



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

TESE DE DOUTORADO

*Avaliação do Tempo de Vida Útil de Biodiesel
Metílico Obtido a partir da Mistura de Sebo
Bovino e Óleos de Soja e Babaçu*

Geuza Araújo de Albuquerque Teixeira

João Pessoa – PB

Outubro – 2010



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

TESE DE DOUTORADO

***Avaliação do Tempo de Vida Útil de Biodiesel
Metílico Obtido a partir da Mistura de Sebo Bovino
e Óleos de Soja e Babaçu***

Geuza Araújo de Albuquerque Teixeira*

Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento a um dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Química, área de concentração em Química Orgânica.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

Co-Orientador: Prof^a. Dr^a. Neide Queiroz

*Bolsista: CAPES

João Pessoa – PB

Outubro – 2010

T266a Teixeira, Geuza Araújo de Albuquerque.

Avaliação do tempo de vida útil de biodiesel metílico obtido a partir da mistura de sebo bovino e óleos de soja e babaçu / Geuza Araújo de Albuquerque Teixeira.- João Pessoa, 2011. 150f. : il.

Orientador: Antonio Gouveia de Souza.

Co-Orientador: Neide Queiroz.

Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN

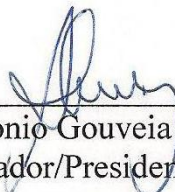
1. Biodiesel. 2. Armazenamento. 3. Estabilidade oxidativa.

UFPB/BC

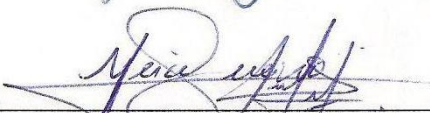
CDU: 662.765(043)

***“Avaliação do Tempo de Vida Útil de Biodiesel
Metílico Obtido a partir da Mistura de Sebo Bovino
e Óleos de Soja e Babaçu”***

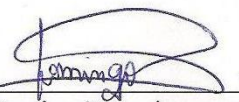
Banca Examinadora



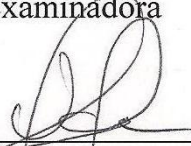
Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
Orientador/Presidente



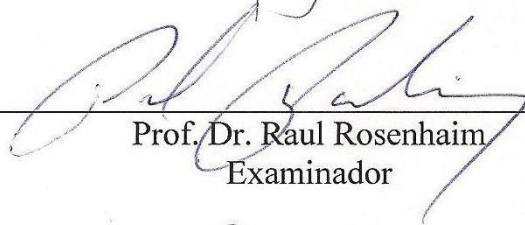
Prof.ª. Dr.ª. Neide Queiroz
2ª. Orientadora




Prof.ª. Dr.ª. Denise Domingos da Silva
Examinadora



Prof. Dr. Valter José Fernandes Júnior
Examinador



Prof. Dr. Raul Rosenhaim
Examinador



Prof. Dr. José Rodrigues de Carvalho Filho
Examinador

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Maria da Paz e Emmanuel, pelo apoio, dedicação e amor.

Aos meus irmãos e sobrinhos.

Aos meus avôs maternos, Geraldo (*in memoriam*) e Terezinha.

Aos meus avôs paternos Crispim e Josefa (*in memoriam*).

A minha tia Teresinha.

Ao meu esposo, Dimas, pelo apoio, carinho e amor.

A todos os meus amigos por terem me apoiado em todos os instantes.

AGRADECIMENTOS

- ✚ Ao nosso bom Deus, por sua infinita sabedoria e bondade;
- ✚ Aos meus pais, irmãos, sobrinhos e meu esposo: sou eternamente grata a vocês por tudo. Um segredo para ter sucesso na vida é que “a vida pessoal e profissional caminhem juntas”;
- ✚ Ao meu Orientador, Dr. Antonio Gouveia de Souza por seu apoio, confiança, amizade, orientação e por tornar possível a realização deste trabalho. Fica aqui meu reconhecimento e admiração a um grande profissional;
- ✚ À minha co-Orientadora, Dr^a. Neide Queiroz, por sua amizade, paciência, orientações e ensinamentos durante a realização deste trabalho;
- ✚ À Prof^a. Dr^a. Iêda, pela grande colaboração e orientação que oferece a todos os alunos do Lacom;
- ✚ Aos professores: Dr. José Rodrigues, Dra. Marta Maria, Dra Marta Célia, Dr. Sávio, Dr. Soledade, Dr. Ary Maia, Dr. Régis (*in memoriam*), pelas inúmeras contribuições e troca de experiências;
- ✚ Meu especial agradecimento aos meus companheiros de trabalho de Biodiesel: Nataly, Marileide, Gabriel, Manoel, Marco Aurélio, Evaneide, Graça, Lécia, Maria Lins, Anderson, Andrea Suame, Rosa Virgínea, Clediane e Ana Flávia;
- ✚ Ao Prof. Dr. Raul Rosenhain pela transmissão do grande conhecimento em instrumentação, troca de experiência e pelo companheirismo;
- ✚ Aos colegas do grupo de cerâmica e alimentos: Cristiano, Fagner, Soraia, Danielle, Rosa Maria, Mary, Márcia, Poliana, Kassandra, Ângela, André e Jeferson, pela convivência e companheirismo;
- ✚ Aos técnicos Lúcia e Rogério;

- ✚ À Secretária Dona Lurdinha, que é a nossa mãezonha no Lacom.
- ✚ À Alone por sua simpatia e disponibilidade em ajudar a todos;
- ✚ Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química, em especial a Prof^a. Dra. Regiane.
- ✚ Ao Secretário Marcos Pequeno pelo companheirismo e amizade;
- ✚ Ao grupo de amigos inesquecíveis, Tia Conça (Dr^a. Conceição Barreto), Roberlúcia, Marcos, Mérgia, Nilton e Ricardo.
- ✚ A todos que contribuíram de forma direta e indireta para a realização desse trabalho;
- ✚ A CAPES pela bolsa concedida.

Título: Avaliação do Tempo de Vida Útil de Biodiesel Metílico Obtido a partir da Mistura de Sebo Bovino e Óleos de Soja e Babaçu

Autor: Geuza Araújo de Albuquerque Teixeira

Orientadores: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

Prof^ª. Dr^ª. Neide Queiroz

Resumo

O presente trabalho procurou avaliar as amostras de biodiesel, proveniente das misturas de sebo bovino, óleo de babaçu e óleo de soja em quatro diferentes proporções, através da reação de transesterificação utilizando o álcool metílico via catálise básica. Procurando explicar a sua estabilidade oxidativa durante o armazenamento de 180 dias. A síntese do biodiesel na rota metílica processou-se sob condições de: razão molar óleo-álcool de 1:6 (m/m), 1,5 % de KOH, temperatura de 50 °C, após a adição do metóxido o banho foi desligado. Nas análises físico-químicas, as amostras de biodiesel satisfizeram as exigências dos limites estabelecidos pelo Regulamento Técnico nº 7 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Através da técnica de cromatografia gasosa, foi possível identificar os ácidos graxos das misturas, bem como seus respectivos. No estudo térmico, das amostras de biodiesel, em atmosferas oxidantes (ar sintético e oxigênio), foram verificadas duas etapas de perda de massa. A primeira etapa podendo ser atribuída à volatilização dos ésteres de ácidos graxos, como também a perda dos compostos voláteis formados pelo processo de oxidação, e a segunda etapa pode-se atribuir à combustão dos polímeros formados durante a análise. No estudo térmico das misturas oleosas em atmosferas oxidantes (ar sintético e oxigênio), são verificadas três etapas de decomposição térmica, e para as amostras de biodiesel, nas mesmas condições de análise, observamos duas etapas, sendo a volatilização e decomposição. Observa-se também nas curvas termogravimétricas que as amostras de biodiesel são mais voláteis em relação às misturas oleosas. Nas curvas de TMDSC das amostras de biodiesel, apresentam temperaturas de cristalização bem próximas aos valores encontrados no PEF. As propriedades carburantes das amostras de biodiesel apresentaram resultados satisfatórios. O estudo do armazenamento das amostras de biodiesel, no período de 180 dias evidenciou que os resultados obtidos das análises de: Massa específica a 20° C, Viscosidade Cinemática a 40°C, Ponto de entupimento de filtro a frio e Índice de acidez, apresentaram valores dentro das especificações exigidas. Porém o Biodiesel 1 apresentou o tempo de indução oxidativa inferior ao estabelecido, como também, o teor de água encontrado para todas as amostras de biodiesel, apresentou valores acima do estabelecido. Contudo as amostras de biodiesel obtidas a partir das misturas de óleos e gordura animal podem ser aplicadas como combustível.

Palavras-chave: Biodiesel, armazenamento, estabilidade oxidativa

Title: Evaluation of Methylic Biodiesel Lifetime Obtained from Mixture of Beef Tallow and Soybean Oil and Babassu

Author: Geuza Araújo de Albuquerque Teixeira

Advisers: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

Prof^a. Dr^a. Neide Queiroz

Abstract

This study evaluates biodiesel samples produced from mixtures of beef tallow, babassu oil and soybean oil at four different ratios, by transesterification using methyl alcohol and basic catalysis, seeking to explain its oxidative stability during storage for 180 days. The biodiesel synthesis in methylic route was processed under conditions of oil-alcohol molar ratio of 1:6 (m/m), 1.5% KOH, 50°C. After the methoxide addition the bath was turned off. The results on the physical-chemical properties of biodiesel samples have met the limits set by the technical regulation No. 7 of the National Agency for Oil, Natural Gas and Biofuels. By gas chromatography it was possible to identify the fatty acids mixtures and their esters. Thermal study of the mixtures, in oxidizing atmospheres (synthetic air and oxygen), shows three stages of thermal decomposition, and for biodiesel samples, under the same analysis conditions, there are two steps. The first step can be attributed to the volatilization of fatty acid esters, as well as the loss of volatile compounds formed by oxidation process, and the second step can be attributed to the polymers combustion formed during the analysis. The TMDSC curves of biodiesel samples, shows crystallization temperatures very close to those found in PEFF. It is also observed in the thermograms that the biodiesel samples are more volatile in relation to mixtures. The biodiesel fuel samples produced satisfactory combustion properties. The storage study of biodiesel samples in the period of 180 days showed results of specific mass (20°C), viscosity (40°C), cold flow plugging point (CFPP) and acidity index within specifications. Biodiesel 1 showed the oxidation induction time lower than that prescribed. Since the water content found for all biodiesel samples showed values above the set. Nevertheless the samples of biodiesel made from mixtures of oils and animal fats can be applied as fuel.

Keywords: Biodiesel, storage, oxidative stability

Lista de Abreviaturas

MDL – Mecanismo de Desenvolvimento Limpo;
CER – Certificado de Emissões Reduzidas;
OIE – Oferta Interna de Energia;
OECD – Organização para Cooperação Econômica de Desenvolvimento (*Organisation for Economic Cooperation and Development*);
CO₂ – Dióxido de Carbono;
CH₄ – Gás Metano;
NO₂ – Óxido Nitroso;
O₃ – Ozônio;
SO₂ – Dióxido de Enxofre;
HFCs – Hidrofluorcarbonos;
ANP – Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis;
TG – Termogravimetria;
DTA – Análise Térmica Diferencial;
DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória;
PDSC - Calorimetria Diferencial Exploratória Pressurizada;
TMDSC - Calorimetria Diferencial Exploratória com Modulação de Temperatura;
PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel;
IA – Índice de Acidez;
IP – Índice de Peróxido;
UV – Ultravioleta;
IV – Infravermelho;
OIT – Tempo de Indução Oxidativa;
AOM – Active Oxygen Method;
PI – Período de Indução;
CG – Cromatografia Gasosa;
CG-MS - Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa;
HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (*High Performace/Pressure Liqueide Chromatography*);
PN – Ponto de Névoa;
PF – Ponto de Fluidez;
LTFT – Teste de Fluido de Baixa Temperatura;
PEFF – Ponto de Entupimento de Filtro a Frio;
M1 – Mistura 1;
M2 – Mistura 2;
M3 – Mistura 3;
M4 – Mistura 4;
BM1 – Biodiesel 1;
BM2 – Biodiesel 2;
BM3 – Biodiesel 3;

BM4 – Biodiesel 4;
KOH – Hidróxido de Potássio;
KBr – Brometo de Potássio;
R% - Rendimento Percentual;
Mb – Massa do Biodiesel;
Mo – Massa do Óleo;
AOCS – American Oil Chemists Society;
ASTM – American Society of Testing and Materials;
Tc – Temperatura de Cristalização;
Tp – Temperatura de Pico.

Sumário

1	Introdução	1
2	Objetivo Geral	5
2.1	Objetivos Específicos	5
3	Fundamentação Teórica	7
3.1	Matriz Energética Brasileira	7
3.2	Óleo Diesel	8
3.3	Fontes Energéticas Renováveis	10
3.4	Biodiesel	12
3.4.1	Biodiesel - Início	12
3.4.2	Biodiesel como Combustível	13
3.4.3	Matéria-Prima para Produção de Biodiesel	15
3.5	Reação de Transesterificação	21
3.6	Armazenamento e Estabilidade Oxidativa do Biodiesel	24
3.6.1	Reação Hidrolítica	26
3.6.2	Oxidação Enzimática	26
3.6.3	Fotoxidação	26
3.6.4	Autoxidação	27
3.7	Métodos de Determinação da Estabilidade Oxidativa	29
3.8	Propriedades de Fluxo a Frio	36
4	Metodologia	39
4.1	Preparação das Matérias-Primas	39
4.1.1	Obtenção do Sebo bovino e dos Óleos de Soja e Babaçu	39
4.1.2	Preparação de Misturas Contendo Óleos Vegetais e Gordura	39
4.2	Síntese do Biodiesel via Rota Metálica	40
4.3	Armazenamento das Amostras de Biodiesel	42
4.4	Técnicas de Caracterização das Misturas e das Amostras de Biodiesel	42
4.4.1	Parâmetros Físico-Químicos	42
4.4.2	Cromatografia Gasosa	45
4.4.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho	46
4.4.4	Estudo Térmico	46
4.4.5	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio de Fluidez e Névoa	47
4.4.6	Teste de Consumo	48
4.4.7	Ponto de Fulgor	48
4.4.8	Índice Resíduo de Carbono	48
4.4.9	Determinação da Estabilidade Oxidativa	48

5	Resultados e Discussão	51
5.1	Propriedades Físico-Químicas das Matérias-Primas	51
5.2	Perfil dos Ácidos Graxos do Sebo Bovino, Óleo de Babaçu e Óleo de Soja	52
5.3	Caracterizações das Misturas	55
5.3.1	Caracterizações Físico-Químicas das Misturas.....	55
5.3.2	Perfil dos Ácidos Graxos das Misturas	56
5.3.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho	59
5.3.4	Estudo Térmico das Misturas.....	60
5.4	Avaliação das Amostras Biodiesel Metílico.....	66
5.4.1	Avaliação da Síntese das Amostras de Biodiesel Metílico	66
5.4.2	Identificação dos Ésteres Metílicos nas Amostras de Biodiesel	68
5.4.3	Espectroscopia da Região do Infravermelho das Amostras de Biodiesel	71
5.4.4	Estudo Térmico das Amostras de Biodiesel	72
5.5	Propriedades Carburantes dos Biodiesel	78
5.6	Armazenamento.....	79
5.6.1	Massa Específica a 20°C.....	79
5.6.2	Viscosidade Cinemática.....	80
5.6.3	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio.....	81
5.6.4	Estabilidade Oxidativa	83
5.6.5	Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada - PDSC	85
5.6.6	PetroOXY	86
5.6.7	Teor de Água.....	88
5.6.8	Índice de Acidez	89
6	Conclusão.....	91
7	Referências	94
8	Anexo	105

Lista de Figuras

Figura 3.1- Oferta Interna de Energia (OIE) no Brasil em 2007.....	7
Figura 3.2 – (a) Ilustração do animal e (b) Representação do sebo bovino tratado.	15
Figura 3.3 – Representação (a)Árvore e (b) fruto do babaçu (<i>Orbignya phalerata</i> , <i>Mart.</i>).....	17
Figura 3.4 – Representação de (a) Vagem e (b) grão e óleo de soja.	19
Figura 3.5 - Principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel, dezembro de 2008.	21
Figura 3.6 - Reação geral de transesterificação do triacilglicerídeo.....	22
Figura 3.7 - Etapas da reação de transesterificação.....	23
Figura 3.8 - Mecanismo de auto-oxidação do ácido graxo linoléico.....	28
Figura 3.9 - Esquema de funcionamento do Rancimat 617. Fonte: Laubli ⁹⁹	31
Figura 3.10 - Curva típica de condutividade elétrica para determinação do período de indução.	31
Figura 3.11 - Curva de correlação do Rancimat versus PetroOXY (Galvão ²).....	32
Figura 3.12 - Correlação entre índice de peróxido, condutividade elétrica e formação de ácidos fórmico, acético e capróico para óleo de soja. Fonte: Man ¹⁰³	34
Figura 4.1 - Proporções das matérias-primas nas misturas usadas na preparação das amostras de biodiesel metílico.....	40
Figura 4.2 - Fluxograma de síntese do biodiesel.	41
Figura 5.1 - Cromatograma obtido por CG-EM para o Sebo Bovino.	52
Figura 5.2 - Cromatograma obtido por CG-EM para o óleo de babaçu.	53
Figura 5.3 - Cromatograma obtido por CG-EM para o óleo de soja.	53
Figura 5.4 - Cromatograma obtido por CG-EM para mistura M1.....	58
Figura 5.5 - Cromatograma obtido por CG-EM para mistura M2.....	58
Figura 5.6 - Cromatograma obtido por CG-EM para mistura M3.....	59
Figura 5.7 - Cromatograma obtido por CG-EM para mistura M4.....	59
Figura 5.8- Espectro de absorção na região do infravermelho das misturas.	60
Figura 5.9 - Curvas de TG das misturas oleosas nas atmosferas de ar sintético (a) oxigênio (b), razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	61
Figura 5.10 - Curvas de DTG das misturas oleosas em atmosfera de ar sintético (a) e oxigênio (b), razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	61
Figura 5.11 - Curvas de DTA das misturas oleosas nas atmosferas de ar sintético (a) e oxigênio (b), razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	62

Figura 5.12 - Curvas DSC das misturas em atmosfera de ar.....	64
Figura 5.13 - Curvas TMDSC das misturas: resfriamento (a) e aquecimento (b).....	65
Figura 5.14 - Cromatograma do Biodiesel 1.	69
Figura 5.15 - Cromatograma do Biodiesel 2.	70
Figura 5.16 - Cromatograma do Biodiesel 3.	70
Figura 5.17 - Cromatograma do Biodiesel 4.	71
Figura 5.18 - Espectros de infravermelho das amostras de biodiesel.....	72
Figura 5.19 - Curvas de TG dos biodiesel nas atmosferas de (a) ar sintético e (b) oxigênio, na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	73
Figura 5.20 - Curvas de DTG dos biodiesel em atmosfera de (a) ar sintético e (b) oxigênio, na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	73
Figura 5.21–Curvas de DTA dos biodiesel em atmosfera de (a) ar sintético e (b) oxigênio, em razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	73
Figura 5.22 - Curvas DSC do biodiesel em atmosfera de ar.	75
Figura 5.23 - Curvas TMDSC dos biodiesel: (a) resfriamento e (b) aquecimento.....	76
Figura 5.24 - Variação da densidade com o tempo de armazenamento de 180 dias das amostras de biodiesel.....	80
Figura 5.25- Variação da viscosidade cinemática com o tempo de armazenamento de 180 dias das amostras de biodiesel.	81
Figura 5.26 - Variação do PEFf com o tempo de armazenamento de 180 dias das amostras de biodiesel.....	82
Figura 5.27 - Variação do ponto de névoa com o tempo de armazenamento de 180 dias das amostras de biodiesel.	82
Figura 5.28 - Variação do ponto de fluidez com o tempo de armazenamento de 180 dias das amostras de biodiesel.	83
Figura 5.29 - Variação da estabilidade oxidativa com o tempo de armazenamento de 150 dias das amostras de biodiesel.	84
Figura 5.30 - Estabilidade Termo-oxidativa determinada por PDSC das amostras de biodiesel, (a) dinâmica e (b) isoterma.	85
Figura 5.31 - Estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel analisado por PetroOXY.	87
Figura 5.32 - Variação do teor de água com o tempo de armazenamento.	88
Figura 5.33 - Variação do índice de acidez com o tempo de armazenamento.	89

Lista de Tabelas

Tabela 3.1- Comparação da participação de fontes de energia: Brasil, OECD e Mundo.	8
Tabela 3.2-Oleaginosas disponíveis no território nacional para a produção de biodiesel.	10
Tabela 3.3- Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras.	11
Tabela 3.4- Composição química do sebo bovino.....	16
Tabela 3.5- Composição química do óleo de babaçu.	18
Tabela 3.6- Composição Química do Óleo de Soja.....	19
Tabela 3.7 - Espécies reativas do oxigênio.....	28
Tabela 3.8 - Características dos métodos de estabilidade oxidativa	34
Tabela 5.1 - Parâmetros físico-químicos do sebo bovino, óleo de babaçu e soja	51
Tabela 5.2 - Composição química dos ácidos graxos do sebo bovino.	54
Tabela 5.3 - Composição química dos ácidos graxos do óleo de babaçu.....	54
Tabela 5.4 - Composição química dos ácidos graxos do óleo de soja.....	55
Tabela 5.5 - Proporções das misturas.	56
Tabela 5.6 - Características físico-químicas das misturas.....	56
Tabela 5.7 - Composição química dos ácidos graxos das misturas.....	57
Tabela 5.8 - Dados termogravimétricos das misturas na razão de aquecimento 10 °C.min ⁻¹	63
Tabela 5.9 - Dados calorimétricos das misturas.....	64
Tabela 5.10- Temperaturas de cristalização e de pico das misturas oleosas.	66
Tabela 5.11 - Caracterizações dos ésteres metílicos.....	67
Tabela 5.12- Composição química das amostras de biodiesel.	68
Tabela 5.13 - Dados termogravimétricos das amostras de biodiesel na razão de aquecimento 10 °C.min ⁻¹	74
Tabela 5.14 - Dados calorimétricos das amostras de biodiesel.	76
Tabela 5.15 - Temperaturas de cristalização e de pico das amostras de biodiesel.	77
Tabela 5.16 - Características carburantes dos biodiesel.	78
Tabela 5.17- Especificação do biodiesel.	79
Tabela 5.18 - Valores das análises por PDSC e Rancimat.	86
Tabela 5.19 - Estabilidade das amostras de biodiesel pela técnica PetroOXY.	87

Capítulo 1

1 Introdução

As atividades econômicas dependem diretamente de fontes seguras de energia. Seja para atender as necessidades básicas, como produção de alimentos, bens de serviço e lazer, ou para suprir as necessidades de bens de consumo, e, finalmente, para promover o desenvolvimento econômico, social e cultural de uma comunidade¹. Os recursos energéticos renováveis, em suas diversas vertentes, têm sido historicamente mencionados como um componente importante na procura de uma economia energética sustentável.

O uso do petróleo tende a ser reduzido, pois os gases oriundos de sua combustão causam danos ao meio ambiente². Dentre as conseqüências ambientais do processo de industrialização e do inerente e progressivo consumo de combustíveis fósseis, destaca-se o aumento da contaminação do ar por gases e material particulado, provenientes justamente da queima destes combustíveis, gerando uma série de impactos locais sobre a saúde humana. Outros gases causam impactos em regiões diferentes dos pontos a partir dos quais são emitidos, como é o caso da chuva ácida. As mudanças climáticas têm sido alvo de diversas discussões e pesquisas científicas. Os climatologistas verificaram que, nas últimas décadas, ocorreu um significativo aumento da temperatura mundial, fenômeno conhecido como aquecimento global. Este fenômeno, gerado pelo aumento da poluição do ar, tem provocado o derretimento de gelo das calotas polares e o aumento no nível de água dos oceanos. O processo de desertificação também tem aumentado nas últimas décadas em função das mudanças climáticas. Este problema vem sendo causado pela intensificação do efeito estufa que, por sua vez, está relacionada ao aumento da concentração, na atmosfera da Terra, de gases que possuem características específicas. Estes gases permitem a entrada da luz solar, mas impedem que parte do calor no qual a luz se transforma volte para o espaço, com isso eleva o aumento da temperatura média na Terra.

Superando o desafio de atender à crescente necessidade por energia sustentável, que ocasione um menor impacto ao meio ambiente, cresce a motivação para o desenvolvimento de tecnologias que possibilitem a utilização de fontes renováveis de energias, podendo substituir parcialmente os combustíveis fósseis.

É nesse contexto que os biocombustíveis vêm ganhando cada vez mais força e destaque, principalmente aqui no Brasil, que possui um excelente potencial natural para a produção desses combustíveis³.

Foi desenvolvido na década de 70, um programa de produção de combustíveis renováveis, o Pró-álcool. Apesar de algumas dificuldades, o programa pode ser considerado um grande sucesso, mas infelizmente o álcool beneficia apenas veículos de passeio^{4,5}. Em 2004, o governo brasileiro decidiu dar partida ao desenvolvimento de outro programa de incentivo a um combustível renovável, o Biodiesel, desta vez, destinado para substituir parte do óleo diesel consumido no país. Foi criado o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico Biodiesel (PROBIODIESEL), o qual foi instituído oficialmente na matriz energética brasileira a partir da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005^{4,6}, em que foi regulamentado o uso biodiesel de modo gradual, tendo o uso do B2 de forma opcional. Em julho de 2009 foi ampliado para B4 com o objetivo de alcançar a proporção de 5% até 2013⁷. Embora inicialmente a mistura a 5% (B5) estivesse prevista para vigorar somente em 2013, durante o ano de 2009 esse prazo foi revisto, antecipando a meta de B5 a partir de janeiro de 2010.

O biodiesel surgiu como uma opção interessante e promissora para projetos ambientais, sociais e econômicos. Entre esses projetos, destaca-se a venda dos créditos de carbono. O Protocolo de Kyoto determina que os países em desenvolvimento sejam contemplados com investimentos financeiros em programas ambientais definidos pelo próprio Protocolo, dentre eles o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL). Esses países também poderiam negociar com os países desenvolvidos os Certificados de Emissões Reduzidas (CER). Além disso, o biodiesel é originário de fontes renováveis (óleos vegetais, gorduras animais, óleos usados para cocção de alimentos e gorduras residuais), biodegradável e seus níveis de emissão de poluentes são bem inferiores aos associados a derivados fósseis⁸.

Os óleos vegetais, como combustível, proporcionam vantagens em relação ao diesel, pois apresentam alto valor energético, baixo conteúdo de enxofre, baixo conteúdo de aromáticos, renováveis e bioegradáveis^{9,10}. Apesar de ser favorável, do ponto de vista energético, sua utilização direta em motores do ciclo diesel é muito problemática. Entretanto, estes podem ser utilizados para produção de biodiesel. Também é possível a substituição do óleo vegetal por outras fontes, como gordura animal (principalmente sebo bovino) e/ou óleo residual de fritura.

A utilização do biodiesel, além de reduzir a dependência externa do Brasil em relação ao seu combustível mais consumido, e de ser um combustível renovável, proporciona empregos na área rural, devido ao processo produtivo e também diminui a emissão de poluentes, representando assim uma melhora significativa para a saúde pública. Outro fator que contribui para ampliar o seu uso é a melhora das características do óleo diesel aumentando a lubrificidade, reduzindo o teor de enxofre e elevando o número de cetano¹¹.

Diante de todo este contexto, gerou-se a necessidade de desenvolverem-se estudos com a finalidade de aperfeiçoar a produção do biodiesel, buscando aprimorar as suas propriedades físico-químicas, e então solucionar problemas na área de controle de qualidade, armazenamento, estabilidade oxidativa e outros.

Capítulo 2

OBJETIVOS

2 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi investigar o tempo de vida útil de amostras de biodiesel metílico, proveniente de misturas contendo proporções variadas de sebo bovino, óleo de babaçu e óleo de soja.

2.1 Objetivos Específicos

- ✚ Avaliar as composições de ácidos graxos e também as propriedades físico-químicas de misturas formadas a partir de óleo de soja, óleo de babaçu e sebo bovino;
- ✚ Produzir e caracterizar as amostras de biodiesel metílico, obtidas através da reação de transesterificação via catálise homogênea alcalina;
- ✚ Analisar o perfil de cada biodiesel, em função da proporção da matéria-prima, através dos métodos físico-químicos;
- ✚ Determinar a composição de ésteres metílicos através da cromatografia gasosa presente nas amostras de biodiesel, além de suas propriedades físico-químicas;
- ✚ Verificar o perfil da decomposição térmica das misturas oleosas e de cada biodiesel por meio da análise térmica;
- ✚ Averiguar a estabilidade térmica e oxidativa de cada amostra de biodiesel durante o período de 180 dias de estocagem, armazenando em recipiente de vidro âmbar com headspace inicial de 50 mL e sob variação climática.

Capítulo 3

**FUNDAMENTAÇÃO
TEÓRICA**

3 Fundamentação Teórica

3.1 Matriz Energética Brasileira

A matriz energética é definida como sendo a Oferta Interna de Energia (OIE) discriminada quanto às fontes e setores de consumo Figura 3.1. É fundamental que se tenha conhecimento da matriz energética, para poder ter uma melhor orientação do planejamento no setor energético, garantindo a produção e uso adequado da energia produzida¹². O valor total OIE foi de 238,8 milhões de tep*, o que representa um aumento de 5,5% em relação a 2006, e que equivale a 2% de toda a energia produzida no mundo.

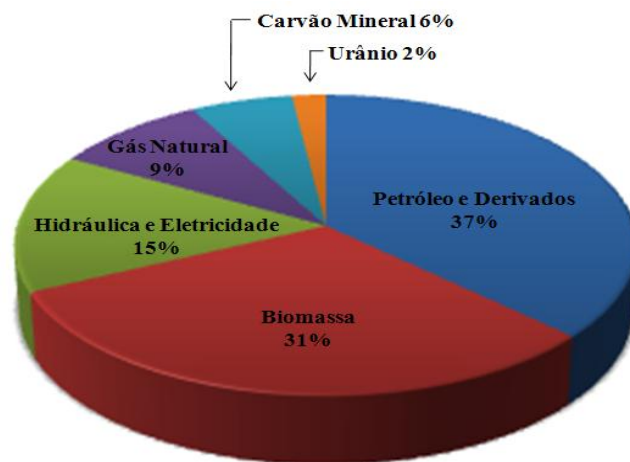


Figura 3.1- Oferta Interna de Energia (OIE) no Brasil em 2007.

Na Tabela 3.1 podemos ver uma comparação entre o Brasil, os países da OECD (*Organisation for Economic Cooperation and Development* – Organização para Cooperação Econômica e Desenvolvimento) e o resto do planeta. Nota-se em grande contraste entre as participações da biomassa e da energia hidráulica entre o Brasil e os demais países. Enquanto o Brasil tem 31% de participação da biomassa e 15% de participação de energia hidráulica, no mundo estes valores caem para 10,5 e 2,2%, respectivamente.

* Tonelada equivalente de petróleo.

Tabela 3.1- Comparação da participação de fontes de energia: Brasil, OECD e Mundo.

Fonte	Brasil	OECD	Mundo
Petróleo (%)	37,4	40,6	35,0
Carvão Mineral (%)	6,0	20,4	25,3
Gás Natural (%)	9,0	21,8	20,7
Urânio (%)	1,4	11,0	6,3
Milhões de tep	226,1	5.506	11.435
Biomassa (%)	31,0	4,2	10,5
Hidráulica (%)	15,0	2,0	2,2
Renováveis (%)	46,0	6,2	12,7

Fonte: Balanço Energético Nacional 2007

Estes dados mostram a posição única que o Brasil ocupa no mundo, o País está para as fontes renováveis, como a Arábia Saudita, por exemplo, está para o petróleo.

Nestas últimas décadas a biomassa tem atraído a atenção, pois se trata de uma fonte renovável, e seu uso não provoca danos ao meio ambiente. Dentre as fontes de biomassa consideradas adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, os óleos vegetais têm sido priorizados por representarem alternativa para a geração descentralizada de energia, atuando como forte de apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida (infra-estrutura) em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas aos problemas econômicos e sócio-ambientais de difícil solução^{13, 14, 15}.

3.2 Óleo Diesel

O óleo diesel é um composto derivado do petróleo, constituído de uma mistura complexa de hidrocarbonetos. Produzido a partir do refino do petróleo, o óleo diesel é formulado através da mistura de diversas correntes como gasóleos, nafta pesada, diesel leve e diesel pesado, provenientes das diversas etapas de processamento do petróleo bruto.

A composição em hidrocarbonetos do óleo diesel é muito variável, envolvendo moléculas de 6 a 30 átomos de carbono, que podem ser classificadas em quatro categorias: parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos. A distribuição dos hidrocarbonetos está intrinsecamente relacionada às propriedades físico-químicas que conferem ao óleo diesel, propriedades combustíveis. Assim, a relação

carbono/hidrogênio, fundamental na combustão, é bastante variável, sendo maior nos hidrocarbonetos aromáticos e menor nos parafínicos. Propriedades como densidade, faixa de destilação, poder calorífico, viscosidade, ponto de fluidez e número de cetano são influenciadas por variações na composição química do óleo diesel¹⁶.

O uso dos combustíveis fósseis emitem o CO₂ resultante de sua combustão, e essa é a principal preocupação nos tempo atuais. A partir da Revolução Industrial as taxas de emissões do CO₂ aumentam de acordo com o crescimento do uso de energia comercial, já que parte desta tem como fonte a utilização de combustíveis fósseis¹⁷.

O nosso planeta enfrenta sérios riscos ambientais, o efeito estufa é um dos principais, pois está intensamente associado ao consumo de energias fósseis. Diversos gases, ao serem emitidos em excesso, intensificam o efeito estufa. Ultimamente, os gases metano (CH₄), óxido nitroso (NO₂), ozônio (O₃), hidrofluorcarbonos (HFCs) e dióxido de carbono (CO₂), são os que mais contribuem para o aumento do problema. Devido ao aumento da concentração desses gases, o efeito estufa vem se agravando e trazendo consigo a elevação da temperatura média global do planeta. No século XX, a temperatura média da superfície terrestre sofreu um acréscimo de 0,6 °C. Conseqüências desastrosas são esperadas com esse aquecimento, como a fusão das calotas polares, aumento do nível médio dos oceanos, propagação de doenças tropicais, migração e extinção da biodiversidade. Esses efeitos, provocados por um possível aumento da temperatura média da Terra, vem fazendo com que a comunidade científica e os governos adotem providências que evitem essa catástrofe^{17, 18}.

Nos últimos cem anos, a concentração de gases nocivos ao meio ambiente, vem aumentando consideravelmente, por isso, tem sido dedicada uma atenção especial para esses gases, pois o volume de suas emissões para a atmosfera representa algo em torno de 55% do total das emissões e o tempo de sua permanência é de pelo menos 10 décadas¹⁹.

O volume atmosférico do dióxido de carbono na Terra representa em torno de 0,03%. No entanto, devido à destruição das florestas tropicais nos últimos anos e, principalmente, a combustão de combustíveis fósseis (petróleo, gás e carvão), a concentração desse gás na atmosfera tem aumentado aproximadamente de 0,4% ao ano, potencializando, assim, o aquecimento global (efeito estufa), além da poluição do ar e a degradação dos ecossistemas^{20, 21, 22}.

Há evidências significativas de que as emissões de gases poluentes causam prejuízos à saúde, os quais vão desde irritações nas via respiratórias, até a indução de

doenças graves como câncer. Outro efeito indesejável dessas emissões é a ocorrência de “chuva ácida”, proveniente da dissolução dos óxidos de enxofre, presente nas emissões dos motores, na água da chuva. Uma parte significativa desta poluição é proveniente da utilização de combustíveis de origem fóssil nos motores^{23, 24}.

3.3 Fontes Energéticas Renováveis

A biomassa pode ser conceituada como todo material orgânico, não-fóssil, que possua energia química no seu interior, podendo ser incluída todas as vegetações aquáticas ou terrestres, árvores, lixo orgânico, resíduo de agricultura, esterco de animais e outros tipos de restos industriais²⁵. As oleaginosas são opções de fontes de matéria-prima para produção dos combustíveis renováveis são bem diversificadas no território brasileiro Tabela 3.2.

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

Tabela 3.2-Oleaginosas disponíveis no território nacional para a produção de biodiesel.

Região	Óleos Vegetais Disponíveis
Norte	Dendê, Babaçu e Soja
Nordeste	Babaçu, Soja, Mamona, Dendê, Algodão e Coco
Centro-oeste	Soja, Mamona, Algodão, Girassol, Dendê, Nabo Forrageiro
Sudeste	Soja, Mamona, Algodão e Girassol
Sul	Soja, Canola, Girassol, Algodão e Nabo Forrageiro

Fonte: Parente, 2003⁴.

As gorduras e óleos de animais são semelhantes, nas suas estruturas químicas, aos óleos vegetais, sendo diferenciados na distribuição e nos tipos dos ácidos graxos combinados com o glicerol.

A primeira distinção entre um óleo e uma gordura é a sua aparência física. De um modo geral, os óleos são definidos como substâncias líquidas à temperatura ambiente, enquanto que, as gorduras caracterizam-se como substâncias sólidas. As gorduras de origem vegetal resultam de processos de hidrogenação de óleos vegetais. Os óleos e

gorduras são formados, principalmente, por triacilgliceróis, um éster resultante da combinação entre três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol.

Os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras são ácidos carboxílicos que contêm de 4 a 30 átomos de carbono na sua cadeia molecular e podem ser saturados ou insaturados. O número de insaturações pode variar de 1 a 6, sendo que três insaturações são comuns e existe um predomínio de isômeros cis, especialmente nos óleos e gorduras naturais.

Os ácidos graxos saturados organizam-se com facilidade em cristais e como as atrações de *Van der Waals* são fortes, eles possuem ponto de ebulição relativamente elevado. Os pontos de fusão aumentam com o aumento do peso molecular, Tabela 3.3. A configuração cis da ligação dupla de um ácido graxo insaturado impõe uma curva rígida à cadeia de carbono que interfere com a organização cristalina, causando a redução da atração de *Van der Waals* entre as moléculas, conseqüentemente, ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão mais baixos²⁶.

Tabela 3.3- Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras.

Fórmula	C/I	Nome Trivial	PF (°C)	PE (°C)	MM (g/mol)
Ácidos Graxos Saturados					
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-COOH}$	4:0	Butírico	-5,3	163,5	88,10
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-COOH}$	6:0	Capróico	-3,2	202,0	116,16
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-COOH}$	8:0	Caprílico	16,5	237,0	144,21
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-COOH}$	10:0	Cáprico	31,0	269,0	172,26
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-COOH}$	12:0	Láurico	45,0	225,0	200,32
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-COOH}$	14:0	Mirístico	54,0	250,5	228,37
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-COOH}$	16:0	Palmítico	63,0	351,0	256,42
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COOH}$	18:0	Esteárico	70,0	383,0	284,48
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{18}\text{-COOH}$	20:0	Araquídico	76,1	328,0	312,53
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{20}\text{-COOH}$	22:0	Behênico	80,0	306,0	340,58
Ácidos Graxos Insaturados					
$\text{CH}_3\text{(CH}_2\text{)}_5\text{CH=CH(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$	16:1(9)	Palmitoléico	32		
$\text{CH}_3\text{(CH}_2\text{)}_7\text{CH=CH(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$	18:1(9)	Oléico	4,0	360,0	282,46
$\text{CH}_3\text{(CH}_2\text{)}_4\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH(CH}_2\text{)}_7\text{CO}_2\text{H}$	18:2(9, 12)	Linoléico	-5,0		280,45
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH(CH}_2\text{)}_7\text{CO}_2\text{H}$	18:3(9, 12, 5)	Linolênico	-1,0		

Fonte: Moretto e Fett²⁷, Solomons²⁸.

Outra matéria-prima alternativa para obtenção de combustível é o reaproveitamento de óleos e gorduras residuais resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais, também podem ser usados esgotos ricos em matéria graxa, possível de extraírem-se óleos e gorduras; águas residuais de processos de indústrias de alimentos, como de pescados, couro etc.

As matérias-primas citadas são compostas por triacilglicerídeos de cadeia longa, e podem ser usadas puras ou em mistura com o diesel, ou com álcool nos motores ciclo a diesel, já que possuem alto índice de cetano. Entretanto, segundo alguns estudos^{28, 29}, os óleos vegetais *in natura* não são ideais para aplicações diretas ao motor, por apresentarem não-conformidade do tipo: ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor; obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores; diluição parcial do combustível no lubrificante; comprometimento da durabilidade do motor; aumento considerável em custo de manutenção. Além disso, possuem alta viscosidade (da ordem de 11 – 17 vezes mais viscosos em relação ao diesel) e baixa volatilidade, que pode resultar na deterioração da atomização do combustível, levando a uma incompleta combustão, que acarreta problemas de fluidez, durabilidade do motor e emissões de partículas. Para tentar reduzir tais problemas descritos, atribuíram-se algumas soluções: diluição de óleos vegetais com diesel fóssil; formação de microemulsões dos óleos vegetais com álcoois de cadeia curta, pirólise dos óleos vegetais, e reação de transesterificação^{30, 31}.

3.4 Biodiesel

3.4.1 Biodiesel - Início

“Para se obter o maior valor combustível de óleos vegetais, será academicamente necessário quebrar as suas ligações éster-glicéridicas e utilizar diretamente os ácidos graxos remanescentes. Os glicerídeos não apresentam qualquer valor combustível e mesmo assim, se utilizados, provavelmente causarão um aumento nas emissões de carbono em comparação com o diesel”. Essas afirmações foram indicativas para o que hoje se denomina “biodiesel”, dada a sua afirmação de que o glicerol deveria ser eliminado do combustível, muito embora nenhuma menção tenha sido apresentada aos ésteres. Paralelamente a este fato, trabalhos foram realizados na Bélgica, o pesquisador G. Chavanne apresentou relatos do que hoje é conhecido como biodiesel^{32, 33}.

Em 1942 foi publicado um extenso relatório sobre a produção e uso de combustível de ésteres etílicos de óleo de palma³⁴. Este relatório descreve o que pode ter sido o primeiro teste de campo com um ônibus urbano movido a biodiesel, onde conforme relatado, o desempenho foi satisfatório. As diferenças de viscosidade entre os ésteres e o diesel eram consideravelmente inferiores as dos óleos de origem vegetal. Observou-se também que os ésteres eram perfeitamente miscíveis em outros

combustíveis e apresentou o que provavelmente representa a primeira avaliação do número de cetanos. O número de cetano apresentado correspondeu a 83, cujo padrão de referência está entre 18,0 cetano (baixa qualidade) e 70,5 cetano (alta qualidade) e as amostras de diesel com número de cetano entre 50,0 e 57,0. Este relatório é coerente com resultados de trabalhos mais recentes sobre o alto número de cetanos deste tipo de biocombustível. Posteriormente Duport³⁵ relatou em seu artigo a temperatura de auto-ignição de vários ésteres alquílicos de ácidos graxo presentes no óleo de palma.

3.4.2 Biodiesel como Combustível

Através da lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP)³⁶, definiu o Biodiesel, como sendo: “*Biocombustível derivado da biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil*”.

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

Algumas vantagens e desvantagens do biodiesel quando comparado ao diesel fóssil foram levantadas na literatura^{37, 38, 39}.

As vantagens destacadas foram:

- ✚ Ausência de enxofre e compostos aromáticos;
- ✚ Tem número de cetano alto (superior a 50) e conseqüentemente, elevado poder de auto-ignição e combustão;
- ✚ Possui teor médio de oxigênio em torno de 11% e composição química homogênea, favorecendo a uma combustão mais completa;
- ✚ Possui maior viscosidade e maior ponto de fulgor, quando comparado ao diesel convencional;
- ✚ Apresenta expressiva melhora na lubrificação do motor;
- ✚ É termicamente estável;
- ✚ É biodegradável e atóxico.

E suas desvantagens:

- ✚ O biodiesel possui um menor poder calorífico;
- ✚ Apresenta um maior ponto de névoa, ou seja, uma maior temperatura inicial de cristalização do óleo. Esta propriedade está relacionada à fluidez do óleo, e implica no bom funcionamento do motor e no sistema de alimentação, quando o mesmo é acionado em baixas temperaturas.

Todas estas características apontadas são importantes para a viabilização do biodiesel, nos aspectos: ambiental, social, tecnológico e econômico.

- ✚ **Ambiental** - O volume de gás carbônico liberado durante a combustão do biodiesel nos motores poderia ser igual ao absorvido durante a fase de crescimento de oleaginosas utilizadas para obter os óleos vegetais. Este processo favoreceria a fixação do carbono atmosférico como matéria orgânica, e promoveria a diminuição de gás carbônico (CO₂) na atmosfera, o que reduziria o aquecimento global. Deste modo, o biodiesel possibilitaria ao Brasil o atendimento dos compromissos firmados no âmbito do Protocolo de Kyoto sobre a redução de emissões de gases que provocam efeito estufa⁴⁰;
- ✚ **Social** - Possibilidade de ampliação da área plantada e de geração de trabalho e renda no meio rural;
- ✚ **Tecnológico** - O biodiesel promoveria o aprimoramento de tecnologias, favorecendo a indústria nacional de bens e serviços, uma vez que não haveria a necessidade de adaptações dos motores do ciclo a diesel com injeção direta de combustível. A utilização do biodiesel (especificado dentro das normas de qualidade da ANP⁴¹), puro ou misturado ao diesel convencional, melhoraria o desempenho dos motores onde fosse empregado;
- ✚ **Econômico** - A produção de biodiesel contribuiria para a redução da dependência externa do país, com a substituição de parte do diesel mineral importado, favorecendo a balança comercial do país⁴².

Inúmeros trabalhos vêm sendo desenvolvidos e aprimorados, com a finalidade de não só utilizar o biodiesel puro nos motores por compressão, mas misturá-lo ao diesel fóssil, em proporções ajustadas de forma que a mistura resultante, quando empregada na combustão do motor a diesel, minimize tanto os efeitos nocivos ambientais, como os fatores que afetam a vida útil do motor. O biodiesel pode ser ainda aplicado como aditivo.

3.4.3 Matéria-Prima para Produção de Biodiesel

3.4.3.1 Sebo Bovino

O sebo bovino é uma gordura de origem animal de cor esbranquiçada, odor característico e pastoso em temperatura ambiente, Figura 3.2. A principal utilização do sebo é na fabricação de sabões, dos mais simples, para uso em limpeza, até os mais sofisticados sabonetes. O sebo também pode ser utilizado na fabricação de ração, por ser uma boa fonte de energia para os animais, na produção de lubrificante, uso veterinário e conservação de couro, entre outros⁴³.

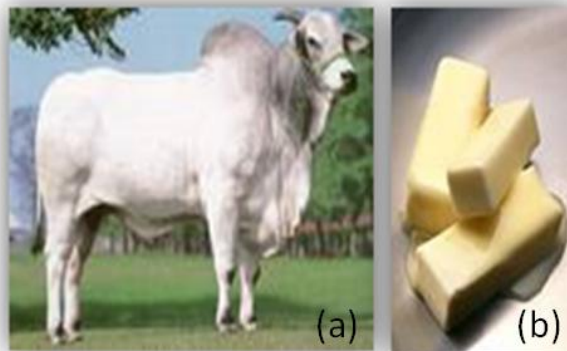


Figura 3.2 – (a) Ilustração do animal e (b) Representação do sebo bovino tratado.

Por apresentar uma grande oferta no país, o sebo bovino torna-se uma das matérias-primas mais cotadas para a produção de biodiesel. Outro atrativo é o preço, de acordo com os dados da empresa Aboissa Óleos Vegetais, o valor do sebo bovino é da ordem de R\$ 1.120,00 por tonelada no mercado, enquanto a mamona custa R\$ 3.000,00 por tonelada. O sebo bovino é constituído de triacilglicerídeos que tem na sua composição, principalmente, os ácidos graxos palmítico (20-37%), esteárico (25-40%) e

oléico (31-50%)⁴⁴. O percentual dos ácidos graxos, segundo a Empresa Campestre, está demonstrado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4- Composição química do sebo bovino.

Ácidos Graxos	Contribuição percentual (%)
Ácido Mirístico (C 14:0)	1,0 – 6,0
Ácido Palmítico (C 16:0)	20,0 – 37,0
Ácido Palmitoléico (C 16:1)	1,0 – 9,0
Ácido Margárico (C 17:0)	1,0 – 3,0
Ácido Esteárico (C 18:0)	25,0 – 40,0
Ácido Oléico (C 18:1)	31,0 – 50,0
Ácido Linoléico (C 18:2)	1,0 – 5,0

Fonte: Campestre⁴⁵

O biodiesel obtido a partir de gordura animal proporciona uma grande vantagem ambiental, evitando a deposição inadequada de resíduos animais, que na maioria dos casos não recebem tratamento algum, chegando, inclusive, a rios e córregos provocando inúmeros problemas ao meio ambiente. Um desses problemas causados pela poluição é a eutrofização, isto é, a proliferação de algas tóxicas e de plantas aquáticas (macrófitas), que se alimentam dos nutrientes dos resíduos orgânicos expelidos pelos animais. Além disso, esta forma de poluição também pode causar sérios problemas para o tratamento de águas e danos à piscicultura^{45, 46}.

Economicamente, a utilização deste material na obtenção de biocombustíveis proporciona vantagens energéticas e ambientais. A maior parte do sebo não comestível é utilizada como suplemento para ração animal, e o restante para sabão, lubrificantes e outros usos. Existe também o sebo obtido de animais infectados com uma doença neurodegenerativa, chamada de encefalopatia espongiiforme bovina (*Bovine Spongiiform Encephalopathy*). A carne do gado contaminado é excluída do consumo alimentar, mas o sebo pode ser utilizado na indústria de biocombustíveis sem o menor problema⁴⁷.

No Brasil, o biodiesel obtido a partir do sebo está sendo produzido e analisado pela Petrobrás, apresentando características físico-químicas dentro dos limites estabelecidos pela ANP, mas com a desvantagem de precipitar a uma temperatura de 5 °C, em comparação ao biodiesel de soja que precipita a 0 °C⁴⁸.

Moura⁴⁹ obteve biodiesel de sebo bovino através da rota metílica. De acordo com a cromatografia gasosa, a composição de ésteres de ácidos graxos apresentou 62,79% de ácidos graxos saturados, e 34,64% de ácidos graxos insaturados,

confirmando uma maior predominância para os ésteres de ácidos graxos oléico, seguido do palmítico e do esteárico.

3.4.3.2 Óleo de Babaçu

O Babaçu é uma espécie de coco, com comprimento de 8 a 15 cm. Na sua composição física temos: o epicarpo (parte externa→ fibrosa), o mesocarpo (parte intermediária→ fibrosa-amilácea) e o endocarpo (parte interna→ lenhosa) Figura 3.3. Pertence à classe: *Magnoliophyta*, ordem: *Arecales*, família: *Arecaceae*, gênero: *Orbignya* e à espécie: *Phalarata*.

As amêndoas correspondem de 6 a 8 % do peso do coco integral e estão envoltas por um tegumento castanho, e são separadas umas das outras por paredes divisórias. Pesam, em média, de 3 a 4 g, e contêm entre 60 - 72 % de lipídios em condições mais favoráveis de crescimento da palmeira. As amêndoas secas ao ar contêm aproximadamente 4 % de umidade, sem que este teor interfira na qualidade do óleo, que tem sido o componente do fruto mais utilizado⁵⁰.



Figura 3.3 – Representação (a)Árvore e (b) fruto do babaçu (*Orbignya phalerata*, Mart.).

O Nordeste brasileiro possui uma área de cerca de 12 milhões de hectares plantados com babaçu, sendo que a maior parte está concentrada no estado do Maranhão. O período de maior frutificação ocorre entre os meses de agosto a janeiro. Cada árvore produz em média 2.000 unidades do coco de babaçu. A extração mensal é por volta de 140.000 toneladas de amêndoas destes babaçuais. Pode ser empregado na produção de carvão, óleo combustível, gás lubrificante e óleo comestível⁵¹.

O óleo de babaçu é constituído predominantemente de triacilglicerídeos e ácidos graxos⁵². Apresenta predominância de ácido láurico, o que torna este uma excelente matéria-prima para produção de biodiesel, Tabela 3.5.

Tabela 3.5- Composição química do óleo de babaçu.

Ácidos Graxos	Contribuição percentual (%)
Ácido Caprílico (C 8:0)	2,6 – 7,3
Ácido Cáprico (C 10:0)	1,2 – 7,3
Ácido Láurico (C 12:0)	40,0 – 55,0
Ácido Mirístico (C 14:0)	11,0 – 27,0
Ácido Palmítico (C 16:0)	5,2 – 11,0
Ácido Esteárico (C 18:0)	1,8 – 7,4
Ácido Oléico (C 18:1)	9,0 – 20,0
Ácido Linoléico (C 18:2)	1,4 – 6,6

Fonte: Campestre⁴⁵.

De acordo com Santos⁵³ o biodiesel metílico de babaçu é constituído pelos ésteres correspondentes aos ácidos graxos que compõem o óleo de babaçu. Observa-se também a predominância dos ésteres saturados laureato (C 12:0), miristato (C 14:0) e palmitato (C 16:0). A maior quantidade destes ésteres indica que o biodiesel de babaçu deve possuir boa estabilidade a oxidação. Foi observado ainda que os parâmetros físico-químicos encontravam-se dentro dos limites estabelecidos pela ANP^{53, 54}.

3.4.3.3 Óleo de Soja

Inicialmente o cultivo da soja foi gerado na China, passando por uma evolução de duas espécies de soja selvagem, as quais foram melhoradas geneticamente.

Na agricultura o produto mais antigo que o homem conhece é a soja. Pertence à classe: *Dicotyledoneae*, ordem: *Rosales*, família: *Leguminosae*, gênero: *Glycine L.*, e à espécie: *Glycine max (L.)*, Figura 3.4. Possui uma excelente adaptação ao cultivo, preferindo terras sílico-argilosas férteis, sem umidade e acidez, podendo ser produzidas duas vezes ao ano, nos meses de setembro a outubro e fevereiro a março. O grão da soja possui textura macia, sabor levemente amargo, elevados teores de ácido ascórbico e β -caroteno e fatores nutricionais excelentes, e possui ainda de 17 e 19% de proteínas e 35 a 40% de lipídio^{55, 56}.



Figura 3.4 – Representação de (a) Vagem e (b) grão e óleo de soja.

Na composição química do óleo predomina ácidos graxos insaturados⁵⁷, Tabela 3.6. Outros componentes tais como: fitoesteróis, ceras, hidrocarbonetos, carotenóides, tocoferóis e fosfatídeos podem ser encontrados em pequenas quantidades.

Tabela 3.6- Composição Química do Óleo de Soja.

Ácidos Graxos	Contribuição percentual (%)
Ácido Mirístico (C14:0)	< 0,5
Ácido Palmítico (C 16:0)	7,0 – 14,0
Ácido Palmitoléico (C 16:1)	< 0,5
Ácido Esteárico (C 18:0)	1,4 – 5,5
Ácido Oléico (C 18:1)	19,0 – 30,0
Ácido Linoléico (C 18:2)	44,0 – 62,0
Ácido Linolênico (C18:3)	4,0 – 11,0
Ácido Araquídico (C 20:0)	< 0,1
Ácido Eicosenóico (C 20:1)	< 0,1
Ácido Behênico (C 22:0)	< 0,5

Fonte: Campestre⁴⁵.

O cultivo da soja foi o que mais cresceu nos últimos 32 anos, em todo planeta, atingindo uma produção de 189,2 milhões de toneladas.

A introdução da soja no Brasil iniciou em 1882, com os primeiros materiais genéticos, trazidos por um professor da Escola de Agronomia da Bahia, com o intuito de estudar o cultivo como uma cultura forrageira. A soja apresentou ascensão significativa na década de 70, devido à política de subsídio ao trigo, tendo em vista a sua auto-suficiência

Ultimamente, a soja domina o mercado mundial na produção de proteína vegetal e de óleo comestível. Desde 2004, o Brasil ocupa o segundo lugar na produção de soja

do mundo, com uma produção estimada pela Companhia Nacional de Abastecimento (Conab) de aproximadamente 59,4 milhões de toneladas (safra 07/08), que vem suprindo o mercado interno e ainda exportando para diversos países do mundo⁵⁸.

No Brasil, o estado do Mato Grosso se apresenta em 1º lugar na produção de soja, produzindo 16,3 milhões de toneladas. O estado do Paraná vem em 2º lugar, com uma produção de aproximadamente 11,7 milhões de toneladas, o Rio grande do sul ocupa o 3º lugar produzindo 9,5 milhões de toneladas. Representando aproximadamente 70% da produção nacional⁵⁹.

O óleo de soja, que surgiu como um subproduto do processamento do farelo tornou-se um dos líderes mundiais no mercado de óleos. Pode ser usado como fonte de matéria-prima para a fabricação de margarinas, maionese como também biodiesel⁵⁶.

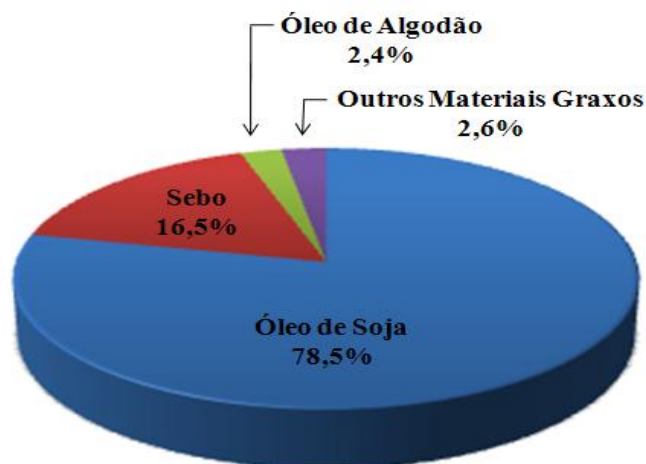
A partir do óleo de soja neutro, Ferrari⁶⁰ obteve um biodiesel com uma conversão de 97,5% em ésteres metílicos via catálise básica. Apresentando os parâmetros com qualidades de acordo com os limites estabelecidos pela ANP. Em sua composição química apresentou um maior percentual de ácidos graxos insaturados, sendo 24% de ácido oléico e 55% linoléico.

Ao estudar a avaliação térmica e reológica do biodiesel de soja misturado ao diesel, Candeia⁶¹ observou através das curvas TG e DTA que o comportamento térmico do B5, B15 e B25 não houve modificação com o aumento da porcentagem do biodiesel adicionado ao diesel. Avaliou também tempo que as misturas apresentaram comportamento newtoniano, e que à medida que aumenta o biodiesel na mistura sua viscosidade aumenta, contudo ainda permanecem dentro das especificações da ANP.

Outro estudo feito em 2009⁶² foi determinada a composição química do biodiesel de soja nas rotas metílica e etílica, e observou um alto teor de ácidos graxos insaturados, então foi feita uma avaliação da influência do B5, B15, B25 e B50, observando que não houve variações significativas em algumas propriedades como aumento de viscosidade e a diminuição da volatilidade das misturas, porém houve diminuição da concentração de enxofre, emissões de CO₂ e SO_x.

A produção de biodiesel não depende diretamente da produção da matéria-prima produzida em cada região, normalmente por questões de redução no custo de logística é mais conveniente para as unidades produtoras localizarem-se próximas à matéria-prima. Embora o biodiesel possa ser produzido com qualquer ácido graxo, podendo ser utilizados os óleos vegetais e/ou gordura animal.

De acordo com o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), o país não deve privilegiar rotas tecnológicas, matérias-primas e escalas de produção agrícola e agroindustrial. No entanto, a soja ainda é a oleaginosa preponderante (Figura 3.5). De acordo com a ANP, em dezembro de 2008, as principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel foram: de óleo de soja, sebo, óleo de algodão e outros materiais graxos.



Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP⁶³.

Figura 3.5 - Principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel, dezembro de 2008.

O sebo bovino representa uma excelente oportunidade de diversificação de produção de biodiesel agregando valor à matéria-prima, criando mercado para potenciais não-aproveitados.

3.5 Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação é considerada o processo químico para produção do biodiesel mais viável em todo o mundo. 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), resultando em uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (denominado de biodiesel) e glicerol (Figura 3.6). Faz-se necessário na reação o excesso de álcool, ou seja, três mols do álcool para cada mol de triacilglicerídeos, além de ser utilizado excesso de álcool, de modo a aumentar o rendimento em ésteres, e favorecer o deslocamento químico dos reagentes para os produtos, permitindo ainda, a separação do glicerol formado⁶⁴.

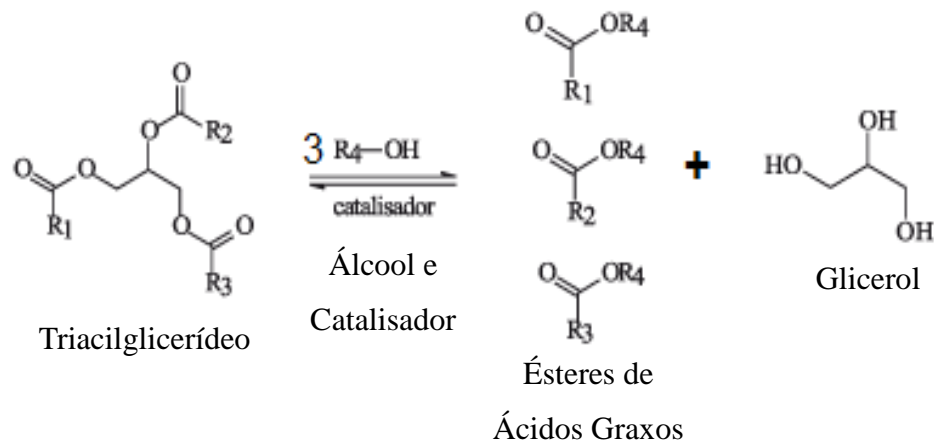


Figura 3.6 - Reação geral de transesterificação do triacilglicerídeo.

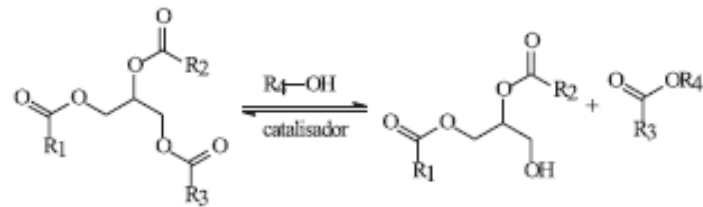
É promovida nesta reação, a quebra da molécula do triacilglicerídeo, por uma seqüência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários. A molécula de triacilglicerídeo é convertida (em diglicerídeo, monoglicerídeo e em glicerol), produzindo um mol de éster a cada etapa reacional e liberando a glicerina como co-produto, que possui um de alto valor agregado, com importante aplicação comercial, por exemplo: nas indústrias químicas, farmacêuticas e de cosméticos. A molécula do triacilglicerídeo é convertida em glicerol e três ésteres, de acordo com o mecanismo mostrado na Figura 3.7. A glicerina formada como co-produto possui um alto valor agregado.

Por sua vez, o álcool é considerado o agente de transesterificação e este deve conter até oito átomos de carbono em sua cadeia. No entanto, devido às propriedades conferidas ao produto, os álcoois: metílico (metanol) e etílico (etanol), figuram entre os principais agentes de transesterificação e são os mais freqüentemente empregados no processo^{65, 66, 67}.

A transesterificação catalisada por ácido não é muito utilizada, principalmente pelo fato da reação ser cerca de quatro mil vezes mais lenta que a catalisada por base. Porém, a catálise ácida não é afetada pela presença de ácidos graxos livres na matéria-prima (matérias-primas com maior índice de acidez), não produz sabão durante a reação e catalisa, simultaneamente, reações de esterificação e transesterificação. Os metóxidos de sódio e de potássio são os catalisadores básicos mais utilizados na produção de

biodiesel, por apresentarem maior rendimento de reação, e o ácido sulfúrico o mais utilizado na catálise ácida⁶⁸.

1ª Etapa:

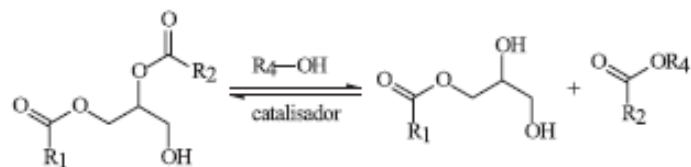


Triacilglicerídeo

Diglicerídeo

Éster de ácido graxo

2ª Etapa:

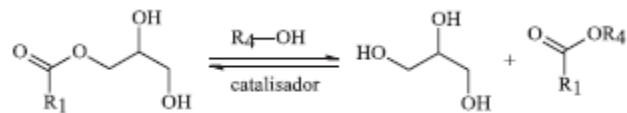


Diglicerídeo

Monoglicerídeo

Éster de ácido graxo

3ª Etapa:



Monoglicerídeo

Glicerídeo

Éster de ácido graxo

Figura 3.7 - Etapas da reação de transesterificação.

A reação de transesterificação pode ser influenciada por alguns fatores como: a pureza dos reagentes, tipo do álcool, tipo e a quantidade de catalisador, razão molar óleo:álcool, agitação da mistura, temperatura e o tempo da reação⁶⁹.

É fato que o biodiesel apresenta algumas vantagens ambientais sobre os combustíveis derivados de petróleo, além de ser um combustível renovável. Estudos mostram que o uso do biodiesel ou de misturas diesel/biodiesel como combustível

contribuiu na redução das emissões de monóxido de carbono, fumaça, hidrocarbonetos não queimados e partículas de carvão, quando comparados com o diesel⁷⁰.

O biodiesel apresenta uma boa propriedade de lubricidade, uma vez que é derivado de óleos vegetais. Estudos reportam que o processo de dessulfurização do diesel, para reduzir as emissões de enxofre para a atmosfera, resulta em um combustível de menor lubricidade. O acréscimo de 1 a 2% de biodiesel no diesel restaura sua lubricidade⁷¹, reduzindo eventuais custos com aditivos para estes fins.

Enquanto produto, o biodiesel tem todas as características necessárias para substituir o óleo diesel, com a vantagem de ser virtualmente livre de enxofre e de compostos orgânicos nocivos ao ser humano. Além de ser uma fonte de energia renovável, biodegradável e não tóxico⁷².

O caráter renovável do biodiesel está apoiado no fato de suas matérias-primas serem oriundas de práticas agrícolas, ou seja, de fontes renováveis, ao contrário dos derivados de petróleo. Sua produção é segura, não causando riscos ao meio ambiente e sua utilização diminui a emissão de gases causadores do efeito estufa⁷¹.

Através da produção de biodiesel podem-se gerar mais empregos no setor primário evitando, assim, o fluxo migratório para as cidades. É, também, considerado um excelente lubrificante, pois o mesmo pode aumentar a vida útil do motor de veículos.

O biodiesel é facilmente produzido e armazenado e devido ao pequeno risco de explosão, é facilmente transportado. Além disso, do processo da transesterificação resulta como subproduto a glicerina, sendo seu aproveitamento outro aspecto importante na viabilização do processo da produção do biodiesel, fazendo com que ele se torne competitivo no mercado de combustíveis⁷³. A glicerina pode ser utilizada na indústria de cosméticos para produção de sabonetes, cremes, xampus, hidratantes e outros produtos de limpeza²⁷.

Portanto, fica evidente, a importância da produção e utilização do biodiesel como combustível veicular no Brasil, considerando a redução dos gastos com importação de diesel e os benefícios sociais que o programa proporcionará⁷⁴.

3.6 Armazenamento e Estabilidade Oxidativa do Biodiesel

No Brasil não há legislação que dite regras específicas e de forma compulsória sobre onde e como o biodiesel deve ser armazenado. Na prática, a preocupação em

assegurar a estabilidade do produto, durante a estocagem, cabe aos próprios produtores e distribuidores, uma vez que as características do combustível, essas sim, devem atender padrões regulamentados por lei em todo o território nacional. Na etapa do armazenamento, o biodiesel fica bastante vulnerável em relação à forma de guardar o produto, tem influência direta na sua qualidade e por isso alguns cuidados são imprescindíveis.

Os dois principais inimigos do biodiesel, do ponto de vista de armazenamento, são a oxidação e o contato com a água. A oxidação é um processo de degradação do biodiesel que altera a sua qualidade, pois tende a modificar as características físico-químicas relevantes do biodiesel. Outra consequência é a formação de polímeros e sedimentos, que tendem a entupir filtros e bicos injetores⁷⁵. A presença de ar, luz, ou a presença de metais, bem como de temperaturas elevadas, facilitam o processo de oxidação.

Nos estudos de oxidação de amostras de biodiesel têm sido aplicados vários métodos, incluindo os de via úmida, como o índice de acidez (IA), o índice de peróxidos (IP) e a calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC). O IP é o método menos adequado para o monitoramento da estabilidade à oxidação, por tende a aumentar e depois decrescer, devido ao avanço dos processos oxidativos e à formação de produtos secundários de oxidação⁷⁶. O IA representa uma alternativa como parâmetro para o monitoramento da qualidade do biodiesel durante o armazenamento⁷⁷. A PDSC também pode ser utilizada para determinar a estabilidade à oxidação do biodiesel, com ou sem a presença de antioxidantes.

A estabilidade à oxidação representa um índice de qualidade do biodiesel, quando são relacionados tempo e condições de armazenamento de uma determinada amostra⁷⁸.⁷⁹ O biodiesel apresenta a mesma susceptibilidade ao processo de oxidação que os óleos e gorduras que são usados como matérias-primas. Este processo também é chamado de auto-oxidação ou rancidez oxidativa. A rancificação oxidativa de ácidos graxos saturados é energeticamente desfavorável. Por outro lado, a presença de ligações duplas na cadeia diminui a energia necessária para a ruptura homolítica das ligações C-H na posição alílica, viabilizando sua oxidação⁵⁷.

A oxidação é originada a partir da reação do oxigênio atmosférico com os ácidos graxos insaturados dos óleos/gorduras, sendo acelerada pela presença de íons metálicos e luz, sendo inibida por compostos antioxidantes^{80, 81}. Assim, quanto maior o teor de insaturação de um material graxo, mais facilmente será sua oxidação.

3.6.1 Reação Hidrolítica

As reações hidrolíticas são catalisadas pelas enzimas lipase ou pela ação de calor e umidade, com formação de ácidos graxos livres⁸².

No entanto o processo mundialmente mais usado para purificação de biodiesel produzido por meio de catálise alcalina homogênea consiste na lavagem com água. Assim diante disso, como consequência, o biodiesel precisa ser submetido a uma etapa adicional de secagem, normalmente feita através de aquecimento sob vácuo⁸³.

O estudo da absorção de água pelo biodiesel reveste-se de grande importância, isso porque um biodiesel devidamente fabricado, dotado de certificado em concordância com a resolução ANP 07/2008, que limita a um máximo de 500 mg/kg o volume de água dissolvida no biodiesel, dada a sua higroscopicidade pode transformar-se em produto fora da especificação durante a estocagem, pois esse efeito depende da natureza do processo produtivo da matéria-prima, bem como das condições e do tempo de estocagem.

Vieira⁸⁴ conduziu estudos que revelaram que o biodiesel de mamona por conter em sua composição o grupo hidroxila, apresenta sistematicamente uma maior capacidade de retenção de água do que o biodiesel de soja. O estudo recomenda, por fim que um bom acompanhamento da evolução do teor de água deva ser conduzido até momentos antes da adição do biodiesel ao diesel.

3.6.2 Oxidação Enzimática

A oxidação por via enzimática ocorre pela ação das enzimas lipoxigenases que atuam sobre os ácidos graxos poli-insaturados, catalisando a adição de oxigênio à cadeia hidrocarbônica poliinsaturada. O resultado é a formação de peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas, que podem envolver-se em diferentes reações degradativas^{85, 86}.

3.6.3 Fotoxidação

O mecanismo de fotoxidação de gorduras insaturadas é promovido essencialmente pela radiação UV em presença de fotossensibilizadores (clorofila, mioglobina, riboflavina e outros), que absorvem a energia luminosa de comprimento de onda na

faixa do visível e a transferem para o oxigênio triplete ($^3\text{O}_2$), gerando o estado singlete ($^1\text{O}_2$)⁸⁷.

O oxigênio singlete reage diretamente com as ligações duplas por adição, formando hidroperóxidos diferentes dos que se observam na ausência de luz e de sensibilizadores, e que por degradação posterior originam aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos⁸⁵.

3.6.4 Autoxidação

O processo de autoxidação dos lipídeos é o principal mecanismo de oxidação dos óleos e gorduras⁸⁵. Farmer⁸⁸ propôs uma seqüência de reações inter-relacionadas para explicar a auto-oxidação. Tal processo é bastante complexo, pois envolve uma série de reações radicalares. Estas transformações resultam em aldeídos, cetonas, ácidos, álcoois, responsáveis pelas características sensoriais e físico-químicas associadas ao processo^{89, 90}.

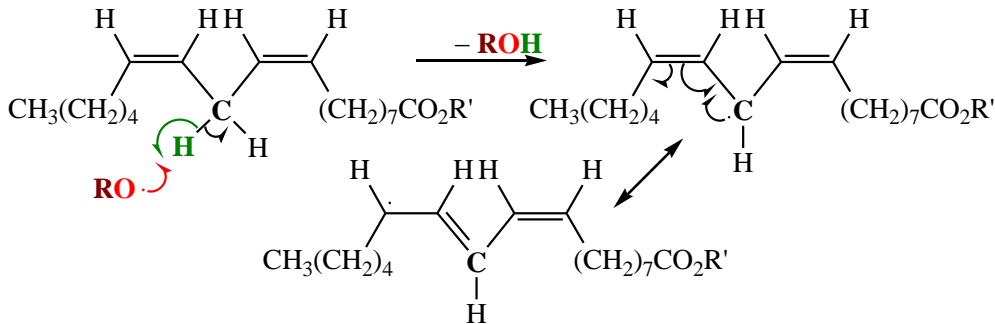
No biodiesel a auto-oxidação está relacionada à presença de ligações duplas nas suas cadeias, e depende também do número e da posição das ligações duplas. As posições CH_2 -alílicas, em relação às duplas ligações presentes nas cadeias dos ácidos graxos, são aquelas efetivamente susceptíveis à oxidação.

As posições bis-alílicas em ácidos graxos poli-insaturados de ocorrência natural, tais como os ácidos linoléico (ligações duplas em $\Delta 9$ e $\Delta 12$, posição bis-alílicas em C-11) e linolênico (ligações duplas em $\Delta 9$, $\Delta 12$ e $\Delta 15$, duas posições bis-alílicas em C-11 e C-14) são ainda mais susceptíveis à auto-oxidação que as posições meramente alílicas^{91, 92}.

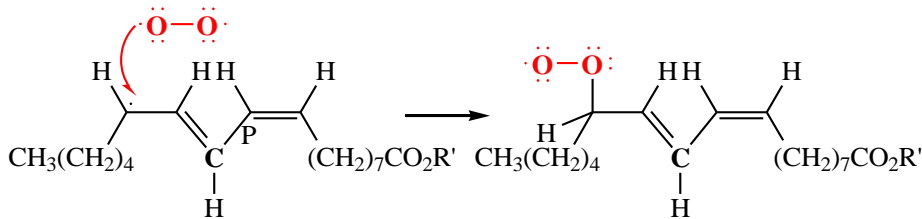
A autoxidação do biodiesel consiste em uma reação em cadeia, com as etapas de iniciação, propagação e terminação. Um exemplo de mecanismo é mostrado para o ácido linoléico, Figura 3.8. Na etapa de iniciação ocorre o desenvolvimento de radicais livres (\mathbf{R}^\bullet) pela remoção de um hidrogênio do carbono alílico (α -metileno) na molécula do ácido graxo, em condições favorecidas por luz e calor. A formação dos primeiros radicais livres pode ser explicada pela ação da luz sobre o grupo alílico, pela presença de cátions de metais com Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} e pelo ataque do oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) diretamente à dupla ligação^{54, 93}. Na etapa de propagação os radicais livres que são prontamente susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, são convertidos em outros radicais, gerando os produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos), cujas

estruturas dependem da natureza dos ácidos graxos presentes. Os radicais livres formados atuam como propagadores da reação, resultando em um processo autocatalítico⁸⁷. Já na etapa de terminação, dois radicais se combinam formando produtos estáveis (produtos secundários de oxidação) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis)⁹⁴.

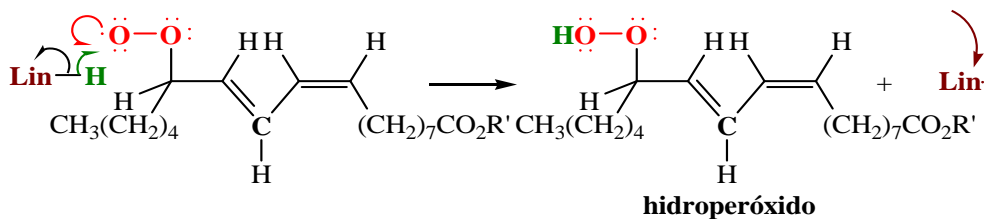
Etapa 1 Iniciação



Etapa 2 Propagação



Etapa 3 Terminação



Lin•-Radical Linoléico

Figura 3.8 - Mecanismo de auto-oxidação do ácido graxo linoléico.

As espécies reativas do oxigênio amplamente distribuídas na natureza (organismos vegetais e animais) são estruturalmente instáveis, Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Espécies reativas do oxigênio.

Radicais Livres	Não Radicais
Radical hidroxila (OH•)	Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)
Radical nítrico (NO•)	Ácido hipocloroso (HOCl)
Radical superóxido (O ₂ ^{-•})	Oxigênio singlete (↑O ₂)
Radical peroxil (ROO•)	Ozônio (O ₃)
Radical alcoxil (RO•)	

É provável que o principal meio gerador de radicais livres seja a decomposição de hidroperóxidos (ROOH), formados a partir da reação da molécula lipídica com o oxigênio na presença de catalisadores (ou iniciadores), como luz visível, irradiação, radiação ultravioleta, temperaturas elevadas e metais com mais de um estado de valência. Para prevenir a autooxidação de óleos e gorduras há a necessidade de manter ao mínimo os níveis de energia (temperatura e luz), responsáveis pelo desencadeamento do processo de formação de radicais livres, evitar a presença de traços de metais no óleo e contato com oxigênio. A formação de radicais livres também pode ser dificultada pela adição de antioxidantes, os quais, em pequenas quantidades, atuam interferindo nos processos de oxidação de lipídeos⁹⁵.

3.7 Métodos de Determinação da Estabilidade Oxidativa

Para se avaliar a suscetibilidade à oxidação de um o óleo ou biodiesel, estes são submetidos a teste de oxidação acelerada, sob condições padronizadas e um ponto final é escolhido, no qual são mensurados os sinais de deterioração oxidativa. Esses métodos acelerados têm por finalidade estimar a vida de prateleira de óleos e gorduras, pois o acompanhamento da oxidação ao longo do armazenamento é lento e pode consumir grande quantidade de reagentes.

Para se acelerar a oxidação, promove-se a adição de metais, o aumento da pressão de oxigênio, a estocagem sob luz, a agitação ou a elevação de temperatura, sendo que esse último parâmetro é o mais utilizado e eficiente. Enquanto o teste é aplicado, são monitoradas as alterações ocorridas usando as análises de: índice de peróxidos, análise sensorial, determinação de dienos conjugados, valor de carbonila, análise de voláteis, entre outras⁹⁶.

A partir destes resultados obtém-se como parâmetro o período de indução (PI) que é definido como o tempo para se atingir nível de rancidez detectável ou mudança na taxa de oxidação^{97, 98, 99, 100, 101}. O período de indução (também chamado de índice de estabilidade oxidativa) é um parâmetro utilizado para controle de qualidade de matérias-primas.

Existem vários métodos para determinar a resistência de biodiesel à oxidação. Segundo a Resolução n° 07 de 19/03/2008 da ANP, a norma para determinar a estabilidade oxidativa de biodiesel é a EN 14112.

Hadorn¹⁰² estudou o efeito da quantidade de amostra e do fluxo de ar para a determinação da estabilidade oxidativa no Rancimat e concluiu que, o ponto final das curvas torna-se mais distinto com 2,5 g de amostra e que com essa massa, fluxos de ar de 2, 3, 9 e 18 L/h geram resultados iguais aos do método oficial AOM que é de 8,4 L/h.

Em um estudo sobre variabilidade experimental do período de indução do óleo de soja no Rancimat, com quantidades de amostra (2,5 e 5 g), fluxo de ar (10, 15 e 20 L/h), nas temperaturas de (110, 120, 130 e 140 °C) foi observado que a temperatura foi o parâmetro mais importante em relação à variabilidade do período de indução. A menor variabilidade experimental foi obtida a 130 e 140 °C, com fluxo de ar de 10 L/h e 5 g de amostra.

Ensaio colaborativo de determinação de estabilidade oxidativa no Rancimat 617 (Metrohm-Herisau, Switzerland) foi realizado em 11 laboratórios da Holanda e da Inglaterra. As condições utilizadas foram de 2,5 gramas de amostra, fluxo de ar de 18 a 20 litros/hora e temperatura de 100 °C, para os óleos de colza e palma. O coeficiente de variação obtido foi menor que 8%¹⁰³.

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

A determinação da estabilidade oxidativa baseada no aumento da condutividade elétrica foi originalmente desenvolvida por Hadorn¹⁰⁰, utilizando o equipamento Rancimat 617, Figura 3.9. Neste aparelho, o fluxo de ar passa pelo amostra (em temperatura entre 100 e 140 °C), arrastando os ácidos carboxílicos voláteis gerados para um recipiente contendo água deionizada, onde é detectado um aumento na condutividade elétrica.

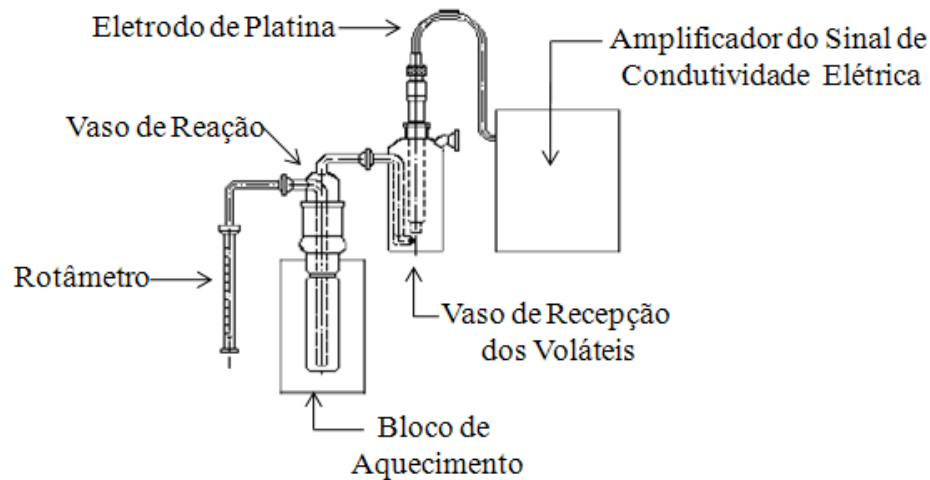


Figura 3.9 - Esquema de funcionamento do Rancimat 617. Fonte: Laubli⁹⁹.

Aparelhos como o Rancimat 679 (Metrohm-Herisau, Switzerland) fornecem uma curva de condutividade elétrica (μS) em função do tempo. As projeções de retas passando pela linha de base e pela tangente, a partir do ponto de inflexão da curva se interceptam num ponto, este corresponde na escala de tempo ao período de indução ou índice de estabilidade oxidativa (Figura 3.10). Abaixo deste ponto, praticamente, não existe formação de compostos secundários de oxidação, enquanto que acima do mesmo ocorre rápido aumento da taxa de oxidação, do índice de peróxido, da absorção de oxigênio e de formação de voláteis.

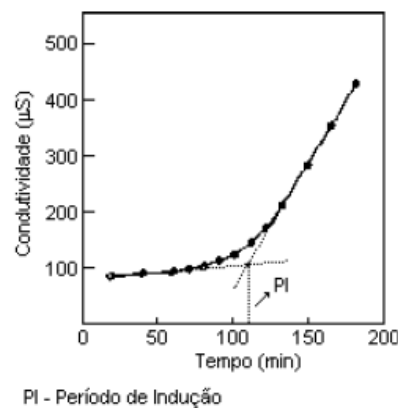


Figura 3.10 - Curva típica de condutividade elétrica para determinação do período de indução.

A especificação europeia EN 14112 estabelece que a estabilidade à oxidação do biodiesel deva ser determinada a 110 °C pelo método Rancimat exigindo um valor mínimo de 6 h para o período de indução. Esta metodologia segue normalizada de

acordo com a Norma EN 14112, e integra o Regulamento Técnico da ANP (Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008).

Outro método estudado para avaliar a estabilidade oxidativa de combustíveis é PetroOXY. A sua vantagem é de apresentar boa repetibilidade nos resultados, menos tempo de análise e um instrumento pequeno comparado ao método do Rancimat. A Figura 3.11 mostra a correlação entre Rancimat e PetroOXY. O PetroOXY tem de 2 a 5 vezes melhor reprodutibilidade do que o Rancimat. O tempo de teste para definir o evento de oxidação no PetroOXY, normalmente é de 50 minutos. Isto é uma redução drástica no tempo de teste em comparação aos métodos convencionais que são o Rancimat e ASTM D 525¹⁰⁴.

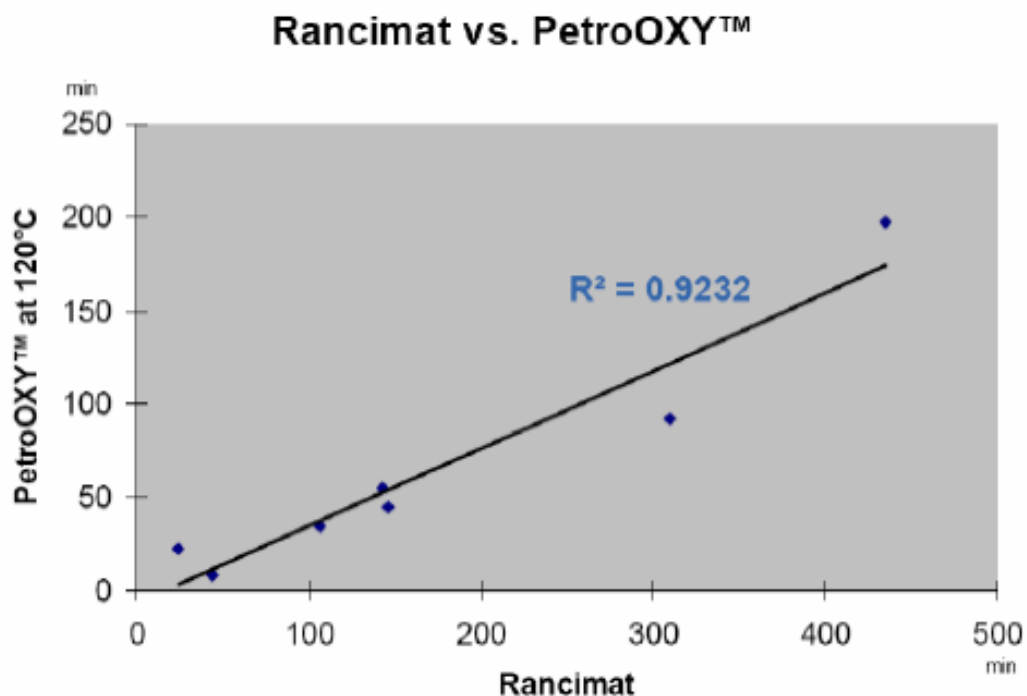


Figura 3.11 - Curva de correlação do Rancimat versus PetroOXY (Galvão²).

A Figura 3.12 mostra a comparação de diferentes espécies de biodiesel, na temperatura de rampa de 120 °C e 700 kPa de pressão (6,9 atm), usando o método PetroOXY.

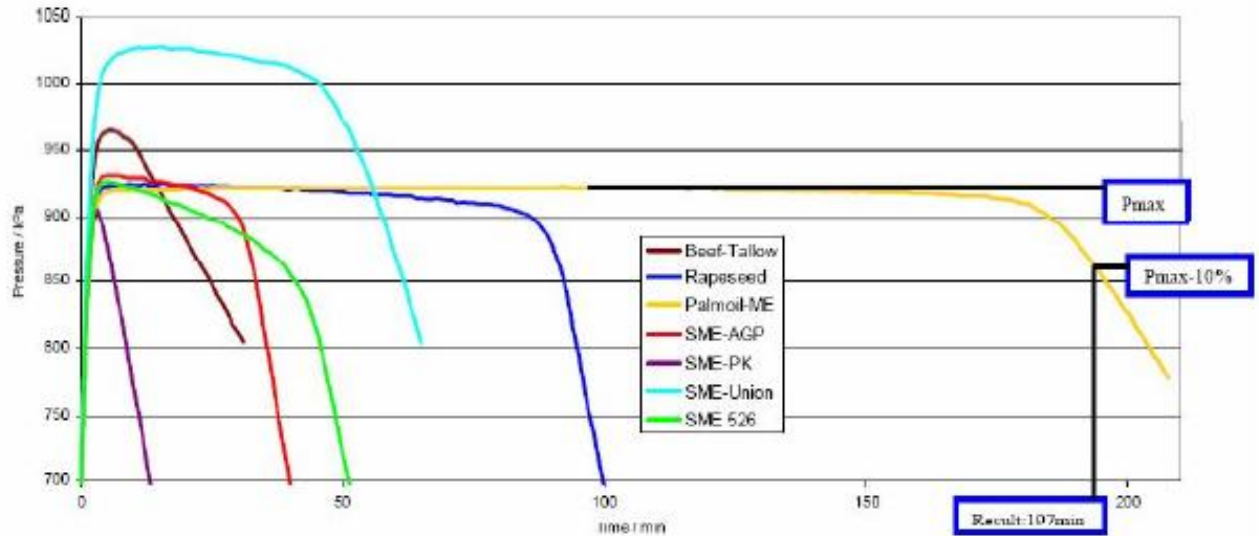


Figura 3.12 - Comparação em diferentes espécies de biodiesel na temperatura de rampa de 120 °C e 700 kPa de pressão. (Fonte: Petrotest)

Os compostos voláteis produzidos na oxidação de diversos óleos, responsáveis pelo aumento de condutividade elétrica da água, foram analisados por Man¹⁰⁵ em um equipamento automatizado (Active Oxygen Method) que detectou os ácidos fórmico, acético, capróico, propiônico, butírico e valérico. Uma variação na predominância desses produtos foi verificada dependendo do tipo da amostra analisada. No óleo de girassol, houve predominância dos ácidos fórmico e capróico, enquanto que para o óleo de canola foram o fórmico e o acético; para os óleos de oliva, trioleína, amendoim, soja, milho e sebo foram o fórmico, acético e cáprico, já para amostras de manteiga forma o fórmico, acético, capróico, butírico, valérico e propiônico.

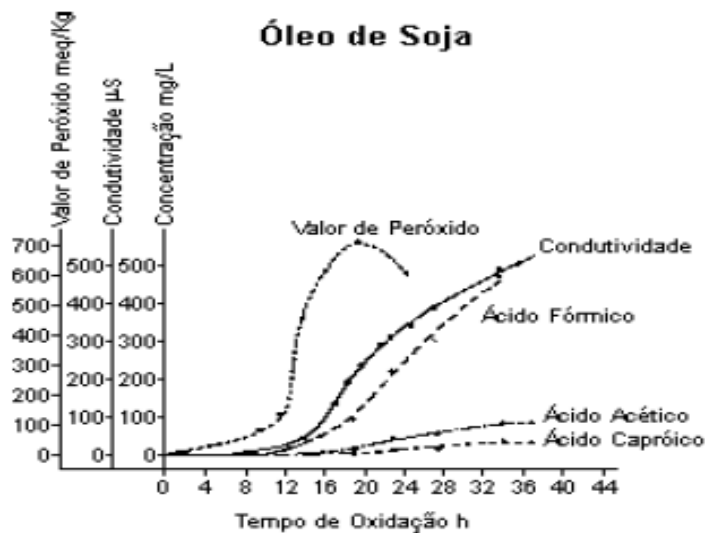
Os métodos baseados no consumo de oxigênio, como o FIRA-Astell e Oxidograph, medem a mudança de pressão no “headspace”, enquanto que os gravimétricos medem a quantidade de oxigênio absorvido pela amostra, já os métodos baseados na formação de voláteis, monitoram o aumento de condutividade elétrica, em equipamentos como o Rancimat e Oil Stability Instrument (OSI)^{96, 97, 100}.

As características dos métodos de determinação de estabilidade oxidativa acelerada em relação à estocagem, temperatura e pressão ambiente, comparadas por Frankel⁹⁵, encontram-se na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 - Características dos métodos de estabilidade oxidativa

Teste	Condições	Característica
Estocagem normal	Temperatura ambiente e pressão atmosférica	Longo tempo de análise
Estocagem sob luz	Temperatura ambiente e pressão atmosférica	Mudança no Mecanismo de Oxidação
Catálise 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 estufa (Schaal)	60-70 °C e pressão atmosférica	Menores diferenças da estocagem normal
Absorção de oxigênio	80-100 °C e pressão atmosférica	Mudança no Mecanismo de Oxidação
Bomba de oxigênio (ASTM1)	99 °C e 65-115 psi oxigênio	Mudança no Mecanismo de Oxidação
Active Oxygen Method	98 °C e fluxo de ar	Mudança no Mecanismo de Oxidação
Rancimat	100-140 °C e fluxo de ar	Ponto final questionável

A Figura 3.13 mostra a variação da condutividade elétrica, do índice de peróxido e a formação dos ácidos fórmico, acético e caprótico para o óleo de soja. Segundo Loury¹⁰⁶, o mecanismo de formação de ácido fórmico deve-se à peroxidação de aldeídos.

**Figura 3.12** - Correlação entre índice de peróxido, condutividade elétrica e formação de ácidos fórmico, acético e caprótico para óleo de soja. Fonte: Man¹⁰³.

A termogravimetria é outra alternativa utilizada para verificar a propensão de uma amostra à oxidação. Vários estudos vêm sendo conduzidos com o intuito de obter o período de indução (PI) de óleos/gorduras e de biodiesel por análise térmica, já que a

oxidação é um processo exotérmico, sendo notado como um pico súbito nas curvas DSC. Estes estudos estão focados na utilização de dados de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) e Análise Térmica Diferencial (DTA).

A Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada é uma técnica de fundamental importância à determinação e o acompanhamento dos processos oxidativos durante o período de armazenamento. Esta técnica oferece como vantagens à boa sensibilidade, alta reprodutibilidade, versatilidade, pequena quantidade de amostra, e menor tempo de análise, entre outras. Além disso, pode ser aplicada tanto a óleos de baixa e alta estabilidade oxidativa.

Velasco⁹⁰ comparou o Rancimat e o DSC no estudo da estabilidade oxidativa de óleos vegetais, concluindo que os períodos de indução determinados a partir da análise térmica são menores que aqueles obtidos pelo Rancimat. Os autores sugeriram que estas diferenças podem ser atribuídas a uma maior razão superfície de contato da amostra com a atmosfera/volume de ar empregado. A presença do antioxidante natural α -tocoferol melhorou a estabilidade oxidativa dos óleos estudados, de maneira que maiores concentrações do antioxidante obtiveram os melhores resultados. O teste de Rancimat modificado já foi utilizado para a avaliação da estabilidade térmica, de amostra de biodiesel submetida por 6 horas a 200 °C em tubos abertos expostos ao ar, e evolução do processo oxidativo mostrou-se coerente com o grau de formação de polímeros monitorados por HPLC, do mesmo modo o PDSC pode apresentar bons resultados em condições semelhantes.

Estudos mostram que as curvas TG podem ser importantes para verificar tendências. Assim, óleos cujas curvas TG apontam para uma menor estabilidade térmica apresentaram também uma estabilidade oxidativa menor⁸⁷.

A Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) é uma técnica termoanalítica desenvolvida para avaliar a estabilidade oxidativa de materiais poliméricos usando um fluxo de calor diferencial entre a amostra e o termopar de referência sob variações de temperaturas e pressões.

As técnicas termoanalítica, tal como TG, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC), têm sido aplicadas na análise da oxidação de lubrificantes sintéticos e biodegradáveis, óleos de aviação e polímeros^{107, 108, 109}.

Esses estudos mostraram que PDSC tem a vantagem de aumentar o número total de mols de oxigênio presente na cela, permitindo a aceleração da reação em baixas temperaturas. De acordo com Stavinoha¹¹⁰ aplicando o método ASTM D 6186 (tempo de indução oxidativa de óleos lubrificantes por PDSC), mostraram que este método foi adequado para monitorar a estabilidade oxidativa do biodiesel tratado com a adição de antioxidante.

Estudos revelaram a importância das análises não-isotermas do PDSC para determinar os efeitos dos tipos de antioxidantes e suas concentrações na estabilidade oxidativa do biodiesel⁸⁰.

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

3.8 Propriedades de Fluxo a Frio

As propriedades de fluxo a baixas temperaturas do biodiesel são um fator limitante para seu uso, principalmente em lugares muito frios. Ocorre a nucleação e a aglomeração de cristais em temperaturas abaixo do ponto de névoa (PN), formando estruturas maiores que 10 μm , que impedem ou diminuem o fluxo dos combustíveis nas tubulações e nos filtros, podendo comprometer o desempenho e partida do motor^{111, 112}.

A temperatura que limita o fluxo sem restrição, para combustíveis deve ser definida de maneira confiável incluindo os pontos de névoa (PN) e de fluidez (PF) e o ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) é usado para calcular a temperatura mais baixa, na qual um combustível pode fluir sem restrições¹¹³.

Alguns estudos^{113, 114}, correlacionaram as propriedades do biodiesel à baixa temperatura, com dados retirados da curva de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) obtida no resfriamento da amostra.

Garcia¹¹⁴ correlacionou o Ponto de Congelamento (Pc) com dados de DSC, encontrando os valores de Pc de 0 °C para o diesel, 11°C para o biodiesel metílico de palma e de -19 °C para o biodiesel etílico de soja; enquanto que os PEFF para o biodiesel metílico de palma foi de 17 e de -4 °C para o biodiesel de soja.

As propriedades de fluxo a frio de ésteres etílicos (EES) e metílicos (EMS) de soja, de ésteres metílicos de palma (EMP), assim como o comportamento desses ésteres

em misturas do tipo B5, B20 e B50 com óleo diesel, através da determinação do ponto de névoa (CP) e de fluidez (PP) foram avaliados por Soldi¹¹⁵. As amostras com aditivo na concentração de 50 ppm apresentaram significativa melhora nas propriedades de fluxo levando o PP do biodiesel etílico de soja para -16 °C e baixando em até 21 °C o PP das misturas B5 compostas por EES e SEM, enquanto o B5 de óleo de palma alcançou o valor de PP de -20 °C.

Capítulo 4

METODOLOGIA

4 Metodologia

Os métodos e equipamentos utilizados nas análises dos óleos e biodiesel estão relacionados neste capítulo.

4.1 Preparação das Matérias-Primas

4.1.1 Obtenção do Sebo bovino e dos Óleos de Soja e Babaçu

O sebo bovino foi adquirido no abatedouro de Serra Branca – PB – Brasil. Para evitar a fermentação e o aumento de acidez, foi feita a limpeza retirando as impurezas (pedaços de carne), em seguida foi triturado, derretido e filtrado para eliminar material particulado.

Os óleos de babaçu e soja refinados, foram obtidos da empresa Campestre.

4.1.2 Preparação de Misturas Contendo Óleos Vegetais e Gordura

O sebo bovino apesar de apresentar acidez mais elevada que os óleos vegetais não necessitou ser neutralizado, pois as misturas das matérias-primas apresentaram-se dentro das especificações requeridas para obtenção de biodiesel via catalise alcalina.

As misturas usadas na preparação do biodiesel metílico foram preparadas com proporções diferentes de sebo bovino, óleo de babaçu e óleo de soja, Figura 4.1.

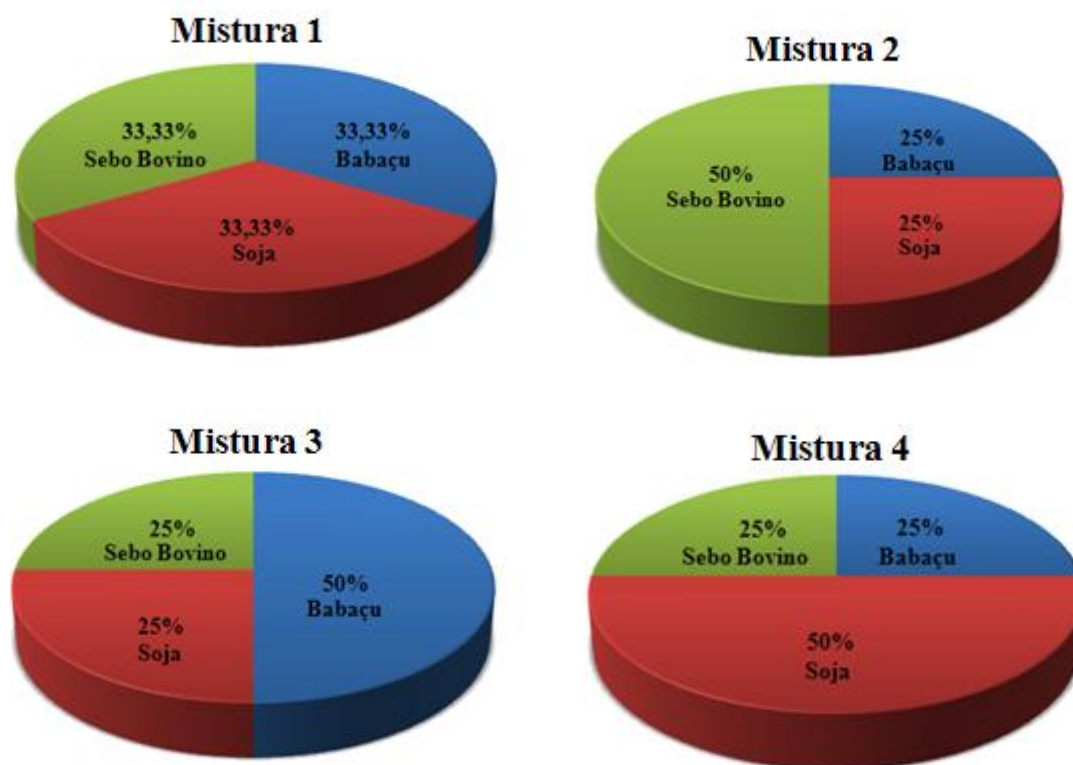


Figura 4.1 - Proporções das matérias-primas nas misturas usadas na preparação das amostras de biodiesel metílico.

Essas amostras tiveram suas massas moleculares médias calculadas a partir da composição média apresentada na literatura e dos dados cromatográficos, para em seguida serem submetidas às caracterizações de índice de acidez, índice de saponificação e índice de iodo de acordo com a Association of Official Analytical Chemists - Official Methods of Analysis.

4.2 Síntese do Biodiesel via Rota Metílica

O processo de obtenção de biodiesel foi constituído pelas etapas de preparação das matérias-primas, reação de transesterificação, separação de fases, e purificação do biodiesel.

A transesterificação com metanol de cada mistura resultou no Biodiesel BM1 (mistura 1), Biodiesel BM2 (mistura 2), Biodiesel BM3 (mistura 3) e Biodiesel BM4 (mistura 4). As reações de transesterificação foram processadas separadamente para obtenção dos respectivos ésteres metílicos, sempre com razão molar de 6:1 álcool metílico/mistura, com 1,5% de catalisador (KOH). Inicialmente o metóxido foi

preparado e transferido para o funil de adição. Cada mistura preparada com proporções variadas de matérias-primas foi colocada em banho termostatizado à temperatura de 50 °C em sistema fechado e com agitação constante. Em seguida o foi adicionado lentamente o metóxido. Após o término da adição do metóxido, o banho foi desligado e a mistura reacional permaneceu em agitação por 30 minutos. Com isto, foi promovida a quebra das moléculas de triacilglicerídeo, gerando mistura de ésteres metílicos, dos ácidos graxos correspondentes, liberando a glicerina como subproduto¹¹⁶. Cessada a agitação, a mistura foi transferida para um funil de decantação para separação das fases. A fase menos densa e mais clara contém os ésteres metílicos (biodiesel) e a outra mais densa e mais escura a glicerina. Após 12 horas de decantação a glicerina foi removida, e o biodiesel submetido ao processo de lavagem para eliminar as impurezas. A lavagem foi realizada primeiramente com água destilada à temperatura ambiente, com o auxílio de um motor de agitação, posteriormente, com água a temperatura de 50 °C, sendo as demais à temperatura ambiente. A neutralização do catalisador foi confirmada usando como indicador a fenolftaleína 1% na água de lavagem. O biodiesel resultante da lavagem foi seco em estufa com temperatura de 105 °C por 20 min. Esse processo foi aplicado em cada mistura oleosa, para se obter seu respectivo biodiesel. A Figura 4.2 mostra o procedimento síntese do biodiesel.

As amostras de biodiesel provenientes de cada mistura foram caracterizadas por parâmetros físico-químicos, térmicos, cromatográficos e espectroscópicos.

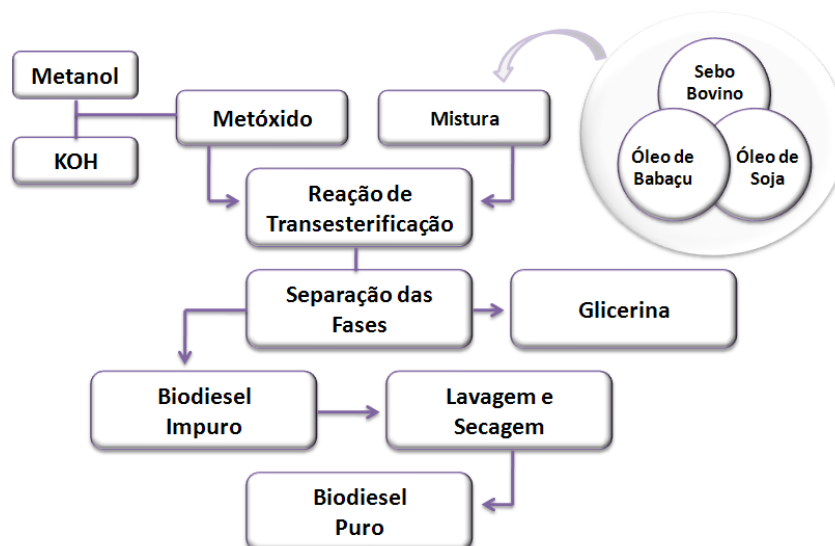


Figura 4.2 - Fluxograma de síntese do biodiesel.

Os cálculos de rendimento percentual (R%) do biodiesel foram realizados de acordo com a Equação (1), tendo como referência o balanço de massa (razão entre a

massa final do biodiesel puro desumidificado (M_b) e massa inicial de óleo (M_o), cujos resultados serão apresentados posteriormente.

$$R = M_b / M_o \times 100\% \quad \text{Equação 4-1}$$

4.3 Armazenamento das Amostras de Biodiesel

Cada amostra de biodiesel após ser caracterizada foi armazenada por um período de 180 dias, durante os quais se deu início ao acompanhamento do processo de oxidação. As amostras (4 L) foram armazenadas em recipientes de vidro âmbar com tampa de náilon com headspace inicial de 50 mL, sob forma cilíndrica, expostos às variações climáticas do meio ambiente, entre os meses de abril a outubro, na cidade de João Pessoa - PB. Alíquotas de 300 mL foram coletadas a cada 30 dias, e identificadas como: 0, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 dias. As amostras coletadas na data indicada foram submetidas às análises de acidez, viscosidade cinemática, ponto de entupimento de filtro a frio, massa específica a 20 °C, teor de água e estabilidade à oxidação a 110 °C.

4.4 Técnicas de Caracterização das Misturas e das Amostras de Biodiesel

4.4.1 Parâmetros Físico-Químicos

Para cada mistura e seu respectivo biodiesel, os parâmetros físico-químicos foram analisados de acordo com os padrões técnicos estabelecidos por órgãos competentes. As especificações para as misturas foram de acordo com as normas da AOCS (American Oil Chemists Society), e a análise de viscosidade cinemática a 40 °C foi efetuada seguindo as normas da ASTM (American Society of Testing and Materials). Contudo, as análises foram realizadas conforme os seguintes métodos:

4.4.1.1 Aspecto

A cor do combustível é uma característica físico-química que pode indicar alterações, podendo estar relacionada com contaminações e degradações por estocagem prolongada ou até mesmo com problemas relacionados no processo de produção.

Em uma proveta de 100 mL coloca-se a amostra homogeneizada, em uma superfície plana, com luz natural, sem vibração e livre de ar. Observa-se contra a luz o aspecto da amostra.

Para o B100 (Biodiesel Puro) os resultados podem ser:

- Heterogêneo (quando apresentar duas ou mais fases);
- Límpido com impurezas e cristais;
- LII – Límpido e Isento de Impurezas;
- Turvo (névoa) com impurezas;
- Turvo (névoa) e isento de impurezas.

4.4.1.2 Índice de Iodo (Método Cd 1-25 da AOCS)

O índice de iodo indica o grau de insaturação do óleo, gordura ou biodiesel, considerando que o iodo reage com as duplas ligações; verifica-se que quanto maior o grau de insaturação, maior será proporcionalmente o índice de iodo e reciprocamente, quanto maior a quantidade de iodo adicionada, maior o número de duplas ligações. A redução observada neste índice se deve à ruptura de ligações duplas resultantes de reações de polimerização, ciclização e oxidação, o que proporciona ao aumento do grau de saturação da amostra.

Na determinação do índice de iodo pesou-se 0,25g da amostra em um erlenmeyer de 500 mL com tampa, adicionou-se 10 mL de tetracloreto de carbono. Adicionou-se 25 mL de solução de Wijs no erlenmeyer, agitou-se cuidadosamente com movimento de rotação para homogeneizar. Deixou-se em repouso ao abrigo da luz e à temperatura ambiente por 30 min. Adicionou-se 10 mL iodeto de potássio a 15% e 100 mL de água recentemente ferverfida e fria. Titulou-se com tiossulfato de sódio 0,1 M até o aparecimento de uma coloração amarela. Adicionou-se 1 mL de solução indicadora de amido 1% e continuou a titulação até o completo desaparecimento da cor azul.

Cálculo do Índice de Iodo:

$$II = [(V_b - V_a) \times M \times 1,29] / P \quad \text{Equação 4-2}$$

Em que: II é o índice de iodo, V_b é o volume gasto na titulação do branco, V_a é o volume gasto na titulação da amostra, P é a massa da amostra e M é a molaridade $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

4.4.1.3 Índice de Acidez (Método Cd 3a-63 da AOCS)

A conservação do óleo é indicada pelo índice de acidez, que é definido como a massa de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos livres de 1 g da amostra. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre.

O índice de acidez alto tem um efeito negativo no que diz respeito à qualidade do óleo, podendo torná-lo impróprio para a alimentação humana ou até mesmo para fins carburantes. Além disso, a pronunciada acidez dos óleos pode catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão. Também, no caso do emprego carburante do óleo, a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor.

Na determinação do índice de acidez, pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 25 mL de solução de éter-álcool (2:1), previamente neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 N. Em seguida, foram adicionadas 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se com solução de NaOH 0,1 N até atingir a coloração rósea.

O cálculo do índice de acidez:

$$IA = (V \times f \times 5,61) / P \quad \text{Equação 4-3}$$

Em que: IA é o índice de acidez, V é o volume (mL) da solução de hidróxido de sódio a 0,1 N gasto na solução; f é o fator da solução de hidróxido de sódio e P é a massa (g) da amostra.

4.4.1.4 Teor de Umidade

O teor de umidade foi obtido através do processo de secagem em estufa a 105 °C até se obter peso constante. A umidade foi determinada através da diferença entre o peso inicial e final das amostras, sendo este valor expresso em percentagem¹¹⁷.

4.4.1.5 Índice de Saponificação (Método TI 1a-64 da AOCS)

Baseia-se na quantidade de álcali necessário para saponificar uma quantidade definida de amostra. Este método é aplicável a todos os óleos e gorduras e expressa o número de miligramas de hidróxido de potássio para saponificar um grama de amostra.

Pesou-se 5 g da amostra, adicionou-se 50 mL da solução alcoólica de KOH. Conectou-se no condensador, para ferver suavemente, em seguida adicionou-se 1 mL de fenolftaleína, e titulado com a solução de ácido clorídrico 0,5 M até o desaparecimento da coloração rósea.

Cálculo do Índice de saponificação:

$$IS = [(B - A) \times f \times 26,05] / P \quad \text{Equação 4-4}$$

Em que: IS é o índice de saponificação A é o volume gasto na titulação da amostra, B é o volume gasto na titulação do branco, f é o fator da solução de HCl 0,5 M e o P é a massa da amostra.

4.4.1.6 Viscosidade Cinemática a 40 °C (Método D – 445 da ASTM)

A determinação experimental da viscosidade cinemática foi efetuada pela medição do tempo de escoamento de um volume fixo da amostra de biodiesel, fluindo sob ação da gravidade, através de um viscosímetro capilar de vidro calibrado, na temperatura de 40 °C. A Equação (2) foi usada para obter o valor da viscosidade cinemática (ν),

$$\nu = \theta \times t \quad \text{Equação 4-5}$$

Sendo, t o tempo e θ é o fator de correção. O equipamento utilizado foi um Viscosímetro Cinemático manual, marca JULABO, modelo ME18V.

4.4.2 Cromatografia Gasosa

A análise foi realizada em um cromatógrafo gasoso acoplado ao espectômetro de massa (CG-MS), equipado com injetor split, marca SHIMADZU, modelo GCMS-QP2010, com amostrador automático. A coluna capilar utilizada foi a Duranbond – DB-23 (Agilent Technologies). O gás de arraste utilizado foi o hélio com vazão de 3

mL.min⁻¹ e volume de injeção de 1 µL. A temperatura do detector MS foi de 230 °C. Pesou-se 0,05 g da amostra no recipiente de análise com o auxílio de uma balança analítica com precisão de 0,0001 g numa proporção de amostra/solvente de 1:20. A caracterização dos perfis dos ácidos graxos ocorreu por comparação do espectro de massa com os padrões existentes na biblioteca do software (Mass Spectral Database NIST/EPA/NIH).

4.4.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras foram obtidos em um espectrômetro de marca BOMEM, modelo MB-102, usando janela de KBr, na faixa de 4000-400 cm⁻¹.

4.4.4 Estudo Térmico

4.4.4.1 Termogravimetria – TG

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 oxigênio e ar sintético com fluxo de 50 mL.min⁻¹ na razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e intervalo de temperatura de 30-700 °C, utilizando o cadinho de alumínio e massa de 10 mg.

4.4.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Essas medidas informam, qualitativamente e quantitativamente sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (liberação de calor) ou mudanças na capacidade calorífica¹¹⁴.

As curvas calorimétricas foram obtidas em um Calorímetro Exploratório Diferencial Modulado, marca TA Instruments, modelo DSC 2920, em atmosfera de ar

sintético, fluxo de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, com temperatura variando de -25 até $600 \text{ }^\circ\text{C}$, razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com cadinho de alumínio.

4.4.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial com Modulação de Temperatura – TMDSC

As curvas TMDSC foram obtidas em um calorímetro exploratório diferencial com temperatura modulada TA Instruments TMDSC 2920, sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de $110 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, na razão de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e intervalo de temperatura de -60 a $350 \text{ }^\circ\text{C}$, no modo de operação Modulado ($\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ a cada 60 s), sendo utilizado cadinho de alumínio hermético, com massa de 10 mg .

4.4.5 Ponto de Entupimento de Filtro a Frio de Fluidez e Névoa

A análise de Ponto de Entupimento de Filtro a frio (PEFF) foi realizada seguindo a norma ASTM D 6371, consiste no resfriamento da amostra até uma temperatura que cesse de percorrer através do filtro durante o período de 60 segundos, ou pelo fato de não retornar ao frasco teste. O equipamento utilizado para esta determinação foi da marca Tanaka, modelo AFP – 102 .

As análises de Ponto de Névoa (CP) foram feitas seguindo a norma ASTM D2500, em que uma dada quantidade da amostra é submetida ao resfriamento numa taxa específica, até que haja o aparecimento, pela primeira vez, de uma área turva no fundo do tubo de teste. O teste foi realizado no equipamento marca TANAKA, modelo MPC – 102 L .

As análises de Ponto de Fluidez (PP) foram realizadas de acordo a norma ASTM-D97, o ponto de fluidez é a menor temperatura na qual a amostra flui quando sujeito a resfriamento sob condições determinadas de teste. É principalmente controlado para avaliar o desempenho nas condições de uso, em que o óleo é submetido a baixas temperaturas ou em climas frios. O teste foi feito no equipamento marca TANAKA, modelo MPC – 102 L .

4.4.6 Teste de Consumo

O teste de consumo foi determinado pela cronometragem do consumo de 30 mL de amostra em um motor estacionário gerador de energia, marca Toyana, modelo T-6000-CXE3.

4.4.7 Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor foi determinado conforme a norma ASTM D93, em equipamento da marca HERZOG, modelo HFP 380 Pensky Martens, utilizando-se 75 mL de amostra mantida sob agitação de 100 rpm, com fonte de ignição aplicada a partir de 130 °C e depois a cada 2 °C.

4.4.8 Índice Resíduo de Carbono

O índice de resíduo de carbono foi determinado usando o Analisador de Índice de Carbono da marca TANAKA, modelo ACR-M3. Para realizar o experimento 1,5 g de cada amostra foi transferida para uma cubeta, que a seguir foi submetida à pirólise sob vazão de 150 mL.min.⁻¹ de gás nitrogênio e programação de temperatura entre 100 e 500 °C, sendo a cubeta com o resíduo formado, após resfriamento, pesada em balança analítica marca Mettler Toledo, modelo AG285. O índice de resíduo de carbono em porcentagem (**R%**) foi determinado pela diferença de massa entre a cubeta após pirólise (**C_f**) dos biodiesel e a sua massa sem amostra (**C_i**) de acordo com Equação (3).

$$R \% = (C_f - C_i) \times 100 \quad \text{Equação 4-6}$$

4.4.9 Determinação da Estabilidade Oxidativa

4.4.9.1 PDSC

As curvas PDSC das amostras de biodiesel, foram obtidas através de um calorímetro exploratório diferencial acoplado a uma célula de pressão, marca TA Instruments modelo DSC Q1000, utilizando duas condições de análise: não isoterma (para analisar o perfil termodinâmico) e a análise isoterma (para determinar o tempo de oxidação induzida a altas pressões – HPOIT).

As análises não isotérmicas foram processadas utilizando cadinho de platina, com aproximadamente 10 mg da amostra, sob atmosfera de oxigênio a pressão inicial de 203 psi (aproximadamente 1400 kPa), com razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, no intervalo de temperatura de 25 a 600 °C. As análises isotérmicas foram realizadas nas mesmas condições de atmosfera, pressão e quantidade de amostra, mas com isoterma 110 °C.

4.4.9.2 PetrOXY

As análises das amostras foram realizadas no equipamento Petrotest 413, adicionando 5,0 mL da amostra a temperatura ambiente e pressurizado com atmosfera de oxigênio a 101,5 psi (aproximadamente 700 kPa), após a adição da amostra elevou-se a temperatura até 110 °C e uma pressão máxima que varia de acordo com a natureza da amostra.

4.4.9.3 Determinação da Estabilidade Oxidativa (Oxidação Acelerada-Método EM 14112)

Os ensaios de estabilidade oxidativa foram realizados em triplicata no Instituto Nacional de Tecnologia (INT), utilizando equipamento Rancimat (743 e 847), marca Metrohm com base na norma EN 14112:2008. Neste método, 3 gramas da amostra são envelhecidas a 110 °C, sob fluxo constante de ar (10 L.h⁻¹). O rápido aumento da taxa de oxidação é expresso pelo aumento de condutividade na água deionizada cujos voláteis são captados, sendo ocasionada pela formação de peróxido e de voláteis. Como resultado esperado determina-se o período de indução ou ponto de inflexão (PI), o qual segundo a Resolução 07/2008 deve ser superior a 6 horas. Os cálculos dos períodos de indução foram realizados com o auxílio do programa que acompanha o equipamento (Software 743 e 847 - Rancimat).

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 Resultados e Discussão

A avaliação dos parâmetros físicos e químicos das matérias-primas foi necessária no processo de obtenção do biodiesel, a fim de que as alterações ocorridas durante a síntese não comprometam a qualidade do produto final. A composição química das amostras de biodiesel e das misturas foi determinada por CG-MS, e utilizada para ponderar a contribuição de alguns grupos químicos, que podem influenciar no comportamento térmico, fluidodinâmico e oxidativo das amostras.

5.1 Propriedades Físico-Químicas das Matérias-Primas

A reação de transesterificação pode ser influenciada por propriedades do material graxo, que são indesejáveis para o processo de obtenção do biodiesel, podendo produzir um produto de baixa qualidade. Diante do exposto, a presença de umidade pode ser indicada como um problema, pois causa a desativação do catalisador, favorecendo a formação de ácidos graxos livres; outro fator é a quantidade de ácidos graxos livres, que pode desencadear a reação de saponificação, transformando os ácidos graxos em sabão e a formação de moléculas de água.

Os valores dos parâmetros físico-químicos utilizados para avaliar a qualidade das matérias-primas usadas na obtenção das misturas oleosas encontram-se na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Parâmetros físico-químicos do sebo bovino, óleo de babaçu e soja

Análises	Sebo Bovino	Óleo de Babaçu	Óleo de Soja
Índice de Acidez (mg KOH/g)	1,05	0,49	0,26
Umidade (% água)	0,40	0,04	0,06
Índice de Iodo (g I ₂ /100g)	22,36	7,40	126,96
Aspecto a 25 °C	LII*	LII*	LII

LII*-Límpido e Isento de Impurezas (turvos abaixo de 25 °C), LII-Límpido e isento de impureza.

Todas as matérias-primas avaliadas neste trabalho apresentaram teor de água menor do que os limites propostos na literatura, ou seja, menor do que 0,5 %. Em relação à umidade foi descrito que todas as matérias-primas deveriam ser praticamente

isentas de umidade, pois facilita a solubilização das mesmas na fase alcoólica, evitando assim a formação de sabão, favorecendo ainda mais o rendimento da reação^{118, 119}.

De acordo com a literatura, o material graxo degomado ou refinado com acidez menor que 1 mg KOH/g, não precisa de neutralização, pois a reação procederá de forma eficiente. Os resultados mostraram que os óleos de soja e de babaçu atendem a este parâmetro, mas o sebo bovino apresenta índice de acidez próximo ao estabelecido. Contudo, quando são formadas as misturas os valores de acidez não ultrapassam 0,8 mg KOH/g (Tabela 5.1).

O índice de iodo encontrado para as matérias-primas investigadas encontram-se próximos aos valores encontrados na literatura¹²⁰.

5.2 Perfil dos Ácidos Graxos do Sebo Bovino, Óleo de Babaçu e Óleo de Soja

Através da CG-MS foi possível determinar a composição em ácidos graxos referente ao Sebo Bovino, Óleo de Babaçu e do Óleo de Soja, adotados como matérias-primas para a formação das misturas. Desse modo, a identificação dos constituintes do sebo bovino e dos óleos de soja e babaçu foi feita a partir da análise dos espectros de massa resultantes de cada pico do cromatograma, nas Figuras 5.1 a 5.3. A quantificação dos ésteres de ácidos graxos foi realizada por normalização das áreas relativas dos picos cromatográficos.

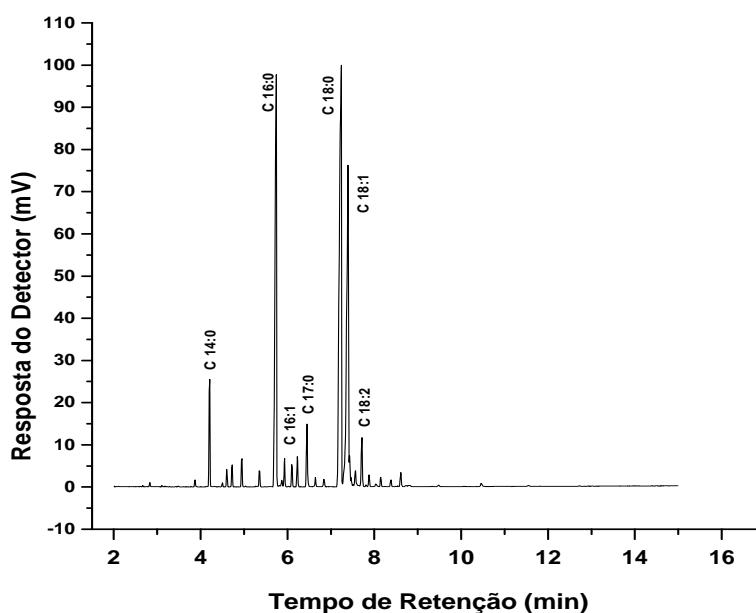


Figura 5.1 - Cromatograma obtido por CG-EM para o Sebo Bovino.

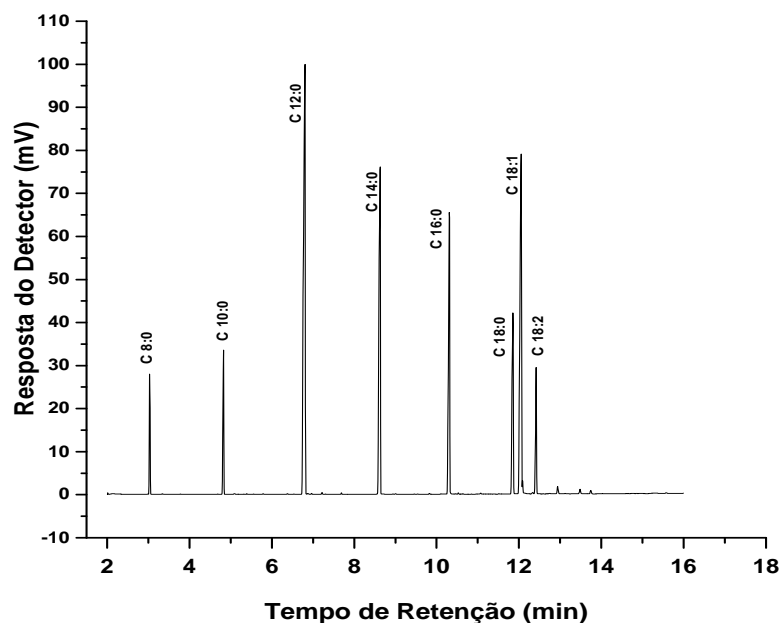


Figura 5.2 - Cromatograma obtido por CG-EM para o óleo de babaçu.

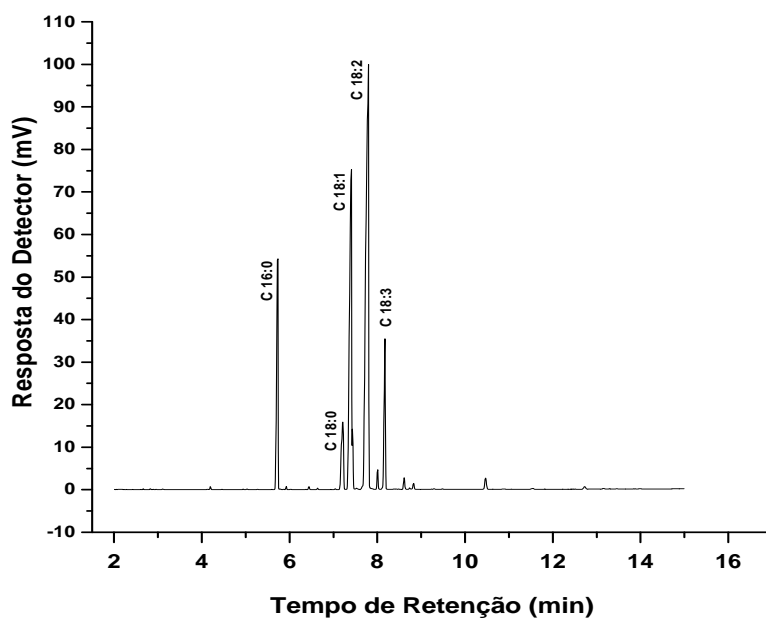


Figura 5.3 - Cromatograma obtido por CG-EM para o óleo de soja.

De acordo com a Tabela 5.2 observa-se que os dados cromatográficos e de massas mostraram que as composições em ésteres de ácidos graxos são próximas aos registrados na literatura¹²¹, confirmando o elevado teor de ácidos graxos saturados de cadeia curta para o óleo de babaçu, alto teor de ácidos graxos saturados de cadeia longa para o sebo bovino e o óleo de soja com maior teor de ácido linoléico.

O sebo bovino apresentou 26,7% de ácidos graxos insaturados, 72,3% de ácidos graxos saturados de cadeias carbônicas longas, confirmando uma maior predominância de ácido esteárico com 36,1%, Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Composição química dos ácidos graxos do sebo bovino.

Nome/ Número de Carbonos	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Tempo de Retenção (min)	Concentração (%)
Mirístico (C 14:0)	242	4,21	4,0
Pentadecanóico (C 15:0)	256	4,95	1,6
Palmítico (C 16:0)	270	5,74	25,4
Palmitoléico (C 16:1 (9))	268	5,93	1,8
Margárico (C 17:0)	284	6,45	4,5
Esteárico (C 18:0)	298	7,24	36,1
Oléico (C 18:1 (9))	296	7,39	22,7
Linoléico (C 18:2 (9,12))	294	7,71	2,1
Araquídico (C 20:0)	326	8,61	0,6
Não Identificado	-	-	1,0
Saturado			72,3
Insaturado			26,7
Total			99,0

Na Tabela 5.3 estão dispostos os percentuais da composição dos ácidos graxos presentes no óleo de babaçu. Apresentando 74,8% de ácidos graxos saturados, 24,8% de ácidos graxos insaturados, com maior predominância do ácido láurico. Por apresentar maior porcentagem de ácidos graxos saturados, o óleo de babaçu apresenta uma boa estabilidade à oxidação.

Tabela 5.3 - Composição química dos ácidos graxos do óleo de babaçu.

Nome/ Número de Carbonos	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Tempo de Retenção (min)	Concentração (%)
Caprílico (C 8:0)	158	3,03	3,1
Cáprico (C 10:0)	186	4,82	4,3
Láurico (C 12:0)	214	6,80	28,1
Mirístico (C 14:0)	242	8,63	17,1
Palmítico (C 16:0)	270	10,31	13,4
Esteárico (C 18:0)	298	11,85	8,5
Oléico (C 18:1 (9))	296	12,05	20,0
Linoléico (C 18:2 (9,12))	294	12,42	4,5
Linolênico (C 18:3 (9,12,15))	292	12,94	0,3
Araquídico (C 20:0)	326	13,48	0,2
Não Identificado	-	-	0,4
Saturado			74,8
Insaturado			24,8
Total de Ésteres			99,6

Ao contrário do óleo de babaçu e do sebo bovino, o óleo de soja apresentou maior percentual de ácidos graxos insaturados. O teor de ácidos insaturados foi de 79,0%, sendo 44,7% do ácido linoléico, Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Composição química dos ácidos graxos do óleo de soja.

Nome/ Número de Carbonos	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Tempo de Retenção (min)	Concentração (%)
Mirístico C 14:0	242	4,19	0,1
Palmítico C 16:0	270	5,73	12,8
Estearico C 18:0	298	7,21	5,5
Oléico C 18:1 (9)	296	7,41	27,0
Linoléico C 18:2 (9,12)	294	7,80	44,7
Linolênico C 18:3 (9,12,15)	292	8,17	7,3
Araquídico C 20:0	326	8,61	0,6
Behênico C 22:0	354	10,47	0,7
Não Identificado	-	12,73	1,3
Saturado			19,7
Insaturado			79,0
Total de Ésteres			98,70

Os ácidos oléico, linoléico e linolênico são os que mais contribuem na composição do óleo de soja, podendo favorecer a oxidação em relação ao óleo de babaçu e o sebo bovino. Os ácidos graxo insaturados atuam como sítios de desestabilização da molécula, ou seja, são pontos de entrada para ação devastadora do oxigênio. Os ésteres de ácidos graxos insaturados que predominam na composição do biodiesel de soja exibem taxas elevadíssimas de oxidação.

De acordo com os estudos de Frankel¹²², os ácidos graxos linoléico e linolênico exibem respectivamente, taxas de oxidação 41 e 98 vezes mais intensas do que a do ácido oléico. Por conseguinte, esses ésteres insaturados que compõem mais de 50% do biodiesel de soja e algodão tornam esses produtos extremamente susceptíveis à oxidação

5.3 Caracterizações das Misturas

5.3.1 Caracterizações Físico-Químicas das Misturas

Posteriormente a avaliação de algumas características do sebo bovino, óleo de babaçu e óleo de soja foi constatado que as matérias-primas se encontravam em condições adequadas para iniciar o processo de preparação das quatro misturas. A mistura 1 composta por quantidades iguais (m/m) de sebo bovino, óleo de babaçu e óleo

de soja (M1), a mistura 2 com 50% de sebo bovino e 25% das demais (M2), a mistura 3 com 50% de óleo de babaçu e 25% das demais (M3) e a mistura 4 constituída de 50% de óleo de soja e 25% das demais (M4), indicadas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Proporções das misturas.

Misturas	Porcentagem em Massa		
	Sebo	Babaçu	Soja
M1	33,33%	33,33%	33,33%
M2	50%	25%	25%
M3	25%	50%	25%
M4	25%	25%	50%

As misturas também foram submetidas às caracterizações físico-químicas para avaliar qualidade destas como matérias-primas para obtenção de biodiesel. A Tabela 5.6 mostra que as misturas não apresentaram alterações que comprometessem a qualidade do biodiesel.

Tabela 5.6 - Características físico-químicas das misturas.

Características dos Óleos	M1	M2	M3	M4
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,77	0,79	0,52	0,53
Umidade (% água)	0,06	0,08	0,21	0,07
Ácidos Graxos Livres (%)	0,14	0,26	0,14	0,13
Índice de Iodo (g I ₂ /100g)	53,96	42,14	45,60	64,22
Índice de Peróxido (meq/Kg óleo)	0,83	1,35	1,24	2,08

5.3.2 Perfil dos Ácidos Graxos das Misturas

A composição dos ácidos graxos presentes na mistura (M1) foi 57,49% de ácidos graxos saturados, 42,00% de ácidos graxos insaturados com predominância para o ácido graxo oléico, e 0,51% de traços de outros ácidos graxos não identificados, perfazendo um total de 100 % de ácidos graxos. Segundo análise pode ser apontado o percentual de pureza associada aos triacilglicerídeos de 99,49%. Os ácidos graxos esteárico, oléico e linoléico representados no cromatograma (Figura 5.4), são os que mais contribuem na composição dessa amostra, Tabela 5.7.

Na mistura M2 foi encontrado 61,5% de ácidos graxos saturados, 38,0% de ácidos graxos insaturados com maior predominância para o ácido graxo oléico. Segundo análise pode ser apontado o percentual de pureza associada aos triacilglicerídeos de 99,46%. A presença significativa do ácido esteárico na mistura M2 é proveniente do

sebo bovino, já que este apresenta 36,1% deste (Tabela 5.2) e a mistura é constituída de 50% de sebo bovino.

Tabela 5.7 - Composição química dos ácidos graxos das misturas.

Nome/ Número de Carbonos	M (g.mol ⁻¹)	TR (min)	Concentração (%)			
			M1	M2	M3	M4
Caprílico (C 8:0)	158	3,36	0,02	0,83	1,47	1,17
Cáprico (C 10:0)	186	4,84	1,49	1,24	2,08	1,73
Láurico (C 12:0)	214	6,80	10,24	9,65	15,32	11,14
Mirístico (C 14:0)	242	8,63	7,29	6,33	8,61	6,25
Pentadecanóico (C 15:0)	256	9,47	1,16	1,37	0,46	0,54
Palmítico (C 16:0)	270	10,35	16,15	17,73	14,57	14,71
Palmitoléico (C 16:1(9))	268	10,55	0,52	0,55	0,35	0,48
Margárico (C 17:0)	284	11,10	2,36	2,54	1,32	1,54
Estearico (C 18:0)	298	11,91	17,74	20,82	14,28	14,12
Oléico (C 18:1(9))	296	12,10	20,75	21,06	20,07	20,89
Linoléico (C 18:2(9, 12))	294	12,49	17,47	14,48	17,62	22,45
Linolênico (C 18:3(9, 12, 15))	292	12,98	3,26	1,85	2,46	3,99
Araquídico (C 20:0)	326	13,51	0,60	0,62	0,47	0,53
Behênico (C 22:0)	354	15,61	0,44	0,39	0,35	0,46
Não Identificado	-	-	0,51	0,54	0,57	0,39
Saturado			57,49	61,50	58,93	51,80
Insaturado			42,00	37,96	40,50	47,81
Total			99,49	99,46	99,43	99,61

A composição dos ácidos graxos presentes na mistura M3 apresentou 58,9% de ácidos graxos saturados, 40,5% de ácidos graxos insaturados, confirmando uma maior predominância para o ácido graxo oléico. A composição química do óleo de babaçu apresenta 28,1% de ácido graxo láurico, como essa mistura possui 50% desse óleo, observamos que essa mistura apresenta uma quantidade significativa desse ácido graxo.

A composição dos ácidos graxos presentes na mistura M4 apresentou 51,8% de ácidos graxos saturados, 47,8% de ácidos graxos insaturados, confirmando uma maior predominância para o ácido graxo linoléico.

Os cromatogramas apresentados nas Figuras 5.4 a 5.7 mostram a separação de todos os ácidos graxos, sendo os seus nomes registrados na Tabela 5.7.

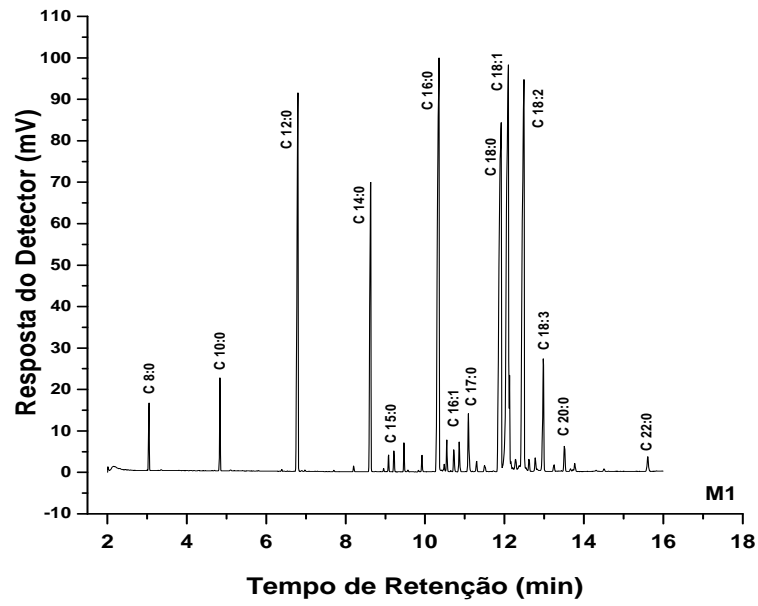


Figura 5.4 - Cromatograma obtido por CG-EM para mistura M1.

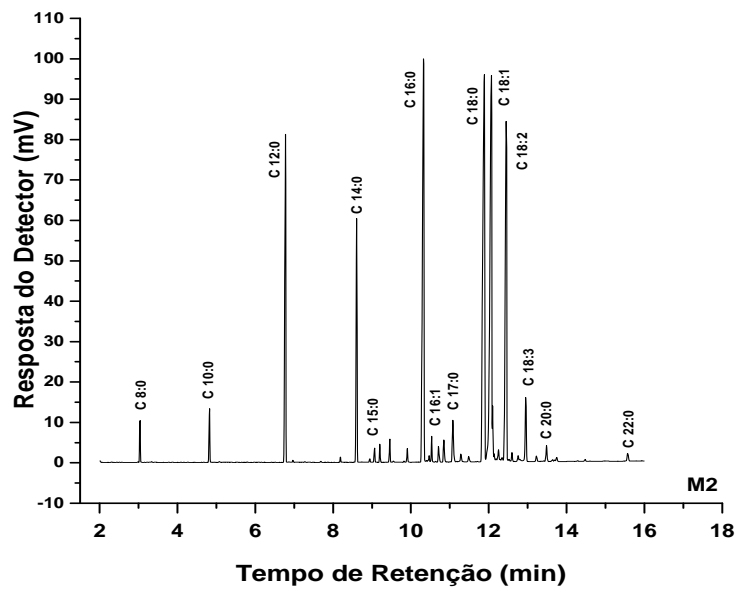


Figura 5.5 - Cromatograma obtido por CG-EM para mistura M2.

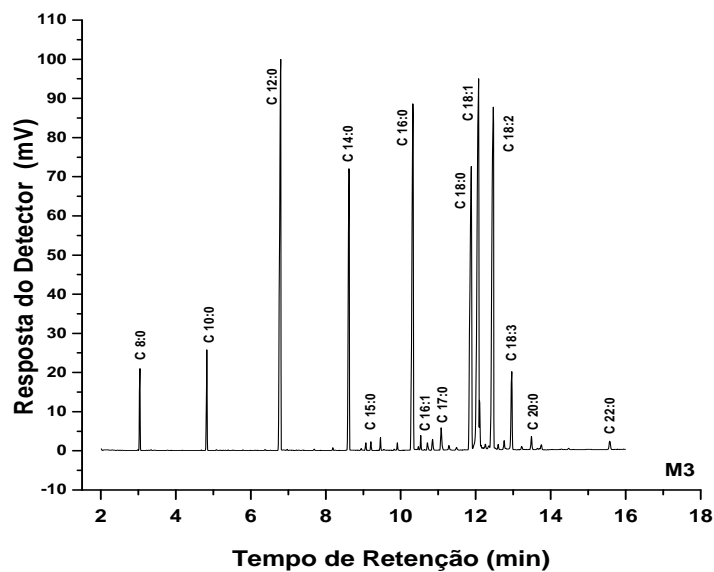


Figura 5.6 - Cromatograma obtido por CG-EM para mistura M3.

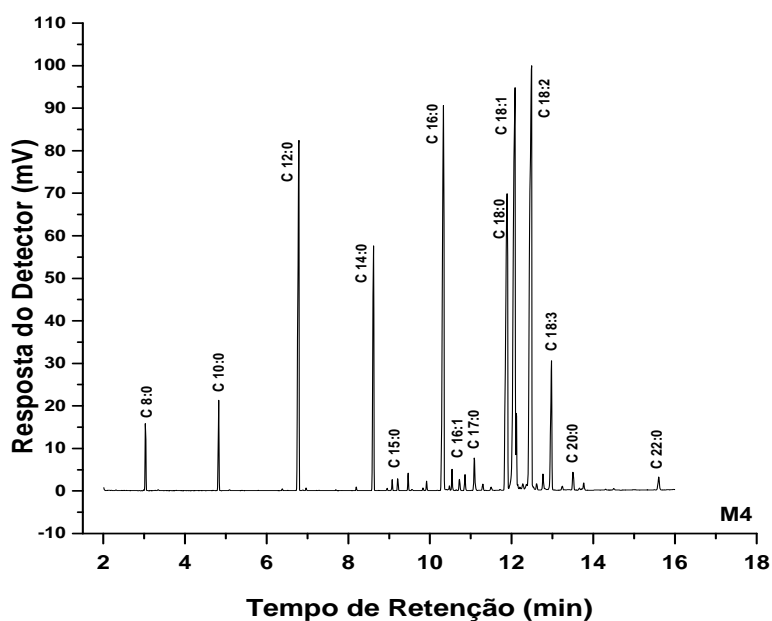


Figura 5.7 - Cromatograma obtido por CG-EM para mistura M4.

5.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Para analisar os produtos formados na reação de transesterificação das misturas oleosas, utilizou-se a espectroscopia na região do infravermelho. As bandas características dos grupos funcionais presentes nas amostras indicadas nos Espectros de Absorção na Região do Infravermelho (Figura 5.8) revelou as principais bandas de absorção que foram atribuídas às seguintes ligações e grupos funcionais.

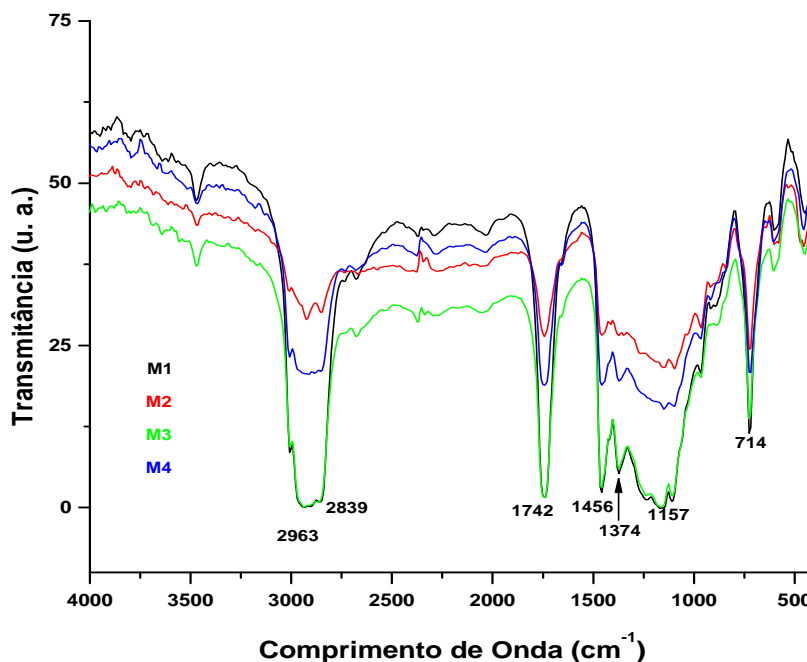


Figura 5.8- Espectro de absorção na região do infravermelho das misturas.

- ✚ Ausência de banda referente à vibração de estiramento da ligação O-H em $3500\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ para as misturas indicou baixo teor de umidade (água);
- ✚ As bandas 2963 cm^{-1} e 2839 cm^{-1} com intensidade forte referem-se, respectivamente, as vibrações de estiramento assimétrico e simétrico do grupo metílico CH (sp^3);
- ✚ Em 1742 cm^{-1} aparece uma banda com forte intensidade atribuída à vibração de estiramento da carbonila (C=O), característica de ésteres;
- ✚ Em torno de 1456 e 1374 cm^{-1} da deformação angular simétrica no plano C-H do grupo metileno (CH_2);
- ✚ Na região de 1167 cm^{-1} apareceu a banda C-O referente à deformação axial do grupo funcional dos ésteres;
- ✚ A banda com fraca intensidade na região de 714 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular assimétrica no plano (CH_2), característico de cadeias longas $(\text{CH}_2)_n$.

5.3.4 Estudo Térmico das Misturas

5.3.4.1 Termogravimetria

A decomposição térmica observada para as misturas oleosas ocorreu em 3 etapas nas duas atmosferas (ar sintético e oxigênio). Todas as etapas podem ser atribuídas ao

processo de combustão, sendo que a primeira inicia-se com a volatilização das amostras, em aproximadamente 350 °C pode-se observar o processo de combustão dos óleos que estão oxidados e/ou polimerizados, esses eventos podem ser analisados nas Figuras 5.9, 5.10 e 5.11 (a e b).

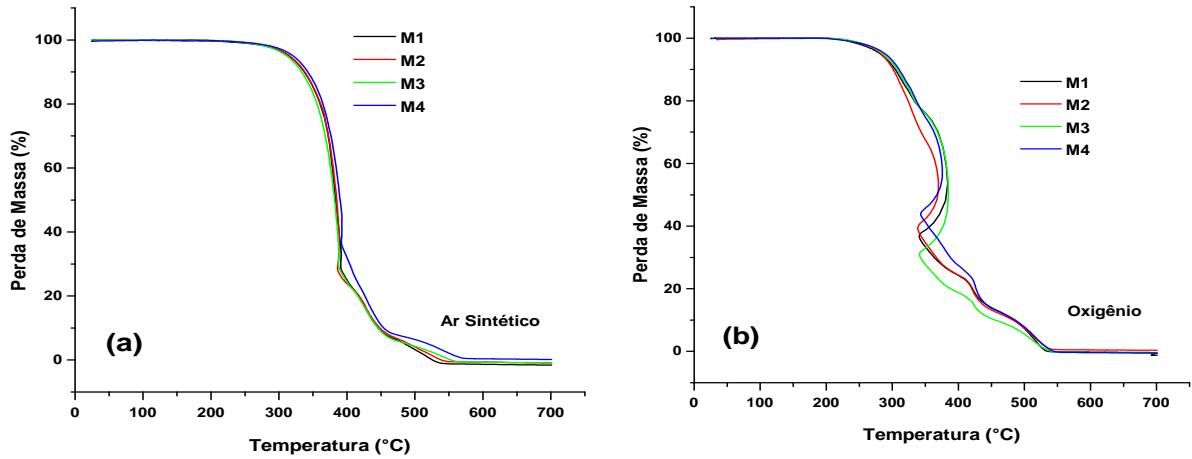


Figura 5.9 - Curvas de TG das misturas oleosas nas atmosferas de ar sintético (a) oxigênio (b), razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

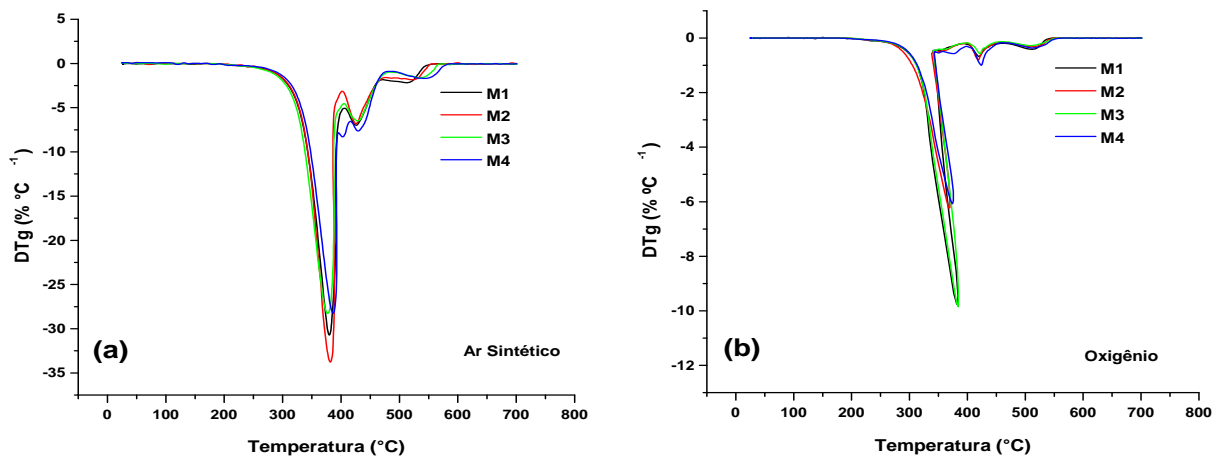


Figura 5.10 - Curvas de DTG das misturas oleosas em atmosfera de ar sintético (a) e oxigênio (b), razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

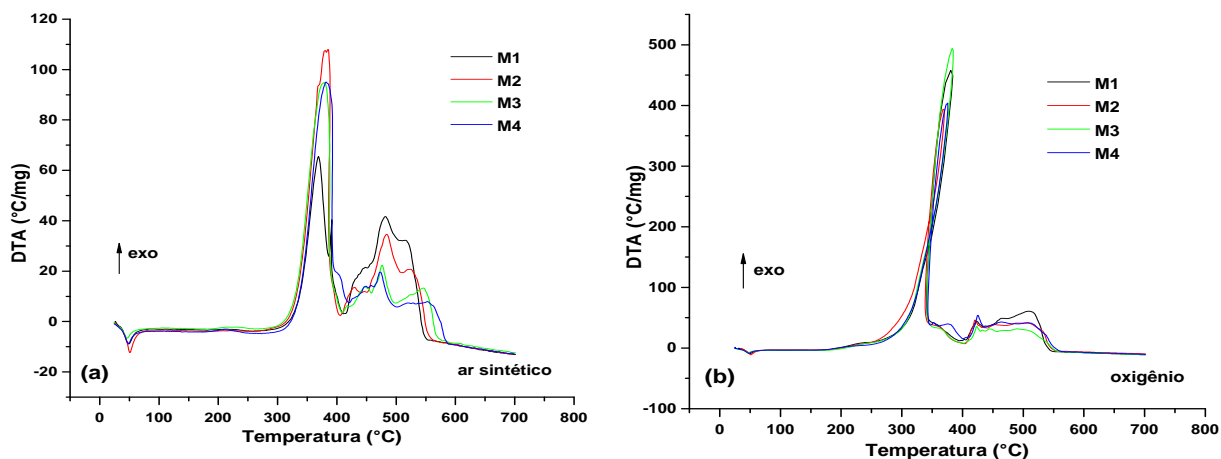


Figura 5.11 - Curvas de DTA das misturas oleosas nas atmosferas de ar sintético (a) e oxigênio (b), razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

O comportamento térmico da mistura M1 na atmosfera de ar sintético começou a decompor a $138\text{ }^{\circ}\text{C}$, antes das demais, Tabela 5.10. A mistura M1 mostrou uma temperatura de decomposição inferior às demais na atmosfera de ar sintético. Esta diferença de estabilidade foi atribuída aos ácidos graxos insaturados e ao tamanho da cadeia carbônica. As misturas com maior quantidade de ácidos graxos saturados apresentaram maior estabilidade térmica. Dentre elas, a mistura M3 começou a se decompor numa temperatura maior ($207\text{ }^{\circ}\text{C}$), já que é rica em ácidos graxos saturados e de cadeias curtas. Comparando as misturas M3 e M4, foi verificada uma diferença de apenas 3 % na temperatura de decomposição, apesar da mistura M4 predominar os ácidos graxos insaturados. Para a atmosfera de oxigênio esta diferença aumenta para 20,3%, evidenciado assim que as ligações duplas são mais susceptíveis a oxidação.

A presença de atmosfera de oxigênio interfere mais na reação de decomposição de cada estrutura molecular. Uma distorção ocorrida na TG referente à combustão é verificada em todas as misturas em temperaturas acima de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, acelerando assim o processo oxidativo, Figura 5.9.

Tabela 5.8 - Dados termogravimétricos das misturas na razão de aquecimento 10 °C.min⁻¹.

Amostra	Atmosfera	Etapa	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	ΔMassa (%)
M1	Ar Sintético	1	138,81	404,23	76,11
		2	404,23	476,24	17,70
		3	476,24	566,63	7,25
	O ₂	1	191,30	389,15	74,47
		2	389,15	462,14	12,86
		3	462,14	599,43	12,91
M2	Ar Sintético	1	189,74	398,61	75,61
		2	398,61	487,48	18,89
		3	487,48	615,35	6,09
	O ₂	1	96,47	388,10	74,26
		2	388,10	461,07	13,91
		3	461,07	561,86	11,79
M3	Ar Sintético	1	207,06	402,87	76,26
		2	402,87	485,71	18,39
		3	485,71	599,43	5,85
	O ₂	1	212,13	391,46	80,25
		2	391,46	462,30	10,27
		3	462,30	567,15	9,81
M4	Ar Sintético	1	200,71	407,50	71,68
		2	407,50	485,33	21,36
		3	485,33	599,63	6,85
	O ₂	1	169,88	394,74	71,50
		2	394,74	465,80	16,33
		3	465,80	588,30	12,62

A comparação entre as duas atmosferas mostra que na atmosfera de ar sintético as misturas M3 e M4 apresentaram maior estabilidade em relação às demais. Devido à ação mais efetiva do oxigênio em ácidos graxos insaturados, quanto maior o teor de insaturação de um material graxo, mais facilmente ocorrerá seu processo oxidativo, Tabela 5.8.

A mistura M3 por apresentar maior estabilidade térmica tanto em ar sintético como em oxigênio, podendo ser indicada como matéria-prima para produção de biodiesel com maior potencial em relação às demais, podendo ser atribuído a esse fato, a composição de ácidos graxos saturados presente na amostra.

5.3.4.2 Calorimetria Exploratório Diferencial

As curvas DSC das misturas oleosas obtidas na atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ são apresentadas na Figura 5.12.

Todas as misturas apresentaram perfis semelhantes, observados pela diferença de energia exotérmica do primeiro evento. Os eventos posteriores são produtos de degradação dos ácidos graxos das amostras formando polímeros de baixo e alto peso molecular.

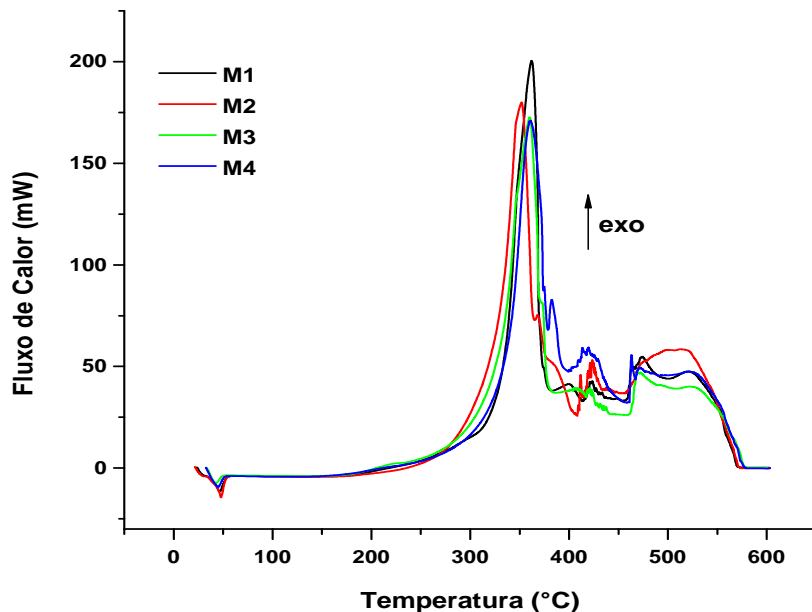


Figura 5.12 - Curvas DSC das misturas em atmosfera de ar.

Tabela 5.9 - Dados calorimétricos das misturas.

Amostras	Transição	T _{pico} (°C)	Energia (J.g ⁻¹)
M1	exo	362	2409
M2	exo	349	2038
M3	exo	360	2830
M4	exo	351	1973

As amostras com maior pico exotérmico têm maior estabilidade térmica na termogravimetria. A M3 por conter maior porcentagem de babaçu, apresenta maior quantidade de ácido láurico. Esta análise de DSC corrobora para demonstrar a ordem crescente de estabilidade M4 < M2 < M1 < M3 justificado pela presença de babaçu.

5.3.4.3 Análise Térmica Diferencial com Modulação de Temperatura

Nas curvas TMDSC de resfriamento das misturas oleosas observa-se mais de um pico exotérmico, o primeiro foi atribuído ao início da cristalização das amostras, Figura 5.13 (a).

O mesmo número de transições nas curvas de resfriamento foi observado no aquecimento para as misturas oleosas, mas com deslocamento dos picos endotérmicos para maiores temperaturas, Figura 5.13 (b). Acredita-se que o pré-aquecimento eliminou a ‘memória’ térmica das mesmas, modificando o comportamento do sistema, que não apresentou transições nessas regiões.

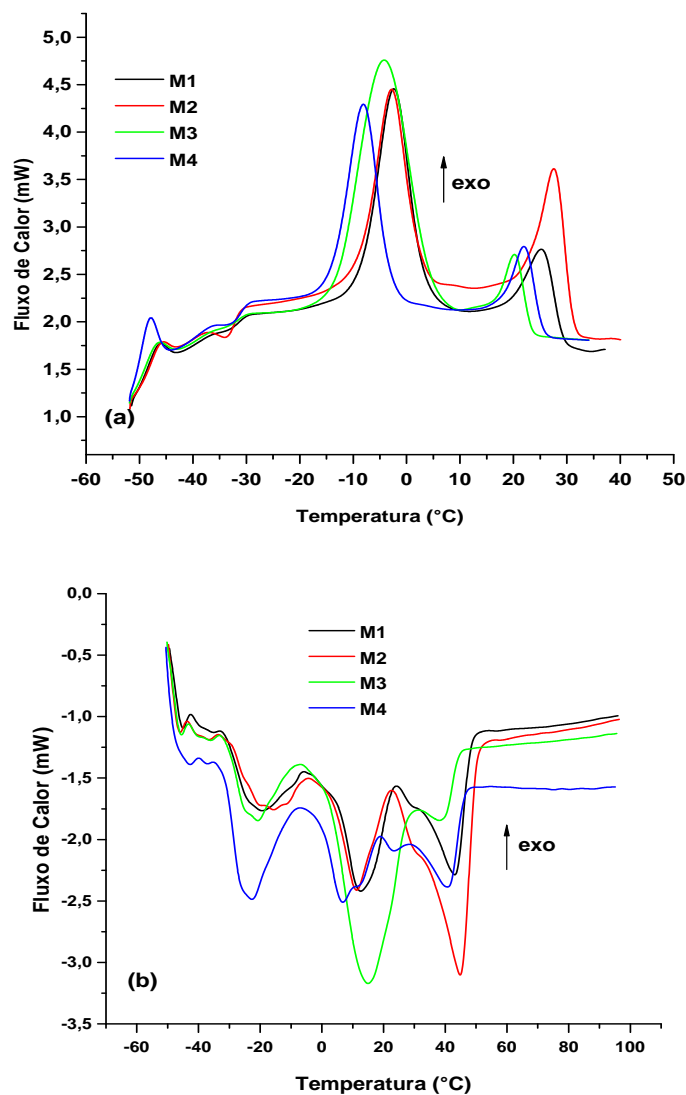


Figura 5.13 - Curvas TMDSC das misturas: resfriamento (a) e aquecimento (b).

Os resultados das curvas de TMDSC (Tabela 5.10) apresentam os valores das temperaturas de pico e de cristalização das misturas oleosas, indicando o início do processo de cristalização, durante o resfriamento. Nas curvas de resfriamento, observa-se mais de um pico exotérmico, o primeiro pode ser atribuído a cristalização dos ácidos graxos que possuem maior ponto de fusão, em seguida observamos outro pico exotérmico que podemos atribuir aos ácidos graxos que apresentam pontos de fusão mais baixos. A mistura que apresentou maior temperatura *onset* (31,5 °C) foi a M2. De

acordo com o perfil de ácidos graxos dos triglicerídeos, essa mistura apresenta maior porcentagem de ácido esteárico em relação às demais, portanto, pode-se atribuir a esse fato, a maior temperatura de cristalização. De maneira geral, as misturas com maior proporção de sebo bovino (M1 e M2) apresentaram temperaturas de pico e *onset* (cristalização) mais altas nas curvas de TMDSC. A quantidade de energia liberada no processo para modificar a entalpia do sistema M2 (19 J/g) foi maior que as demais, sugerindo maior grau de desorganização molecular.

Tabela 5.10- Temperaturas de cristalização e de pico das misturas oleosas.

Amostra	Tc ₁	TP ₁	Tc ₂	TP ₂
M1	29,68	25,2	4,97	-2,48
M2	31,50	27,48	3,86	-2,85
M3	23,67	20,20	5,85	-4,18
M4	25,92	21,93	-2,45	-8,16

Tc- Temperatura de Cristalização e TP- Temperatura de Pico.

Na temperatura de fusão existe um equilíbrio entre o estado cristalino bem ordenado e o estado líquido mais aleatório. Uma grande quantidade de energia térmica é necessária para modificar a entalpia do sistema em questão, e um dos fatores que afetam o ponto de fusão dos compostos é a massa molecular e o tamanho da cadeia. Então, um pequeno aumento na massa molecular e no tamanho da cadeia dos ácidos graxos faz com que se solidifique a temperaturas mais elevadas.

De maneira geral, observa-se que as temperaturas de picos e cristalização das curvas de TMDSC, apresentaram-se deslocados para temperaturas mais baixas à medida que a porcentagem de sebo bovino, babaçu e soja foi alterada nas misturas oleosas, observamos na mistura 2 (que possui 50% de sebo bovino) a temperatura mais alta de congelamento, este fato pode ser atribuído à sua composição químicas dos ácidos graxos. E o mesmo pode ser considerado para as temperaturas de cristalização como demonstra a Tabela 5.10.

5.4 Avaliação das Amostras Biodiesel Metílico

5.4.1 Avaliação da Síntese das Amostras de Biodiesel Metílico

A qualidade do biodiesel produzido é um fator fundamental que condiciona um bom funcionamento e tempo de vida útil de um motor. Independentemente da rota tecnológica de produção, a aceitação do biodiesel no mercado precisa ser assegurada e,

para isso, é imprescindível que esse produto esteja dentro das especificações internacionalmente aceitas para o seu uso como combustível.

As caracterizações físico-químicas foram realizadas, pois são simples de executar e também são relativamente baratas, sendo possível investigar a qualidade das amostras de biodiesel antes de análises mais complexas e de maior custo.

De acordo com a Tabela 5.11, as amostras de biodiesel provenientes das misturas, apresentaram-se dentro das especificações estabelecidas pela Resolução N° 7/2008 da ANP. Mesmo controlando a umidade, deixando-a, dentro dos limites estabelecidos, o biodiesel expira atenção, por ser higroscópico, por possuir afinidade com vapor d'água. A literatura aponta que a presença de água em excesso no combustível pode provocar corrosão nos motores que o utilizam, além de favorecer o crescimento de micro-organismos.

O índice de iodo indica o grau de insaturação do combustível, avaliando assim, a tendência de sofrer oxidação, e deste modo favorecer a ocorrência da polimerização e formação de depósitos de “goma” nos motores do ciclo a diesel. Logo, quanto maior for à insaturação de um ácido graxo, maior será o índice, indicando uma maior instabilidade oxidativa, desfavorecendo aplicações industriais do biodiesel como lubrificante e como combustível.

Utilizam-se esses parâmetros no monitoramento de alterações durante a estocagem do biodiesel, sendo alguns usados preliminarmente para a reclassificação de lotes de combustíveis quanto a sua qualidade.

Tabela 5.11 - Caracterizações dos ésteres metílicos.

Características	B M1	B M2	B M3	BM 4	Limite
Aspecto	LII(*)	LII(*)	LII(*)	LII(*)	LII
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,25	0,26	0,25	0,26	0,50 (Máx.)
Ponto de fulgor °C	121	139	121	132	100 (mín.)
Visc. Cinemática a 40°C (mm ² /s)	4,05	4,32	3,76	4,08	3,0-6,0
Índice de Iodo (g I ₂ /100g)	52,78	45,96	47,10	82,75	NC
Massa Específica a 20 °C (kg/m ³)	874,9	874,1	875,8	876,6	850-900
PEFF (°C)**	7,0	11,0	4,0	5,0	19 (Máx.)
Ponto de Fluidez (°C)	8,0	12,0	5,0	6,0	
Ponto de Congelamento (°C)	3,0	7,0	1,0	2,0	

LII(*)- Límpido e Isento de Impurezas, PEFF**- Ponto de Entupimento de Filtro a Frio, NC- Não Citada.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.11, as amostras de biodiesel apresentam seus parâmetros físico-químicos dentro do limite estabelecido pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). No entanto é importante salientar que não foi detectada a presença de enxofre nas amostras de

biodiesel. A ausência de enxofre ou dentro do limite torna um combustível ecologicamente correto, pois não emite gases ricos em dióxido de enxofre (SO₂), maior responsável pelo aumento da chuva ácida.

De acordo com a ANP, os lotes de combustíveis estocados nas distribuidoras por mais de um mês, mesmo que já certificados, só receberão autorização para a comercialização se a densidade, o índice de acidez e a umidade, estiverem dentro das especificações exigidas pela norma vigente¹²³.

5.4.2 Identificação dos Ésteres Metílicos nas Amostras de Biodiesel

O teor de ésteres metílicos acima de 99%, confirmado pela quantificação por normalização de área mostrou a eficiência do processo de purificação adotado nas sínteses das amostras biodiesel (Tabela 5.12). Desta forma, as amostras de biodiesel estão dentro da Norma Européia EN 1403 que exige teor de ésteres acima de 96,5 %.

Tabela 5.12- Composição química das amostras de biodiesel.

Ésteres de ácidos graxos/ Número de Carbonos	MM (g.mol ⁻¹)	TR (min)	Área (%)			
			BM1	BM2	BM3	BM4
Caprílico (C 8:0)	158	3,04	1,78	0,69	2,04	0,90
Cáprico (C 10:0)	186	4,83	2,14	1,12	2,51	1,10
Láurico (C 12:0)	214	6,80	13,50	10,31	16,31	8,82
Mirístico (C 14:0)	242	8,63	8,20	8,08	9,54	5,39
Pentadecanóico (C 15:0)	256	9,08	0,79	1,37	0,57	0,48
Palmítico (C 16:0)	270	10,43	15,19	6,11	14,31	14,37
Palmitoléico (C 16:1(9))	268	10,55	0,66	0,86	0,42	0,38
Margárico (C 17:0)	284	11,13	2,49	3,65	1,65	1,44
Esteárico (C 18:0)	298	11,92	14,27	24,75	14,69	14,98
Oléico (C 18:1(9))	296	12,09	19,86	22,68	19,43	22,27
Linoléico (C 18:2(9, 12))	294	12,49	16,61	15,87	14,94	24,06
Linolênico (C 18:3(9, 12, 15))	292	12,98	3,27	3,05	2,53	4,22
Araquídico (C 20:0)	326	13,52	0,43	0,71	0,45	0,54
Behênico (C 22:0)	354	15,63	0,30	0,38	0,28	0,43
Não Identificado	-	-	0,51	0,37	0,33	0,62
Saturado			59,09	57,17	62,35	48,45
Insaturado			40,40	42,56	37,32	50,93
Total			99,49	99,63	99,67	99,38

MM- Massa Molecular, TR- Tempo de Retenção.

Os ácidos graxos esteárico, oléico e linoléico são os que mais contribuem na composição da mistura M1 (Tabela 5.6), podemos observar na Tabela 5.12, que a amostra BM1 apresenta basicamente as mesmas porcentagens em ésteres de ácidos

graxos. Pode-se observar ainda que a amostra BM1 apresenta 59,09% de ésteres metílicos de ácidos graxos saturados, 40,40% de insaturados e 0,51% de compostos não identificados.

A amostra de biodiesel BM2 apresentou a segunda maior porcentagem de éster metílico de ácido graxo esteárico, confirmando a presença de maior quantidade de sebo bovino, sendo que a maior porcentagem foi do éster metílico de ácido graxo oléico, esse fato pode ser explicado pela presença do óleo de soja. Na sua composição apresenta 57,17% de compostos saturados, 42,56% de compostos insaturados e 0,37% de compostos não identificados (Tabela 5.12).

A composição do éster metílico de ácido graxo láurico é bastante significativa no biodiesel BM3, podendo ser observada na Figura 5.14. De acordo com a Tabela 5.12 a composição química do BM3, observa-se que: 62,35% são compostos saturados, 37,32% são compostos insaturados e apenas 0,33% de compostos não identificados.

O biodiesel que apresentou maior percentual de compostos insaturados foi o BM4, com 48,45% de compostos saturados, 50,93% de compostos insaturados e 0,62% de compostos não identificados (Tabela 5.12), o éster metílico de ácido graxo que apresentou maior porcentagem foi o linoléico com 24,06% (Figura 5.17).

Os cromatogramas dos ésteres metílicos de ácidos graxos presentes em cada amostra de biodiesel apresentam perfis de eluição cromatográfica similares, Figuras 5.14 a 5.17.

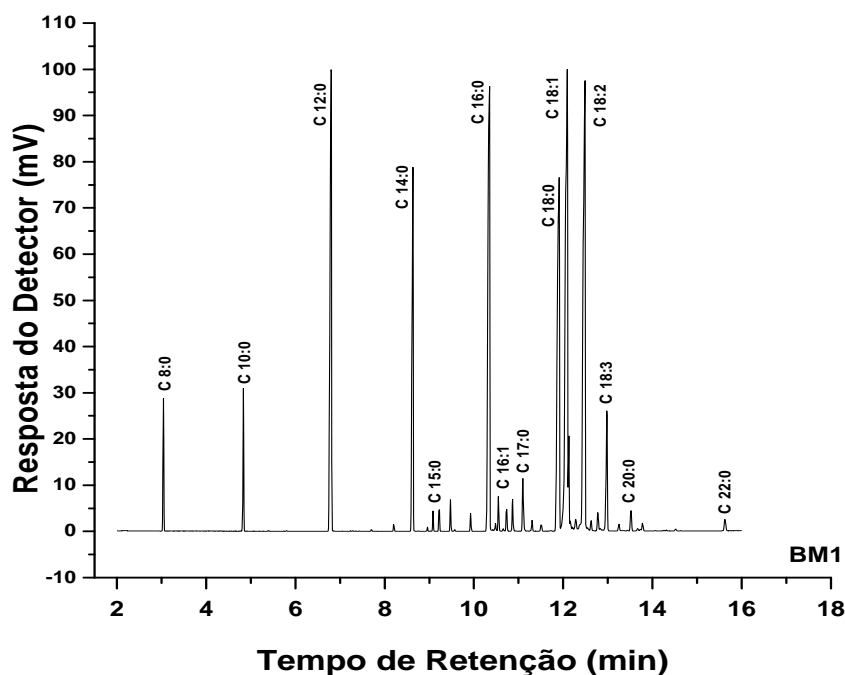


Figura 5.14 - Cromatograma do Biodiesel 1.

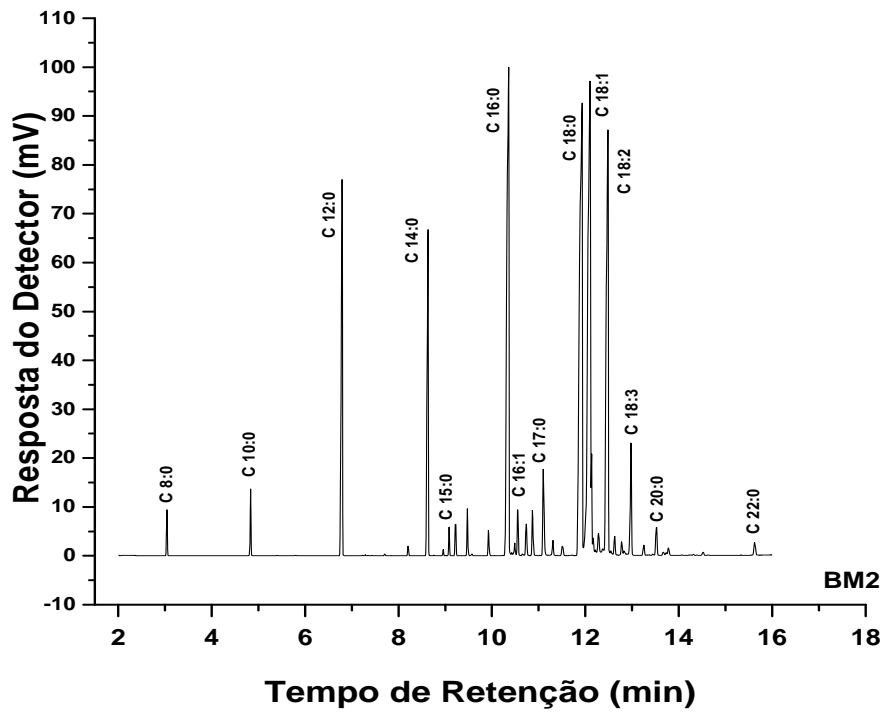


Figura 5.15 - Cromatograma do Biodiesel 2.

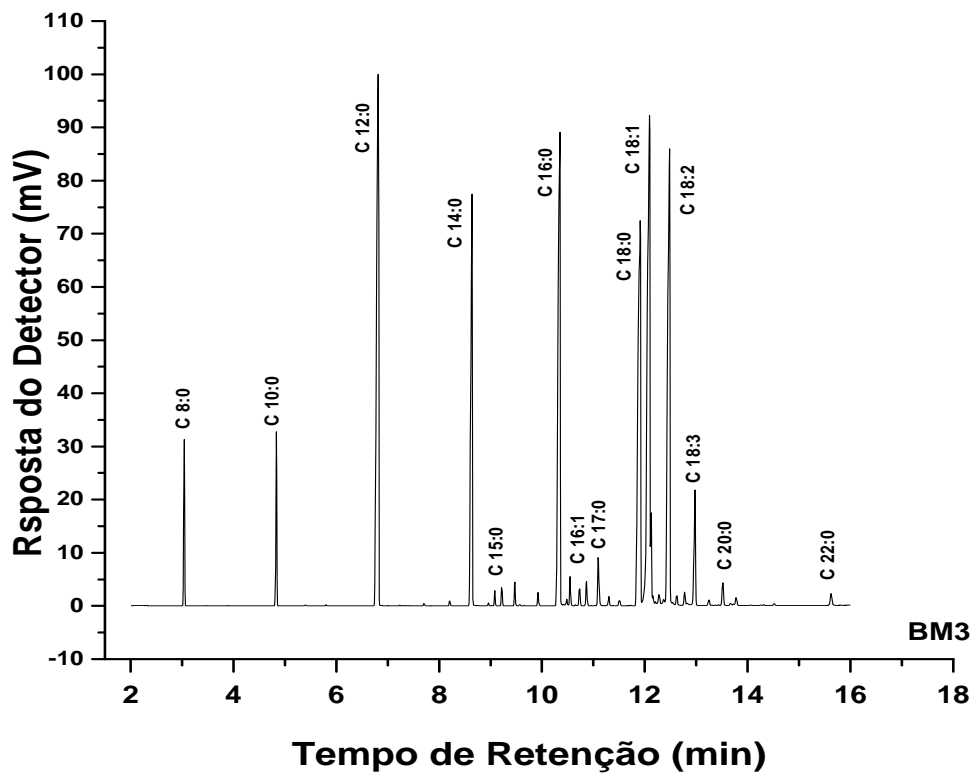


Figura 5.16 - Cromatograma do Biodiesel 3.

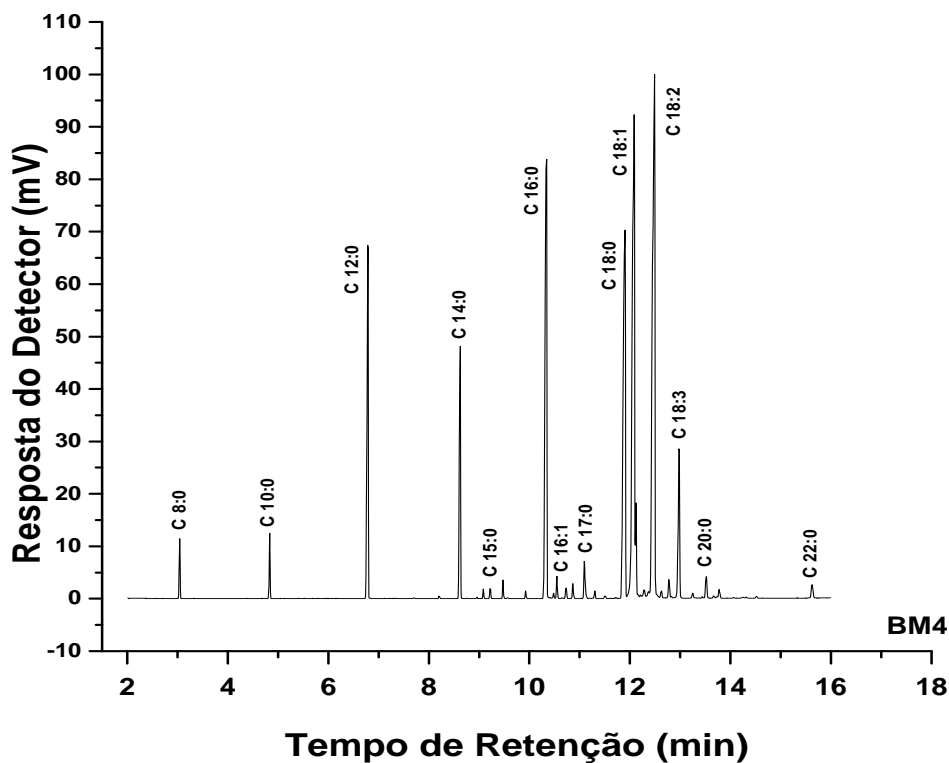


Figura 5.17 - Cromatograma do Biodiesel 4.

A identificação dos componentes demonstrou que as amostras de biodiesel das misturas são constituídas pelos ésteres correspondentes aos ácidos graxos que compõem as misturas. Isto é, uma predominância dos ésteres saturados no biodiesel BM3, e de insaturados no biodiesel BM4.

5.4.3 Espectroscopia da Região do Infravermelho das Amostras de Biodiesel

Os espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras de biodiesel metílico foram similares aos das misturas oleosas, devido à semelhança estrutural existente entre os triacilglicerídeos e os ésteres (Figura 5.18).

- ✚ Ausência de banda referente à vibração de estiramento da ligação O-H entre 3300 cm^{-1} a 2500 cm^{-1} , evidenciando baixo teor de umidade (presença de água);
- ✚ Em 2939 cm^{-1} e 2830 cm^{-1} apresenta bandas com intensidade forte referente à deformação axial da ligação CH (sp^3);
- ✚ Banda com intensidade forte em 1739 cm^{-1} referente ao estiramento da da carbonila (C=O);
- ✚ A região próxima a 1454 cm^{-1} apresenta banda equivalente à deformação angular simétrica no plano do grupo metileno;

- ✚ Na região de 1363 cm^{-1} apresenta uma banda equivalente a deformação angular simétrica do grupo metila;
- ✚ Em 1174 cm^{-1} apresenta banda referente a deformação axial relacionadas às cadeias alquílicas;
- ✚ Banda com intensidade fraca em 720 cm^{-1} referente à deformação angular assimétrica de $\sigma(\text{sp}^3\text{-s})$ C-H fora do plano dos grupos $(\text{CH}_2)_n$.

Com exceção dos deslocamentos das bandas referentes aos estiramentos da carbonila e da ligação C-O nas misturas sofreu deslocamentos de 1750 para 1739 e de 1157 para 1174 cm^{-1} , respectivamente. Esta alteração pode ser atribuída ao aumento na liberdade vibracional dos ésteres do biodiesel em relação à que apresentavam quando imobilizados no triacilglicerídeo das misturas oleosas, esses deslocamentos permitem o monitoramento do grau de conversão em ésteres simples.

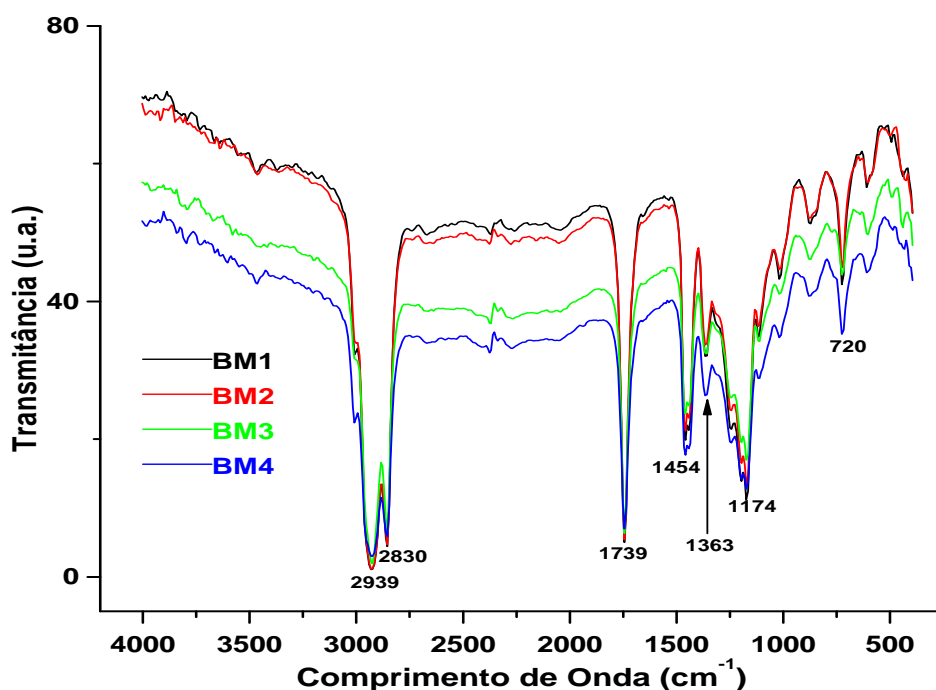


Figura 5.18 - Espectros de infravermelho das amostras de biodiesel.

5.4.4 Estudo Térmico das Amostras de Biodiesel

5.4.4.1 Termogravimetria

Nas curvas TG e DTG das amostras de biodiesel em atmosfera de ar sintético e oxigênio foram constatados dois eventos térmicos com perda de massa, Figura 5.19 (a) e (b). O primeiro evento foi atribuído a volatilização dos ésteres metílicos conforme

evidência nas curvas de DTA esse evento é uma transição endotérmica. O segundo evento térmico pode ser atribuído a combustão dos polímeros formados durante o ensaio, apresentando transição exotérmica, Figura 5.21 (a) e (b).

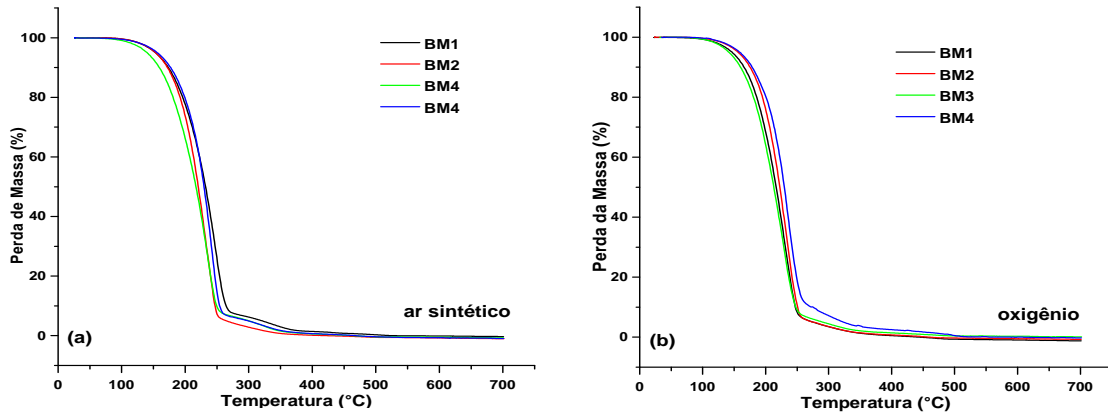


Figura 5.19 - Curvas de TG dos biodiesel nas atmosferas de (a) ar sintético e (b) oxigênio, na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

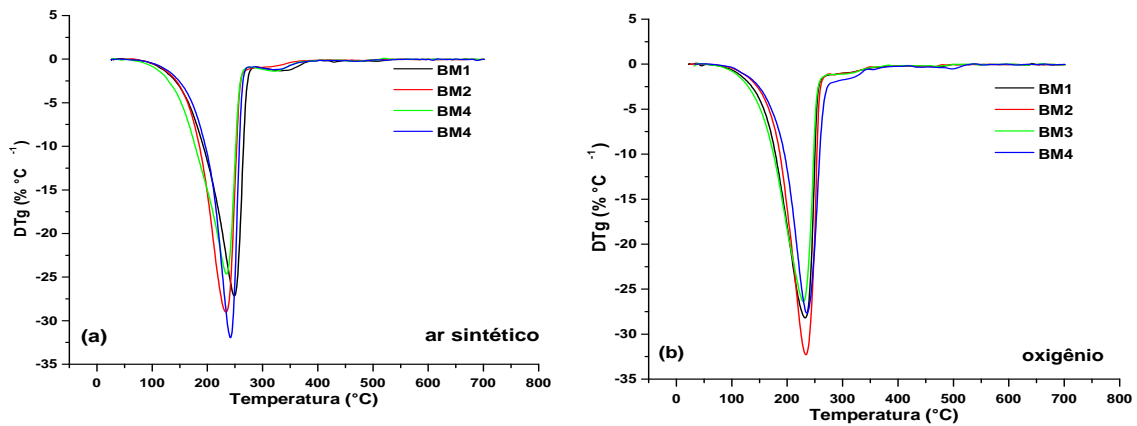


Figura 5.20 - Curvas de DTG dos biodiesel em atmosfera de (a) ar sintético e (b) oxigênio, na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

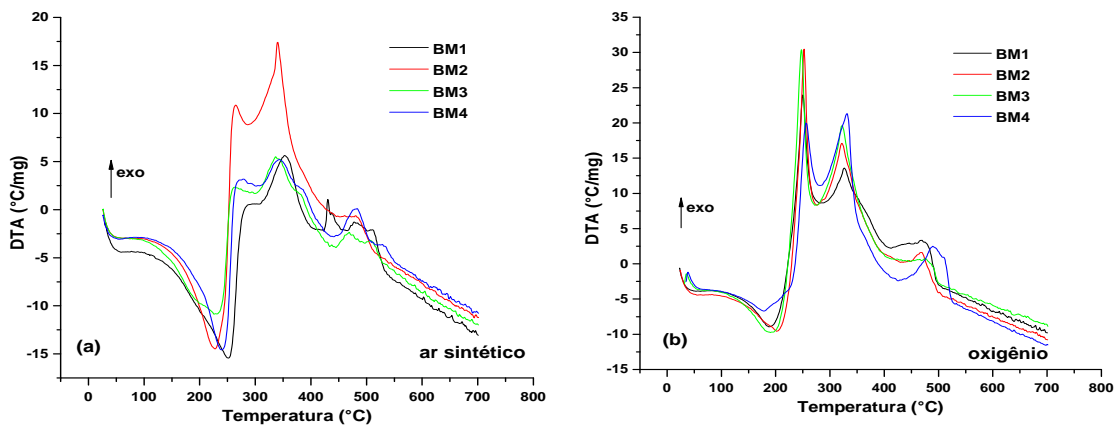


Figura 5.21—Curvas de DTA dos biodiesel em atmosfera de (a) ar sintético e (b) oxigênio, em razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Nas análises termogravimétricas, em atmosferas oxidantes (ar sintético e oxigênio), foram verificadas duas etapas de perda de massa, em atmosfera de oxigênio a perda de massa pode ser caracterizada por um processo endotérmico, que ocorreu de forma mais branda e em temperatura de pico da DTA mais baixa, comparando com os que estão em atmosfera de ar sintético. Para atmosfera de ar sintético, Figura 5.19 (a) e (b), a primeira etapa pode ser atribuída à volatilização dos ésteres de ácidos graxos, como também a perda dos compostos voláteis formados pelo processo de oxidação, como demonstra a análise do DTA apresentando uma transição endotérmica (32 a 275 °C) e a segunda etapa de decomposição pode ser atribuída à combustão dos polímeros formados durante a análise, confirmada pela presença de transição exotérmica (275 e 550 °C), na Figura 5.21 (a). Em atmosfera de oxigênio as amostras de biodiesel apresentaram o mesmo comportamento comparando com as análises realizadas em atmosfera de ar sintético, sendo diferenciado pela faixa de temperatura de decomposição.

Os dados termogravimétricos encontram-se na Tabela 5.13.

Tabela 5.13 - Dados termogravimétricos das amostras de biodiesel na razão de aquecimento 10 °C.min⁻¹.

Amostras	Atmosferas	Etapas	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	ΔMassa (%)
BM1	Ar Sintético	1	61,73	295,12	94,54
		2	295,12	412,75	5,46
	Oxigênio	1	71,25	291,26	95,94
		2	291,26	517,70	4,06
BM2	Ar Sintético	1	73,74	282,08	96,02
		2	282,08	503,96	3,98
	Oxigênio	1	82,79	285,16	95,46
		2	285,16	486,16	4,54
BM3	Ar Sintético	1	78,73	285,40	94,01
		2	285,40	537,03	5,99
	Oxigênio	1	89,00	278,73	94,02
		2	278,73	506,53	5,98
BM4	Ar Sintético	1	75,78	288,56	94,36
		2	288,56	539,61	5,64
	Oxigênio	1	87,95	287,44	94,54
		2	287,44	532,36	5,46

A ordem crescente de estabilidade térmica das amostras de biodiesel nas atmosferas oxidantes foi: BM1 < BM2 < BM4 < BM3.

As amostras de biodiesel (BM1, BM2 e BM3) apresentaram estabilidade térmica como se esperava em relação à porcentagem de compostos insaturados na composição dos ésteres de ácidos graxos, pois quanto maior a porcentagem de insaturação, menor será a estabilidade em relação à oxidação. Entretanto, o biodiesel 2 apresentou uma menor estabilidade térmica em relação ao biodiesel 4, mesmo tendo um maior percentual de compostos saturados. Provavelmente devido à composição da mistura oleosa que originou esse biodiesel, pois o tamanho da cadeia carbônica do éster pode influenciar na estabilidade.

A probabilidade de existir antioxidantes naturais óleo de soja, é maior no BM4, o que pode ter levado a um aumento da resistência à oxidação.

5.4.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

Na análise de calorimetria das amostras de biodiesel, foram encontrados perfis semelhantes, Figura 5.22. A diferença entre as curvas está relacionada com a energia endotérmica do primeiro evento e a energia exotérmica do segundo evento, pois os eventos posteriores são polímeros de baixo a alto peso molecular formados durante a degradação das amostras, Tabela 5.14.

As análises calorimétricas das amostras de biodiesel na razão de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ apresentaram inicialmente uma transição endotérmica, provavelmente, à volatilização dos ésteres, seguida de uma transição exotérmica associada à combustão das amostras de biodiesel, Figura 5.23.

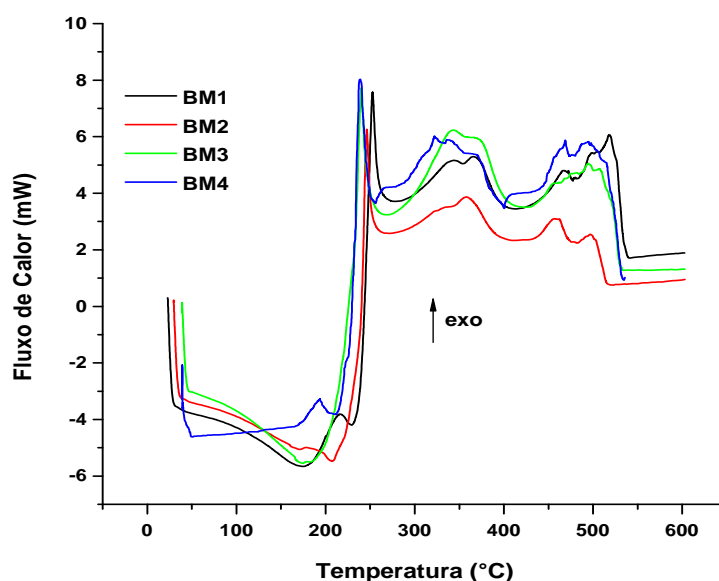


Figura 5.22 - Curvas DSC do biodiesel em atmosfera de ar.

Tabela 5.14 - Dados calorimétricos das amostras de biodiesel.

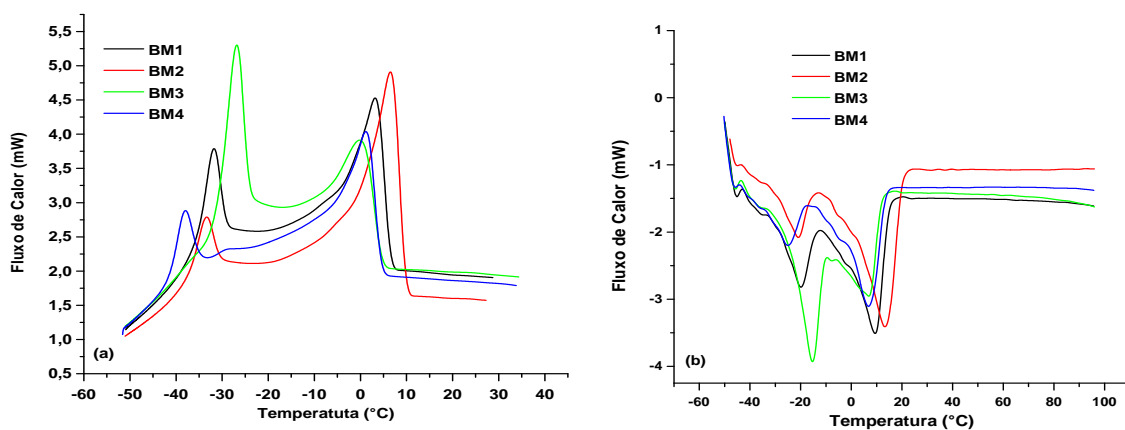
Amostras	Transição	T _{pico} (°C)	Energia (J.g ⁻¹)
BM1	endo	174	99,8
	exo	252	59,3
BM2	endo	176	3,6
	exo	246	26,6
BM3	endo	170	4,3
	exo	240	59,8
BM4	endo	195	57,4
	exo	240	55,8

As temperaturas iniciais do evento térmico das amostras de biodiesel são menores que as obtidas para as misturas oleosas, demonstrando maior volatilidade das amostras de biodiesel e, conseqüentemente, menor estabilidade. Este fato também ratifica quebra das moléculas de triacilglicerídeos das misturas oleosas durante a reação de transesterificação.

5.4.4.3 Análise Térmica Diferencial com Modulação de Temperatura

Nas curvas TMDSC de resfriamento das amostras de biodiesel, foram observados dois picos exotérmicos, referentes ao congelamento das amostras.

O mesmo número de transições foi observado, nas curvas de aquecimento com picos endotérmicos, deslocados para temperaturas maiores. As amostras de biodiesel foram resfriadas, Figura 5.23 (a e b).

**Figura 5.23** - Curvas TMDSC dos biodiesel: (a) resfriamento e (b) aquecimento.

Comparando as misturas e as amostras de biodiesel, podemos observar que devido ao processo de transesterificação as amostras de biodiesel apresentam

temperaturas de cristalização e fusão menores, podendo ser justificado pelo tamanho das cadeias carbônicas apresentarem pesos moleculares menores.

Pode-se observar nas Figuras 5.13(b) e 5.23(b), que as temperaturas de aquecimento são menores para as amostras de biodiesel em relação as misturas.

Os resultados das curvas TMDSC, são apresentados na Tabela 5.15, os valores de Temperatura de Picos e Temperaturas de Cristalização, temperatura “onset”, determinada como o início do processo de solidificação, durante o resfriamento.

Similarmente as misturas M2 e M1, as amostras de biodiesel com maior quantidade de sebo bovino (BM2 e BM1) apresentaram temperaturas *onset* e de cristalização mais altas.

Tabela 5.15 - Temperaturas de cristalização e de pico das amostras de biodiesel.

Amostra	TP ₁	Tc ₁	TP ₂	Tc ₂
BM1	3,03	6,56	-31,84	-28,88
BM2	6,50	10,28	-33,34	-30,17
BM3	-0,03	4,79	-26,75	-23,57
BM4	1,08	4,86	-38,06	-34,28

Tc- Temperatura de Cristalização e TP- Temperatura de Pico.

Após a reação de transesterificação o grau de desordem no sistema torna-se maior, pois a redução do tamanho das moléculas aumenta a mobilidade das moléculas. Conseqüentemente, as amostras de biodiesel apresentaram maior energia de pico que as correspondentes misturas, por exemplo, BM2 (64,4 J/g) e M2 (19,05 J/g).

Na temperatura de fusão existe um equilíbrio entre o estado cristalino bem ordenado e o estado líquido mais aleatório. Uma grande quantidade de energia térmica é necessária para que a estrutura ordenada do cristal passe para uma estrutura mais desordenada no estado líquido, a massa molecular e o tamanho da cadeia podem afetar o ponto de fusão dos compostos. Conseqüentemente os ésteres metílicos de maior cadeia molecular apresentará maior temperatura de cristalização.

Os valores encontrados no PEFF (Figura 5.26) estão próximos das temperaturas de cristalização calculadas por TMDSC, sugerindo que o aparecimento dos cristais pode reduzir o fluxo desse combustível, resultando na elevação dos PEFF. Os resultados evidenciam uma alternativa para determinações de parâmetros estabelecidos pela norma.

5.5 Propriedades Carburantes dos Biodiesel

As propriedades carburantes aproximam as análises laboratoriais das condições legítimas, quando o biocombustível efetivamente pode ser analisado quanto ao seu desempenho. Nesse sentido, as amostras de biodiesel foram avaliadas através dos parâmetros: tempo de consumo em motor estacionário, ponto de fulgor e resíduo de carbono, cujos resultados estão dispostos na Tabela 5.16. Com esses ensaios podemos obter informações importantes em relação ao comportamento do biodiesel como combustível e da qualidade das suas emissões.

Tabela 5.16 - Características carburantes dos biodiesel.

Amostras	BM1	BM2	BM3	BM4	Limite
Consumo (mL.min ⁻¹)	9,71	9,77	9,97	9,76	--
Ponto de Fulgor (°C)	121,0	139,0	121,0	155,0	Mín.100,0
Resíduo de Carbono (% massa)	0,02	0,00	0,02	0,02	Max. 0,05

O consumo de combustível no motor estacionário apresentou a seguinte ordem de consumo: BM1 ~ BM4 ~ BM2 < BM3, com variação de consumo entre as amostras de no máximo 2,6%. O Diesel (contendo 3% de biodiesel) obtido nos postos de combustíveis de João Pessoa – PB, também foi avaliado sob mesmas condições e o mesmo apresentou um consumo de 11,58 mL.min⁻¹, sendo este valor 14 % a mais em relação ao biodiesel de maior consumo (BM3) e de 16 % em relação ao de menor consumo (BM1).

Durante as realizações dos ensaios de consumo em motor estacionário com amostras de biodiesel não foi percebida qualquer flutuação significativa no funcionamento do motor, em relação à emissão de gases, ritmo de funcionamento, trepidações ou ruídos que pudessem implicar em uma diferença do desempenho, em relação ao apresentado com o diesel fóssil.

Os pontos de fulgor (ou pontos de ignição) maiores que 100 °C para os biodiesel foram mais elevados que os valores encontrados para o diesel mineral (menor que 50 °C). O comportamento de ponto de fulgor diferenciado para o biodiesel torna-o mais seguros em relação ao diesel durante o armazenamento e transporte.

5.6 Armazenamento

Durante o armazenamento a qualidade das amostras de biodiesel pode sofrer alterações que podem prejudicar o seu uso como combustível. Na tentativa de prever a vida de prateleira (condições de envelhecimento), a estabilidade do biodiesel foi monitorada por métodos, tais como: teor de água, índice de acidez, ponto de entupimento de filtro a frio e estabilidade à oxidação a 110 °C. Os valores dos parâmetros que dizem respeito à qualidade do biodiesel são contidos na Tabela 5.17.

Tabela 5.17- Especificação do biodiesel.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Massa específica a 20° C	(kg/m ³)	850-900	7148	1298	EN ISO 3675
			14065	4052	EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40 °C	(mm ² /s)	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Ponto de entupimento de filtro a frio	(°C)	19	14747	6371	EN 116
Estabilidade à oxidação a 110 °C	(h)	6	-	-	EN 14112 (10)
Teor de Água	(mg/kg),	500	-	6304	EN ISO 12937
Índice de acidez	(mg KOH/g),	0,50	14448	664	EN 14104 (10)

Fonte: Agência nacional do Petróleo, 2008

Algumas propriedades do biodiesel estão relacionadas com a constituição de seus ésteres e servem para prever a sua qualidade como combustível.

5.6.1 Massa Específica a 20°C

A avaliação da massa específica tem como objetivo restringir o uso de algumas matérias-primas. Já que os motores são projetados para operar com combustível em uma determinada faixa de densidade, tendo em vista que a bomba injetora dosa o volume injetado.

Os valores das massas específicas encontrados para o biodiesel tiveram um leve aumento durante o armazenamento feito em vidro âmbar e temperatura ambiente, mas todos dentro dos limites estabelecidos pela ANP (850-900 Kg.m⁻³), Figura 5.24.

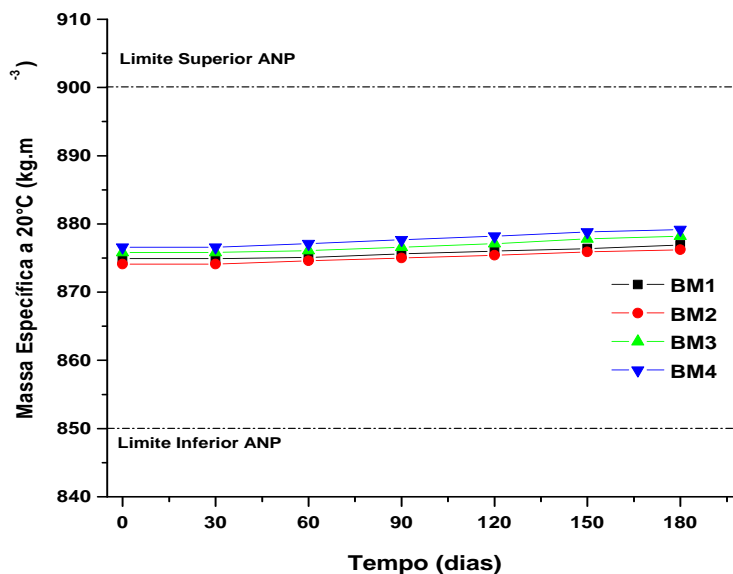


Figura 5.24 - Variação da densidade com o tempo de armazenamento de 180 dias das amostras de biodiesel.

As amostras de biodiesel apresentaram a seguinte ordem de massa específica: $BM2 < BM1 < BM3 < BM4$, essa sequência comprova que o BM4 possui uma maior massa molecular em relação aos demais, pois quanto à massa molar, maior será a massa específica da amostra.

A resolução brasileira estabelece que o biodiesel produzido tenha um prazo máximo de um mês, a contar da data de certificação, para ser comercializado. Nos experimentos realizados os valores de massa específica não sofreram alteração significativa durante o armazenamento, todos os biodiesel encontraram-se dentro dos limites estabelecidos pela ANP. Portanto, todos estando aptos para ser comercializados no que se refere ao período de armazenamento avaliado.

5.6.2 Viscosidade Cinemática

A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de insaturação da cadeia alquílica, dificultando o processo de queima na câmara de combustão do motor. De acordo com a Tabela 5.12 a composição de ésteres metílicos de cadeia saturada de menor peso molecular, é maior para o BM3, evidenciando assim uma menor viscosidade.

A faixa de viscosidade permitida pela RANP 007/08 é de 3,0 a 6,0 mm²/s.

Na Tabela 5.12 encontra-se a porcentagem dos ésteres metílicos saturados, contudo podemos sugerir que a viscosidade cinemática das amostras de biodiesel apresentou comportamento como o esperado, ou seja, quanto maior o grau de saturação, menor será sua viscosidade, outro fator que contribui para uma melhor viscosidade é o tamanho dos ésteres que compõem o biodiesel, quanto menor a cadeia, melhor será sua viscosidade. Entre as amostras de biodiesel analisadas, a que apresentou a menor viscosidade foi o BM3, pois o mesmo apresentou uma quantidade considerável de éster de ácido graxos láurico, o que torna essa amostra de biodiesel menos viscosa em relação às demais. Na Figura 5.25, pode-se observar que as amostras de biodiesel não apresentam alterações significativas no aumento de viscosidade durante o período de armazenamento.

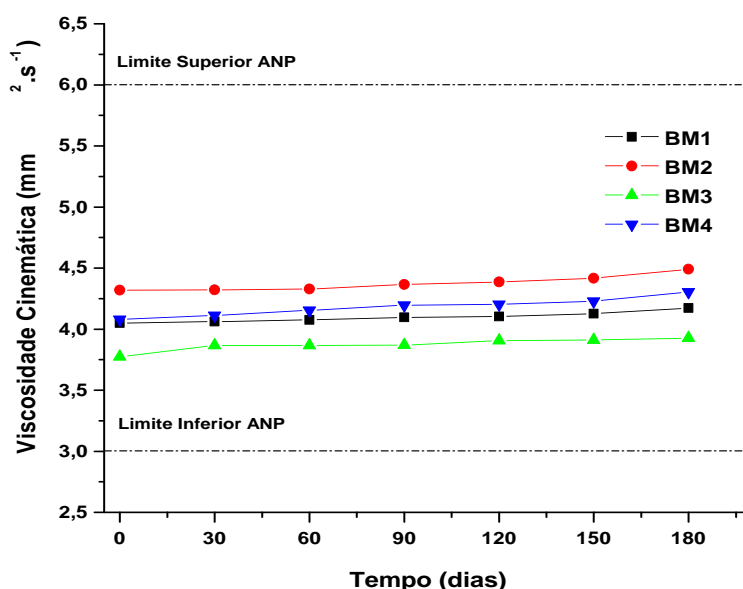


Figura 5.25- Variação da viscosidade cinemática com o tempo de armazenamento de 180 dias das amostras de biodiesel.

5.6.3 Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

Os valores de PEFF para os biodiesel variaram entre 4 °C e 11 °C e estão de acordo com o limite máximo que é de 19 °C, estabelecido pelo Regulamento Técnico da Resolução N° 07 de 19/03/2008, sugerindo que podem ser usados em qualquer região do país e nas diversas condições climáticas.

As amostras de biodiesel com maior quantidade de sebo bovino (BM1 e BM2) apresentaram os maiores valores de PEFF, Figura 5.26. O teor mais elevado de ésteres metílicos saturados facilita à nucleação e posterior cristalização a baixas temperaturas,

restringindo, assim a circulação do combustível pelos filtros e sistema alimentação durante a partida do motor.

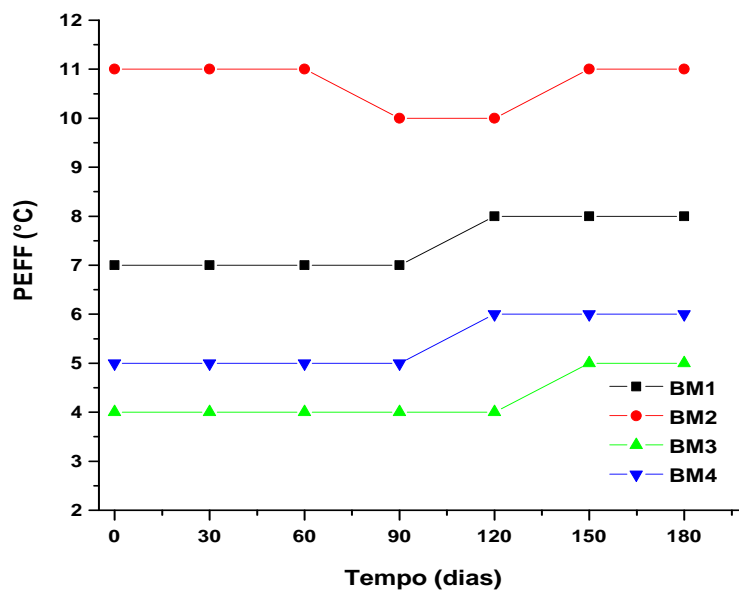


Figura 5.26 - Variação do PEF com o tempo de armazenamento de 180 dias das amostras de biodiesel.

Nas Figuras 5.27 e 5.28 encontram-se os resultados de Ponto de Névoa (PN) e Ponto de Fluidez (PF), também referidos neste item, corroborando a mesma tendência dos resultados de PEF, portanto essas análises são respeitáveis no acompanhamento da qualidade dos biocombustíveis (biodiesel) comercializados no país.

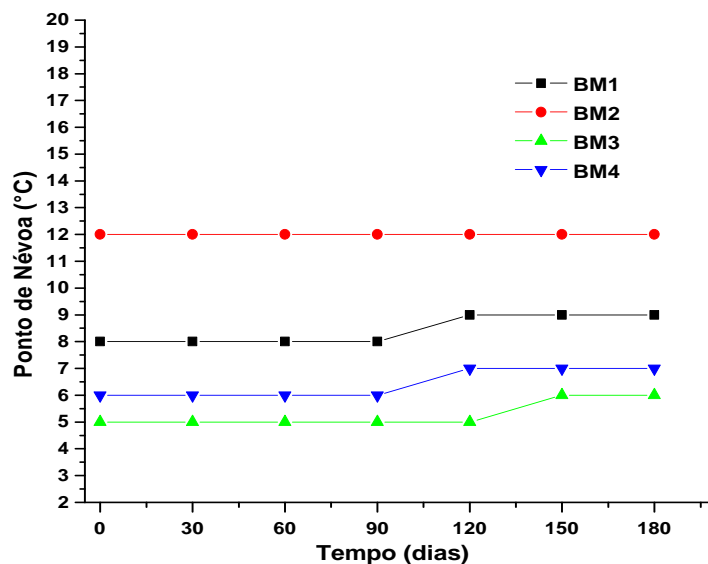


Figura 5.27 - Variação do ponto de névoa com o tempo de armazenamento de 180 dias das amostras de biodiesel.

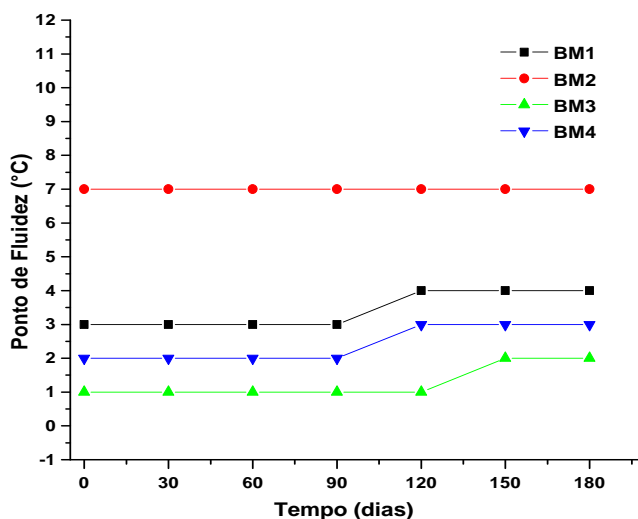


Figura 5.28 - Variação do ponto de fluidez com o tempo de armazenamento de 180 dias das amostras de biodiesel.

Os pontos de névoa, de entupimento de filtro a frio e de fluidez das amostras de biodiesel investigados por métodos convencionais quando comparado com as temperaturas onset e de pico tiveram correlação. Os PN e PEFF correlacionaram com as T_{onset} obtidas das curvas de TMDSC, sendo maiores para o biodiesel com maior teor de estearato de metila. A proximidade do PN e PEFF pode estar relacionada aos tamanhos dos cristais, isto é, o surgimento dos primeiros cristais foi suficiente para restringir a passagem do biodiesel pelo meio poroso. Houve também correlação entre o PF e a temperatura de pico, indicando que a fluidez cessa após cristalização de ésteres de ácidos graxos mais pesados.

Pode-se observar que as propriedades do biodiesel em baixas temperaturas estão de acordo com os limites máximos estabelecidos pelo Regulamento Técnico nº 1 da Resolução 07 de 19/03/2008 da ANP.

5.6.4 Estabilidade Oxidativa

A estabilidade oxidativa do biodiesel está diretamente relacionada com o grau de insaturação dos alquil ésteres presentes, como também, com a posição das duplas ligações na cadeia carbônica. A alta temperatura e a exposição ao ar são fatores importantes que afetam a estabilidade do biodiesel, contudo, esta é significativamente afetada quando estes dois fatores estão presentes ao mesmo tempo. A presença de água no biodiesel pode promover também a oxidação (oxidação hidrolítica), no entanto, em menor extensão.

A estabilidade à oxidação é um parâmetro que merece especial atenção, sobretudo em climas quente, pois é relevante para assegurar que, mesmo depois de algumas semanas de armazenamento em condições normais, o produto não tenha sido degradado.

A estabilidade oxidativa foi avaliada pelo aumento da condutividade elétrica ($\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$) da água, um indicativo da formação de compostos secundários de oxidação, método Rancimat. Os ésteres de ácidos graxos que compõem cada biodiesel caracterizam-se como um fator importante para determinar a estabilidade oxidativa. Cadeias graxas insaturadas são mais propensas a oxidação que as cadeias saturadas.

O período de 6 h é o mínimo estabelecido pela ANP e conforme mostrado na Figura 5.29.

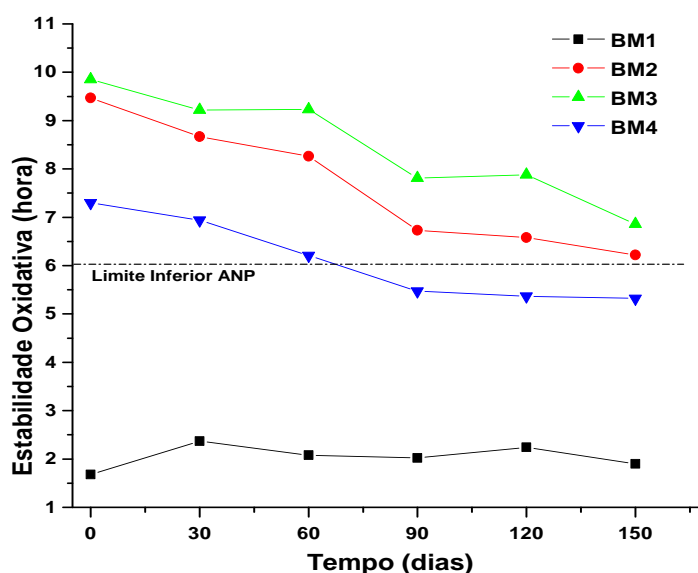


Figura 5.29 - Variação da estabilidade oxidativa com o tempo de armazenamento de 150 dias das amostras de biodiesel.

As amostras de biodiesel apresentaram um tempo de indução dentro do limite até 60 dias de armazenamento, com exceção do BM1. Após esse período e até 150 dias, somente o BM2 e BM3 cumpriram a exigência da ANP, com 180 dias não foi possível detectar a estabilidade de nenhuma amostra de biodiesel. O uso de misturas de matérias-primas para a obtenção de biodiesel pode ser uma boa alternativa, pois podemos aproveitar um material graxo com baixa estabilidade adicionando a outro que possua alta estabilidade oxidativa, obtendo um biodiesel com mais qualidade.

5.6.5 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada - PDSC

A análise por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) foi utilizada para indicar a tendência de oxidação das amostras de biodiesel, ratificando que as amostras com maior grau de insaturação são mais vulneráveis ao processo de oxidação. Entre as amostras analisadas as que apresentaram maior período de indução e maior temperatura de indução oxidativa foi o BM2 seguido de BM3. Esse fato pode ser atribuído ao fato que ambos apresentam maior teor de compostos saturados.

As amostras BM1 e BM4, apresentaram menores períodos de indução e temperatura de indução oxidativa, esse fato pode ser elucidado pela composição graxa dessas amostras, pois apresentam mais compostos insaturados, facilitando a propagação do oxigênio e tornando-se facilmente oxidável. A Figura 5.30 (a) e (b) apresentam as curvas de PDSC da temperatura e do período de indução oxidativa das amostras de biodiesel.

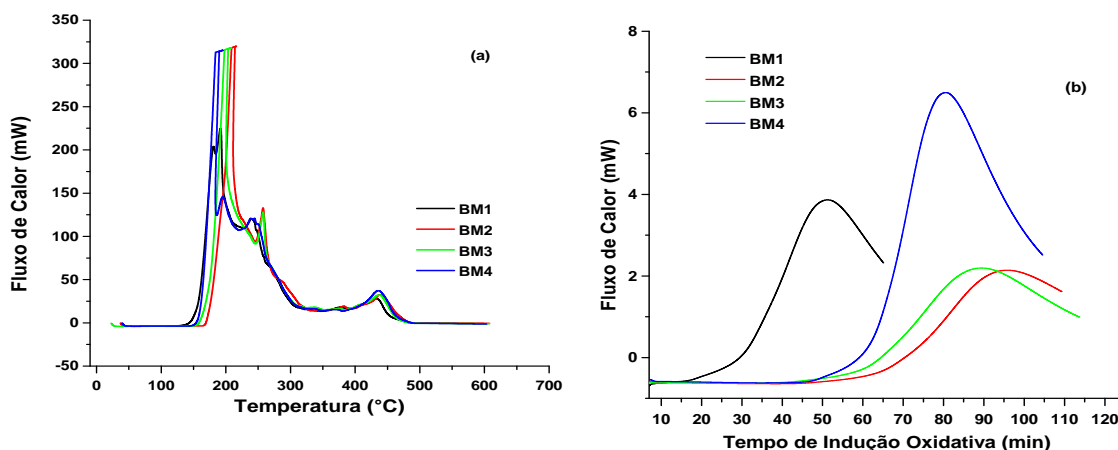


Figura 5.30 - Estabilidade Termo-oxidativa determinada por PDSC das amostras de biodiesel, (a) dinâmica e (b) isoterma.

É importante ressaltar que o processo obtido no PDSC, possui a pressão como uma variável a mais em relação ao ensaio realizado pela técnica de Rancimat, e com isso o tempo de envelhecimento é mais acelerado.

O período de indução e temperatura (OIT) de indução oxidativa (TO) das amostras de biodiesel apresentaram a seguinte ordem: $BM1 < BM4 < BM3 < BM2$.

Na Tabela 5.18, podemos analisar os resultados das análises de estabilidade oxidativa pelo método EM 14112 (Rancimat) e estabilidade termo-oxidativa por PDSC (dinâmica e isoterma).

Tabela 5.18 - Valores das análises por PDSC e Rancimat.

Amostra	OIT-PDSC (min)	TO-PDSC (°C)	PI-Rancimat (h)
BM1	28,31	155	1,68
BM2	62,98	172	9,47
BM3	58,29	169	9,85
BM4	52,59	159	7,30

OIT-PDSC – Tempo de Indução Oxidativa por PDSC, PI – Período de indução oxidativa por Rancimat.

5.6.6 PetroOXY

Este método determina o tempo de indução oxidativa de acordo com o consumo de oxigênio a pressões elevadas. Quanto maior a estabilidade do composto, maior será o tempo de indução oxidativa, iniciando o processo oxidativo, com a formação de radicais livres, o consumo de oxigênio será mais rápido, pois os peróxidos são formados. A aceleração se dá em virtude do processo oxidativo atingir a fase de propagação, etapa mais importante do processo oxidativo, pois os radicais livres formados atuam como propagadores da reação, no entanto favorece a polimerização e a formação de outros compostos oxigenados, produtos da cisão e rearranjo dos peróxidos como epóxidos, compostos voláteis e não voláteis.

Comparando a estabilidade das amostras de biodiesel de sebo bovino, babaçu e soja, observa-se uma maior estabilidade oxidativa para o biodiesel de babaçu, o que já era esperado, pois na sua composição podemos observar a predominância o laurato de metila seguido pelo miristato e oleato. Por apresentar uma maior composição de compostos saturados, conseqüentemente o biodiesel de babaçu apresenta a maior estabilidade⁵².

Entre as amostras de biodiesel (obtido das misturas oleosas), podemos observar que, as que possuem maior percentual de ésteres saturados apresentam melhor estabilidades oxidativa, como é o caso do BM1, BM2 e BM3 (Tabela 5.19).

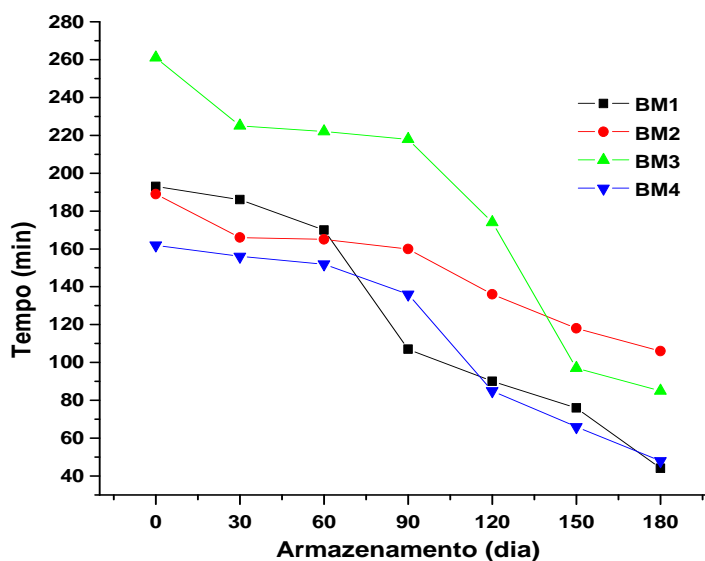
Tabela 5.19 - Estabilidade das amostras de biodiesel pela técnica PetroOXY.

Amostra	Pressão Inicial kPa	Pressão Máxima kPa	Pressão Final kPa	Tempo h:min:s
Bio Babaçu	699	927	907	6:48:19
Bio Sebo Bovino	705	928	835	1:12:45
Bio Soja	695	906	815	1:23:18
BM1	695	915	823	3:13:18
BM2	700	901	811	3:08:38
BM3	699	927	907	4:20:00
BM4	698	911	820	2:41:36

Conferindo o tempo de indução do BM4 e o biodiesel de soja, observou-se que o BM4 é bem mais instável, pois o biodiesel de soja apresenta 55,3% de éster linoléico¹²⁴, enquanto que o BM4 apresenta 24% do mesmo éster

Levando em consideração os resultados obtidos fica evidente que apenas as amostras de biodiesel produzidos com material graxo de alto teor de saturação, atenderá às exigências da norma em vigor. Entretanto, o uso de mistura de diferentes matérias-primas pode ser uma alternativa, uma vez que, o acréscimo de pequenas quantidades de matéria-prima altamente estável para obtenção do biodiesel, aumenta bastante a resistência à oxidação do produto final, o que pôde ser verificado no caso do BM4.

A Figura 5.31, apresenta a estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel durante o armazenamento de 180 dias avaliados pelo PetroOxy.

**Figura5.31** - Estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel analisado por PetroOXY.

Comparando o tempo de indução do BM3 e BM4, observa-se que o BM3 apresenta-se mais estável, o que é esperado em virtude da quantidade de compostos saturados. O BM4 por apresentar maior porcentagem de compostos insaturados, o que favorece o processo oxidativo. A análise não forneceu informações a respeito dos produtos de oxidação formados. Diante desse comportamento podemos avaliar que este método isotérmico é sensível para a determinação do OIT, e que permite avaliar o grau de degradação do biodiesel.

5.6.7 Teor de Água

O teor de água estabelecido para o biodiesel pela ANP é de 500 mg/kg de água. Na Figura 5.32 pode-se observar entre as amostras de biodiesel, a que não correspondeu aos limites estabelecido foi à amostra BM4, pois o teor de água excedeu o especificado que é permitido. O BM4 após 30 dias de armazenamento apresentou-se fora da norma. O BM3 permaneceu com o teor de água dentro do limite exigido por 60 dias, e a amostra que apresentou o melhor resultado foi o BM2, permanecendo durante 90 dias com teor de água abaixo do limite superior que a ANP exige.

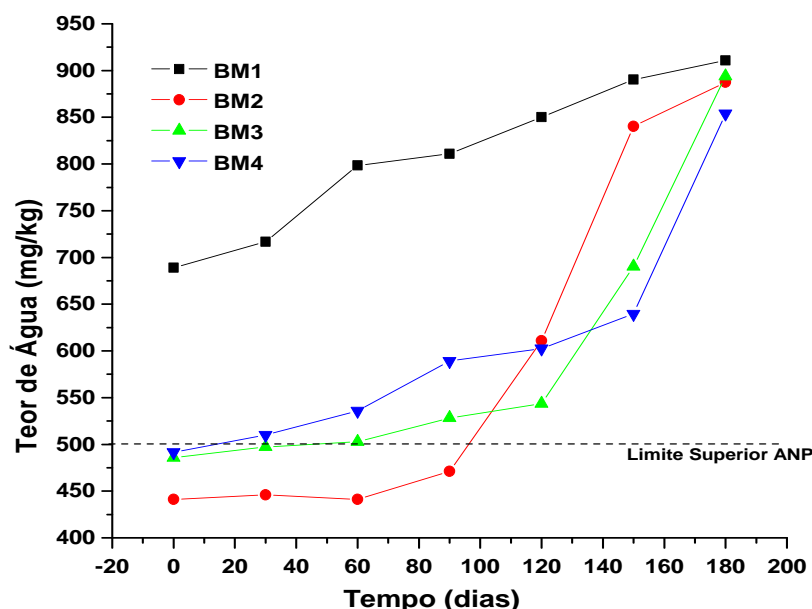


Figura 5.32 - Variação do teor de água com o tempo de armazenamento.

O sucesso na operação de secagem do biodiesel não é suficiente para garantir que o produto seja entregue ao consumidor final com baixo teor de água. Isto ocorre

porque a afinidade do biodiesel pela água torna o produto tão higroscópico que o simples contato com a umidade do ar pode elevar consideravelmente o seu teor de água. A água, além de promover a hidrólise do biodiesel resultando no aumento do índice de acidez, também está associada à proliferação de micro-organismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos

5.6.8 Índice de Acidez

Na Figura 5.33 observar-se que durante o período de armazenamento (180 dias) houve um aumento nos valores encontrados para todas as amostras de biodiesel, como já era de se esperar, as mesmas estão dentro do limite estabelecido pela ANP.

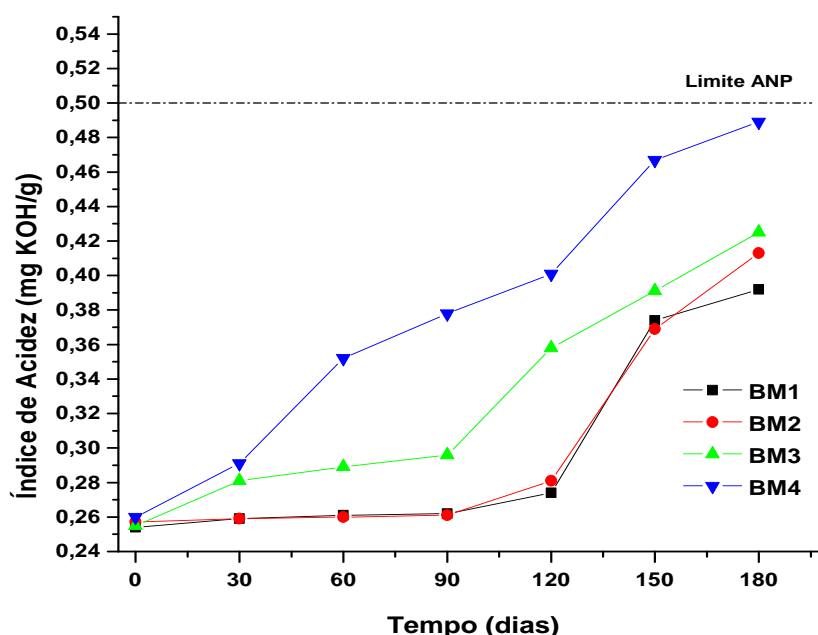


Figura 5.33 - Variação do índice de acidez com o tempo de armazenamento.

O índice de acidez influencia na hidrólise do biodiesel e oxidação quando em valores altos. Além disso, a acidez elevada pode catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão. Também no caso do emprego carburante do óleo, a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor. Portanto, o monitoramento do índice de acidez é de fundamental importância durante o armazenamento, pois a alteração dos valores neste período pode significar a presença de água.

Capítulo 6

CONCLUSÃO

6 Conclusão

- ✚ Os resultados da caracterização físico-química do sebo bovino, óleo de babaçu e óleo de soja, demonstram que há condições de utilizá-los como matérias-primas para a formação das misturas oleosas, sem que haja a necessidade de neutralização.
- ✚ A quantificação dos ácidos graxos obtidos por normalização das áreas relativas aos picos cromatográficos apresentaram comportamento como esperado, de acordo com a proporção das matérias-primas utilizadas em cada mistura, e os resultados das análises físico-químicas não apresentaram alterações que comprometessem a qualidade do biodiesel.
- ✚ Cada amostra de biodiesel, obtida através da rota metílica, apresentou resultados satisfatórios quanto às suas características físico-químicas. Cada biodiesel apresentou pureza com teor de ésteres maior que 99%, obedecendo às normas estabelecidas pela ANP.
- ✚ A decomposição térmica das misturas oleosas em atmosferas oxidantes apresentou três etapas de decomposição, e a mistura oleosa que apresentou a melhor estabilidade térmica foi a M3. A decomposição térmica das amostras de biodiesel, realizadas nas mesmas condições que as misturas oleosas apresentaram apenas duas etapas de decomposição, o BM3 proveniente da M3, também apresentou a melhor estabilidade térmica entre as amostras de biodiesel, pois quanto maior o teor de compostos saturados, melhor será sua estabilidade térmica.

- ✚ Durante o armazenamento do biodiesel, as amostras que apresentaram os melhores resultados no tempo de vida útil, foram o BM2 e BM3. Com esses resultados podemos prever a qualidade do biodiesel que será consumido.

Capítulo 7

REFERÊNCIAS

7 Referências

¹ WWW.mme.gov.br, acessada em Novembro de 2008.

² GALVÃO, L. P.F.C.; *Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona*. Natal. Programa de Pós-Graduação em Química, UFRN, 2007. Dissertação de Mestrado, 138 p.

³ VICHI, M. M.; MANSOR, M. T. C.; Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial. *Química Nova*. **32, 3, 757-767, 2009.**

⁴ PARENTE, E. J. S. *Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado*. Fortaleza, Brasil: Unigráfica, 2003.

⁵ BARROS, A. V. *Produção de biodiesel a partir de sistemas agroflorestais em Vazante, Minas Gerais*. Belém, Curso de Pós-graduação em Ciências Agrárias da Universidade Federal Rural da Amazônia, UFRA, 2005. Tese de Doutorado. Disponível em: <<http://www.ipef.br/servicos/teses/?Id=125>>. Acessado em: 15/12/2007.

⁶ BIODIESEL. Disponível no site:<<http://www.biodiesel.gov.br>>. Acessado em 28/11/2005.

⁷ POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil, *Energy Policy*, **2007**.

⁸ Kyoto Protocol. Disponível em:
<<http://www.greenpeace.org/international/news/kyoto-protocol-becomes-law>>.
Acessado em: 18/03/2005.

⁹ LEUNG, D. Y. C., LUO, Y.; CHAN, T. L. Optimization of exhaust emissions of a diesel engine fuelled with biodiesel. *Energy & Fuels*, **20:1015-1023, 2006.**

¹⁰ FANGRUI, M.; HANNA, M. A. Biodiesel Production: a review. *Bioresource Technology*. **70, 1-15, 1999.**

-
- ¹¹ FREITAS, C. H.; PENTEADO, M. C. P. S. *Vantagens do Biodiesel no Brasil. Biodiesel Energia do Futuro*. Monte Alto : Letra Boreal, 2006, pp. 19-21.
- ¹² Empresa de Pesquisa Energética (EPE); Balanço Energético Nacional 2007 (BEM 2007), Ministério de Minas e Energia; [WWW.mme.gov.br](http://www.mme.gov.br), acessada em maio de 2009.
- ¹³ DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy*, **35:4661–4670, 2007**.
- ¹⁴ RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K.; KUCEK, K. T.; WILHELM, H. M. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento**. v. 31, p. 28-37, 2003. Disponível em: <<http://www.biotecnologia.com.br>>. Acessado em: 26/08/2006.
- ¹⁵ KUCEK K. T, CESAR-OLIVEIRA M. A. F, WILHELM H. M, et al. Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides. *Journal of the American Oil Chemists Society*, **84(4):385-392, 2007**.
- ¹⁶ PETROBRAS, Petróleo Brasileiro S.A. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br>> Acesso em: 10 de setembro de 2008.
- ¹⁷ BAIRD, C. *Química ambiental*. 2º Ed. São Paulo: ARTMED EDITORA S. A. 2002. 4. 195-211.
- ¹⁸ BANNAYAN, M.; KOBAYASHI, K.; KIM, H.; MARK, L.; OKADA, M.; MIURA, S. Modeling the interactive effects of atmospheric CO₂ and N on rice growth and yield. *Field Crops Research*. 93: 237, 2005.
- ¹⁹ CARCAILLET C.; ALMQUIST, H.; ASNONG, H.; BRADSHAW, R. H. W.; ARRÍÓN, J. S.; GAILLARD, M.; GAJEWSKI, K.; HAAS, J. N.; HABERLE, S. G.; Hadorn, P. Holocene biomass burning and global dynamics of the carbon cycle. *Chemosphere*. **49: 845, 2002**.
- ²⁰ RAGHUVANSHI, S P.; CHANDRA, A.; RAGHAV, A. K. Carbon dioxide emissions from coal based power generation in India. *Bioresour. Technol*. **47: 427, 2006**.
- ²¹ WIHERSAARI, M. Greenhouse gas emissions from final harvest fuel chip production in Finland. *Biomass and Bioenergy*. **28: 435, 2005**.
- ²² SILVEIRA, J. L.; CARVALHO, J. A.; VILLELA, I. A. C. Combined cycle versus one thousand diesel power plants: pollutant emissions, ecological efficiency and economic analysis. *Energy. Convers. Manage*. **56: 56, 2005**.

-
- ²³ DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; ARNAL, J. M.; GÓMEZ, J.; LÓPEZ, F. J.; *Fuel*, **2003**, 82, 1311.
- ²⁴ TURRIO-BALDASSARRI, L.; BATTISTELLI, C. L.; CONTI, L.; CREBELLE, R.; De BERARDIS, B.; IAMICELE, A. L.; GAMBINO, M.; IANNACCONE, S.; *Science of the total Environment*, **2004**, 327, 147.
- ²⁵ OMACHI, I. H., RODRIGUES, L. G., STOLF, M., CANNAVAL, R., SOBREIRO, R. Produção de biomassa florestal para exportação: o caso da AMCEL. *Biomassa & Energia / Rede Nacional de Biomassa para Energia – Viçosa: RENABIO: UFV. v. 1, n. 1, p. 29-36, 2004.*
- ²⁶ SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B., *Química Orgânica*, 8ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- ²⁷ MORETTO, E.; FETT, R. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*. São Paulo: Livraria Varela, 1998.
- ²⁸ KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuels components. *Fuel*, **2005**, **84**:1059-1065.
- ²⁹ MEHER, L.C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10:248–268, 2006.
- ³⁰ VARGAS, R. M.; SERCHELI, R.; SCHUCHARDT, U. Transesterification of Vegetable Oils: a Review; *J. Braz. Chem. Soc.* 1998, 9(1):199-210.
- ³¹ ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P.; NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S. Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel, Através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras. *Química Nova*, 2000, 23(4):531-537.
- ³² WALTON, J., The Fuel Possibilities of Vegetable oils, *Gas Oil Power*. Chem. Abstr. 1939, 33, 833.
- ³³ CHAVANNE, C. G., Procédé de transformation d'huiles végétales en vue de leur utilisation comme carburants (Procedures for transformation of vegetable oils for their uses as fuels), Patente Bela n° 422,877 (31 e agosto de 1937). Chem. Abstr. 1938, 32, 4313.
- ³⁴ VAN den Abeele, M., L'Huile de Palme: Matière Première pour La Préparation d'un Carburant Lourd Utilisable dans les Moteurs à Combustion Interne (Palm Oil as Raw Material for the Production of a Heavy Motor Fuel), *Bull. Agr. Congo Belge*. 1942, 33, 3-90. Chem. Abstr. 1944, 38, 2805.

³⁵ DUPORT, R., Auto-Ignition Temperatures of Diesel Motor Fuels (Étude sur la Température d'Auto-inflammation des Combustibles pour Moteurs Diesel), Oléaginex. 1946, 1, 149-153. Chem. Abstr. 1949, 43, 2402.

³⁶ ANP *Anuário Estatístico 2007*. Disponível em:
<http://www.anp.gov.br/doc/dados_estatisticos/Importacoes_e_Exportacoes_m3.xls>
Acessado em: 15/11/2007.

³⁷ WANG, W. G.; LYONS, D. W.; CLARK, N. N.; GAUTAM, M. Emissions from nine heavy trucks fueled by diesel and biodiesel blend without engine modification. *Environ. Sci. Technol.*, 34:933-939, 2000.

³⁸ OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O. Biodiesel: Uma Experiência de Desenvolvimento Sustentado. Rio de Janeiro. IX CBE, 4:17-72, 2002.

³⁹ GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, 86:1097– 1107, 2005.

⁴⁰ CEOTTO, E. The issues of energy and carbon cycle: new perspectives for assessing the environmental impact of animal waste utilization. *Bioresour. Technol.* 96: 191, 2005.

⁴¹ ANP (2008) - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Disponível em: <http://www.anp.gov.br>, **Acessado em 10 de outubro de 2008.**

⁴² WANG, R., Development of Biodiesel Fuel. *Taiyangneng Xuebao*. Chem. Abstr. 1988, 11, 26233.

⁴³ CAMPESTRE - CAMPESTRE IND. E COM. DE ÓLEOS VEGETAIS LTDA. Sebo bovino. Disponível em: <http://www.campestre.com.br>. Acessado em Maio de 2009.

⁴⁴ www.revistabiodiesel.com.br/por-dentro-do-biodiesel/8.html . Acesso em: (25/09/09)

⁴⁵ www.campestre.com.br/ .Acesso em agosto de 2009.

⁴⁶ ALCANTARA, R.; AMORES, J.; CANOIRA, L.; FIDALGO, E.; FRANCO, M. J.; NAVARRO, A.; Biomass. *Bioenergy*, 2000,18, 515.

⁴⁷ NELSON, R. G.; SCHOROCK, M. D.; *Biom. Bioenergy*. 2006, 30, 584.

⁴⁸ BIODIESELBR: Sebo de boi pode virar biodiesel. O Estado de S. Paulo. Junho 2006. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/>> . Acessado em: Maio de 2009.

-
- ⁴⁹ MOURA, K. R. M. Otimização do Processo de Produção de Biodiesel Metílico do Sebo Bovino Aplicando um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e a Avaliação da Estabilidade Térmica. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB, Tese de Doutorado, 2008.
- ⁵⁰ SOLER, M. P. et al. Tecnologia de quebra do coco babaçu (*Orbignya speciosa*). Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 27(4): 717, 2007.
- ⁵¹ LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; SANTOS Jr., J. R.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R.; Biodiesel de Babaçu (*Orbignya sp.*) Obtido por via Etanólica. Química Nova. 2007, vol. 30, nº3, 600-603.
- ⁵² MORETTO, E.; FETT, R. Óleos e gorduras vegetais (processamento e análises). Ed. UFSC: Florianópolis, 1989.
- ⁵³ SANTOS, J. R. J. Biodiesel de Babaçu: Quimiometria, Misturas Binárias e Avaliação Térmica. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB, Tese de Doutorado, 2008.
- ⁵⁴ SANTOS, N. A.; SANTOS, J. R. J.; SINFRONIO, F. M. S.; BICUDO, T. C.; SANTOS, I. M. G.; ANTONIOSI, N. R. FILHO, FERNADES, V. J. Jr e SOUZA, A. G. thermo-oxidative stability and cold flow properties of babassu biodiesel by PDSC and tmdsc techniques., *J. Them. Anal. Calorim.* **2009**. Doi:10.1007/s 10973-008-9719-2.
- ⁵⁵ SIMONNE, A. H.; Smith, M.; Weaver, D. B.; Vail, T.; Barnes, S.; WEI, C.I. Retention and changes of soy isoflavones and carotenoids in immature soybean seeds (Edamame), during processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48:6061-6069, 2000.
- ⁵⁶ EMBRAPA SOJA. Tecnologia de Produção de Soja – Paraná 2007. Londrina, PR, 2006. Disponível em: www.cnpso.embrapa.br/download/publicacao. Acessado em maio de 2008.
- ⁵⁷ NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Utilization of used frying oil for the production of biodiesel. *Química Nova*, 23:531-537, 2000.
- ⁵⁸ AGROSOFT BRASIL. *Conab estima em 135,5 milhões de toneladas safra de grãos 2007-2008*. Disponível em: < www.agrosoft.org.br >. Acessado em dezembro de 2008.
- ⁵⁹ Centro de Inteligência da Soja. *Notícia 08/11/2007*. Disponível no site: <<http://www.cisoja.com.br>> Acessado em novembro de 2008.

⁶⁰ FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. *Biodiesel de Soja – Razão de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Geradores de Energia. Quím Nova.* **28(1): 19, 2005.**

⁶¹ CANDEIA, R. A.; FREITAS, J. C. O.; SOUZA, M. A. F.; CONCEIÇÃO, M. M.; SANTOS, I. M. G.; SOLEDADE, L. E. B e SOUZA, A. G. thermal and rheological behavior of diesel and methanol biodiesel blends. . *J. Them. Anal. Calorim.* **87(3): 653, 2007**

⁶² CANDEIA, R.A.; SILVA, M.C.D.; CARVALHO, J. R. FILHO.; BRASILINO, M.G.A.; BICUDO, T.C.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G. Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel–diesel blends. *Fuel.* **88: 738, 2009.**

⁶³ Boletim Mensal do Biodiesel. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 21/07/2009.

⁶⁴SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica. *Química Nova*, 30(3):667-676, 2007.

⁶⁵ WRIGHT, H. J.; SEGUR, J. B.; CLARK, H. V.; COBURN, S. K.; LANGDON, E. E.; DUPUIS, E. N. A Report on Ester Interchange. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 21(5):145-148, 1944.

⁶⁶FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Quantitation in the analysis of transesterified soybean oil by capillary gas-chromatography. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 63, p. 1370 -1375, 1986.

⁶⁷ BARNWAL B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9:363–378, 2005.

⁶⁸ GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, **86:1097– 1107, 2005.**

⁶⁹ ANTOLÍN, G.; TINAUT, F.V.; BRICEÑO, Y.; CASTAÑO, V.; PÉREZ, C.; RAMÍREZ, A. I. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. *Bioresource Technology*, **83:11-114, 2003.**

⁷⁰ NABI, M. N.; AKHTER M. S.; ZAGLUL SHAHADAT, M. M. Improvement of engine emissions with conventional diesel fuel and diesel-biodiesel blends. *Bioresource Technology*. v. 97, p. 372-378, 2006.

⁷¹ KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuels components. *Fuel*, **84:1059-1065**, 2005.

⁷² HAAS, M. J.; SCOTT, K. M.; ALLEMAN, T. L. & MCCORMICK, R. L.; *Energy Fuels*, 15 (5): 1207, 2001.

⁷³ LOUZEIRO, H. C.; MOUZINHO, A. M. C.; NASCIMENTO, A. A.; CONCEIÇÃO, M. M.; SOUZA, A. G.; SILVA, F. C.; Determinação do Teor de Glicerina Livre em Biodiesel por Espectrofotometria do UV-Visível. In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006, Brasília. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006. v 1, p. 286-290.

⁷⁴ DANTAS, M. B.; ALMEIDA, A.A.F.; CONCEIÇÃO, M. M.; FERNANDES JR., V. J.; SANTOS, I. M. G.; SILVA, F.C.; SOLEDADE, L.E.B.; SOUZA, A. G.; Characterization and kinetic compensation effect of corn biodiesel. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 87 (3), p. 847–851, 2007.

⁷⁵ BIODIESELBR. Ano 1. Pág. 46-49. N°6. Ago/Set. 2008.

⁷⁶ KNOTHE, G., et al. A História dos Combustíveis Derivados de Óleos Vegetais. *Manual do Biodiesel*. 1. São Paulo : Edgard Blucher, 2006.

⁷⁷ KNOTHE, G.; A.C.MATHEAUS; T.W.RYAN III. Cetane Numbers of Branched and Straight-Chain Fatty Esters Determined in an Ignition Quality Tester. *Fuel*, v. 82, p. 971-975, 2003.

⁷⁸ TAN, C. P.; CHE MAN, Y. B.; SELAMAT, J.; YUSOFF, M. S. A. Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index methods. *Food Chemistry*, v. 76, p. 385-389, 2002.

⁷⁹ VELASCO, J.; ANDERSEN, M. L.; SKIBSTED, L. H. *Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry*. *Food Chemistry*, v. 85, p. 623-632, 2004.

⁸⁰ DUNN, R. O. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel), *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 1071-1085, 2005.

⁸¹ FERRARI, A. R.; OLIVEIRA, V. S. & SEABIO, A.; Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico química e consumo em gerador de energia, *Química Nova*, 28(1): 19-23, 2005.

⁸² BARRERA-ARELLANO, D. *Óleos e Grãos*, 6:10, 1993.

-
- ⁸³ VIEIRA, J. A. V.; PORTILHO, B. D.; LIMA, M. S. DA SILVA. Remoção e Reabsorção de Água em Biodiesel de Mamona e Soja. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília-DF, **2007**.
- ⁸⁴ VIEIRA, J. A. V.; DIAS, B. S.; LIMA, M. S. DA SILVA. Estudo de higroscopicidade do biodiesel. *Petro e Química*, **64-68**, **2006**.
- ⁸⁵ SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. *Quim. Nova*, 22:94,1999.
- ⁸⁶ HALLAWELL, B.; MURCIA, M. A.; CHIRICO, S.; ARUOMA, O. I. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr*, 35:7, 1995.
- ⁸⁷ BERGER, K. G.; HAMILTON, R. J. *Developments in Oils and Fats*; ed. London: Chapman & Hall:, 1995, cap. 7.
- ⁸⁸ FARMER, E. H.; BLOOMFIELD, G. G.; SUNDRALINGAM, S.; SUTTON, D. A. *Trans. Faraday Soc*, 38: 348,1942.
- ⁸⁹ SOUZA, A. G.; OLIVEIRA SANTOS, J. C.; CONCEIÇÃO, M. M.; DANTAS SILVA, M. C.; PRASSAD, S. A. Thermoanalytic and Kinetic Study of Sunflower oil. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 21, n. 2, p. 265-273, 2004.
- ⁹⁰ SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; et al. *Fuel* 2004; 83: 2393–2399.
- ⁹¹ NEFF, W. E.; SELKE, E.; MOUNTS, T. L.; RINSCH, W.; FRANKEL, E. N.; ZEITOUN, M. A. M. Effect of Triacylglycerol Composition and Structures on Oxidative Stability of Oils from Selected Soybean Germplasm. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 69(2), 111-18 1992.
- ⁹² KNOTHE, G., et al., *Manual do Biodiesel*. Traduzido do original *The Biodiesel Handbook* por Luiz Pereira Ramos, São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
- ⁹³ TOLEDO, M. C. F.; ESTEVES, W.; HARTMANN, E. M. *Ciênc. Tecnol. Aliment*, 5:1, 1985.
- ⁹⁴ SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. *Quim. Nova*, 22:94,1999.
- ⁹⁵ JORGE, N.; GONÇALVES, L. A. G. *Boletim SBCTA*, 32: 40, 1998.

-
- ⁹⁶ DROZDOWSKI, B.; SZUKALSKA, E. A rapid instrumental method for the evaluation of the stability of fats. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 64:1008, 1987.
- ⁹⁷ FRANKEL, E. N. In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids. *Trends in Food Science & Technology*, 4(7):220, 1993.
- ⁹⁸ GARCIA-MESA, J. A.; LUQUE DE CASTRO, M. D.; VALCARCEL, M. Factors affecting the gravimetric determination of the oxidative stability of oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 70(3):245, 1993.
- ⁹⁹ HILL, S. E. A comparison of modern instruments for the analysis of the oxidation stability of fats, oils and foods. *Inform*, 5(1):104, 1994.
- ¹⁰⁰ 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*, 40(1):1, 1989.
- ¹⁰¹ LAUBLI, M. W.; 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*, 63(6):792, 1986.
- ¹⁰² HADORN, H.; ZURCHER, K. Zur bestimmung der oxydationsstabilitat von olen und fetten. *Deutsche Lebensmittel Rundschau*, 70(2):57, 1974.
- ¹⁰³ WOESTENBURG, W.J.; ZAALBERG, J. Determination of the oxidative stability of edible oils - interlaboratory test with the automated Rancimat method. *Fette Seifen Anstrichmittel*, 88(2):53, 1986.
- ¹⁰⁴ PETROTEST INSTRUMENTS. Presentation PetroOXY for Biodiesel. Disponível e: www.petrotest.com. Acessado em: 25 de maio de 2010.
- ¹⁰⁵ MAN, J. M.; MAN, L. Automated AOM test for fat stability. *J. American Oil Chemists' Society*, 61(3):534, 1984.
- ¹⁰⁶ LOURY, M. Possible mechanism of autoxidative rancidity. *Lipids*, 7(10):671, 1972.
- ¹⁰⁷ 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*. 2003, Vol. 402, pp. 1-18.
- ¹⁰⁸ GAMELIN, C. D., et al. Evaluation of kinetic parameters of thermal and oxidative decomposition of base oils by conventional, isothermal and modulated TGA, and pressure DSC. *Thermochim. Acta*. 2002, Vols. 392-393, pp. 357-369.

¹⁰⁹ RIGA, A. T.; COLLINS, R. and MLACHAK, G. Oxidative behavior of polymers by thermogravimetric analysis, differential thermal analysis, and pressure differential scanning calorimetry. *Thermochim. Acta*. 1998, Vol. 324, pp. 135-149

¹¹⁰ **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 : s.n., 2001.

¹¹¹ DUNN, R. O. Thermal analysis of of alternative diesel fuels from vegetable oils, *Journal American Oil Chemists Society*, **76: 109, 1999**.

¹¹² SORIANO, JR N. U.; MIGO V. P.; MATSUMURA M., Ozonied vegetable oil as pour point depresant neat biodiesel. *Fuel*, **85: 25, 2005**.

¹¹³ KNOTHE, G., Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, *Fuel Processing Technology*, **86: 1059, 2005**.

¹¹⁴ GARCIA, C. C.; COSTA, B. J.; VECHIATTO, W.W. D., *Influência da concentração do biodiesel metílico de palma no comportamento de misturas biodiesel/diesel*, I Congresso Brasileiro da Rede de Biodiesel, Brasília-DF, **2006**.

¹¹⁵ SOLDI, R. A.; OLIVEIRA, A. R. S.; RAMOS, Luiz P.; OLIVEIRA, M. A. F.; Aditivo Redutor dos Pontos de Névoa do Biodiesel dos óleos de soja e de palma e de suas misturas com o petrodiesel. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília-DF, 2007.

¹¹⁶ KNOTHE, G.; CERMAK, S. C and of wintEVANGELISTA, R. L.; Cuphea Oil as Source h Improved fuel Properties Caused by High Content of Methyl Decanoate. *Energy & Fuel* **2009**, 23,1743-1747.

¹¹⁷ INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v. 1.: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos,3.ed.São Paulo: IMESP, 1985.

¹¹⁸ SILVA, C. L. M. Obtenção de Ésteres Etílicos a partir da Transesterificação do Óleo de Andiroba com Etanol. Campinas, do Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2005. Dissertação de Mestrado. Disponível em:< <http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/ficha67381.htm>> Acessado em: 10/09/2008.

¹¹⁹ FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H., MOUNTS, T. L. Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils; **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 61, n. 10, p. 1638-1643, 1984.

¹²⁰ <http://www.campestre.com.br/> > Acessado em: 11/08/2009 (16:45h).

¹²¹ SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B., *Química Orgânica*, 8^a ed., Rio de Janeiro: LTC, 2006.

¹²² FRANKEL, E. N.; Trends Food Sci. & Technol. 1993, 4, 220; BERSET, C.; CUVELIER, M.-E.; *Sciences des Aliments*, 16, 219, **1996**.

¹²³ LÔBO, I. P.; Ferreira, S. L. C. Biodiesel: Parâmetro de Qualidade e Métodos Analíticos; *Química Nova*, vol. XY, n. 00, p. 1-13, 2009.

¹²⁴ CANDEIA, A. R. Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB, Tese de Doutorado, 2008.

Capítulo 8

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 de 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 n° 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 2160	Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test

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

Tabela I: Especificação do Biodiesel

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

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

Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 - -	664 -	- EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5) - -	6584 (10) -	- EN 14105 (10) EN 14106 (10)

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

Nota:

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

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

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

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

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

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

b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;

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

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

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

(7) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser

enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

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

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

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

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	NBR1487 5 - NBR1453 3 -	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

UNIDADE S DA FEDERAÇ ÃO	LIMITE MÁXIMO, °C											
	J A N	F E V	M A R	A B R	M A I	J U N	J U L	A G O	S E T	O T T	N O V	D E Z
SP – MG – MS	12	12	12	7	3	3	3	3	7	9	9	1 2
GO/DF – MT – ES – RJ	12	12	12	10	5	5	5	8	8	10	12	1 2
PR – SC – RS	10	10	7	7	0	0	0	0	0	7	7	1 0

TABELA III – ESPECIFICAÇÃO DO CORANTE PARA O ÓLEO DIESEL INTERIOR

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

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

ANEXO I

Municípios nos quais somente poderá ser comercializado o Óleo Diesel Metropolitano

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

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

CAMPINAS	
AMERICANA	MONTE MOR
ARTUR NOGUEIRA	NOVA ODESSA
CAMPINAS	PAULÍNIA

COSMÓPOLIS	PEDREIRA
ENGENHEIRO COELHO	SANTA BÁRBARA D'OESTE
HOLAMBRA	SANTO ANTONIO DE POSSE
HORTOLÂNDIA	SUMARÉ
INDAIATUBA	VALINHOS
ITATIBA	VINHEDO
JAGUARIÚNA	

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

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

BELO HORIZONTE	
BALDIM	MATEUS LEME
BELO HORIZONTE	MATOZINHOS

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

VALE DO AÇO

CORONEL FABRICIANO	SANTANA DO PARAÍSO
IPATINGA	TIMÓTEO

BELÉM

ANANINDEUA	MARITUBA
BELÉM	SANTA BÁRBARA DO PARÁ
BENEVIDES	

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

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

ARACAJU	
ARACAJÚ	NOSSA SENHORA DO SOCORRO
BARRA DOS COQUEIROS	SÃO CRISTOVÃO

SALVADOR	
CAMAÇARI	MADRE DE DEUS

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

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

PORTO ALEGRE	
ALVORADA	MONTENEGRO
ARARICÁ	NOVA HARTZ
ARROIO DOS RATOS	NOVA SANTA RITA
CACHOEIRINHA	NOVO HAMBURGO
CAMPO BOM	PAROBÉ
CANOAS	PORTÃO

CAPELA DE SANTANA	PORTO ALEGRE
CHARQUEADAS	SANTO ANTÔNIO DA PATRULHA
DOIS IRMÃOS	SÃO JERÔNIMO
ELDORADO DO SUL	SÃO LEOPOLDO
ESTÂNCIA VELHA	SAPIRANGA
ESTEIO	SAPUCAIA DO SUL
GLORINHA	TAQUARA
GRAVATAÍ	TRIUNFO
GUAÍBA	VIAMÃO
IVOTI	

VITÓRIA	
CARIACICA	VILA VELHA
SERRA	VITÓRIA
VIANA	