiores (50, 75 e 100% de biodiesel), as curvas de análise térmica apresentam mais de uma etapa (TG/DTG) ou transição (DTA), sendo que a primeira podemos também atribuir ao mesmo processos citado anteriormente, a segunda à combustão de polímeros de baixo peso molecular e a terceira a combustão de polímeros de alto peso molecular, formados durante o processo de análise, confirmado pela presença de transições exotérmicas na faixa de temperatura de 280 a 420 °C e 420 a 550 °C das curvas DTA da segunda e da terceira transição, respectivamente.

Outro fator importante que podemos observar, e que com o aumento da concentração de biodiesel ao diesel ocorre um deslocamento das temperaturas de perda de massa como também da temperatura de pico em que ocorre a primeira transição (endotérmica) no DTA. Vale salientar que em concentrações baixas (3, 5 e 10%) as blendas possuem comportamento térmica muito semelhante ao do diesel mineral, outras propriedades citadas anteriormente (reologia, ponto de nevoa, fluidez e entupimento a frio), também apresentaram comportamento semelhante nestas concentrações, confirmando que em baixas concentrações o biodiesel atua somente como um agente de lubrificidade quando misturado ao diesel.

Resultados mais detalhados estão reportados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Resultados da Análise Térmica do biodiesel e blenda BX.

Amostra	Etapas	Δ Temperatura (°C)	Transição	T. Pico DTA (°C)	Perda de Massa (%)
Diesel	1	30-300	Endotérmica	171	100
B3	1	30-300	Endotérmica	173	99
B5	1	30-300	Endotérmica	180	99
B10	1	30-300	Endotérmica	190	97
B25	2	30-300	Endotérmica	180	97
		300-500	Exotérmica	431	3
B50	2	30-280	Endotérmica	226	90
		280-500	Exotérmica	453	8
B75	2	30-300	Endotérmica	259	89
		300-560	Exotérmica	355	11
		-	Exotérmica	563	-
B100	2	136-300	Endotérmica	236	87
		300-560	Exotérmica	288	13
		-	Exotérmica	547	-

5.10 Determinação da melhor concentração dos antioxidantes pela técnica de Rancimat e PDSC dinâmico.

A Figura 5.10, 5.11 e Tabela 5.9 apresentam os resultados das análises de Rancimat e PDSC para o biodiesel com a adição de diferentes concentrações de α -tocoferol e BHT, respectivamente.

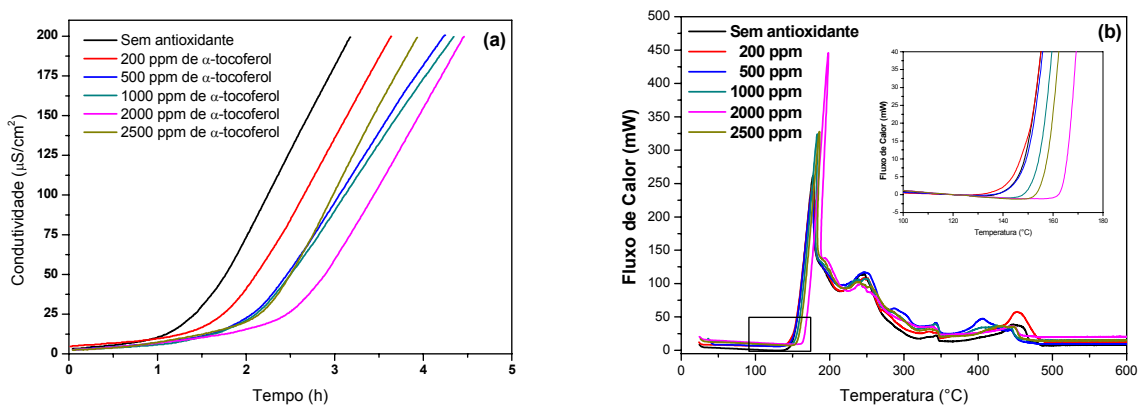


Figura 5.10 - (a) Curvas Rancimat e (b) Curvas PDSC dinâmicas, para o biodiesel derivado de óleo usado em fritura com diferentes concentrações de α - Tocoferol.

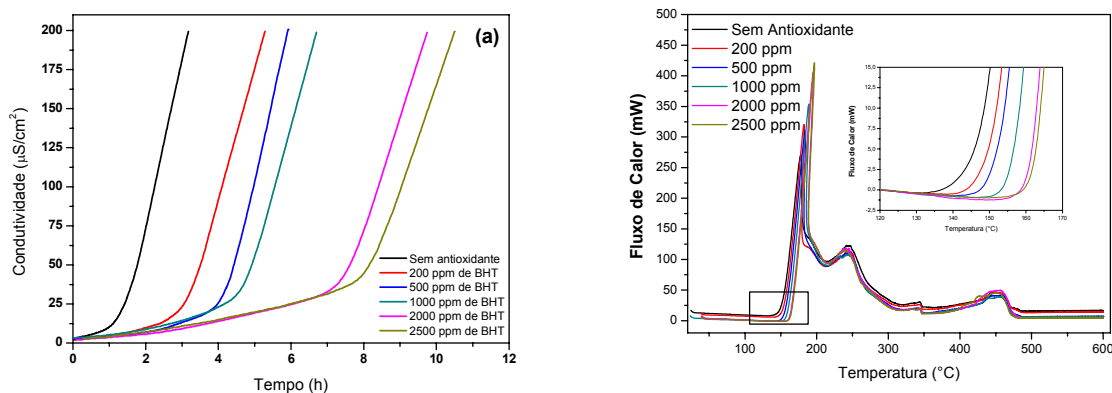


Figura 5.11 - (a) Curvas Rancimat e (b) Curvas PDSC dinâmicas, para o biodiesel derivado de óleo usado em fritura com diferentes concentrações de BHT.

Os resultados apresentados na Figura 5.10 (a-b) e 5.11 (a-b) demonstram uma boa correlação entre os resultados de PDSC dinâmico e a técnica de Rancimat, os quais apresentam um aumento do ponto de indução oxidativa (Rancimat) e da temperatura de oxidação (PDSC) com o aumento da concentração de antioxidante (α -tocoferol e BHT), sendo que as concentrações de 2000 ppm de α -tocoferol e 2500 ppm de BHT adicionados ao biodiesel apresentam os maiores valores de TO e de PI para as técnicas de PDSC e Rancimat, respectivamente. Analisando as eficiências antioxidativas dos antioxidantes podemos comprovar que o BHT apresenta melhores resultados comparado ao α -tocoferol e, portanto será utilizado para a realização do estudo cinético da estabilidade oxidativa do biodiesel derivado de óleo de fritura usado.

Outro resultado interessante que podemos observar e que na técnica de PDSC dinâmico ocorrem várias transições exotérmicas, o qual podemos atribuir a primeira transição ao processo de oxidação, no qual ocorrem os processos de iniciação, propagação e terminação. Em seguida, ocorre à polimerização da cadeia destes ésteres de ácidos graxos alquílicos, e conseqüentemente a formação da goma. A temperatura de pico do processo de polimerização para o biodiesel etílico é de aproximadamente 243 $^{\circ}\text{C}$ e para a combustão da goma e de aproximadamente 450 $^{\circ}\text{C}$. É importante ressaltar que o processo obtido no P-DSC possui a pressão como uma variável a mais em relação ao ensaio realizado pela técnica de Rancimat, e com isto o tempo de envelhecimento é mais acelerado.

Dados mais detalhados dos TO e PI estão reportados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Resultados de temperatura de oxidação por PDSC e tempo de indução oxidativa por Rancimat.

Amostra	Concentração de antioxidante (ppm)	TO-PDSC (°C)	PI-Rancimat (h)
Biodiesel de óleo de fritura	0	153	1,7
Biodiesel de óleo de fritura com α-tocoferol	200	155	1,9
	500	153	2,2
	1000	158	2,2
	2000	168	2,7
	2500	160	2,9
Biodiesel de óleo de fritura com BHT	200	156	3,2
	500	158	4,3
	1000	161	5,6
	2000	166	7,6
	2500	167	8,5

TO-PDSC = temperatura de oxidação por PDSC, PI = ponto de indução oxidativa por Rancimat.

5.11 Estudo Cinético da Estabilidade Oxidativa do biodiesel derivado de óleo de fritura usado.

Este item tem início às análises das propriedades dos combustíveis que são pertinentes ao estudo dos efeitos do biodiesel no diz respeito à estabilidade oxidativa. Levando-se em consideração o estudo cinético o qual foi utilizado para a determinação dos parâmetros cinéticos a da equação modificada de Arrhenius.

5.12 Efeito da temperatura e da pressão de oxigênio no processo de oxidação do Biodiesel.

Os resultados reportados demonstram os efeitos causados pela variação de temperatura e/ou pressão no processo de auto-oxidação do biodiesel.

Os dados completos de HPOIT para o biodiesel com o uso de 2500 ppm de BHT (antioxidante) estão listados na Tabela 5.10. Os valores de HPOIT variam de 150 min em condições extremas de operação (pressão = 1050 kPa e Temperatura = 120 °C) a 770 min sob leve condições de operação (Pressão = 350 kPa e Temperatura = 100 °C). Uma curva de análise térmica de HPOIT está mostrada na Figura 5.12.

Tabela 5.10 - Dados de HPOIT (min) para o biodiesel de óleo de fritura usado com 2500 ppm de BHT.

Temperatura (°C)	Pressão (kPa)		
	350	700	1050
100	772,15	738,17	702,29
105	534,32	511,48	475,32
110	343,76	330,90	316,75
115	235,55	229,71	219,20
120	160,41	155,69	149,66

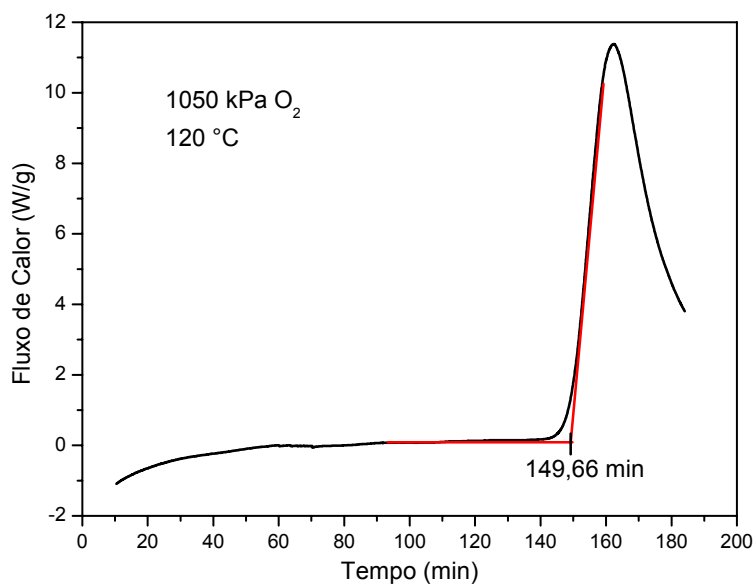


Figura 5.12 - Curva típica de PDSC para a determinação do tempo de indução oxidativa em alta pressão.

Os gráficos isotérmicos e isobáricos dos dados de HPOIT são demonstrados nas Figura 5.13 e 5.14, respectivamente.

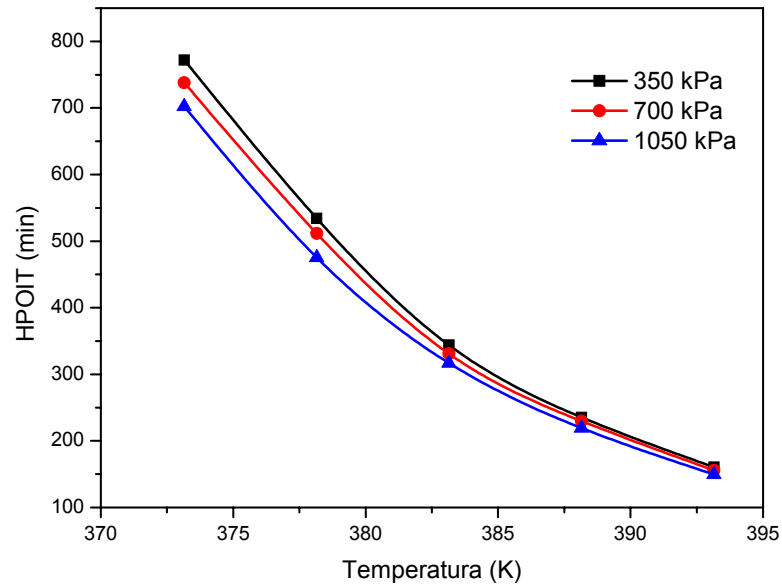


Figura 5.13 - Gráfico isotérmico dos dados de HPOIT.

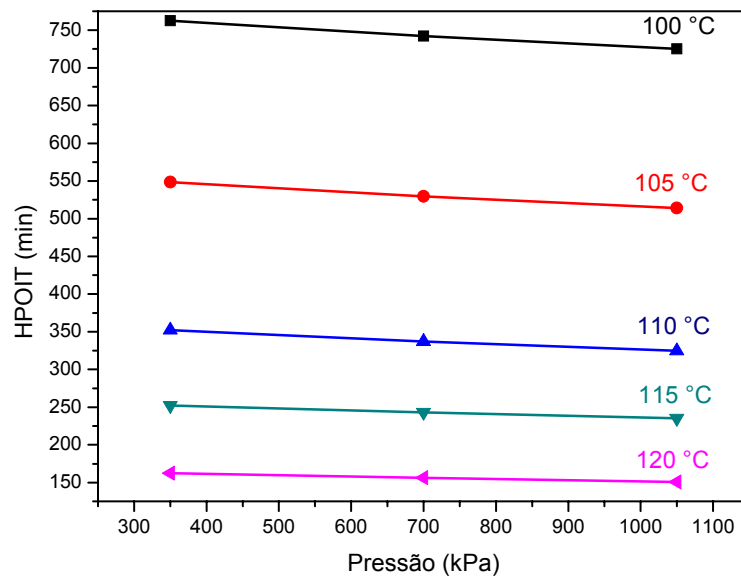


Figura 5.14 - Gráfico isobárico dos dados de HPOIT.

Os resultados demonstram que em pressão constante ocorre um decréscimo nos valores de HPOIT com o aumento da temperatura. Similarmente, em temperatura constante, HPOIT ocorre o decréscimo dos valores de HPOIT com o aumento da pressão. Podemos ainda salientar que em baixas temperaturas e pressões os valores de HPOIT são mais

significantes. Outro fator interessante é que a diferença (Δ HPOIT) entre os valores de HPOIT de menor e maior temperatura diminuem com o aumento da pressão. Similarmente a diferença (Δ HPOIT) entre os valores de HPOIT de menor e maior pressão também diminuem com o aumento da temperatura. Os dados de HPOIT e Δ HPOIT são demonstrados para a variação de temperatura e pressão, estão listados na Tabela 5.11 e 5.12.

Tabela 5.11 - Dados da variação de HPOIT em condições isobárica.

Pressão (kPa)	HPOIT ₁₀₀ (min)	HPOIT ₁₂₀ (min)	Δ HPOIT (min)
350	762,65	162,52	600,13
700	725,09	150,63	574,46
1050	37,56	11,89	25,67

HPOIT₁₀₀ = tempo de indução oxidativa a 100 °C, HPOIT₁₂₀ = tempo de indução oxidativa a 120 °C e Δ HPOIT = HPOIT₁₀₀ - HPOIT₁₂₀.

Tabela 5.12 - Dados da variação de HPOIT em condições isotérmica.

Temperatura (° C)	HPOIT ₃₅₀ (min)	HPOIT ₁₀₅₀ (min)	Δ HPOIT (min)
100	762,65	725,09	37,56
105	548,62	514,26	34,36
110	352,35	324,71	27,64
115	252,15	235,26	16,89
120	162,52	150,63	11,89

HPOIT₃₅₀ = tempo de indução oxidativa a 350 kPa, HPOIT₁₀₅₀ = tempo de indução oxidativa a 1050 kPa e Δ HPOIT = HPOIT₃₅₀ - HPOIT₁₀₅₀.

A influencia da temperatura e da pressão sobre o HPOIT pode ser melhor visualizado na Figura 5.15. Diferentes regiões na superfície de resposta correspondem a diferentes níveis de HPOIT. Desta forma, podemos perceber que a temperatura tem efeito predominante sobre o HPOIT em relação ao efeito causado pela pressão.

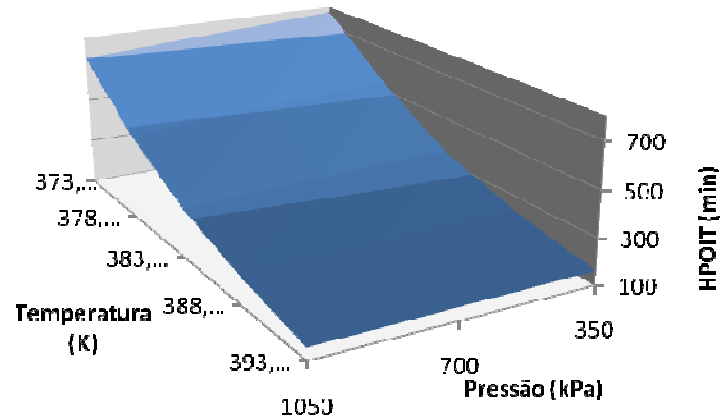


Figura 5.15 - Superfície de resposta dos dados de HPOIT versus temperatura e pressão.

5.13 Determinação dos Parâmetros Cinéticos

A determinação dos parâmetros cinéticos foi adquirida de um modelo analítico (Mengjia Li e Y. Grace Hsuan, 2004), a partir de duas hipóteses para o uso do OIT variando com a temperatura e pressão, ou seja; (a) a correlação de OIT com a temperatura que segue o modelo da equação de Arrhenius (Equação 7) e (b) os parâmetros obtidos da equação de Arrhenius, primeiro caso, podem ser expressos em termos de pressão de oxigênio. Baseado nas duas hipóteses, o teste de HPOIT pode ser descrito por uma Equação modificada de Arrhenius (Equação 8).

Utilizando-se a primeira hipótese, podemos determinar os parâmetros cinéticos em relação à correlação dos dados de OIT com a temperatura de acordo com o modelo de Arrhenius (Equação 7). Os resultados estão listados na Figura 5.16 e Tabela 5.13

$$\ln(HPOIT) = \ln(A) + \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

$$\ln(HPOIT) = \ln(C) + \frac{E_{a0}}{RT} + \left(\beta + \frac{\alpha}{RT} \right) P \quad (8)$$

Tabela 5.13 - Paramêtres cinéticos adquiridos da equação de Arrhenius.

Pressão (kPa)	ln(A)	Ea (kJ/mol)	R ²
350	-24,487±0,480	96,645±1,530	0,999
700	-24,149±0,471	95,453±1,498	0,999
1050	-24,841±0,184	94,310±0,587	0,999

Ea = Energia de ativação, ln(A) = constante e R² = quadrado do coeficiente linear.

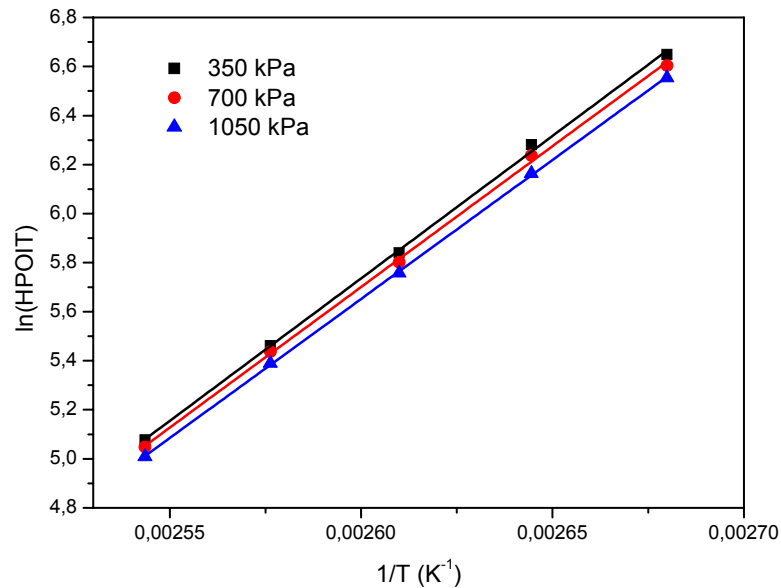


Figura 5.16 - Gráficos de Arrhenius em três pressões constantes.

A partir dos resultados obtidos Ea e A, valores que variam com a mudança de pressão de oxigênio. Portanto, Ea depende da pressão, e de acordo com a Figura 5.17 esta dependência ocorre de forma linear e portanto pode ser descrita pela Equação 9.

De modo similar, A depende da pressão, e de acordo com a Figura 5.18 esta dependência pode ser descrita pela Equação 10.

$$E_{\alpha} = E_{\alpha 0} + \alpha P \quad (9)$$

$$\ln(A) = \ln(C) + \beta P \quad (10)$$

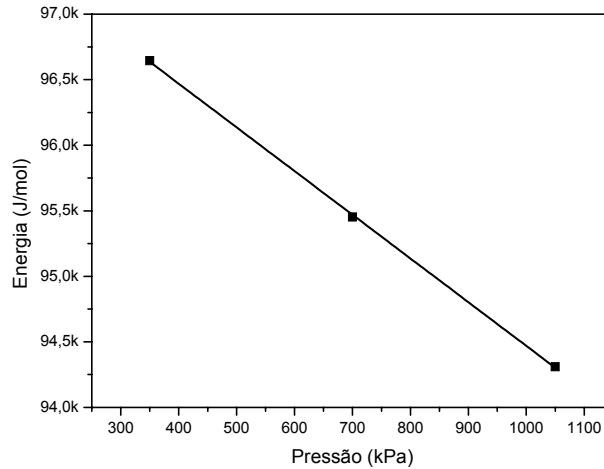


Figura 5.17 - Energia de ativação versus pressão de oxigênio.

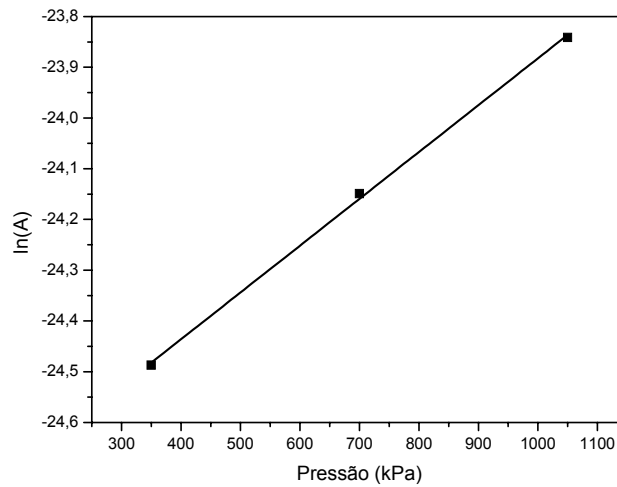


Figura 5.18 - Constante "A" versus pressão de oxigênio.

O modelo consiste em ajustar quatro parâmetros, sendo C e E_{ao} dependentes da temperatura, β responsável pelo efeito da pressão; e α combina os dois efeitos, temperatura e pressão. É importante ressaltar que o ajuste dos parâmetros independem da temperatura e pressão. Os quatro parâmetros do modelo são determinados pela técnica de regressão dos mínimos quadrados com base nos 15 pontos de HPOIT.

Os quatro parâmetros ajustados estão listados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14- Valores das quatro constantes obtidas do calculo da modificada de Arrhenius.

Paramêtros	Valor
E_{Ao} (kJ.mol ⁻¹).	97,80±0,03
C (s ⁻¹)	$1,69 \times 10^{-11} \pm 3,18 \times 10^{-13}$
α	-3,34±0,04
β	$9,23 \times 10^{-4} \pm 2,47 \times 10^{-5}$

A partir dos parâmetros adquiridos pela equação modificada de Arrhenius e o uso é possível estimar o tempo de vida (tempo de prateleira) do biodiesel derivado de óleo de fritura usado com 2500 ppm de BHT. Na Tabela 5.15, estão listados os tempo de vida estimado pela equação modificada de Arrhenius, do biodiesel derivado de óleo de fritura usado com 2500 ppm de BHT.

Tabela 5.15 - Tabela dos tempos de vida (min) calculados pela equação modificada de Arrhenius (Equação 8).

Temperatura (°C)	Pressão (kPa)					
	101	200	350	700	1050	2000
25	2208430	2117980	1987943	1714730	1479066	990165,5
50	105436,7	102165,8	97402,16	87132,94	77946,42	57605,26
100	816,329	804,138	786,0128	745,2934	706,6835	611,672
105	538,8375	531,538	520,6661	496,1553	472,7984	414,7957
110	359,5497	355,1654	348,6242	333,8259	319,6558	284,1532
115	242,4302	239,794	235,8542	226,9114	218,3076	196,5636
120	165,108	163,5253	161,156	155,7604	150,5454	137,2539

De acordo com a Tabela 5.15, podemos estimar que biodiesel derivado de óleo de fritura usado com 2500 ppm de BHT, terá um tempo de vida de prateleira estimado, considerando somente o processo de auto-oxidação, nas condições de temperatura de 25 °C e 1 atm de aproximadamente 2.220.430 min. Podemos observar ainda (Figura 5.19) que os dados calculados possuem uma boa correlação com os dados experimentais, indicando que o método matemático utilizado é adequado para a determinação dos parâmetros cinéticos para compostos orgânicos da família dos esteres (biodiesel) pela técnica de PDSC.

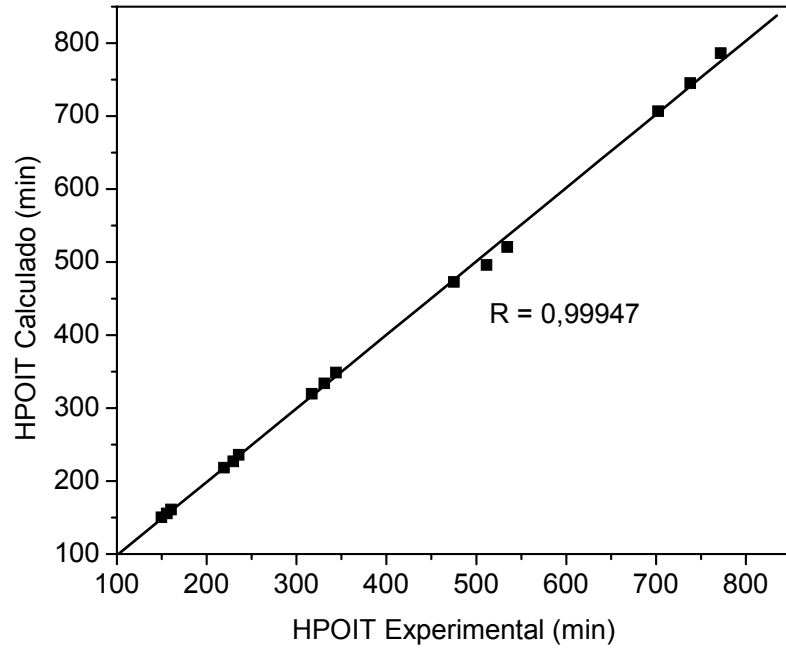


Figura 5.19 - HPOIT Experimental versus HPOIT Calculado.

Capítulo 6

Conclusões

6. CONCLUSÕES

- A partir dos dados de caracterização do óleo, foi possível avaliar as suas propriedades (teor de umidade, índice de acidez), e se necessário adequá-los a limites necessários para a síntese de biodiesel;
- O biodiesel e suas misturas mostraram que todos os parâmetros físico-químicos estão dentro dos limites estabelecidos pela ANP, com exceção da estabilidade oxidativa, e da viscosidade cinemática que apresentaram valores fora dos limites estabelecido pela norma;
- A partir dos dados de cromatografia foi possível determinar a composição do óleo de fritura usado e do seu biodiesel, como também, calcular o rendimento da reação de transesterificação.
- A análise de infravermelho apresentou bandas características dos ésteres etílicos, e também a partir desta análise foi possível determinar a concentração exata das misturas biodiesel e diesel mineral;
- As análises de reologia, ponto de entupimento de filtro a frio, ponto de nevoa e ponto de fluidez, apresentaram características semelhantes, então podemos concluir que em baixas concentrações de biodiesel misturado ao diesel, o biodiesel atua somente como um aditivo de lubricidade;
- O estudo cinético para o biodiesel derivado de óleo de fritura usado com 2500 ppm de antioxidante realizado a partir da análise de calorimetria exploratória diferencial, foi possível avaliar o efeito do aumento de pressão e temperatura sobre o tempo de indução oxidativa (HPOIT). Os resultados demonstraram que a temperatura tem efeito mais significativo no processo de oxidação do que o efeito causado pela pressão;
- A partir do ajuste dos parâmetros cinéticos obtidos, e o modelo proposto pela equação modificada de Arrhenius, foi possível estimar o tempo de vida de prateleira para o biodiesel com o aditivo antioxidante em condições de temperatura e pressão de 25 °C e 1 atm, respectivamente.

Sugestões para Trabalhos Futuros

1. Realizar o estudo cinético do biodiesel derivado de óleo de fritura usado, utilizando antioxidantes multifuncionais.
2. Avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel derivado de óleo de fritura usado, durante o processo de armazenamento, confrontando os dados de tempo de vida teórico, calculados pela equação modificada de Arrhenius, com o tempo de vida real.

Capítulo 7

Referência Bibliográfica

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acessado em: 30/01/2008.

ALBUQUERQUE G. A. *Obtenção e Caracterização Físico-química do Biodiesel de Canola (Brassica nabus)*. João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), 2006. Dissertação de Mestrado.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY *Methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society*. 4^a ed., Chicago, 1989.

BNDES Setorial - Rio de Janeiro, v.12, p. 161-174, 2007.

BRAJENDRA K. SHARMA e STIPANOVIC J. ARTHUR Development of a new oxidation stability test method for lubricating oils using high-pressure differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, v. 402, p.1-18, 2003.

CAMPOS M. De olho no Biodiesel. *Revista Combustíveis*, v. 41, p. 40-43, 2006.

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

CAPRA F. A. *A teia davida: uma nova compreensão dos sistemas vivos*. São Paulo, Cultrix, 1996.

CASTELLANELLI C. Análise Ambiental e Econômica do Biodiesel Obtido Através do Óleo de Fritura Usado em Praças de Pedágio. *Revista Produção Online*, p. 1-15, 2007.

COSTA NETO P. R. e ROSSI L. F. S. Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel Através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Fritura. *Revista Química Nova*, v. 23, p. 531-537, 2000.

DAVIS E. A. Functionality of sugars: physiochemical interactions in foods. *American Journal of Clinical Nutrition*, v. 62, p. 170-177, 1995.

DOBARGANES M. C. e PÉREZ-CAMINO M. C. Frying process: selection of fats and quality control. International Meeting on Fats & Oils Technology Symposium and Exhibition, p. 58-66, 1991.

DROZDOWSKI B. e SZUKALSKA E. A. A rapid Instrumental method for the evaluation of the stability of fats. Journal of the American Oil Chemists Society, v. 64, p. 1008-1011, 1987.

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

Dunn R. O. Oxidative Stability of Biodiesel by Dynamic Mode Pressurized-Differential Scanning Calorimetry (P-DSC), American Society of Agricultural and Biological Engineers. v. 49(5), p. 1633-1641, 2006.

FELIZARDO P. M. Produção de Biodiesel a Partir de óleos de usados de fritura. Relatório de estágio. Lisboa, 2003.

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

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

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

GAMELIN, C. D.; DUTTA, N. K.; CHOUDHURY, N. R.; KEHOE, D. AND MATISONS, J. Evaluation of kinetic parameters of thermal and oxidative decomposition of base oils by conventional, isothermal and modulated TGA, and pressure DSC. Thermochim. Acta, v. 392-393, p. 357-369, 2002.

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

GUTIÉRREZ ROSALES F. Determinación de la estabilidad oxidativa de aceite de oliva vírgenes: comparación entre el método del oxígeno activo (A.O.M) y el método Rancimat. *Grasas Y Aceites*. v. 40, p. 1-5, 1989.

HADORN H. e ZURCHER K. Zur Bestimmung der Oxydation Stabilitat von Olen und Fetten. *Deutsche Lebensmittel Rundschau*. v. 70, p. 57-65, 1974.

HASENHUETTL G. L. e WAN P. J. Temperature Effect on the Determination of Oxidative Stability with the Metrohm Rancimat. *Ibid*, v. 69, p 525-527, 1992.

HASSAN, P.; CANDAU, S. J.; KERN, F.; MONAHAR, C. Rheology of wormlike micelles with varying hydrophobicity of the counterion, *Langmuir*, v. 14, p. 6025-6029, 1998.

HAWKING S. O universo numa casca de noz. São Paulo: Arx, 2001.

HIDROVEG Estimativa sobre o potencial de insumos residuais no país. Comunicação pessoal, 2006.

HILL S. A. A comparison of modern instruments for the analysis of the oxidation stability of fats, oils and food, *Inform.*, v. 5, p 104-109, 1994.

HOLANDA A. Biodiesel e Inclusão Social. Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações (Editor). Série Cadernos de Altos Estudos, N° 1; Brasil, p. 13-55, 2006.

INOVAÇÃO E PROJETOS EM AMBIENTE, IPA Linhas de definição estratégica do sistema de gestão dos óleos alimentares usados. Portugal, 2004.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos. 3ª ed., São Paulo, Vol. 1, 1985.

INTERGOVERNAMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE GREENHOUSE GAS INVENTORY, IPCC Reference Manual. Greenhouse Gas Inventory. Revised, chapter 6, Waste, p. 350, 1996.

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

Knothe G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*, v. 88, p. 669-677, 2007.

L. HARTMANN. e LAGO R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Lab. Pract.* v. 22, p. 475-479, 1973.

LAUBLI M. W. e BRUTTEL P. A. Determination of the Oxidative Stability of Fats and Oils: Comparison Between the Active Oxygen Method (AOCS Cd12 57) and the Rancimat Method. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v 63, p. 792-795, 1986.

LIMA P. C. R. O biodiesel e a inclusão social. *Consultoria Legislativa*. Brasília: Câmara dos Deputados. 2004.

Litwinienko G. and Kasprzyska-Guttman, T. Study on autoxidation kinetics of fat components by differential scanning calorimetry: 2. Unsaturated fatty acids and their esters. *Ind. Eng.Chem. Res.*, v. 39, p. 13-17, 2000.

Litwinienko G. e Daniluk A. and Kasprzyska-Guttman, T. Study on autoxidation kinetics of fats by differential scanning calorimetry: 1. Saturated C12-C18 fatty acids and their esters. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 39, p. 7-12, 2000.

Litwinienko G. e Daniluk A. and Kasprzyska-Guttman, T. A differential scanning calorimetry study on the oxidation of C12-C18 saturated fatty acids and their esters *J. American Oil Chem. Soc.*, v. 76, p. 655-657, 1999.

MENDES A. P. C. S. *Emprego de Óleos Vegetais para Fins Carburantes* Belo Horizonte: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC), 1989.

MENGJIA LI. e HSUAN G. Temperature and pressure effects on the degradation of polypropylene tape yarns-depletion of antioxidants. *Geotextiles and Geomembranes*, v. 22, p. 511-530, 2004.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, MME Balanço Energético Nacional 2006. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/site/menu/select_main_>. Acessado em: 20/05/2008 20 de Maio de 2008.

MITTELBACH M. e TRITTHART P. J. Diesel Fuel Derived from Vegetable Oils, III. Emission Tests, Using Methyl Esters of Used Frying Oil. Am. Oil Chem. Soc., v. 65, p. 1185- 1187, 1988.

O'Brien R. D. O'Brien R. D. Cottonseed oil: An oil for trans-free options. Fuel Technology, v. 16(11), p. 677-679, 2005.

OLIVEIRA L. B. *Aproveitamento energético de resíduos sólidos urbanos e abatimento de gases do efeito estufa*. Rio de Janeiro, Programa de Planejamento Energético da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2001. Dissertação de mestrado.

PETTERSON C. L. e REECE D. L. Emissions tests with an on-road vehicle fueled with methyl and ethyl esters of rapeseed oil. p. 1-36, 1994. Disponível em: <http://biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/19940101_gen-266.pdf>, Acessado em: 22/10/2008.

QUERCUS ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE CONSERVAÇÃO DA NATUREZA, Centro de Informação de Resíduos. Estratégia para gestão de óleos alimentares usados. Portugal, 2002.

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

RHODEN C. H. Adequabilidade das linhas de crédito rural oa financiamento de projetos destinado a produção de biodiesel pela agricultura familiar. Piracicaba Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, 2005. Monografia (MBA).

RIGA A. T. e COLLINS R. AND 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.

ROSA L. P. Geração de Energia a partir de Resíduos Sólidos Urbanos e Óleos Vegetais. Fontes Alternativas de Energia no Brasil. CENERGIA, Interciência, p. 515, 2003.

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

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

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

SRIVASTAVA A. e PRASAD R. Rheological Behavior of Fatty Acid Methyl Esters *Indian J. Chem. Technol*, v. 8, p. 473-481, 2001.

Stavinoha L. L. and Kline, K. S. Oxidation stability of methyl soyates – Modified ASTM D 5304 and D 6186 for biodiesel B100. National Automotive Center. - Washington, D.C.: U.S. Army, TACOM, TARDEC, 2001.

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

U. S. DEPARTMENT OF ENERGY International energy outlook. Washington, DC, USA, 2006.

WEIGMANN P. R. Metodologia para eficiência energética, otimização do consumo e combate ao desperdício de energia através da inserção da cultura empreendedora e fontes de inovação tecnológica. Florianópolis, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 2004. Dissertação de Mestrado.

YAO J. Evaluation of sodium acetylacetonate as a synergist for arylamine antioxidants in synthetic lubricants. *Tribol. Intl*, v. 30(11), p. 795-799, 1997.

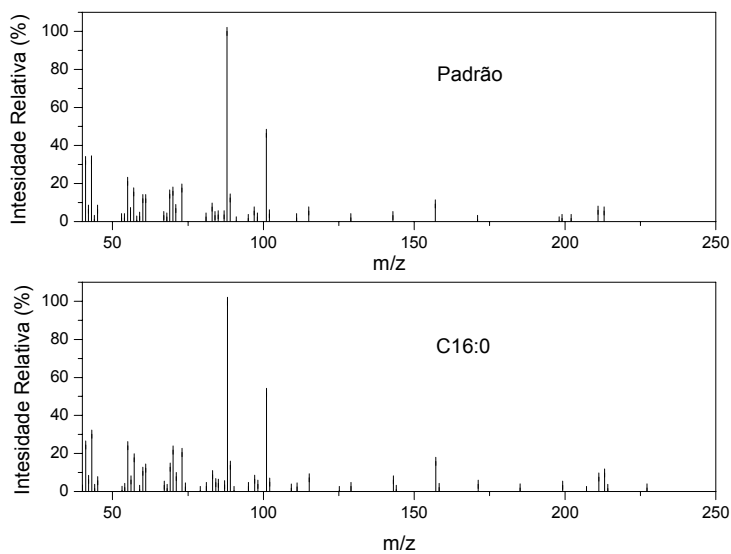
ZEMAN A. e BECKER V. AND PEPER, K. Deposit formation in aero engines: Investigation by pressure differential scanning calorimetry (PDSC). *Thermochim. Acta*, v. 219, p. 305-313, 1993.



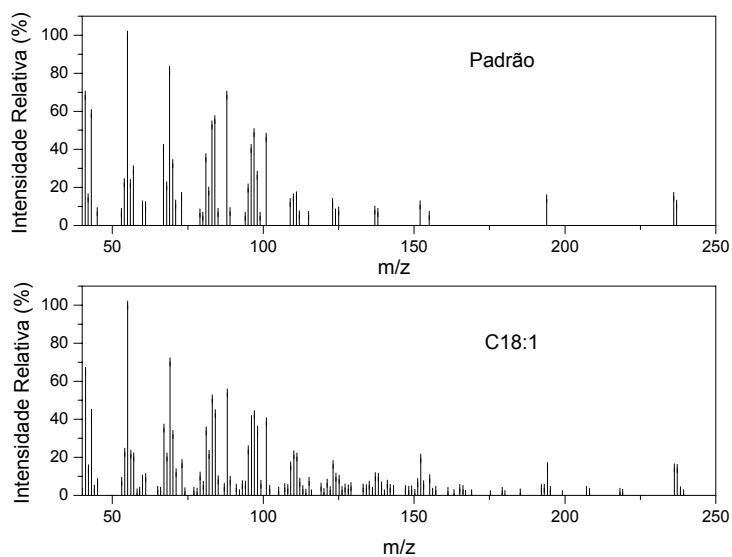
Apêndice A

APÊNDICE A

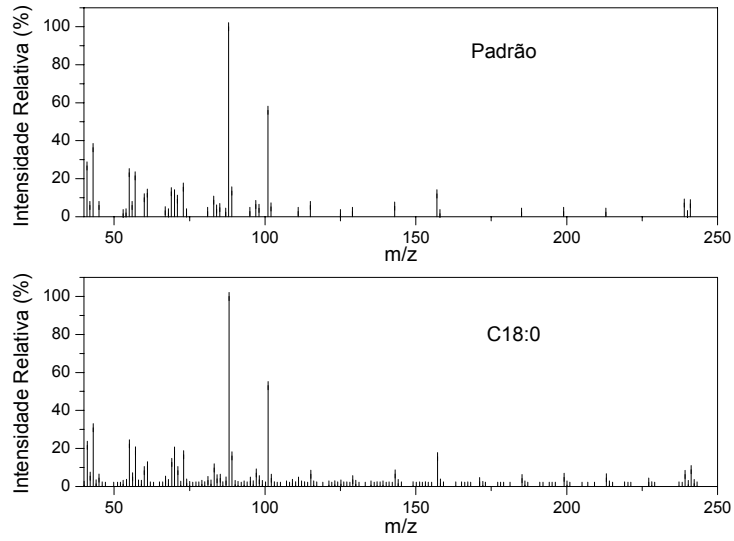
Espectros de massa (GC-MS) utilizados para identificação dos ésteres do Biodiesel etílico derivado do óleo de fritura usado.



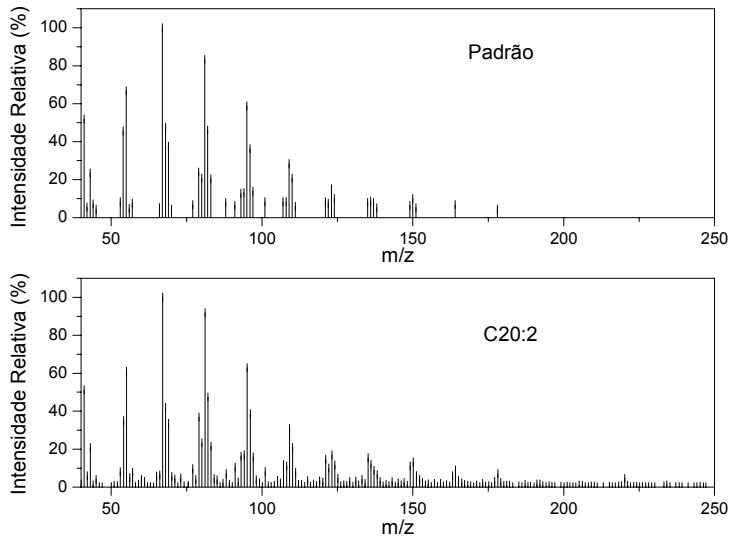
Espectro de identificação do Miristato de etila.



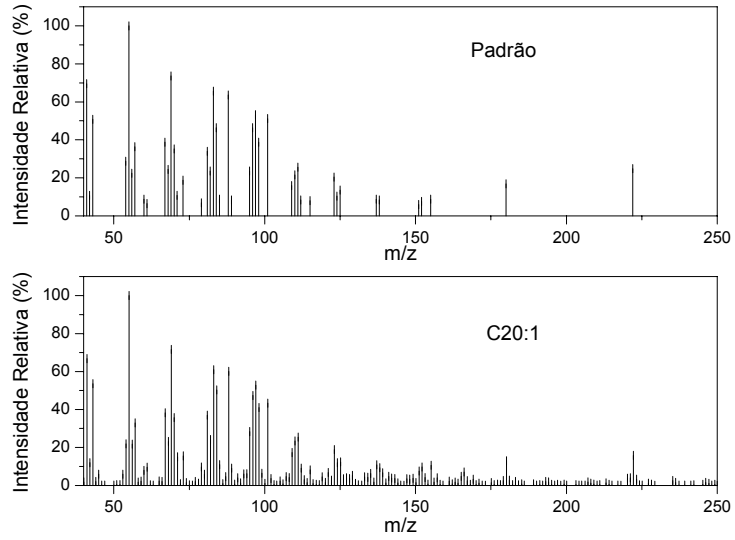
Espectro de identificação do Palmitoleato de etila



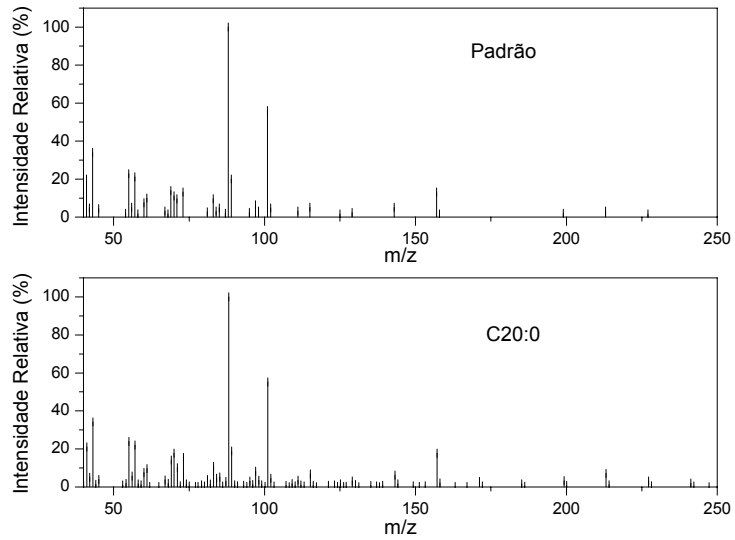
Espectro de identificação do Palmitato de etila



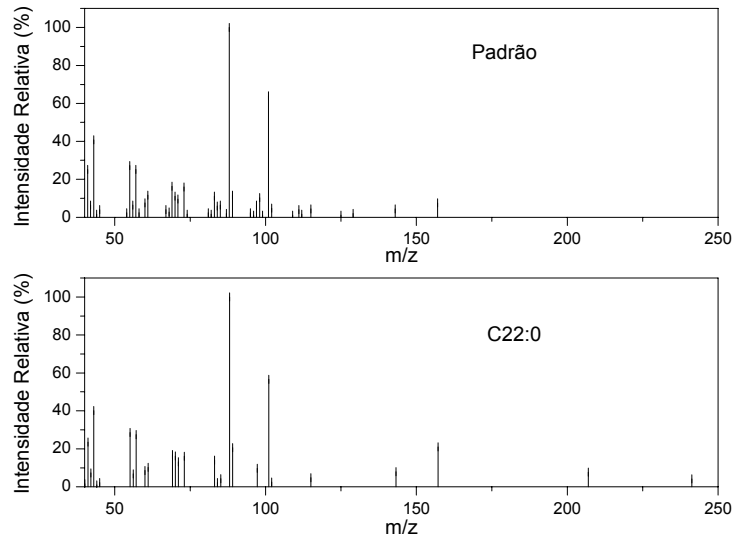
Espectro de identificação do Linoleato de etila



Espectro de identificação do Oleato de etila

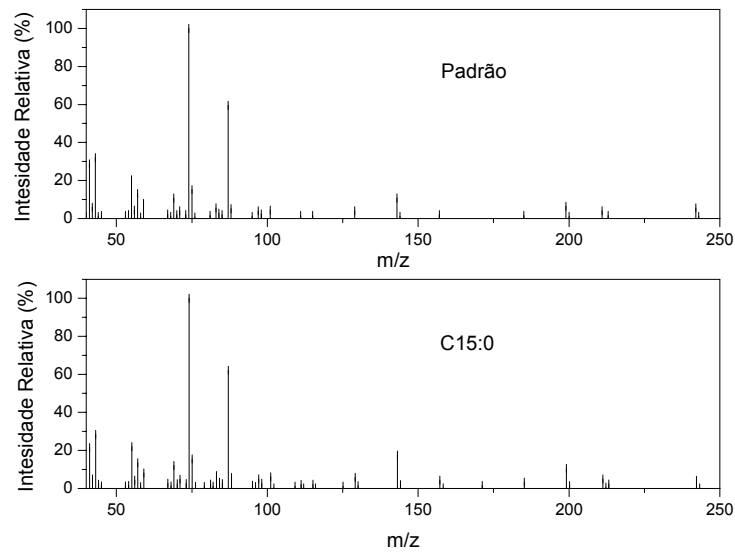


Espectro de identificação do Estearato de etila

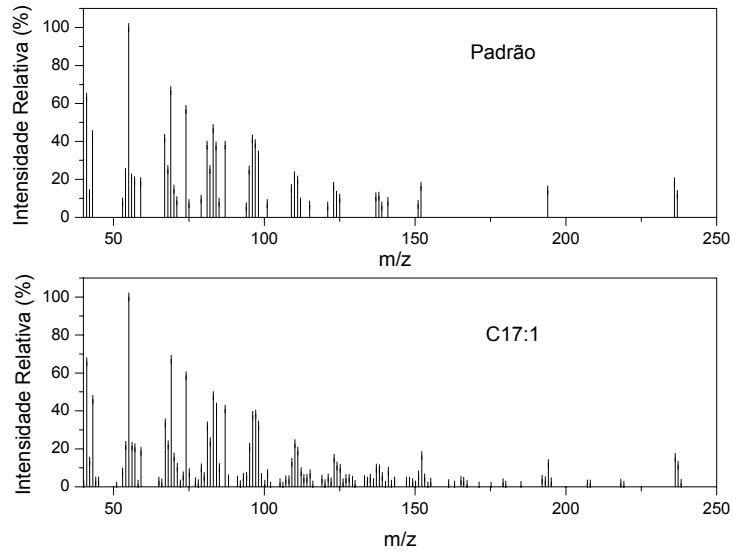


Espectro de identificação do Eicosanoato de etila

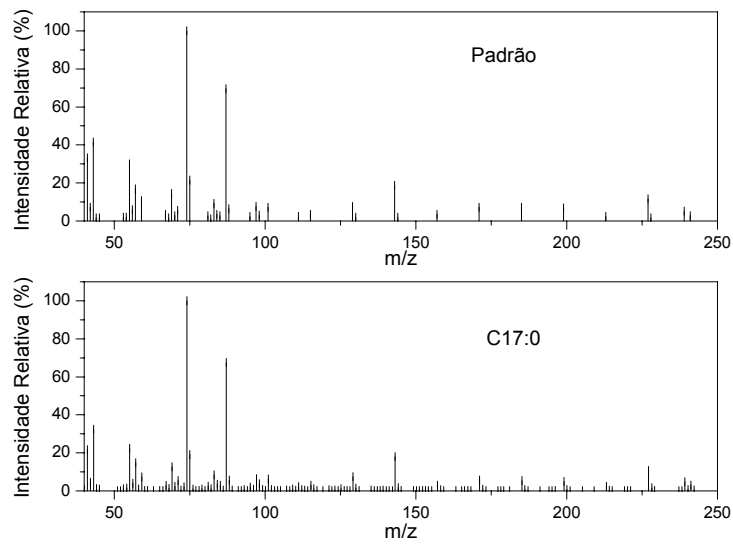
Espectros de massa (GC-MS) utilizados para identificação dos ésteres metílicos do óleo de fritura usado.



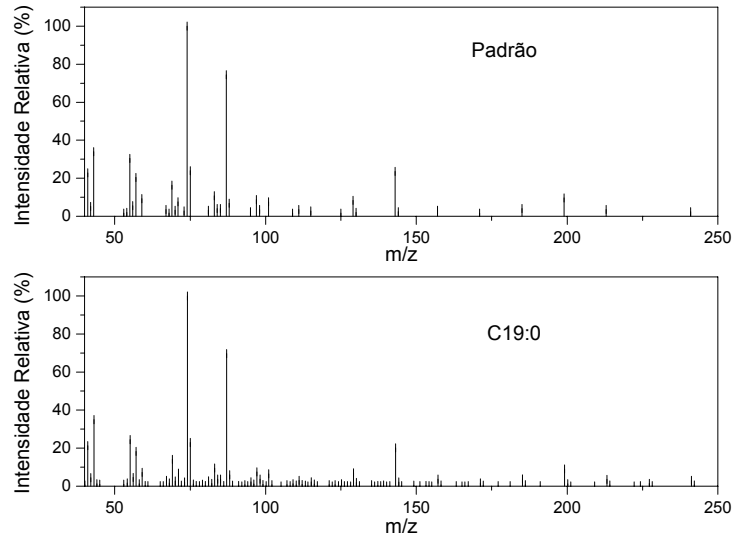
Espectro de identificação do Miristato de metila.



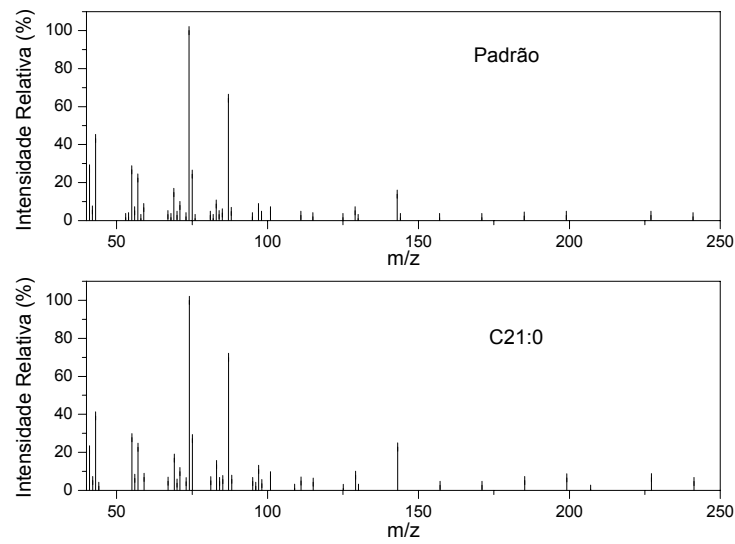
Espectro de identificação do Palmitoleato de metila



Espectro de identificação do Palmitato de metila



Espectro de identificação do Estearato de metila



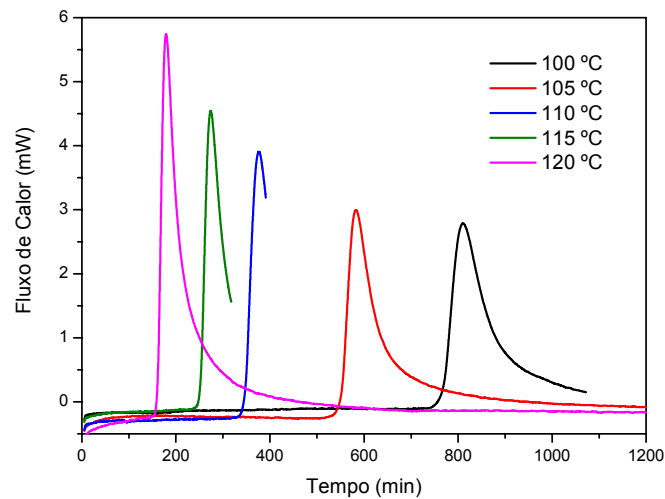
Espectro de identificação do Eicosanoato de metila



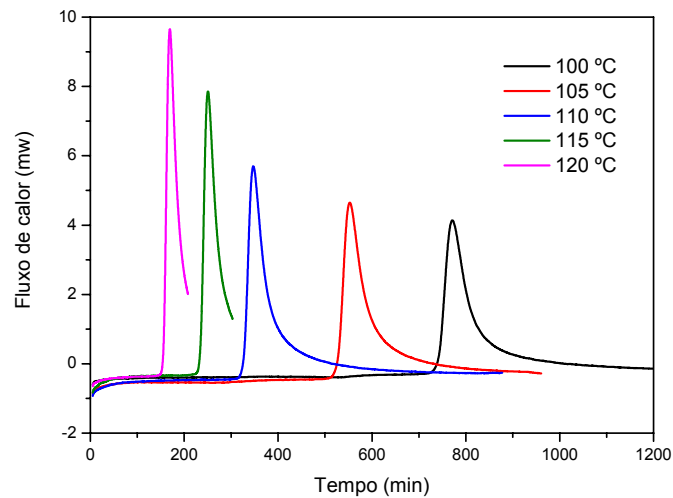
Apêndice B

APÊNDICE B

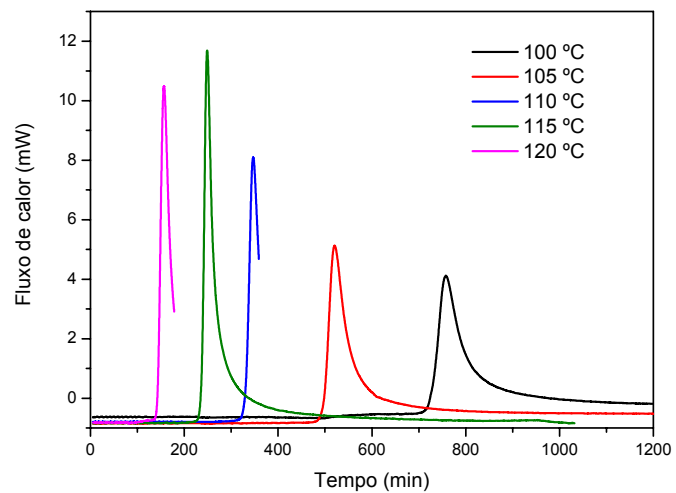
Curvas isotérmicas de calorimetria exploratória diferencial Pressurizada (PDSC) utilizados para para a determinação do tempo de indução oxidativa a altas pressões (HPOIT) do biodiesel etílico derivado do óleo de fritura usado.



Curva isotérmica a pressão de 350 kPa.



Curva isotérmica a pressão de 700 kPa.



Curva isotérmica a pressão de 1050 kPa.

Anexo

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, densidade relativa e °API – Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo – Determinação da corrosividade – método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo – Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15341	Biodiesel – Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15342	Biodiesel – Determinação de monoglicerídeos, diglicerídeos e ésteres totais em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15343	Biodiesel – Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel – Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel de mamona

NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica

2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D445	Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D613	Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D664	Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration

ASTM D874	Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D1298	Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer
ASTM D4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D4530	Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM 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	Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test

2160		
EN 3104	ISO	Petroleum Products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN 3675	ISO	Crude petroleum and liquid petroleum products – Laboratory determination of density – Hydrometer method
EN 3679	ISO	Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup method
EN 3987	ISO	Petroleum Products – Lubricating oils and additives – Determination of sulfated ash
EN 5165	ISO	Diesel fuels – Determination of the ignition quality of diesel fuels – Cetane engine
EN 10370		Petroleum Products – Determination of carbon residue – Micro Method
EN 12185	ISO	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube
EN 12662	ISO	Liquid Petroleum Products – Determination of contamination in middle distillates
EN 12937	ISO	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 20846	ISO	Petroleum Products – Determination of low sulfur content – Ultraviolet fluorescence method
EN 20884	ISO	Petroleum Products – Determination of sulfur content of automotive fuels – Wavelength- dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Tabela I: Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO

Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93 -	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555	-	EN 14108

			15553 15556		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 efetivadas, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

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

Art. 7º O Distribuidor de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura de óleo diesel/biodiesel e outros combustíveis automotivos 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, densidade relativa e °API – Método do densímetro
ABNT NBR 14598	Produtos de Petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo Vaso Fechado Pensky Martens
ABNT NBR 7974	Produtos de Petróleo – Determinação do ponto de fulgor pelo vaso fechado TAG
ABNT NBR 9619	Produtos de Petróleo – Determinação da faixa de destilação
ABNT NBR 14065	Destilados de Petróleo e Óleos Viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
ASTM D 56	Flash Point by Tag Closed Tester
ASTM D 86	Distillation of Petroleum Products
ASTM D 93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D 1298	Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
ASTM D 3828	Flash Point by Small Scale Closed Tester
ASTM D 4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter

2.4. FLUIDEZ

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

2.5. COMBUSTÃO

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 9842	Produtos de Petróleo – Determinação do Teor de Cinzas

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

2.6. CORROSÃO

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

2.7. CONTAMINANTES

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

2.8. LUBRICIDADE

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

3. TABELA I – ESPECIFICAÇÃO

CARACTERÍSTICA (1)	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO	
		TIPO		ABNT	ASTM
		Metropolitano	Interior		
APARÊNCIA					
Aspecto		Límpido isento de impurezas		Visual (2)	
Cor		-	Vermelho	Visual (2)	
Cor ASTM, máx.		3,0	3,0 (3)	NBR 14483	D 1500
COMPOSIÇÃO					
Teor de Biodiesel,	% vol.	(4)	(4)	Espectrometria de Infra-vermelho	
Enxofre Total, máx.	Mg/kg	500	1.800	NBR14875 - NBR14533 -	D 1552 D 2622 D 4294 D 5453
VOLATILIDADE					
Destilação	°C			NBR 9619	D 86
10% vol., recuperados		Anotar			
50% vol., recuperados, máx.		245,0 a 310,0			
85% vol., recuperados, máx.		360,0	370,0		
90% vol., recuperados		Anotar			
Massa específica a 20°C	kg/m ³	820 a 865	820 a 880	NBR 7148, NBR 14065	D 1298 D 4052
Ponto de fulgor, min.	°C	38,0		NBR 7974 NBR 14598 -	D 56 D 93 D 3828
FLUIDEZ					
Viscosidade a 40°C, máx.	(mm ² /s) cSt	2,0 a 5,0		NBR 10441	D 445

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

(Nota)

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

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

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

(4) Adição obrigatória de biodiesel em percentual determinado pela legislação vigente.

(Nota)

(5) Limites conforme Tabela II.

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

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

TABELA II – PONTO DE ENTUIMENTO DE FITRO A FRIO

UNIDADES DA FEDERAÇÃO	LIMITE MÁXIMO, °C											
	JAN	FEB	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
SP – MG – MS	12	12	12	7	3	3	3	3	7	9	9	12
GO/DF – MT – ES – RJ	12	12	12	10	5	5	5	8	8	10	12	12
PR – SC – RS	10	10	7	7	0	0	0	0	0	7	7	10

TABELA III – ESPECIFICAÇÃO DO CORANTE PARA O ÓLEO DIESEL INTERIOR

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

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

ANEXO I

Municípios nos quais somente poderá ser comercializado o Óleo Diesel Metropolitano

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

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

CAJAMAR	PIRAPORA DO BOM JESUS
CARAPICUÍBA	POÁ
COTIA	RIBEIRÃO PIRES
DIADEMA	RIO GRANDE DA SERRA
EMBU	SALESÓPOLIS
EMBUGUACU	SANTA ISABEL
FERRAZ DE VASCONCELOS	SANTANA DE PARNAÍBA
FRANCISCO MORATO	SANTO ANDRÉ
FRANCO DA ROCHA	SÃO BERNARDO DO CAMPO
GUARAREMA	SÃO CAETANO DO SUL
GUARULHOS	SÃO LOURENÇO DA SERRA
ITAPECERICA DA SERRA	SÃO PAULO
ITAPEVI	SUZANO
ITAQUAQUECETUBA	TABOÃO DA SERRA
JANDIRA	VARGEM GRANDE PAULISTA
JUQUITIBA	

CAMPINAS	
AMERICANA	MONTE MOR
ARTUR NOGUEIRA	NOVA ODESSA
CAMPINAS	PAULÍNIA
COSMÓPOLIS	PEDREIRA
ENGENHEIRO COELHO	SANTA BÁRBARA D'OESTE
HOLAMBRA	SANTO ANTONIO DE POSSE
HORTOLÂNDIA	SUMARÉ
INDAIATUBA	VALINHOS
ITATIBA	VINHEDO
JAGUARIÚNA	

BAIXADA SANTISTA	
BERTIOGA	PERUÍBE

CUBATÃO	PRAIA GRANDE
GUARUJÁ	SANTOS
ITANHAÉM	SÃO VICENTE
MONGAGUÁ	

SÃO JOSÉ DOS CAMPOS	
CAÇAPAVA	SANTA BRANCA
IGARATÁ	SÃO JOSÉ DOS CAMPOS
JACAREÍ	TAUBATÉ
PINDAMONHANGABA	TREMEMBÉ

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

VALE DO AÇO	
CORONEL FABRICIANO	SANTANA DO PARAÍSO
IPATINGA	TIMÓTEO

BELÉM	
ANANINDEUA	MARITUBA
BELÉM	SANTA BÁRBARA DO PARÁ
BENEVIDES	

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

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

ARACAJU	
ARACAJÚ	NOSSA SENHORA DO SOCORRO
BARRA DOS COQUEIROS	SÃO CRISTOVÃO

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

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

--

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

VITÓRIA	
CARIACICA	VILA VELHA
SERRA	VITÓRIA
VIANA	