



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



TESE DE DOUTORADO

*Avaliação dos Parâmetros de
Biodiesel e Blendas Durante
Armazenamento*

MARCO AURÉLIO RODRIGUES DE MELO



João Pessoa-PB

Maio/2014



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

TESE DE DOUTORADO

***Avaliação dos Parâmetros de
Biodiesel e Blendas Durante
Armazenamento***

MARCO AURÉLIO RODRIGUES DE MELO

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

Orientadores: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza
Dr. Eduardo H. de Siqueira Cavalcanti

João Pessoa-PB
Maio/2014

M528a Melo, Marco Aurélio Rodrigues de.

Avaliação dos parâmetros de biodiesel e blendas durante armazenamento / Marco Aurélio Rodrigues de Melo.-- João Pessoa, 2014.


90f. : Il.

Orientadores: Antônio Gouveia de Souza e Eduardo H. Siqueira Cavalcanti

Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN


Avaliação dos parâmetros de biodiesel e blendas durante armazenamento.

Tese de Doutorado de Marco Aurélio Rodrigues de Melo
aprovada pela banca examinadora em 09 de maio de 2014:




Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
Orientador/Presidente

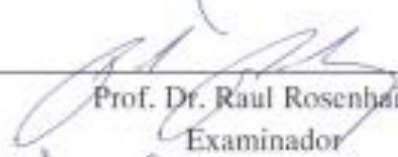
Prof. Dr. Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti
2º. Orientador



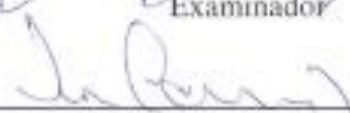
Profa. Dra. Neiva Maria de Almeida
Examinadora



Prof. Dr. Manoel Barbosa Dantas
Examinador



Prof. Dr. Raul Rosenhaim
Examinador



Prof. Dr. José Rodrigues de Carvalho Filho
Examinador

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais José de Medeiros (in memorian) e Marilene, por tudo o que sei, à minha esposa Andrea, aos filhos Felipe e Fernanda, pelo apoio, compreensão e amor nas muitas horas de pesquisa.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela proteção em todos os momentos de minha vida;

À minha esposa Andrea e meus filhos Felipe e Fernanda pelas inúmeras sugestões e paciência, durante este trabalho;

À minha Mãe Marilene, minha Avó D. Mercês, meu Tio Antonio do Vale, enfim, a toda família pelo incentivo e constante torcida para o meu sucesso;

Ao Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza, pela competente capacidade de criar as condições para a execução deste trabalho e incentivo ao meu crescimento profissional;

Ao Dr. Eduardo Homem de S. Cavalcanti pelas sugestões, críticas e pela experiência compartilhada;

Ao Prof. Dr. José Régis de Botelho (*in memoriam*), pela ajuda pelo conhecimento e elaboração do projeto de doutorado;

Ao Prof. Dr. José Rodrigues de Carvalho Filho por ter partilhado seus conhecimentos e contribuição no decorrer da execução deste trabalho;

Ao grande amigo Prof. Dr. Manoel “Calixto” Barbosa Dantas pelas inúmeras contribuições e apoio na revisão e tradução das nossas publicações;

À técnica do LACOM, Msc Lúcia pela agradável convivência;

Ao Professor Dr. Raul Rosenhein pelas discussões e sugestões dadas ao longo dessa jornada;

Dra. Evaneide pela amizade e realização das análises cromatográficas e também pela transmissão do seu vasto conhecimento em instrumentação, pelas proveitosas discussões e convívio agradável;

Às amigas, Rosa, Dra. Geuza, Clediana, Ana Flávia e Andrea Suame pelas críticas sempre proferidas;

À Dalva pela simpatia com que me atende na Secretaria do LACOM;

Aos alunos de Iniciação Científica pelo apoio constante e convivência agradável troca de experiências;

À Rebeca, Thiago, Everton, Guilherme, João Jarles, Augusto, Fátima, Márcia, Dani, Arnária, Juliana, Anderson Reis, Jefferson, João Jales, Everton, Hévila, Arthur, Iago, Augusto, Jandilson, Dra. Teta, Aline, Dra. Lécia, Herbet, Pedro, Bidu, Kiko, Alex, Francisco, Abraão, Vidiane, Andressa e Dra. Luzenir pelo companheirismo, amizade e troca de experiências;

Ao casal Maristela e Anderson Alcântara, pela amizade, e inúmeras contribuições no desenvolvimento deste trabalho;

Ao amigo Marcos Pequeno pela amizade, competência e cordialidade;

Aos colegas de curso, funcionários e professores do LACOM, e, também a todos que contribuíram para a realização deste trabalho, pela amistosa convivência e companheirismo;

Ao LACOR/INT – Laboratório de Corrosão e Resíduo/Instituto Brasileiro de Tecnologia, pelos tanques em aço-carbono;

A CAPES pelo apoio financeiro concedido;

À Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel/MCT/FINEP, pelos recursos financeiros concedidos para o desenvolvimento deste Projeto;

A todos que direta ou indiretamente tenham contribuído para a realização deste trabalho.

“O propósito do aprendizado é crescer, e nossas mentes, diferentes de nossos corpos, podem continuar crescendo enquanto continuamos a viver.”

Mortimer Adler

Título: Avaliação dos Parâmetros de Biodiesel e Blendas Durante Armazenamento

Autor: Marco Aurélio Rodrigues de Melo

Orientadores: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

Dr. Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti

Resumo

O trabalho objetivou sintetizar, armazenar e monitorar os biodiesel proveniente da transesterificação homogênea alcalina do óleo de soja e mamona via rota metílica, bem como avaliar a indução oxidativa pela norma EN14112 e pelo método PetroOxy durante o período de 120 dias. Observou-se o comportamento dos biodiesel inseridos em blendas nas proporções de 20, 30, 40 e 50% v/v de biodiesel de mamona ao biodiesel de soja denominadas de M20, M30, M40 e M50 (em recipientes de aço-carbono fechado). Conforme análises físico-químicas, as especificações para ambos biodiesel e blendas satisfizeram as exigências dos limites permitidos pelo Regulamento Técnico nº 14/2012 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), com exceção das análises de estabilidade oxidativa (M0, M20, M30 e M40), do índice de acidez após 60 dias (M50), após 90 dias (M40 e M50), após 120 dias (M100) e da viscosidade cinemática (M40, M50 e M100) que apresentaram valores fora dos limites estabelecido pela norma. As propriedades fluido-dinâmicas apresentaram comportamentos semelhantes para os biodiesel metílicos e blendas, assim, nestas concentrações o biodiesel metílico de mamona atua como um aditivo natural ao biodiesel metílico de soja. O Número de cetano (NC) apresentou-se maior para o biodiesel metílico de soja. A medida que o tempo de armazenamento aumenta o número de cetano eleva-se. Esses valores seguem a tendência de estabilidade oxidativa dos métodos Rancimat e PetroOxy. Através do método EN 14112 verificou-se que a blenda M50 é mais resistente ao processo de oxidação durante armazenamento de 120 dias sobre condições de estocagem.

Palavras-chave: Biodiesel, Estabilidade Oxidativa, Propriedades Fluidodinâmicas, Blendas.

Title: Evaluation of Parameters and Biodiesel Blends During Storage

Author: Marco Aurélio Rodrigues de Melo

Advisers: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

Dr. Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti

Abstract

The study aimed to synthesize, store and monitor the biodiesel from the homogeneous alkaline transesterification of soybean and castor oil via methyl route, as well as evaluating the oxidative induction by the standard EN14112 and the PetroOxy basis over the period of 120 days. We observed the behavior of biodiesel blends inserted in the proportions of 20, 30, 40 and 50% v/v biodiesel from castor biodiesel from soybeans called M20 , M30 , M40 and M50 (in closed containers carbon steel). As physicochemical analyzes, specifications for both biodiesel and blends met the requirements of the limits allowed by the Technical Regulation No. 14/2012 of the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP), except for the analysis of oxidative stability (M0 , M20 , M30 and M40) , the index of acidity after 60 days (M50) , after 90 days (M40 and M50) after 120 days (M100) and kinematic viscosity (M40 , M50 and M100) that had values outside the limits set by the standard. The fluid-dynamic properties showed similar behavior for methyl biodiesel blends and thus these concentrations of methyl biodiesel acts as a natural castor oil to methyl soybean biodiesel additive. The cetane number (CN) was higher for methyl soybean biodiesel. As the storage time increases the cetane number of towers. These values follow the trend of the Rancimat oxidative stability and PetroOxy methods. By the method EN 14112 has been found that the M50 blend is more resistant to oxidation during storage for 120 days on storage conditions.

Keywords: Biodiesel, Oxidative Stability, fluid dynamic properties, Blends.

Lista de Figuras

Figura 1. Principais matérias primas usadas na produção de biodiesel	27
Figura 2. Reação de Transesterificação.....	34
Figura 3. Representação da decomposição de hidroperóxidos pela presença de cátions metálicos.....	38
Figuras 4. Representação da ação do oxigênio singleto na região insaturada de um ácido graxo.....	38
Figura 5. Mecanismo geral de auto-oxidação	38
Figura 6. Produtos formados na etapa de terminação.....	39
Figura 7. Reação Diels-Alder	40
Figura 8. Representação da formação do oxigênio singleto.....	41
Figura 9. Formação de hidroperóxidos por ação do 1O_2 no processo foto-oxidativo.....	42
Figura 10. Fluxograma da síntese do biodiesel e blendas	48
Figura 11. Karl-Fisher dos biodiesel metílicos de soja, mamona e suas blendas	58
Figura 12. Índice de acidez dos biodiesel metílicos e suas blendas.....	59
Figura 13. Índice de iodo dos biodiesel metílicos e suas blendas.....	60
Figura 14. Índice de peróxido biodiesel metílicos e suas blendas.....	60
Figura 15 - Número de cetano dos biodiesel metílicos e suas blendas.....	62
Figura16. Ponto de entupimento de filtro à frio dos biodiesel metílicos e suas blendas	64
Figura 17. Viscosidade Cinemática a 40 °C dos biodiesel metílicos e suas blendas ...	67
Figura 18. Rancimat dos biodiesel metílicos e suas blendas	69
Figura 19. PetroOXY dos biodiesel metílicos de soja, mamona e suas blendas	69

Figura 20. Cromatograma dos biodiesel de soja, mamona e suas blendas.....86

Lista de Tabelas

Tabela 1. Composição dos ácidos graxos do óleo de soja.....	26
Tabela 2. Composição dos ácidos graxos do óleo de mamona.....	28
Tabela 3. Fatores que atuam na peroxidação de lipídios	43
Tabela 4. Especificações técnicas da ANP para o biodiesel.....	46
Tabela 5. Condições de programação da temperatura do forno para análise do teor de éster	52
Tabela 6. Composição dos ésteres metílicos presentes nos Biodiesel de Soja, Mamona e Blendas por Cromatografia gasosa.....	56
Tabela 7. Lubrificade dos biodiesel e de suas blendas	63
Tabela 8. Parâmetros Fluidodinâmicos de PN e PF dos biodiesel e de suas blendas.....	65
Tabela 9. Massa específica a 20 °C dos biodiesel de soja, mamona e de suas blendas	66
Tabela 10. Caracterização física e química dos biodiesel etílicos de soja, mamona e blendas.....	88
Tabela 11. Número de cetano dos biodiesel e suas blendas.....	88
Tabela 12. Ponto de entupimento de filtro à frio dos biodiesel metílicos e de suas blendas.....	88
Tabela 13. Estabilidade à Oxidação dos biodiesel metílicos e suas Blendas (Método Rancimat).....	89
Tabela 14. Estabilidade à Oxidação dos biodiesel metílicos e suas Blendas (Método PetroOxy).....	89
Tabela 15. Teor de água para os biodiesel metílicos de soja, mamona e blendas.....	90

Lista de Abreviaturas e Siglas

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas;

ANP – Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis;

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária;

AOCS - American Oil Chemists' Society

ASTM – American Society for Testing and Materials;

B2 – Combustível 98% de diesel, 2% de biodiesel;

CG – Cromatografia Gasosa;

COPPE – Coordenação de Pós-graduação e Pesquisa em Engenharia/UFRJ;

LACOM – Laboratório de Combustíveis e Materiais;

M0 – Biodiesel metílico de soja;

M20 – Blenda 80% biodiesel de soja e 20% biodiesel de mamona;

M30 - Blenda 70% biodiesel de soja e 30% biodiesel de mamona;

M40 - Blenda 60% biodiesel de soja e 40% biodiesel de mamona;

M50 - Blenda 50% biodiesel de soja e 50% biodiesel de mamona;

M100 – Biodiesel metílico de mamona;

NCD – Número de cetano derivado

NC – Número de cetano

OIT – Tempo de Indução Oxidativa;

PDSC – Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada;

PEFF – Ponto de Entupimento de Filtro a Frio;

PN – Ponto de Névoa;

PF – Ponto de Fluidez

R – Radical graxo do éster;

TR – Tempo de Retenção

T0 – Tempo zero;

T30 – Tempo: 30 dias;

T60 – Tempo: 60 dias;

T90 – Tempo: 90 dias;

T120 – Tempo: 120 dias;

γ – Taxa de Cisalhamento;

ν – Viscosidade Cinemática;

τ – Tensão de Cisalhamento;

μ – Viscosidade Dinâmica;

IA – Índice de Acidez;

ID – Índice de Iodo;

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVO GERAL	23
2.1 Objetivos específicos:	23
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
3.1 Matéria-Prima	25
3.2. Biodiesel	28
3.3. Biodiesel no Brasil	30
3.4. Armazenamento de biodiesel	31
3.5. Reação de Transesterificação	32
3.6. Blendas de Biodiesel	34
3.7. Estabilidade oxidativa	36
3.8. Análise de oxidação acelerada	36
3.8.1 Iniciação ou indução da cadeia.....	37
3.8.2 Propagação da cadeia.....	38
3.8.3. Terminação	39
3.8.4. Oxidação secundária.....	40
3.8.5. Foto-oxidação dos óleos vegetais	41
3.8.6. Degradação hidrolítica.....	42
3.9 Número de Cetano (NC)	44
3.10 Especificações do Biodiesel	45
4. PARTE EXPERIMENTAL	48
4.1. Síntese dos biodiesel	48
4.1.1 Preparo das Blendas	49
4.1.2 Armazenamento	49

4.2. Técnicas de caracterização para os biodiesel e blendas	49
4.2.1 Análises físico-químicas referentes ao biodiesel e blendas	49
4.2.1.2 Índice de acidez	50
4.2.1.3 Massa específica	50
4.2.1.4 Viscosidade cinemática.....	50
4.2.1.5 Teor de água (Karl Fisher)	51
4.2.1.6 Índice de iodo.....	51
4.2.1.7 Índice de peróxidos	51
4.3 Cromatografia gasosa	52
4.4 Lubricidade	52
4.5. Teste de qualidade da ignição - IQT	52
4.6. Estabilidade térmica e oxidativa	53
4.7 Fluidodinâmica	54
4.7.1 Ponto de entupimento de filtro à frio	54
4.7.2 Ponto de fluidez (PF) e ponto de névoa (PN)	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1. Cromatografia gasosa	56
5.2. Teor de água (Karl Fisher)	57
5.3. Propriedades físicas e químicas dos biodiesel metílicos e suas blendas	58
5.4. Teste de Qualidade da Ignição - IQT	61
5.5. Lubricidade	63
5.6. Propriedades Fluidodinâmicas	64
5.7 Massa Específica a 20 °C	65
5.8. Viscosidade cinemática	66
5.9. Estabilidade Oxidativa	68
5.9.1. Período de Indução (PI) pelo Método Rancimat	68
5.9.2. Período de Indução pelo PetroOxy	69

6. CONCLUSÃO	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
APÊNDICE	84

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

A maior parte da demanda primária mundial de energia é fornecida pelos combustíveis fósseis, um dos grandes responsáveis pela emissão de poluentes à atmosfera (MELO, 2011). Atualmente, existe uma preocupação mundial com o aquecimento global e, como resposta ao grave perigo representado pelo efeito estufa, diversos países têm desenvolvido tecnologias que permitam utilizar outras fontes renováveis de energia, aumentando a participação dessas fontes em suas matrizes energéticas (ANGELO et al, 2012). Dessa forma, os biocombustíveis surgem como alternativa em relação ao petróleo e seus derivados, já que sua produção leva a uma diminuição considerável de poluentes (SANTIAGO, 2010). A substituição total ou parcial de combustíveis de origem fóssil sempre teve um claro apelo ambiental, pois é de domínio público que as emissões derivadas de seu uso geram um aumento na concentração atmosférica dos gases causadores do efeito estufa, chuva ácida e redução da camada de ozônio (SILVA, 2007). Enquanto produto, esse biocombustível tem todas as características necessárias para substituir o diesel mineral, 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, é biodegradável e não tóxico (APOLINÁRIO, 2012).

Óleos e gorduras são lipídeos de grande interesse na produção de biodiesel. Os mesmos consistem de misturas de triacilglicerídeo (simples ou mistos). Dentre as matérias-primas mais utilizadas para a produção de biodiesel figuram os óleos de soja, mamona, girassol entre outros. Óleos de frituras, sebo bovino, provenientes do processamento industrial de alimentos para refeições industriais, também podem ser empregados. Na preparação da matéria-prima para sua transformação em biodiesel, o intuito é obter condições favoráveis para a reação de transesterificação, para assim alcançar a maior taxa de conversão possível. A etapa de conversão ocorre através da reação de transesterificação, onde os triacilglicerídeos são transformados em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos.

A susceptibilidade à oxidação é um aspecto relevante dentro do ciclo de existência do biodiesel uma vez que os triacilglicerídeos de ácidos graxos insaturados, tais como linoléico e linolênico, apresentam sítios reativos

sensíveis à oxidação. Esses ésteres sob condições de calor, radiação UV, umidade, ar atmosférico e metais, mesmo que por pouco tempo, são induzidos seqüencialmente a reações de formação de radicais livres, combinação desses radicais com oxigênio, formação e clivagem de peróxidos e posterior liberação de aldeídos, ácidos carboxílicos ou polímeros. Esses produtos causam corrosão nas peças do motor e formação de depósitos ocasionando obstrução nos filtros e sistema de injeção, portanto quanto menos sujeito à oxidação melhor a qualidade do biodiesel no decorrer do seu ciclo útil (MELO, 2011).

O estudo da estabilidade oxidativa de biodiesel é de fundamental importância para seu controle de qualidade, principalmente no que diz respeito a seu armazenamento. Ela é expressa como o período de tempo requerido para alcançar o ponto em que o grau de oxidação aumenta abruptamente. Este método é utilizado para a determinação da estabilidade do biodiesel na forma finalizada, sob condições aceleradas de oxidação. O método padrão para a determinação dessa estabilidade utilizado no Brasil é o Rancimat (MELO, 2009).

No caso do biodiesel de mamona, a alta viscosidade permitirá sua utilização como mistura ao diesel fóssil ou a outro biodiesel menos viscoso, visando o enquadramento às exigências da especificação da ANP – Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis que é de 3,5 a 6,0 mm²/s¹ (ANP, 2012).

A estabilidade oxidativa de um biodiesel é definida pela sua relativa resistência a mudanças físicas e químicas ocorridas devido à interação com o meio ambiente (QUADROS, 2011). Assim, para assegurar que o biodiesel alcance com qualidade até o consumidor, é necessário conhecer suas condições ideais de armazenamento garantindo que não haja degradação das propriedades físico-químicas durante o período de armazenagem.

Nesse contexto, surge o preparo de blendas de amostras de biodiesel de soja e mamona em diferentes proporções, objetivando a melhora de suas propriedades fluidodinâmicas assim como sua estabilidade oxidativa ao armazenamento.

Capítulo 2

Objetivos

2. Objetivo geral

Obtenção, avaliação e armazenamento de biodiesel metílico e blendas, a partir de óleos vegetais de soja e mamona com estudos de estabilidade oxidativa, propriedades de fluxo e efeito nas condições de armazenamento.

2.1 Objetivos específicos:

- Sintetizar os biodiesel metílico por meio de catálise alcalina em escala laboratorial;
- Preparação de blendas de biodiesel de soja/mamona;
- Armazenamento dos biodiesel e blendas em recipientes de aço-carbono ao abrigo da luz, coletando amostras a cada 30 dias dos biodiesel e blendas para as análises durante 120 dias;
- Determinar a composição de ésteres de ácidos graxos dos biodiesel de soja, mamona e suas blendas por Cromatografia Gasosa (CG);
- Determinar o Número de Cetano (NC) dos biodiesel de soja, mamona e suas blendas;
- Determinar a lubricidade dos biodiesel de soja, mamona e suas blendas;
- Determinar as propriedades fluidodinâmicas dos biodiesel e blendas como: ponto de fluidez, ponto de névoa e ponto de entupimento de filtro a frio, viscosidade cinemática e massa específica;
- Avaliação da estabilidade oxidativa dos biodiesel e suas blendas por Rancimat e PetroOXY.

Capítulo 3

Fundamentação Teórica

3. Fundamentação Teórica

3.1 Matéria-Prima

Os historiadores admitem que a soja é originária da China e do Japão e conhecida há cinco mil anos. Os antigos consideravam a soja seu principal produto agrícola e um dos cinco grãos sagrados necessários à vida.

Apesar da sua antiguidade, a soja foi introduzida na Europa no século XVIII. No Brasil sua introdução data do final do século XIX, no Estado da Bahia. A soja desempenha papel importantíssimo, pois sua utilização reduz o problema da falta de alimento, existente no mundo. A soja que se desenvolve em 0,5 hectares de terra, pode fornecer dez vezes mais proteínas, que o boi ocupando a mesma extensão de terra.

A soja proporciona mais proteína que qualquer outro legume, verdura ou cereal. Suas sementes contêm cerca de 40% de proteína, enquanto a carne de vaca e do peixe fornece apenas 18% (PAPELEO, 2004).

No Brasil até o século XIX a soja era plantada na Bahia, em pequena escala, mas, sua disseminação pelo Brasil se deu graças aos imigrantes japoneses. As estimativas indicam uma produção de 81,95 milhões de toneladas de soja em 2019/2020. O Brasil responde por 22,7% da produção mundial projetada para a safra 2010/2011, (FAEP, 2011).

O óleo de soja é o mais utilizado pela população mundial no preparo de alimentos. Também é extensivamente usado em rações animais. Outros produtos derivados da soja incluem óleos, farinha, sabão, cosméticos, resinas, tintas, solventes e biodiesel (FENASOJA, 2009), A Tabela 1. mostra a composição dos ácidos graxos do óleo de soja.

Tabela 1. Composição dos ácidos graxos do óleo de soja

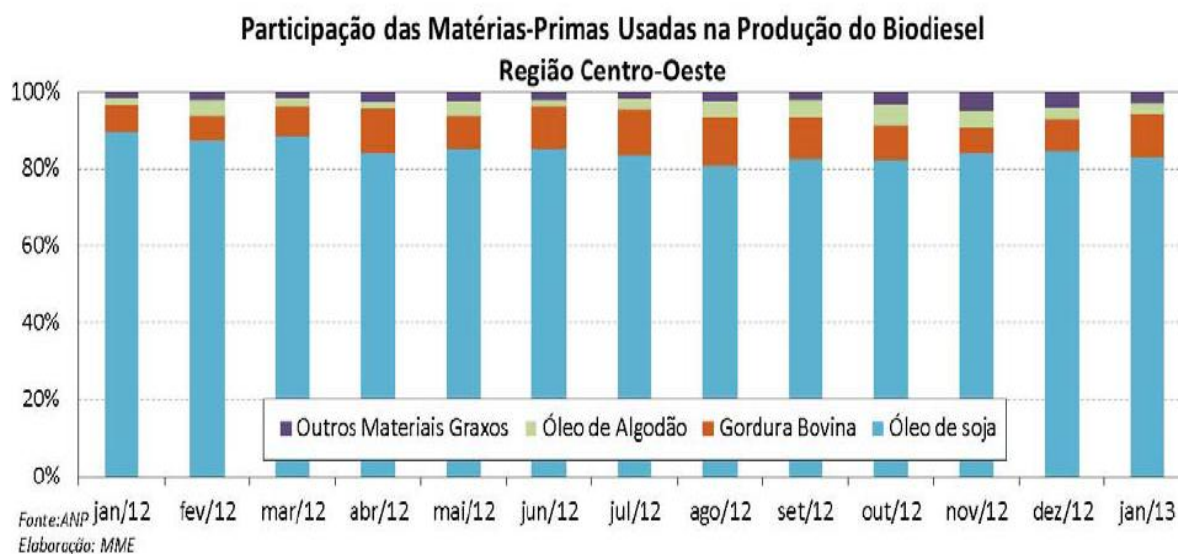
ÁCIDOS GRAXOS	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
Ácido Mirístico	< 0,5
Ácido Palmítico	7,0 - 14,0
Ácido Palmitoleico	< 0,5
Ácido Estearico	1,4 - 5,5
Ácido Oleico (Ômega 9)	19,0 - 30,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	44,0 - 62,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	4,0 - 11,0
Ácido Araquídico	< 1,0
Ácido Eicosenoico	< 1,0
Ácido Behênico	< 0,5

Fonte: Valores de Referência: RDC Nº482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

A soja desponta como uma das principais matérias-primas para a produção de biodiesel. Sendo apontada atualmente como a única oleaginosa com escala produtiva suficiente para produzir de imediato o biodiesel. Isto porque cerca de 90% da produção brasileira de óleo é derivado dessa matéria-prima (MELO, 2011).

De acordo com a Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a soja, ainda continua sendo a principal fonte na produção do biodiesel brasileiro, com utilização média em torno de 70% a 85%, conforme Figura 1.

Figura 1: Principais matérias primas usadas na produção de biodiesel (Jan/2012 a Jan/2013)



De origem discutida, já que existem relatos em épocas longínquas do seu cultivo na Ásia e na África, se pode afirmar que a mamona já era utilizada pelos egípcios há pelo menos 4.000 anos. Na Grécia antiga, alguns filósofos mencionaram em seus escritos o emprego do óleo de mamona no Egito para iluminação e na produção de unguentos.

No Brasil, a planta foi trazida pelos portugueses com a finalidade de utilizar seu óleo para iluminação e lubrificação de eixos de carroça (RONSEN, 2011).

O clima tropical facilitou seu alastramento, a ponto de hoje a mamona ser encontrada de norte a sul no país. Atualmente o Brasil é o terceiro maior produtor mundial, perdendo para China e Índia, que são responsáveis por aproximadamente 90% da produção mundial. O estado da Bahia concentra 85% da produção nacional (ADITAL, 2013.).

A mamoneira é uma oleaginosa de elevado valor industrial, já que o óleo extraído de suas sementes é matéria-prima para a fabricação de produtos elaborados como biodiesel, plásticos, fibras sintéticas, esmaltes, resinas e lubrificantes. Na área médica, com os biopolímeros, tem-se uma revolução na produção de órgãos artificiais do corpo humano. Como subproduto da industrialização da mamona, obtém-se a torta, que possui a capacidade de restaurar terras esgotadas. Aliás, é bom enfatizar que dela se aproveita tudo, já que as folhas servem de alimento para o bicho da seda e, misturadas à

folhagem, aumentam a secreção láctea das vacas. A haste, além de celulose própria para a fabricação do papel, fornece matéria-prima para a produção de tecidos rústicos (SILVA, 2011). Por tudo isso, esse vegetal, pode ser considerado um “petróleo verde”; a Tabela 2. mostra a composição dos ácidos graxos do óleo de mamona, com destaque para o ácido ricinoléico.

Tabela 2. Composição dos ácidos graxos do óleo de mamona

ÁCIDOS GRAXOS	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
Ácido Palmítico	01 – 02
Ácido Esteárico	0,9 – 02
Ácido Dihidroxiesteárico	01
Ácido Oleico (Ômega 9)	2,9 – 06
Ácido Linoleico (Ômega 6)	03 – 05
Ácido Linolênico (Ômega 3)	0 - 0,5
Ácido Behênico	2,1
Ácido Ricinoleico	88

Fonte: Valores de Referência: RDC Nº482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

3.2. Biodiesel

O biodiesel brasileiro pode ser definido como um combustível composto de mono-álquil ésteres de ácidos graxos de cadeias longas derivados de óleos vegetais, gordura animal ou residual, especificado de acordo com a Resolução ANP Nº 14/2008. Para o caso mais comum do mercado brasileiro, em que é produzido a partir da alcoólise do óleo de soja utilizando metanol, pode ser quimicamente identificado como metil ésteres de ácidos graxos oriundos do óleo de soja. A questão que dá título a presente sessão poderia ser numa primeira análise respondida da seguinte forma: com base na ficha técnica do produto verificamos que trata-se de um composto inerte e insolúvel em água e portanto poderíamos considerar a incidência de processos corrosivos relativamente insignificante. Mas ao contrário dos hidrocarbonetos de origem fóssil, que são relativamente estáveis e mantêm as suas características inalteradas por longos períodos, o biodiesel degrada com o tempo o que lhe confere um caráter diferenciado no campo do estudo da corrosão pelos combustíveis. Um combustível pode ser considerado estável quando não sofre

alterações físicas e químicas com sérias conseqüências para a sua utilização. São quatro os tipos de estabilidade mais comumente citados na literatura técnica sobre o biodiesel: a) oxidativa; b) hidrolítica; c) térmica e d) foto-química. Às duas primeiras modalidades estaremos dedicando a nossa atenção ao presente trabalho pelas suas fortes implicações no tocante ao estabelecimento de processos de corrosão dos metais e de degradação dos materiais não metálicos (MELO, 2011).

Dependendo da natureza da matéria prima e de uma serie de variáveis, como o grau de insaturação dos ácidos graxos de seus ésteres, o biodiesel tende a oxidar-se em maior ou menor grau. A oxidação dos triacilglicerídios presentes leva a formação de compostos com cheiro e sabor desagradáveis. Já no caso do biodiesel a rancificação oxidativa traz maiores conseqüências, pois resulta em elevação da acidez e na formação de moléculas de hidro-peróxidos, com grandes implicações para a garantia da qualidade do produto e o estabelecimento de processos de corrosão. O biodiesel também é um meio higroscópico, ou seja, tem uma capacidade natural de absorver umidade.

Estudos revelam uma capacidade 30 vezes superior à capacidade de absorção de água do diesel comum, o que altera a sua tendência natural a oxidação e, por conseguinte, eleva o seu potencial corrosivo. Já a presença da água livre acarreta numa série de processos degradativos como a corrosão de componentes automotivos e tanques. Induz também a formação de depósitos abióticos, que podem causar problemas nos motores, desgaste nos sistemas de injeção e entupimentos de filtros e tubulações. A água livre é também responsável pelo estabelecimento de um terceiro conjunto de processos associado a atividades metabólicas de microrganismos (fungos, leveduras e bactérias) promovendo a biocorrosão e a formação de sedimentos de origem biológica (biodepósitos). Por fim, análise da literatura revela que o biodiesel apresenta um poder de solvência elevado com relação a determinados polímeros, bem como o fato de que contaminantes abióticos decorrentes de inadequações no seu processo de produção, como resíduos de metanol e ácidos graxos livres, podem gerar problemas de corrosão em materiais não ferrosos. À medida que nos aprofundamos no estudo do biodiesel observamos que apesar de não ser uma molécula intrinsecamente corrosiva, a corrosão pelo biodiesel pode transformar-se num grande problema se analisarmos a

questão de uma forma mais integrada e holística, notadamente nas fases de produção, pós-produção, estocagem e distribuição. Ou seja, a corrosão pelo biodiesel e misturas com o diesel, ante os inúmeros pontos acima relatados, pode tornar-se um impecilho ao desenvolvimento do mercado deste novo combustível tanto para produtores, distribuidores e consumidores finais, caso aspectos ligados ao seu processo de fabricação, o controle da sua qualidade - nos estágios de produção, pós-produção, armazenamento e distribuição, e a sua tendência à degradação ao longo do tempo não sejam observados, rigorosamente estudados e controlados (Biodiesel Degradation e Corrosion Processes, 2008).

3.3. Biodiesel no Brasil

O Brasil desenvolve pesquisas sobre biodiesel há quase meio século e foi um dos pioneiros ao registrar a primeira patente sobre o processo de produção de combustível, em 1980. Pode-se dizer que o País já dispõe de conhecimento tecnológico suficiente para iniciar e impulsionar a produção de biodiesel em escala comercial, embora deva continuar avançando nas pesquisas e testes sobre esse combustível, como aliás se deve avançar em todas as áreas tecnológicas, de forma a ampliar a competitividade do produto. Em resumo, é só usar e aperfeiçoar o que já temos (EMBRAPA, 2010).

No âmbito do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, o módulo de Desenvolvimento Tecnológico é coordenado pelo Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT), o qual abrange a constituição da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, cujo escopo é a consolidação de um sistema gerencial de articulação dos diversos setores envolvidos na pesquisa, no desenvolvimento e na produção de biodiesel, permitindo assim a convergência de esforços e otimização de investimentos públicos.

O Brasil explora menos de um terço de sua área agricultável, o que constitui a maior fronteira para expansão agrícola do mundo. O potencial é de cerca de 150 milhões de hectares, sendo 90 milhões referentes às novas fronteiras, e outros 60 referentes às terras de pastagens que podem ser convertidas em exploração agrícola em curto prazo. O Programa Biodiesel visa

a utilização apenas de terras inadequadas para o plantio de gêneros alimentícios (GIRÃO, 2011).

Há também a grande diversidade de opções para produção de biodiesel, tais como a palma e o babaçu no norte, a soja, o girassol e o amendoim nas regiões sul, sudeste e centro-oeste, e a mamona, que além de ser a melhor opção do semi-árido nordestino, apresenta-se também como alternativa às demais regiões do país (CAIXETA, 2009).

A ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, estima que a atual produção brasileira de biodiesel seja da ordem de 176 milhões de litros anuais (ANP, 2012).

3.4. Armazenamento de biodiesel

O armazenamento de biodiesel é investigado nos últimos anos pela comunidade científica. Várias oleaginosas portadoras de características físicas e químicas indesejadas são estudadas, as quais se incorporam ao biodiesel, no processo de obtenção. As características que tornam o biodiesel muito atrativo como um substituto natural do diesel de petróleo, como a biodegradabilidade, não é tóxico, não é inflamável, além de durante a combustão, reduzir a liberação de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, dióxido de enxofre, hidrocarbonetos poliaromáticos e material particulado. Porém, o biodiesel brasileiro (cerca de 80% é produzido a partir de óleo de soja) é mais instável quimicamente do que o biodiesel produzido, por exemplo, na Europa, a partir de canola. Isto significa dizer que o biodiesel puro no Brasil, tem a probabilidade de se degradar naturalmente (quando exposto a ação da umidade e do oxigênio do ar) necessitando ajustes nessa propriedade (CAVALCANTI, 2009).

O biodiesel deve ser armazenado, preferivelmente, pelo prazo de até um mês. O combustível estocado por período superior, considerando suas condições de armazenagem, pode deteriorar-se (AGARWAL, 2007).

O biodiesel é compatível com aço carbono, aço inoxidável e alumínio, podem apresentar formação de sedimentos decorrentes de reações de oxidação, quando em contato com materiais à base de cobre, chumbo, titânio,

zinco, aços revestidos, bronze e latões. Portanto, o uso desses metais deve ser evitado no armazenamento do biodiesel (Dantas, 2010).

A presença de ar nos tanques de armazenagem pode favorecer a oxidação do combustível. Portanto, como medida preventiva é importante manter os tanques no limite máximo permitido, reduzindo assim a quantidade de ar em contato com o combustível.

Existem poucos estudos de avaliação de corrosividade sobre materiais e armazenamento de biodiesel. Como a reação de oxidação pode ser definida como o processo de adição de oxigênio ou remoção de hidrogênio, tal reação pode ser acelerada pelo calor, luz (foto-oxidação), traços de metais (Cu e Fe), etc (SANTOS, 2012).

Alguns potenciais problemas oriundos da utilização de biodiesel puro nos sistemas automotivos referem-se a: entupimento de filtros, formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível, ruptura de anéis dos pistões, desgaste da bomba de combustível, corrosão de partes metálicas por ação de água, ácidos etc. Em virtude do biodiesel ser relativamente inerte e imiscível com água, a sua corrosividade poderia ser considerada baixa. Entretanto, ele possui baixa estabilidade oxidativa e hidrolítica, que alteram o seu padrão de qualidade e aumentam a sua ação corrosiva. Ele oxida quando exposto ao ar e às altas temperaturas, formando ácidos orgânicos e hidroperóxidos, que prejudicam a qualidade do produto e promovem processos corrosivos. Além disso, ele é 30 vezes mais higroscópico do que o diesel. A água absorvida pode agir diretamente sobre a corrosão dos materiais; pode causar reações de hidrólise do biodiesel, aumentando, por consequência, a corrosão metálica; e, promover o crescimento microbiano e, conseqüentemente, a corrosão microbiana (CAVALCANTI, 2008).

3.5. Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação sofre os efeitos das variações causadas pelo tipo e proporções do álcool utilizado, por diferentes catalisadores e suas quantidades, pela temperatura e pelo tempo de reação. Com relação aos catalisadores (aceleradores de uma reação), a transesterificação pode ser realizada tanto por catálise homogênea, em meio ácido, meio básico ou

enzimático. Os hidróxidos de sódio e de potássio são os catalisadores mais usados tanto por razões econômicas como pela sua disponibilidade no mercado. As reações com catalisadores básicos são mais rápidas do que com catalisadores ácidos. A reação de transesterificação também pode ser realizada por catálise heterogênea que recupera o catalisador e elimina a possibilidade da formação de sabão (DABDOUB, 2009).

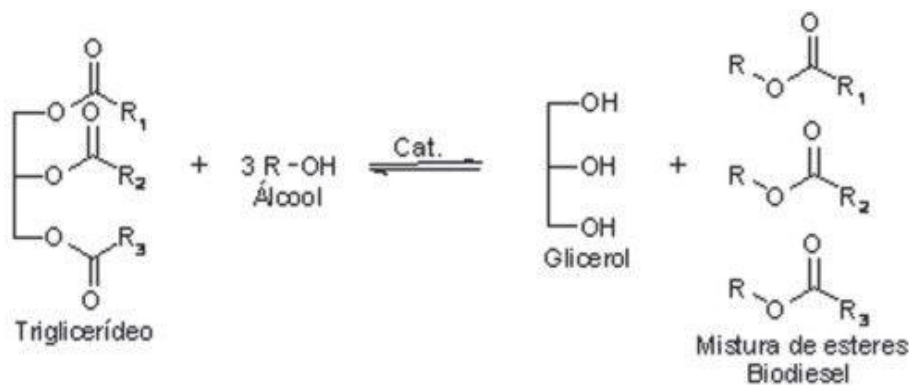
Somente álcoois simples, como metanol, etanol, propanol, butanol, podem ser usados na transesterificação. O metanol é mais frequentemente utilizado por razões de natureza física e química (cadeia curta e polaridade). Contudo, o etanol está se tornando mais popular, pois ele é renovável e muito menos tóxico que o metanol. O tipo de catalisador, as condições da reação e a concentração de impurezas numa reação de transesterificação determinam o caminho que a reação segue (ARAÚJO, 2008).

Os alcoóis mais utilizados são o metanol (rota metílica) e o etanol (rota etílica), sendo a utilização de metanol geralmente preferida, principalmente por razões econômicas e relacionadas ao processo de produção (POMPELLI, 2011).

O metanol P.A. é mais barato que o etanol P.A., possui cadeia mais curta e maior polaridade. Esta última propriedade torna mais fácil a separação entre o biodiesel e a glicerina. Contudo, a utilização de etanol pode ser atrativa do ponto de vista ambiental, uma vez que este álcool pode ser produzido a partir de uma fonte renovável e, ao contrário do metanol, não levanta tantas preocupações relacionadas com a toxicidade (SILVEIRA, 2012). Entretanto, a utilização de etanol implica que este esteja isento de água, assim como o óleo, pois, caso contrário, a reação de saponificação (formação de sabão) se tornará abundante e a separação da glicerina será difícil, acarretando numa diminuição do rendimento do produto principal. Portanto, no Brasil a produção de biodiesel pela rota sintética etílica deve ser incentivada, uma vez que o país detém a tecnologia de produção de etanol. Na reação de transesterificação ocorre a separação da glicerina do biodiesel. Cerca de 20% de uma molécula de óleo vegetal é formada por glicerina. A glicerina torna o óleo mais denso e viscoso. Durante o processo de transesterificação, a glicerina é removida do óleo vegetal, deixando-o mais fino e reduzindo a viscosidade (MELO, 2012).

Na reação de transesterificação é a etapa da conversão, propriamente dita, do óleo ou gordura, em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, que constitui o biodiesel. A reação pode ser representada pela seguinte equação química:

Figura 2. Reação de Transesterificação



Fonte: <http://portaldoprofessor.mec.gov.br/>

Os procedimentos relativos à preparação da matéria-prima para a sua conversão em biodiesel visam criar as melhores condições para a efetivação da reação de transesterificação, com a máxima taxa de conversão (BIODIESELBR, 2009).

Em princípio, é necessário que a matéria-prima tenha o mínimo de umidade e de acidez. Isso é possível submetendo o óleo a um processo de neutralização, através de uma lavagem com uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio, seguida de uma operação de secagem ou desumidificação. As especificidades do tratamento dependem da natureza e condições da matéria graxa empregada como matéria-prima.

3.6. Blendas de Biodiesel

De acordo com diferentes características de matérias primas e de uma maior diversificação, bem como, a necessidade da redução da dependência da utilização de óleos alimentares na produção do biodiesel. Blendas de biodiesel tem sido alvo de pesquisas, visando tornar o processo de produção do biocombustível viável com matérias primas alternativas, que na maioria das vezes apresentam características específicas que inviabilizam ou dificultam o

processo, ou ainda que devido a sua constituição não se adequam aos parâmetros normativos.

Atualmente há uma necessidade maior de conhecimento sobre a utilização de blendas para a produção do biodiesel com o objetivo de adequar propriedades em desconformidade, tais como acidez, viscosidade e estabilidade oxidativa.

Para superar desvantagens de estabilidade oxidativa, a estratégia pode estar no aprofundamento de pesquisas que levem à combinação apropriada entre biodiesel. Esses biodiesel compatibilizados, por seus potenciais positivos, podem representar alternativas viáveis para a questão energética do país. As pesquisas podem conjugar e potencializar as características mais vantajosas de ambas, resultando em um biodiesel de alto desempenho.

O uso da mamona para produção de biodiesel no Brasil foi muito incentivado, porém após ocorrer um grande estímulo para o cultivo desta oleaginosa, o que levou agricultores de todas as regiões do país a iniciar o cultivo, viu-se que tanto o processo de produção do biodiesel era difícil quanto a qualidade do combustível obtido não era adequada, isso porque o óleo de mamona apresenta cerca de 90% do ácido ricinoléico na composição da cadeia graxa (SUAREZ, 2009). Tal característica química promove uma maior viscosidade e densidade ao óleo e biodiesel. No entanto por não atender as propriedades desejadas, o seu uso foi praticamente abandonado no Brasil (CARLOS, 2012). Partindo desse contexto, óleos e gorduras com cadeias insaturadas como, por exemplo, o óleo de soja também pode ocasionar variações na qualidade do biodiesel durante sua produção, uso e armazenamento. O excesso de duplas ligações pode levar a polimerização pelo contato com o ar ou, quando aquecidos (LIMA, 2012).

As diferentes estruturas moleculares dos ésteres que compõem o biodiesel, aliado a presença de contaminantes da matéria-prima, do processo produtivo ou formados no período de armazenagem, são fatores que determinam a qualidade do biodiesel. As variações nas moléculas dos ésteres podem ocorrer no tamanho da cadeia carbônica, quantidade e posição de insaturações ou ainda devido a grupamentos ligados à cadeia, a exemplo dos ésteres obtidos da mamona, que apresentam uma hidroxila ligada à cadeia carbônica do alquiléster derivado do ácido ricinoléico. Podem também ser

encontrados como contaminantes no biodiesel, metais oriundos da matéria-prima, a exemplo de fósforo, enxofre, cálcio e magnésio (LÔBO, 2009).

O parâmetro de eficiência das etapas do processo produtivo do biodiesel pode ser mensurado na proporção que são encontradas maiores ou menores quantidades residuais de glicerina livre, glicerídeos não reagidos, sabões, álcool, catalisadores e água, cujas presenças não são desejáveis (DABDOUB, 2009). Durante o armazenamento podem ocorrer ainda a formação de peróxidos e ácidos carboxílicos de cadeia curta, além da presença de água, devido a processos de degradação oxidativa e absorção de umidade. Neste contexto, torna-se indispensável o monitoramento do biodiesel durante o processo de armazenagem, de modo a corrigir e minimizar os fatores que influenciam e, por conseguinte, determinam a qualidade do biodiesel.

3.7. Estabilidade oxidativa

A estabilidade Oxidativa é de grande importância para o biodiesel, uma vez que relaciona a capacidade do biodiesel de sofrer degradação perante a presença do oxigênio, água, calor, traços de metais, antioxidantes e peróxidos.

O biodiesel também altera-se conforme o tempo e condições de armazenamento. Os tanques de armazenamento podem desfavorecer a qualidade, além de gerar um biodiesel de má qualidade.

Para avaliar a estabilidade oxidativa de biodiesel, a ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis utilizam a Norma Européia (EN 14112). Outro método alternativo para observar a estabilidade oxidativa foi testado. O equipamento PetroOxy, utilizado também para avaliar o comportamento oxidativo do biodiesel, bem como indicar a susceptibilidade das amostras à degradação oxidativa, nas condições de teste.

Vários estudos demonstram que o período de indução determinado pelo método Rancimat, correlaciona-se bem com a evolução de parâmetros de qualidade resultantes da degradação do biodiesel como índice de acidez e viscosidade cinemática (PRANKL, 2003).

3.8. Análise de oxidação acelerada

O diesel combustível de origem fóssil é constituído por hidrocarbonetos saturados, sendo estável à temperatura de destilação, mesmo na presença de

excesso de oxigênio. Ao contrário, nos triacilglicerídeos há predominância de estruturas insaturadas que exibem elevada reatividade com o oxigênio.

É de conhecimento que a maior parte dos biodiesel apresentam como características de desvantagens frente aos combustíveis fósseis uma menor estabilidade oxidativa. A susceptibilidade à oxidação do biodiesel derivado de óleo de soja tem sido uma preocupação tanto dos produtores quanto dos futuros consumidores. Este fato é devido à presença dos ácidos graxos insaturados: linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3), característica que é repassada aos ésteres (biodiesel) obtidos a partir desta matéria-prima (CANDEIA et al., 2009).

Estudos demonstraram que o biodiesel quando armazenado é mais susceptível ao processo de oxidação do que em relação ao diesel, a menos que sua composição seja alterada por agentes externos, como aditivos, que tenham a finalidade de retardar o processo da oxidação (SANTOS et al., 2013).

Existem muitos registros na literatura de inconvenientes em decorrência dos processos de oxidação. *Alterações na qualidade do biodiesel e misturas*, como elevação da sua acidez, da sua corrosividade e a formação de produtos indesejáveis (SOUZA et al 2009). A rancificação de óleos e derivados, como ésteres metílicos ou etílicos, pode ocorrer por meio de processos hidrolíticos ou oxidativos.

A rancidez oxidativa resulta de processos mais complexos da oxidação dos lipídios, ocorrem através do mecanismo com formação de radical livre, devido a decomposição de hidroperóxidos e peróxidos nos ácidos e aldeídos de baixa massa molecular (MENEHETTI, 2013). Os processos oxidativos ocorrem geralmente por mecanismos: iniciação ou indução da cadeia.

3.8.1 Iniciação ou indução da cadeia

Diversos trabalhos relatam que o processo oxidativo pode ser iniciado pela atuação de vários fatores, que individualmente ou por sinergismo podem levar a formação dos primeiros radicais livres, e estes darão andamento ao processo de degradação de óleos e gorduras. Dentre os fatores que favorecem o início do processo degradativo, merecem destaque a ação da luz. A catálise

por ação de cátions metálicos, Figura 3. e o ataque do oxigênio singlete (1O_2) diretamente a dupla ligação, Figura 4. (NUNES, 2013).

Figura 3. – Representação da decomposição de hidroperóxidos pela presença de cátions metálicos.

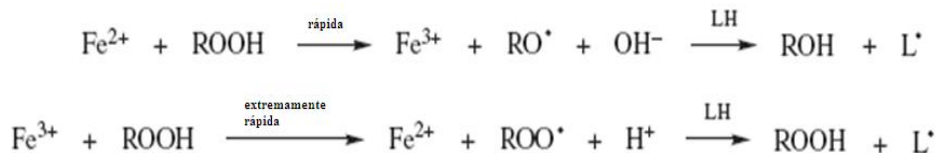
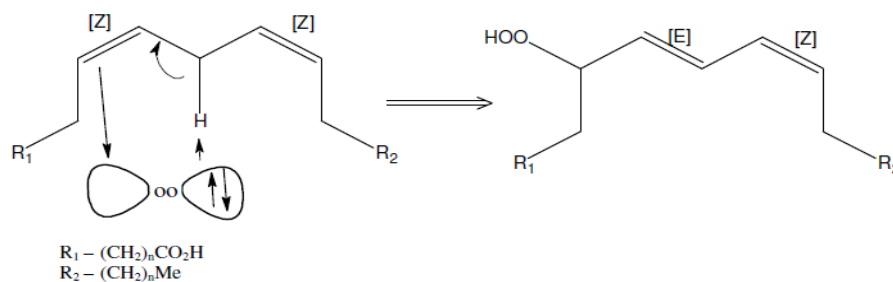


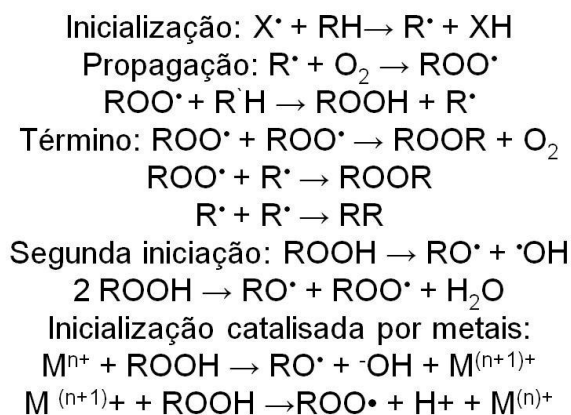
Figura 4. – Representação da ação do oxigênio singlete na região insaturada de um ácido graxo.



3.8.2 Propagação da cadeia

O ataque dos radicais livres, formados na etapa de iniciação, favorece a remoção de hidrogênio a partir de um carbono da cadeia graxa ($-CH_2-$), entre as duas ligações duplas. A saída desse hidrogênio produz um radical que é um híbrido de ressonância, estabilizado por deslocalização ao longo de três ou mais átomos de carbono da cadeia (SOLOMONS, 2009), Figura 5.

Figura 5. - Mecanismo geral de auto-oxidação.



Os radicais livres do ácido graxo insaturado, em presença do oxigênio molecular, reagem e são convertidos em outros radicais, denominados

peróxidos. Considerados como produtos primários de oxidação, os peróxidos podem abstrair um átomo de hidrogênio de outra cadeia graxa levando a formação de hidroperóxido e outro radical graxo (SOLOMONS, 2009). Os produtos reativos dão seqüência ao mecanismo, servindo como propagadores da reação, que resulta em um processo autocatalítico.

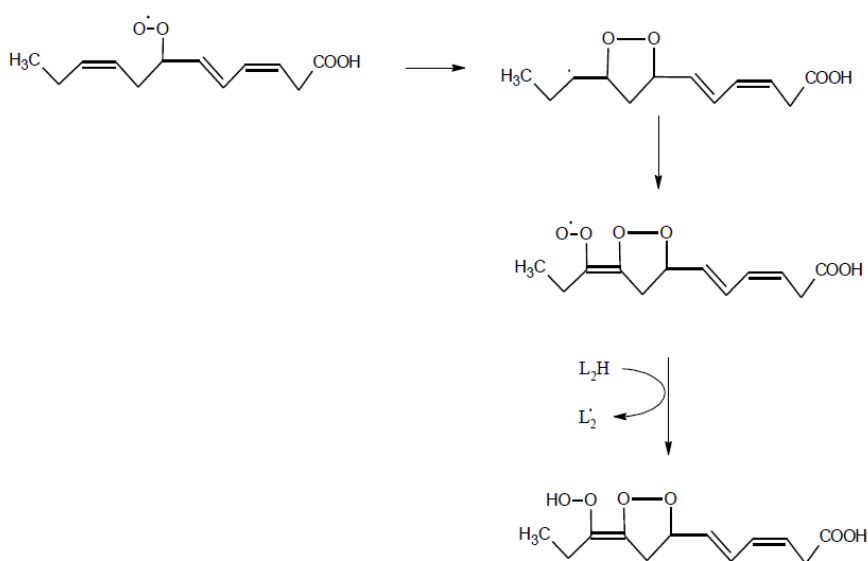
A ocorrência da etapa de iniciação depende da facilidade com que os hidrogênios alílicos e/ou bis-alílicos podem ser removidos das cadeias dos ácidos graxos. As posições bis-alílicas, em relação às duplas ligações presentes nas cadeias dos ácidos graxos, são efetivamente susceptíveis à oxidação. A presença de poliinsaturações na cadeia graxa torna-os consideravelmente mais susceptíveis a auto-oxidação (KNOTHE, 2007).

Durante o período inicial de oxidação, a concentração de hidroperóxidos é baixa até um intervalo de tempo conhecido como período de indução. Depois que o período de indução é alcançado o nível de hidroperóxidos aumenta rapidamente indicando o início do processo de oxidação global (JAIN e SHARMA, 2010).

3.8.3. Terminação

Ao final, na etapa de terminação da oxidação primária, pode ocorrer a combinação de dois radicais livres levando à formação de outros produtos mais estáveis, Figura 6.

Figura 6. Produtos formados na etapa de terminação.

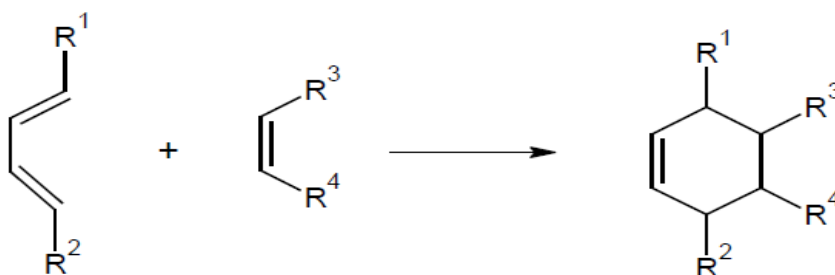


São características da etapa de terminação: baixo consumo de oxigênio, diminuição da concentração dos peróxidos e forte alteração sensorial, podendo haver alteração na cor e na viscosidade.

3.8.4. Oxidação secundária

A formação de compostos poliméricos devido à influência da temperatura nas cadeias graxas, entre 250-300 °C ou mais, pode favorecer reação entre um grupo dieno conjugado com um grupo oleofínico para formar um anel ciclohexeno (PINHO, 2013). Os produtos formados são também chamados dímeros. Tais produtos alteram as propriedades físicas dos óleos comprometendo seu potencial de uso, tendo como consequência o aumento da viscosidade (JUNIOR, 2011; SANTOS, 2008). A reação, ilustrada na Figura 7, é chamada reação Diels Alder.

Figura 7. Reação Diels-Alder.



Nesta etapa formam-se os produtos secundários de oxidação, obtidos por quebra e rearranjo dos peróxidos formando compostos voláteis e não voláteis como por exemplos: epóxidos, aldeídos, álcoois, ácidos carboxílicos e ésteres de cadeia curta (SILVA, 2012).

Neste aspecto a estabilidade térmica e oxidativa dos óleos pode ser um fator limitante na escolha do mesmo para obtenção de biodiesel dentro dos parâmetros especificados na Resolução ANP 14/2012. Conforme este mesmo regulamento, a estabilidade à oxidação constitui um parâmetro de controle na qualidade do biodiesel (ANP, 2012).

Segundo SILVA (2012), a auto-oxidação dos ácidos graxos insaturados produz uma redução na estabilidade térmica dos óleos vegetais, diminuindo o tempo de indução oxidativa. Outros processos de degradação de óleos

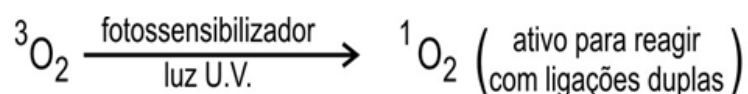
relacionam-se a baixa estabilidade que os mesmos apresentam quando expostos a luminosidade ou a presença de enzimas, como facilitadores da inserção do oxigênio à cadeia graxa insaturada desencadeando reações oxidativas.

3.8.5. Foto-oxidação dos óleos vegetais

A foto-oxidação é um tipo de reação que se caracteriza por ação da radiação ultravioleta em presença de fotossensibilizadores como clorofila, mioglobina, riboflavina, entre outros, favorecendo no meio reacional a presença do oxigênio na forma singleto ($^1\text{O}_2$), comparativamente mais reativo que seu estado fundamental tripleto ($^3\text{O}_2$) (MELO, 2011). É também considerada uma rota alternativa para a formação de hidroperóxidos.

De modo geral, no estado fundamental a molécula de oxigênio apresenta-se no estado eletrônico tripleto [$^3\text{O}_2$], tendo os dois elétrons de maior energia com spins paralelos em orbitais moleculares diferentes (MELO, 2011). Em presença de radiação ultravioleta ou de molécula sensibilizadora no estado excitado, recebe energia levando a formação do oxigênio no estado singleto [$^1\text{O}_2$], que é uma forma altamente reativa por apresentar os dois elétrons de maior energia alinhados de forma antiparalela, podendo ocupar o mesmo orbital molecular, Figura 8.

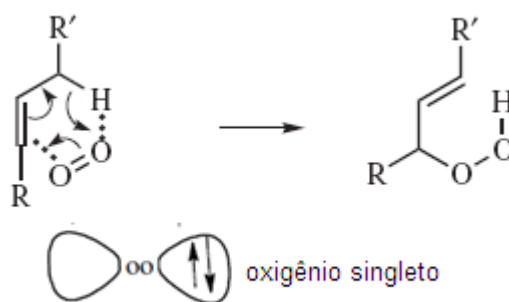
Figura 8. - Representação da formação do oxigênio singleto.



A facilidade com que o oxigênio singleto reage com substâncias de alta densidade eletrônica, a exemplo dos ácidos graxos insaturados, chega a ser 1500 vezes mais rápido que a forma tripleto (SILVA, 2012).

No processo fotoxidativo se formam hidroperóxidos de teor diferente dos que se observam na ausência da luz e de sensibilizadores, e que por degradação posterior originam aldeídos, alcoóis e hidrocarbonetos (MELO, 2011), Figura 9.

Figura 9. – Formação de hidroperóxidos por ação do $^1\text{O}_2$ no processo foto-oxidativo



3.8.6. Degradação hidrolítica

A degradação hidrolítica de óleos pode ocorrer por via enzimática e não-enzimática. A primeira acontece por ação das enzimas lipoxigenases que catalisam a reação de adição de oxigênio à cadeia hidrocarbonada insaturada do ácido graxo. A capacidade que as enzimas lipoxigenases apresentam de co-oxidar substratos (carotenóides, tocoferóis, clorofila, proteínas, etc.), pode ser responsável pela iniciação de novos processos oxidativos.

As más condições de processamento e estocagem da matéria-prima para produção de biocombustíveis, pode resultar no surgimento da rancificação hidrolítica não-enzimática, que ocorre, principalmente devido à presença de água no meio, tendo como resultado a formação de peróxidos e hidroperóxidos que podem envolver-se em diferentes reações de degradação, semelhantes às observadas para os processos de auto-oxidação, originando diversos outros produtos de oxidação (DANTAS, 2010).

A estabilidade do óleo à oxidação tem sido correlacionada ao conteúdo total de antioxidante natural e também a composição de ácidos graxos. A avaliação da estabilidade oxidativa de óleos permite analisar o estado de conservação da matéria prima e dos produtos finais, além da determinação da presença de antioxidantes (PRETO, 2012).

Diante do exposto, considera-se que a oxidação representa um processo complexo que envolve reações entre radicais livres, oxigênio molecular e outras espécies.

É importante ressaltar que uma vez iniciada a degradação oxidativa, não há mais como controlá-la, pois os antioxidantes agem apenas evitando o início do processo de oxidação, não conseguindo combatê-los, caso já esteja

montado. Na Tabela 3, alguns fatores que atuam favorecendo ou inibindo o processo de peroxidação dos lipídios (BARROS, 2009).

Tabela 3. – Fatores que atuam na peroxidação de lipídios.

FAVORECEM	INIBEM
Maior proporção de ácidos graxos polinsaturados	Maior proporção de ácidos graxos saturados
Alta temperatura	Baixa temperatura
Presença de metais	Quelatos
Presença de água	Ausência de água
Presença de microrganismos	Ausência de microrganismos
Ausência de antioxidantes	Presença de antioxidantes

Fonte: MELO, 2010.

Técnicas automáticas apropriadas na resistência relativa à oxidação do biodiesel incluem PetroOXY, calorimetria exploratória diferencial convencional (DSC), calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC) (RODRIGUES, 2010) e principalmente teste em Rancimat[®], sendo este último particularmente abordado neste trabalho.

No Rancimat, a determinação da estabilidade oxidativa é baseada no aumento da condutividade elétrica (RAMALHO, 2011.). O biodiesel é prematuramente envelhecido pela decomposição térmica. Os produtos formados pela decomposição são soprados por um fluxo de ar (10 L/h a 110 °C) para dentro de uma célula de medição abastecida por água bi-destilada e deionizada. O tempo de indução é determinado pela medida da condutividade e a avaliação é completamente automática.

No PetroOXY, induz-se na amostra, à oxidação através de fluxo intenso de oxigênio, manipulando desta forma as condições de estabilidade pelo uso de aparelhagem específica, o tempo de análise é registrado como o tempo

necessário para que a amostra absorva 10% da pressão de oxigênio, à qual foi submetida no procedimento (RODRIGUES, 2010).

A calorimetria exploratória diferencial (DSC), monitora a diferença de energia liberada ou fornecida entre a amostra (sistema reagente) e a referência (sistema inerte), em função da temperatura, quando ambos os sistemas são submetidos a um programa de temperatura controlado. As mudanças de temperatura na amostra são causadas por rearranjos induzidos por mudanças de fase, reação de desidratação, reações de dissociação ou decomposição, reação de oxidação ou redução, gelatinização e outras reações químicas (RODRIGUES et al, 2009).

A calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC) é uma técnica termoanalítica que avalia a estabilidade oxidativa usando um fluxo de calor diferencial entre a amostra e o termopar de referência sob variações de temperaturas e pressões. Esta técnica se diferencia do Rancimat por ser um método rápido e por apresentar uma variável a mais – a pressão; possibilitando o trabalho a temperaturas baixas e utilizando pouca quantidade da amostra (CANDEIA, 2008).

3.9 Número de Cetano (NC)

O NC demonstra a qualidade de ignição de um combustível, ou seja, traduz a adequação do combustível para a combustão espontânea quando exposto ao calor e pressão, como acontece num motor diesel sob condições de trabalho (LIMA, 2012; SALDANA et al, 2011).

O NC mais favorável para combustíveis é em torno de 45 a 50. Um combustível com $NC > 60$ queima quase que instantaneamente após ser injetado no cilindro, causando danos ao motor, redução de potência e fadiga exagerada nos elementos mecânicos. Já um combustível com $NC < 30$, apresenta dificuldades de inflamação retardando a autoignição, não permitindo bom arranque a frio e provocando a emissão de fumaça em grande quantidade no escape (SZKLO; ULLER, 2008).

O ensaio para determinação do NC é padronizado pela norma ASTM D-613 e realizada em um motor padrão chamado Cooperative Fuel Research (CFR). A determinação é feita pela comparação das características do

combustível em um motor de teste. Por meio de misturas de combustíveis de referência de NC conhecido, nas condições padrões de operação do motor e através de interpolações é possível calcular o NC. Esse método apresenta algumas desvantagens: valor elevado do equipamento CFR e altos custos operacionais, consumo elevado de amostras (1L), elevado tempo de ensaio (2 horas), resultados com baixa reprodutibilidade (SOUZA, 2008; GHOSH, 2008).

3.10 Especificações do Biodiesel

Devido a grande diversidade de matéria-prima e de técnicas de produção de biodiesel, fez-se necessário a criação de padrões de qualidade. Fixação de limites para os contaminantes, a fim de não danificar suas propriedades.

A obstrução do filtro e transporte, devem ser monitoradas contra possíveis degradações para evitar problemas durante o processo de armazenamento (LÔBO *et al.*, 2009). Esses contaminantes são gerados do próprio processo de obtenção do biodiesel, tais como: o álcool, catalisador e ácidos graxos livres remanescentes, bem como glicerol e os intermediários de reação, mono e diacilglicerídeos (KNOTHE, 2006).

No Brasil, o órgão responsável por estabelecer padrões de comercialização, distribuição, qualidade e fiscalização dos combustíveis é a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis através da resolução ANP 14/2012 (ANP, 2012).

Na Europa as especificações físico-químicas de qualidade para o biodiesel estão agrupadas na norma EN14214 (BIODIESEL STANDARD, 2003). Nos Estados Unidos estas são regulamentadas pela norma ASTM 6751 D (BIODIESEL STANDARD, 1999; BIODIESEL STANDARD, 2002).

As características monitoradas e os limites estabelecidos pela ANP, bem como os métodos de análise segundo as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), American Society for Testing and Materials (ASTM) e International Organization for Standardization (ISO), são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. – Especificações técnicas da ANP para o biodiesel.

Parâmetros	Limite	Método		
		ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	Límp. isento de impurezas		-	-
Massa específica a 20 °C (kg m ⁻³)	850 – 900	7148, 14065	1298, 4052	3675, 12185
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² .s ⁻¹)	3,0 – 6,0	10441	445	3104
Teor de água (mg.kg ⁻¹), máx.	500	-	6304	12937
Contaminação Total (mg.kg ⁻¹), máx .	24	-	-	12662
Ponto de fulgor (°C), mín.	100,0	14598	93	3679
Teor de éster (% massa), mín.	96,5	15342	-	14103
Resíduo de carbono (% massa), máx.	0,050	-	4530	
Cinzas sulfatadas (% massa), máx.	0,020	6294	874	3987
Enxofre total (mg.kg ⁻¹), máx.	50	-	5453	20846, 20884
Sódio + Potássio (mg.kg ⁻¹), máx.	5	15554, 15555, 15553, 15556		14108, 14109, 14538
Cálcio + Magnésio (mg.kg ⁻¹), máx.	5	15553, 15556	-	14538
Fósforo (mg.kg ⁻¹), máx.	10	15553	4951	14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	1	14359	130	2160
Número de Cetano	Anotar	-	613, 6890	5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx (°C)	19	14747	6371	116
Índice de acidez (mg KOH.g ⁻¹), máx.	0,50	14448	664	14104
Glicerina livre (% massa), máx.	0,02	15341	6584	14105, 14106
Glicerina total (% massa), máx.	0,25	15344	6584	14105
Mono, di e triglicerídeos (% massa)	Anotar	15342, 15344	6584	14105
Metanol ou etanol (% massa), máx.	0,20	15343	-	14110
Índice de iodo (g/100 g)	Anotar	-	-	14111
Estabilidade à oxidação a 110°, mín. (h)	6	-	-	14112

Fonte: Resolução ANP Nº 14/2012

As propriedades do biodiesel estão relacionadas as suas estruturas moleculares. Desta forma, se adotado parâmetros analíticos para garantir o uso de um biocombustível de confiança e acreditado pela norma vigente. Dentre estes estão a densidade, viscosidade cinemática, índice de iodo, ponto de fluidez e ponto de névoa e ponto de entupimento de filtro a frio (LÔBO *et al.*, 2009).

Capítulo 4

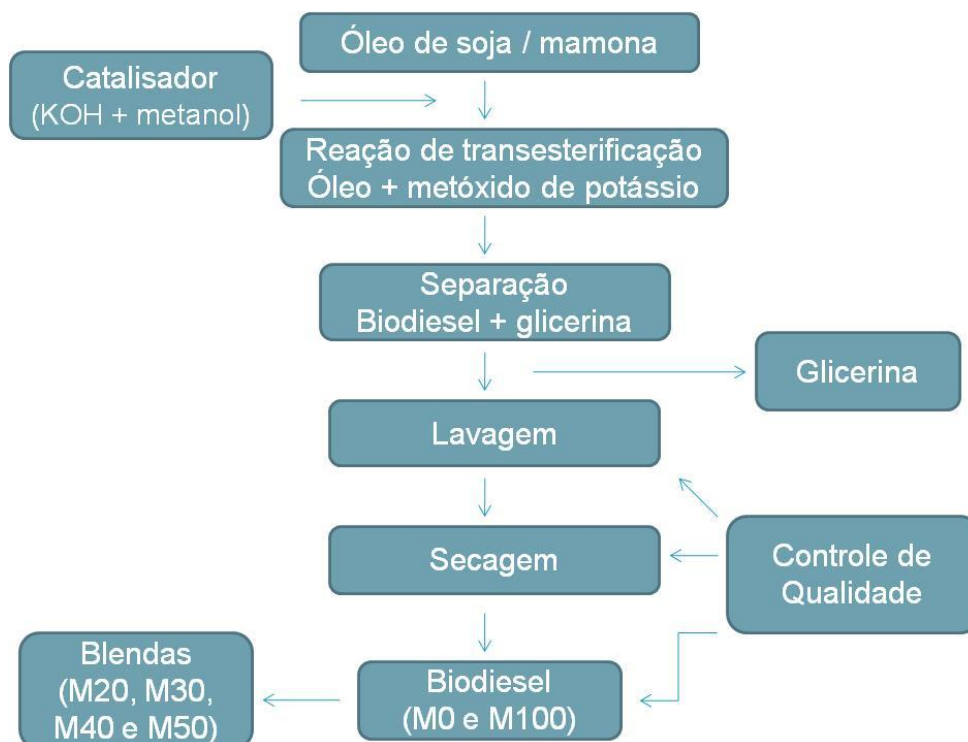
Parte

Experimental

4. Parte experimental

Nesse capítulo estão relacionados, métodos e equipamentos utilizados nas análises dos biodiesel metílicos de soja, mamona e blendas (M0, M20, M30, M40, M50 e M100). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), no Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), conforme fluxograma abaixo:

Figura 10. Fluxograma da síntese do biodiesel e blendas.



4.1. Síntese dos biodiesel

Os biodiesel foram preparados em escala laboratorial. A síntese dos biodiesel foi baseada na reação de conversão por transesterificação dos óleos (soja e mamona) com álcool metílico, na presença de catalisador (KOH). A reação foi realizada utilizando reagente em excesso, que resulta na produção de ésteres de ácidos graxos e glicerol, como sub-produto (MELO, 2009).

Para atender a legislação e normas estabelecidas pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), o biodiesel oriundo da transesterificação foi purificado para eliminar as impurezas incorporadas no

processo de produção, principalmente aquelas relacionadas com a solubilização do catalisador. Nesta etapa, deve-se realizar o processo de extração líquido-líquido com água para garantir o grau de pureza deste biocombustível, capaz de atender as especificações contidas nas normas da ANP (CASTILHO, 2009).

4.1.1 Preparo das Blendas

As blendas de biodiesel de soja/mamona foram preparadas variando de 20, 30, 40 e 50% v/v de biodiesel de mamona ao biodiesel de soja, denominadas de M20, M30, M40 e M50.

4.1.2 Armazenamento

Os biodiesel metílicos e blendas foram armazenados em recipientes de aço-carbono de 1L tipo AISI 1020, dotados de tampa rosqueada polimérica e de respiro. Monitorizados durante 120 dias, com remoções mensais envolvendo alíquotas de 20% do volume de 1L a cada 30 dias para análises periódicas, com intuito de avaliar a estabilidade oxidativa, lubricidade, número de cetano e propriedades físico, química e fluidodinâmica para diferentes condições de armazenamento.

As blendas foram preparadas nestas proporções, devido devido a viscosidade do biodiesel metílico de mamona que acima da proporção de 50% não atende às especificações da ANP. Este valor alto é consequência da presença de grupo hidroxila encontrado no ácido ricinolêico. O alto índice de ácido ricinolêico gera um elevado aumento da viscosidade. (CANDEIA,2009).

4.2. Técnicas de caracterização para os biodiesel e blendas

4.2.1 Análises físico-químicas referentes ao biodiesel e blendas

As análises dos biodiesel e blendas foram realizadas de acordo com as normas da American Society of Testing and Materials (ASTM) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR) indicadas pela Resolução nº 14 de 2012 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

4.2.1.2 Índice de acidez

O índice de acidez revela o estado de conservação dos biodiesel, definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de 1 g da amostra, conforme Norma NBR 14448. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre, utilizou-se um equipamento Marca Metrohm, modelo 848 plus.

A especificação européia e americana adotam o limite de 0,5 mg KOH/g, valor também aceito pela norma brasileira.

4.2.1.3 Massa específica

A densidade do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura molecular das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade, no entanto, este valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas também poderá influenciar na densidade do biodiesel como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes (LOBO, 2009).

A massa específica (20°C/4°C) das amostras foi determinada segundo o método ABNT NBR 14065, utilizando-se um densímetro digital Automático.

4.2.1.4 Viscosidade cinemática

Os viscosímetros capilares de vidro tem sido largamente usados na determinação da viscosidade de vários fluidos. Neles, o peso da coluna do próprio fluido é a força que causa o escoamento no interior do capilar. O parâmetro viscoso determinado a partir da medida do tempo de escoamento é a viscosidade cinemática.

A viscosidade cinemática foi determinada utilizando um viscosímetro cinemático manual, marca Julabo, modelo ME 18V, na temperatura de 40 °C, conforme método ABNT NBR 10441. Para calcular a viscosidade das amostras utilizou-se a seguinte equação:

$$u = C \times t$$

Onde: u = viscosidade cinemática; C = constante capilar do viscosímetro (mm². s²); t = tempo (s).

4.2.1.5 Teor de água (Karl Fisher)

O teor de água foi determinado de acordo com o método EN ISO 12937-Karl Fisher coulométrico, utilizando equipamento marca Kyoto Eletronics, modelo Moisture Titrator MKC-50.

4.2.1.6 Índice de iodo

O índice de iodo mede o grau de insaturação pela absorção de halogênios nas cadeias graxas, podendo ser expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% iodo absorvido), em condições específicas de ensaio. A fixação do iodo ou de outros halogênios se dá nas ligações metilênicas dos ácidos graxos (Instituto Adolfo Lutz, 2008).

O índice de iodo foi determinado pelo método de Wijs, onde é adicionada a amostra uma alíquota da solução de Wijs, solução de iodeto de potássio a 15% e em seguida titulada com solução de tiosulfato de sódio a 0,1M, usando como indicador solução de amido a 1%, descrito no American Oil Chemists' Society. Os valores para o índice de iodo são obtidos a partir da equação a seguir:

$$II = \frac{(VB - VA) \times M \times 12,69}{P}$$

Em que:

II = Índice de iodo

M = molaridade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

VB = volume usado na titulação do branco;

VA = volume usado na titulação da amostra;

P = massa em g da amostra.

4.2.1.7 Índice de peróxidos

Norma Cd 8-53 (AOCS) utiliza-se 5g do biodiesel, dissolvidos em 25 mL da solução de ácido acético-clorofórmio (3:2 v/v), seguido da adição de 1,0 mL de solução saturada de iodeto de potássio. Após repouso (5 minutos, ao abrigo da luz), à mistura foram adicionados 75 mL de água destilada e 2,0 mL de solução de amido 1%. O iodo liberado foi titulado com solução de tiosulfato de

sódio 0,1 mol/L, até o desaparecimento da coloração azulada. Uma prova em branco foi realizada nas mesmas condições descritas, sem a presença da amostra.

4.3 Cromatografia gasosa

O teor de ésteres dos biodiesel foi feita conforme a NBR 15342, usando um cromatógrafo em fase gasosa marca Shimadzu, modelo GC-2010, com amostrador automático. A coluna capilar utilizada foi a DB-23 (30 m; 0,25 mm; 0,25 μm). O gás de arraste utilizado foi o hélio em uma vazão de 96 mL.min⁻¹ e o volume de injeção da amostra foi de 1,0 μL . A programação do forno para a realização das análises de teor de ésteres apresentada na Tabela 5.

Tabela 5. Condições de programação da temperatura do forno para análise do teor de éster

Rampa de aquecimento	Temperatura (°C)	Patamar (min)
	130	1
10° C/min. até 200 °C	200	1
3° C/min. até 218 °C	218	1
20° C/min. até 230 °C	230	1

4.4 Lubricidade

A lubricidade dos biodiesel e suas blendas foram avaliadas através do equipamento HFRR – High Frequency Reciprocating Test Rig, marca PSC Instruments.

A execução do ensaio de lubricidade é procedida de acordo com a norma ASTM D 6079-04, onde é possível obter dados de coeficiente de atrito.

4.5. Teste de qualidade da ignição - IQT

O IQT – Ignition Quality Tester da Advanced Engine Technology Ltda determina a qualidade da ignição do biodiesel através da medição direta do atraso de ignição do combustível alimentado através de um bico injetor, em uma câmara de volume constante, com temperatura e pressão controladas automaticamente.

O método ASTM D6980-06 descreve todas as variáveis do ensaio, sendo este método totalmente dedicado ao equipamento IQT, que atualmente já é reconhecido como norma para especificação dos combustíveis diesel e biodiesel no Brasil e no exterior.

Para determinação do número de cetano derivado (NCD) utilizou-se o equipamento IQT. É um ensaio rápido, cerca de 20 minutos e utiliza aproximadamente 100 mL da amostra, previamente filtrada. A amostra é transferida para o reservatório e pressurizada (pressão 50 ± 1 psi) com nitrogênio (pureza 99,90 %), com o propósito de alimentar o sistema. A câmara de volume constante é preenchida com ar sintético (pureza 99,99 %) com pressão de 310 ± 1 psi e aquecida por resistências. Quando é atingida a temperatura específica, um volume fixo de combustível é injetado na câmara e o registro da pressão do sistema é iniciado a partir do momento que é detectado movimento na agulha do injetor de amostra. Ela se vaporiza e entra em ignição, aumentando repentinamente a pressão da câmara, essa variação é registrada e o atraso de ignição determinado. São realizadas 15 pré-injeções, para limpeza do sistema a fim de evitar possíveis contaminações e em seguida realizada 32 injeções que são utilizadas para o cálculo do NC médio e o desvio padrão.

4.6. Estabilidade térmica e oxidativa

A estabilidade oxidativa foi determinada em um equipamento Rancimat 743 da Metrohm, segundo a norma EN 14112 e em seguida os valores foram comparados com os dados do PetroOXY, marca Petrotest, modelo Instrument (13-3000), no qual induz-se na amostra, a oxidação através de fluxo intenso de oxigênio, manipulando desta forma as condições de estabilidade pelo uso de aparelhagem específica, o tempo de análise é registrado como o tempo necessário para que a amostra absorva 10% da pressão de oxigênio à qual foi submetida no procedimento.

4.7 Fluidodinâmica

4.7.1 Ponto de entupimento de filtro à frio

O ponto de entupimento de filtro à frio foi realizado conforme ABNT NBR 14747 em um equipamento da marca TANAKA, modelo AFP-102. A determinação do ponto de nevoa e ponto de fluidez conforme norma ASTM D 2500 e ASTM D 97, respectivamente, em um equipamento da marca TANAKA, modelo MPC-102L.

4.7.2 Ponto de fluidez (PF) e ponto de névoa (PN)

Ponto de fluidez é a menor temperatura na qual o óleo combustível flui quando sujeito a resfriamento sob condições determinadas de teste. Estabelece condições de manuseio e estocagem do produto. Especificam-se limites variados para esta característica, dependendo das condições climáticas das regiões, de modo a facilitarem as condições de uso do produto (ANP, 2008).

O ponto de névoa é a temperatura em que o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo. Tanto o ponto de fluidez como o ponto de névoa do biodiesel variam segundo a matéria prima que lhe deu origem, e ainda, ao álcool (metanol/etanol) utilizado na reação de transesterificação. Estas propriedades são consideradas importantes no que diz respeito à temperatura ambiente onde o combustível deva ser armazenado e utilizado.

A determinação realiza-se conforme norma ASTM D 2500 e ASTM D 97, respectivamente, em um equipamento da marca TANAKA, modelo MPC-102L.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5. Resultados e Discussão

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos da síntese como também da caracterização física, química, cromatografia gasosa, do comportamento fluidodinâmico, lubricidade, número de cetano, das análises oxidativas dos biodiesel de soja, mamona e suas blendas e durante armazenamento em tanques de aço-carbono durante o período de 120 dias.

As alíquotas de biodiesel e de suas blendas foram avaliadas através de parâmetros estabelecidos pela Resolução 14/2012 da ANP.

5.1. Cromatografia gasosa

A cromatografia em fase gasosa determinou o percentual de ésteres metílicos dos biodiesel de soja, mamona e suas blendas. A Tabela 6 mostra o aumento de ricinoleato de metila e uma diminuição no linoleato de metila, a medida que se acrescenta biodiesel metílico de mamona ao biodiesel metílico de soja. Essa modificação na composição química das blendas é refletida nos resultados de estabilidade oxidativa, número de cetano, lubricidade, propriedades físicas, químicas e fluidodinâmicas.

A Tabela 6 mostra a identificação do biodiesel metílico de mamona por apresentar 88,25% de ricinoleato de metila em sua composição. No biodiesel metílico de soja existem 50,41% referente à linolenato de metila que influencia em sua susceptibilidade no processo de oxidação.

Tabela 6. Composição dos ésteres metílicos presentes nos Biodiesel de Soja, Mamona e Blendas por Cromatografia gasosa

COMPOSIÇÃO DOS BIODIESEL E BLENDA										
% Biodiesel Mamona	C16:0	C18:0	C18:1	C18:1(E)	C18:2	C18:3	C18:1 OH	C20:0	outros	TOTAL
M0	4,75	2,07	30,69	0,48	50,41	10,92	-	0,28	0,40	100,00
M20	10,39	3,36	4,68	1,61	46,52	25,65	7,12	0,21	0,46	100,00
M30	10,28	3,46	4,53	1,34	39,59	23,79	16,50	0,20	0,31	100,00
M40	8,75	2,81	3,84	1,23	38,82	21,56	22,63	0,20	0,20	100,00
M50	7,98	3,03	3,80	1,21	30,69	18,55	34,00	0,20	0,50	100,00
M100	1,13	0,84	-	0,38	5,22	3,43	88,25	0,44	0,31	100,00

%Biodiesel mamona: Percentagem de biodiesel metílico de mamona adicionado ao biodiesel metílico de soja.

O biodiesel metílico de mamona apresenta alta estabilidade oxidativa, provavelmente devido a presença do ricinoleato de metila (C18:1). Apesar

dessa elevada estabilidade o biodiesel metílico de mamona apresenta uma maior viscosidade em relação a outros biodiesel, influenciando nas propriedades a baixa temperatura.

5.2. Teor de água (Karl Fisher)

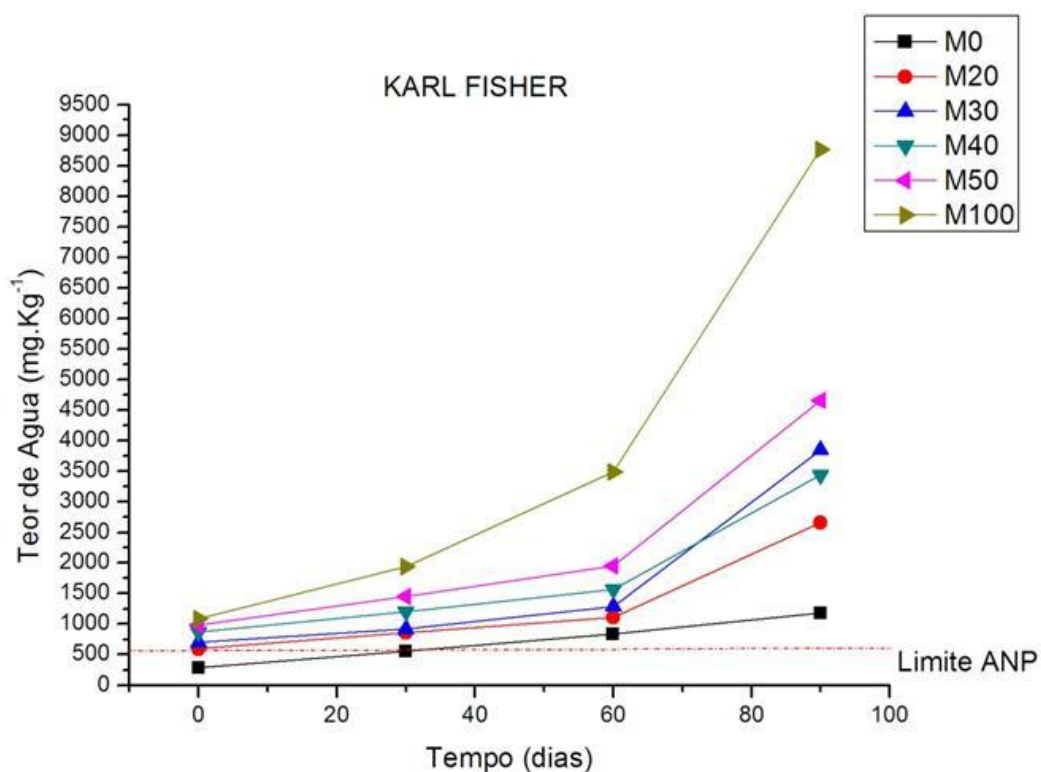
A presença de água contribui para elevação de acidez, podendo assim, facilitar a corrosão dos tanques de armazenamento. Uma das razões pela qual o biodiesel pode absorver a água é a persistência de mono e diglicerídeos que sobraram de uma reação incompleta em sua produção. Estas moléculas podem agir como um emulsificante, permitindo que a água se misture com o biodiesel. No processo produtivo, uma secagem pouco eficiente também corrobora para a presença de água no biodiesel

Observou-se através do método Karl Fisher, que os valores de água confirmam que com o aumento da porcentagem do biodiesel metílico de mamona, ocorre um acréscimo do teor de água na blenda, mas com adição de biodiesel metílico de soja na blenda há diminuição nesse parâmetro, Figura 11.

Nota-se que com o aumento do tempo de armazenamento ocorre um expressivo teor de água nos biodiesel e em suas blendas, Figura 11.

Esse aumento do teor de água ocorre provavelmente devido ao biodiesel de metílico de mamona apresentar uma hidroxila na estrutura do ricinoleato de metila, esse fato confere a ele uma elevada higroscopicidade. Isso colabora com o significativo aumento da capacidade de absorver água. O Elevado aumento de água alerta que os cuidados com a secagem antes do armazenamento devem ser maiores do que se recomenda para biodiesel produzidos a partir de outras oleaginosas.

Figura 11. Karl-Fisher dos biodiesel metílicos de soja, mamona e suas blendas



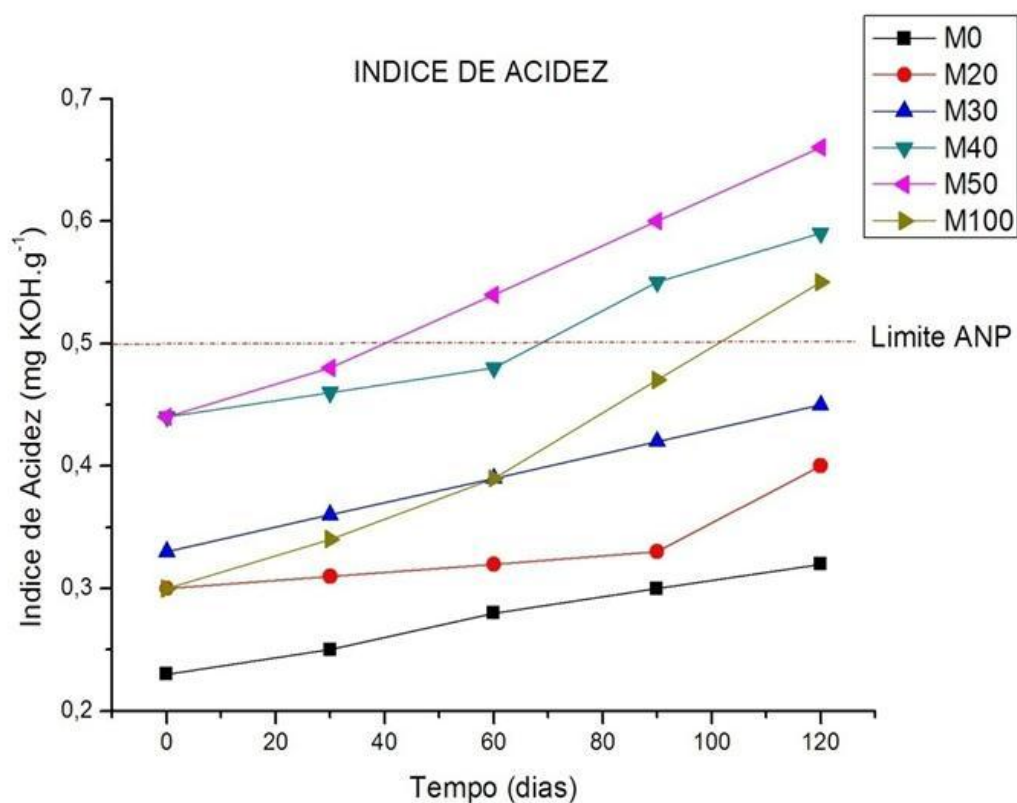
5.3. Propriedades físicas e químicas dos biodiesel metílicos e suas blendas

As caracterizações físicas e químicas foram realizadas, observando-se alguns parâmetros, como: índice de acidez, índice de iodo, índice de peróxido, densidade e viscosidade cinemática.

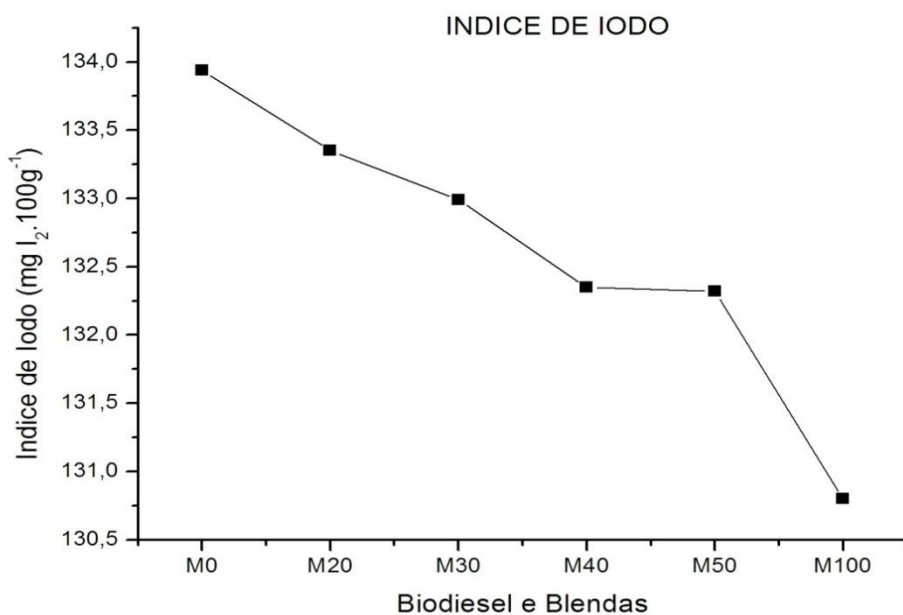
Observou-se um aumento nos valores de índice de acidez com adição do biodiesel de mamona ao biodiesel de soja, devido à hidroxila do ricinoleato de metila que favorece absorção de água, elevando esse parâmetro. Os valores de todos os biodiesel e suas blendas ficaram dentro do limite máximo estabelecido pela ANP, que é de 0,5 mg.KOH/g. O monitoramento do índice de acidez durante o armazenamento é de muita importância, pois a alteração de seus valores significa presença de água, levando a formação de ácidos, promovendo a oxidação do biodiesel. Um elevado índice de acidez favorece a corrosão dos tanques de armazenamento do biodiesel e também formação de sedimentos, causado provavelmente pela presença de água.

Na Figura 12, observa-se a evolução do índice de acidez dos biodiesel metílicos de soja, mamona e suas blendas.

Figura 12. Índice de acidez dos biodiesel metílicos e suas blendas



O índice de iodo relaciona-se ao número total de duplas ligações em um éster de ácido graxo. Quanto maior for o grau de insaturação no biodiesel, maior será a tendência de ocorrer polimerização e formação de depósitos, como também menor será sua estabilidade oxidativa, o que comprometeria seu uso como combustível, Figura 13.

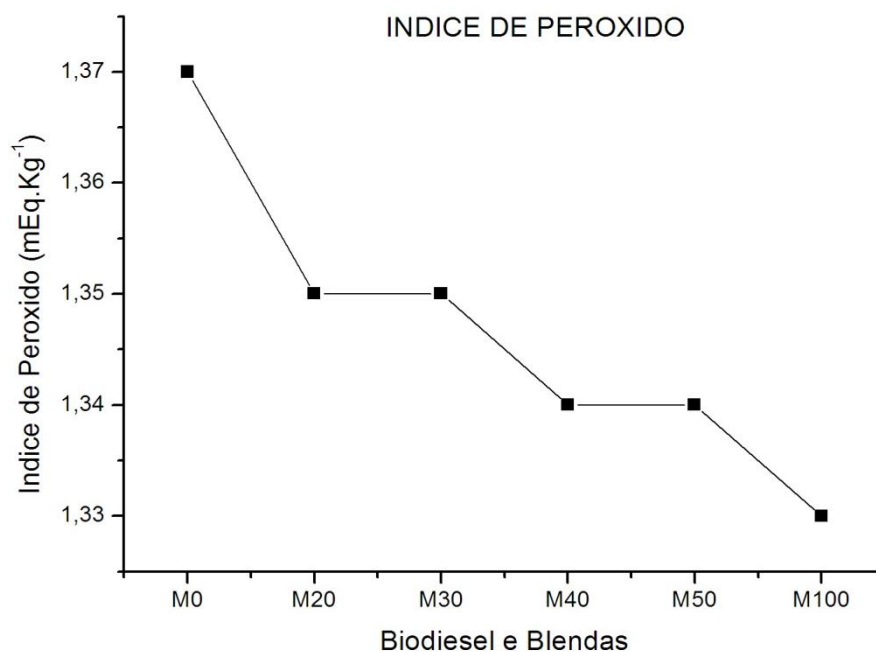
Figura 13. Índice de iodo dos biodiesel metílicos e suas blendas

Observou-se que o índice de iodo do biodiesel metílico de soja (M0) é maior que o biodiesel metílico de mamona (M100), confirmado pela composição em éster de ácido graxo monoinsaturado (ricinoléico) presente majoritariamente no biodiesel metílico de mamona.

Os valores do índice de iodo e índice de peróxido para todas as amostras estão descritos nas Figuras 13 e 14.

O índice de peróxido estima o grau de degradabilidade do biodiesel. Alterações nas características sensoriais dos biodiesel são em geral atribuídas à presença de peróxidos na matéria graxa. Também podem promover alteração da viscosidade, uma vez que participam das reações de oxidação, que terminam por formar compostos relacionados ao aumento deste parâmetro, a exemplo dos polímeros (SILVA, 2011).

Figura 14. Índice de peróxido biodiesel metílicos e suas blendas



Os biodiesel e suas blendas apresentaram valores próximos de índice de peróxido, sendo o menor encontrado para o biodiesel de metílico de mamona, em torno de 1,33 mEq/Kg, e o maior valor para o biodiesel metílico de soja com 1,37 mEq/Kg.

Observou-se que à medida que aumenta o percentual de biodiesel de mamona no biodiesel de soja, ocorre decréscimo no valor do índice de iodo, provavelmente devido a presença de éster de ácido graxo monoinsaturado no biodiesel de mamona. Para o índice de iodo, a ANP necessita apenas informar o resultado do ensaio.

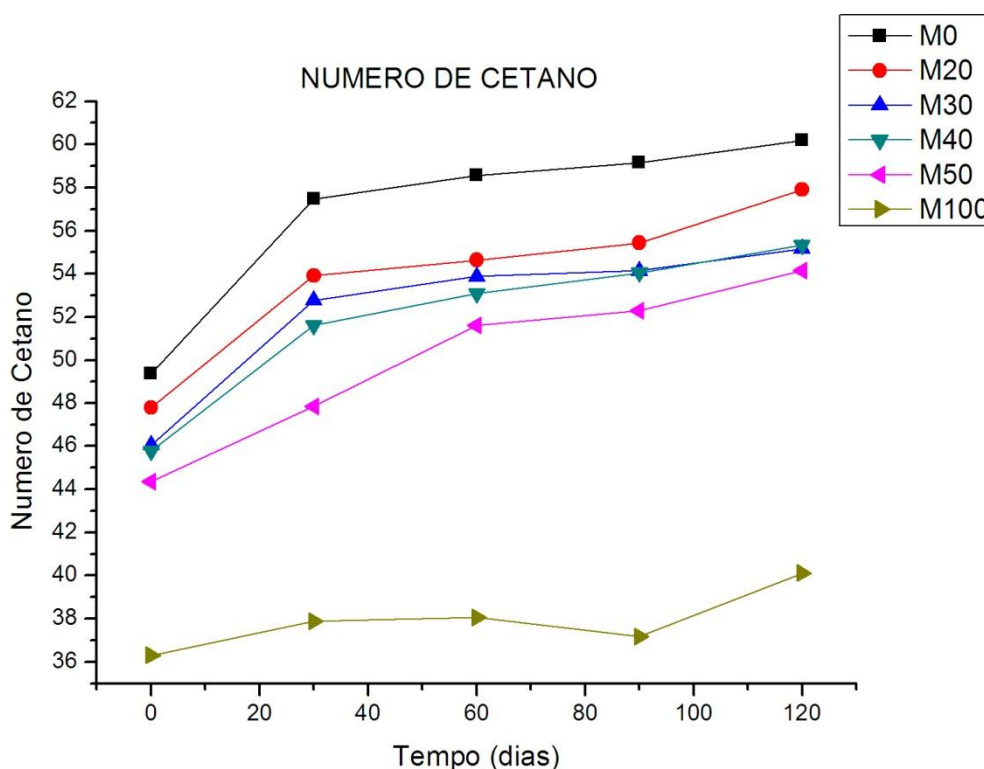
5.4. Teste de Qualidade da Ignição - IQT

O número de cetano – NC, expressa a qualidade de ignição de um combustível para a combustão espontânea em um motor de ignição por compressão (LIMA, 2012). O processo de combustão é formado por processos físicos (densidade, viscosidade, temperatura de evaporação) e químicos (alterações químicas, estrutura do combustível, degradação).

Os processos químicos são responsáveis pelo final do processo de combustão e são determinantes. A estabilidade dos hidrocarbonetos está

diretamente ligada à estabilidade termodinâmica. Nas temperaturas da câmara de combustão, da ordem de 500 °C, os compostos com menor grau de saturação tendem a ser menos estáveis (LIMA, 2012). Dessa forma, hidrocarbonetos parafínicos possuem maiores NC. Conseqüentemente, biodiesel com menor grau de saturação, possuem maiores NC. Os ésteres de ácidos graxos tornam a combustão mais eficiente, retardando o processo de ignição, devido aos componentes altamente insaturados, tais como os ésteres de ácidos linolêicos e linolênicos. Quanto maior o NC, menor será o tempo de retardo da combustão, assim a termodinamicamente, maior a energia liberada em menor tempo, portanto melhorando a combustão, demonstrando um combustível mais eficiente. Isso foi demonstrado observando-se a Figura 15.

Figura 15. Número de cetano dos biodiesel metílicos e suas blendas



Observou-se que o biodiesel metílico de soja apresentou um NC maior que os demais, provavelmente devido apresentar em sua composição majoritária ésteres de ácido linolêico. À medida que se acrescenta biodiesel metílico de mamona ao de soja, nota-se uma diminuição no NC, Figura 15. Este fato é devido a característica do biodiesel de mamona de apresentar éster

de ácido ricinoléico, que apresenta em sua composição apenas uma insaturação, o que lhe confere uma maior estabilidade e conseqüentemente um menor NC. Observa-se também que à medida que o tempo de estocagem aumenta, o NC eleva-se, devido aos átomos de oxigênio presentes na estrutura do biodiesel que ajudam na combustão, elevando o NC.

5.5. Lubricidade

A lubricidade é uma medida do poder de lubrificação de uma substância, a partir de suas propriedades físicas. Os motores de ignição por compressão exigem que o combustível tenha propriedades de lubrificação (POSSIDONIO, 2008).

A qualidade de um combustível é afetada pelo seu nível de lubricidade. Os hidrocarbonetos e os compostos de enxofre aumentam a lubricidade. A redução do teor de enxofre no diesel, devido à questão ambiental, provocou uma diminuição em sua propriedade lubrificante, ocasionando um alto desgaste nas bombas injetoras. Esta problemática traz a necessidade do uso de aditivos para corrigir a lubricidade, dentre eles o biodiesel (FARIAS, 2011).

Foram observados os biodiesel e suas blendas no início e no final do armazenamento. O biodiesel metílico de soja um valor baixo em relação aos demais. Observou-se que à medida que se adiciona biodiesel de mamona ao biodiesel de soja, houve decréscimo da lubricidade, melhorando essa propriedade, possivelmente devido em sua composição apresentar ésteres de ácido ricinoléico, que eleva sua viscosidade, Tabela 7.

Tabela 7. Lubricidade dos biodiesel e de suas blendas

Biodiesel e blendas	Lubricidade (μm)	
	T0	T120
M0	150	166
M20	242	266
M30	240	253
M40	229	243
M50	202	210
M100	197	204

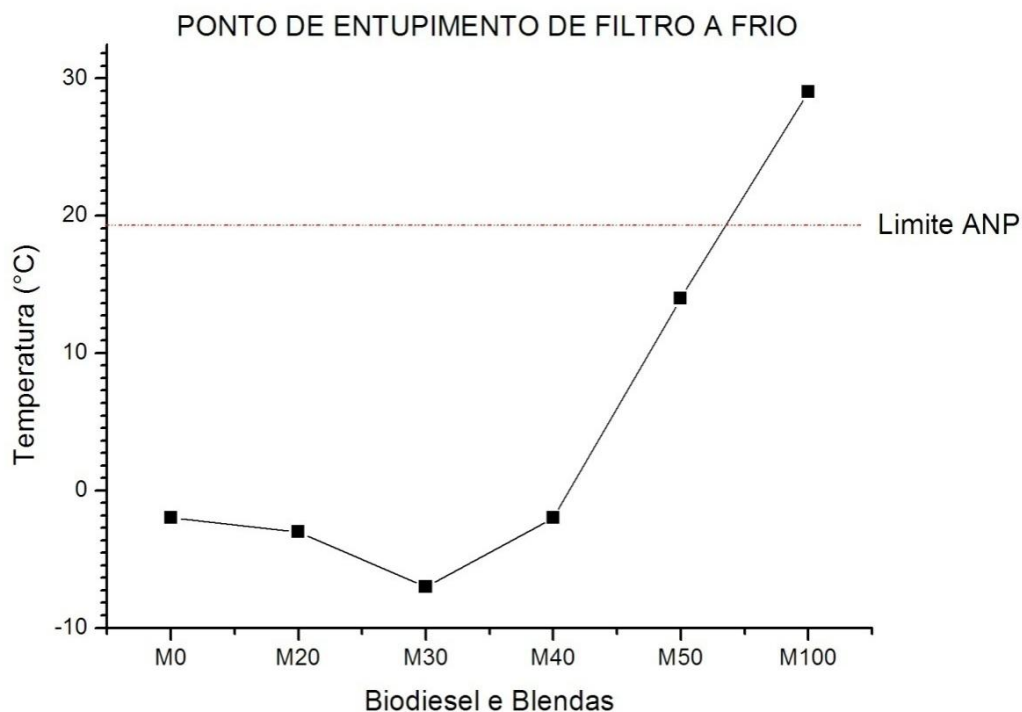
A partir da adição de 40% de biodiesel de mamona ao biodiesel de soja, ocorreu uma diminuição do valor de lubricidade, provavelmente devido a elevada densidade do biodiesel de mamona, que tende a afetar as características de escoamento.

5.6. Propriedades Fluidodinâmicas

Às baixas temperaturas o biodiesel é susceptível a problemas de ignição na partida e de desempenho. Um combustível pode solidificar ou congelar em baixas temperaturas devido a vários parâmetros experimentais, como por exemplo: Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF), Ponto de Névoa (PN) e Ponto de Fluidez (PF).

Observou-se que tanto os biodiesel metílicos (M0 e M100) como suas blendas (M20, M30, M40 e M50), encontram-se dentro dos padrões especificados pela ANP, Resolução nº 14 de 2012, (Limite: 19 °C), Figura 16.

Figura 16. Ponto de entupimento de filtro à frio dos biodiesel metílicos e suas blendas



Com a adição percentual do biodiesel metílico de mamona, ocorreu uma redução no PN e PF nas blendas, Tabela 8. O PN e PF correlacionam-se até

adição de 50% de biodiesel de mamona, é quando então ocorre uma violenta diminuição do PF.

Para comparação, a norma da ANP ainda não estabeleceu limites para esses parâmetros.

Tabela 8. Parâmetros Fluidodinâmicos de PN e PF dos biodiesel e de suas blends

	PN					PF					
	Tempo	0	30	60	90	120	0	30	60	90	120
M0		0	0	0	0	0	-1	-1	-2	-2	-2
M20		-1	-1	-1	-1	-1	-2	-1	-3	-1	-1
M30		-2	-2	-1	-1	-1	-3	-2	-3	-3	-3
M40		-2	-2	-2	-2	-2	-3	-3	-4	-4	-4
M50		-2	-3	-4	-3	-3	-4	-4	-5	-5	-5
M100		-19	ND	ND	ND	ND	-17	-19	-19	-19	-19

ND: não determinado

Observou-se também que ao longo do armazenamento ocorreu um discreto aumento nos valores de PN e PF.

O M100 apresentou PEFF maior que as demais, estando fora do limite estabelecido pela ANP. Apesar de o PN apresentar valores abaixo do observado para o PEFF, o valor encontrado para o PEFF pode ser explicado pelo valor elevado da viscosidade do biodiesel de mamona, que em baixas temperaturas possui alta resistência ao escoamento dando uma falsa impressão que o biodiesel entupiu o filtro do equipamento. Geralmente o PN é maior do que o PEFF. Devido avaria no equipamento de PEFF, só foram obtidos valores no tempo zero.

5.7 Massa Específica a 20 °C

Os valores de densidade demonstram um aumento gradativo para este parâmetro, observado à medida que se aumenta na mistura o teor de biodiesel metílico de mamona ao biodiesel metílico de soja.

Observou-se os valores de massa específica dos biodiesel de soja, mamona e suas blendas que praticamente não ocorreu mudança em suas massas específicas, Tabela 9.

Tabela 9. Massa específica a 20 °C dos biodiesel de soja, mamona e de suas blendas

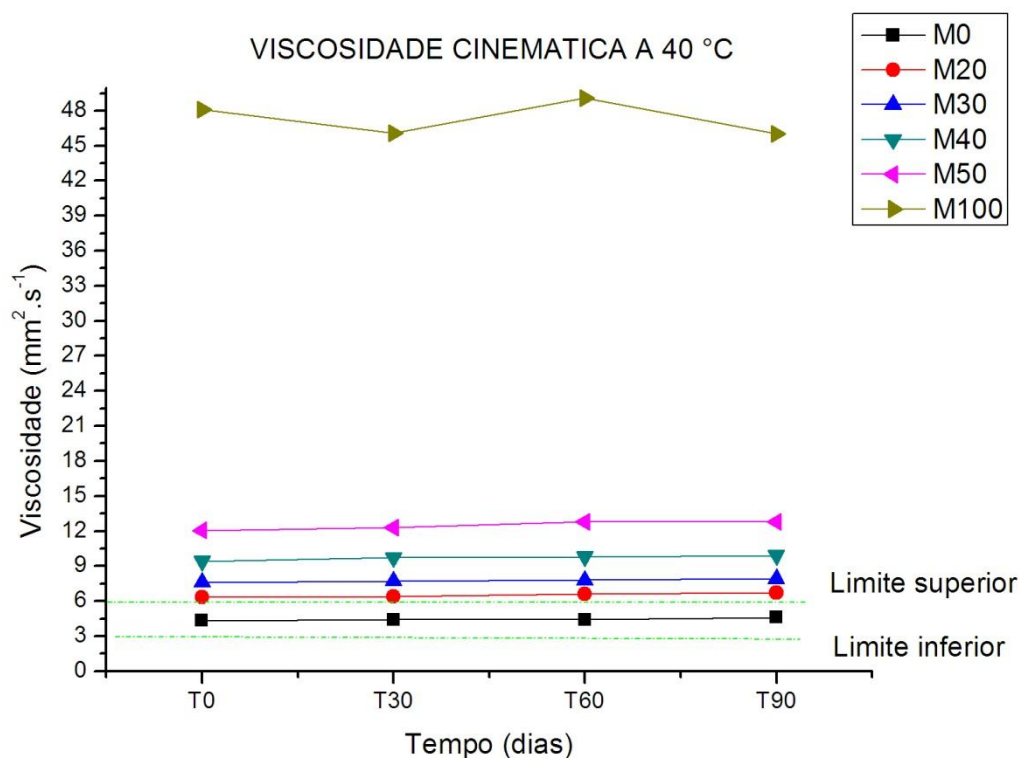
Tempo	Massa específica 20 °C (kg.m ⁻³) Limite (850 – 900) Amostras					
	M0	M20	M30	M40	M50	M100
0	889,3	896,6	901,4	906,5	909,5	931,4
120	889,5	899,8	902,5	906,9	911,3	934,1

A Tabela 9 demonstra a variação de massa específica em relação ao tempo de armazenamento dos biodiesel metílicos de soja, mamona e de suas blendas. Este fato é confirmado por uma maior concentração de ricinoleato de metila adicionado na blenda. O ricinoleato possui hidroxila em sua estrutura, conseqüentemente ocorre uma ligação entre suas moléculas do tipo hidrogênio, além da atração ao longo da molécula por forças de Van der Waals, mantendo-as mais unidas, o que acarreta aumento em sua densidade.

5.8. Viscosidade cinemática

A Viscosidade cinemática expressa à resistência oferecida pela substância ao escoamento sob gravidade. Os resultados obtidos dos biodiesel e de suas blendas estão de acordo com os valores da literatura (MELO, 2009), Figura 17.

Figura 17. Viscosidade Cinemática a 40 °C dos biodiesel metílicos e suas blendas



Segundo a ANP, o parâmetro de viscosidade para o biodiesel de mamona é um problema, pois a composição de seus éteres confere alta viscosidade.

A viscosidade do biodiesel metílico de mamona foi muito superior ao biodiesel metílico de soja, cerca de dez vezes maior. Sendo já esperado, devido à hidroxila presente na cadeia carbônica, que induz à ligação de hidrogênio, ligação forte, intermolecular entre a hidroxila e o oxigênio da carbonila de outro ácido, que pode ocorrer na própria molécula entre a hidroxila e a sua carbonila, contribuindo para a elevação deste parâmetro. Observou-se que esse comportamento também ocorreu nas blendas. Quanto maior a porcentagem de biodiesel metílico de mamona, maior a viscosidade.

Observa-se também que as blendas com até 20% de biodiesel metílico de mamona apresentaram-se dentro dos limites estabelecidos pela ANP que é entre 3,0 – 6,0 mm^2/s , Figura 17.

5.9. Estabilidade Oxidativa

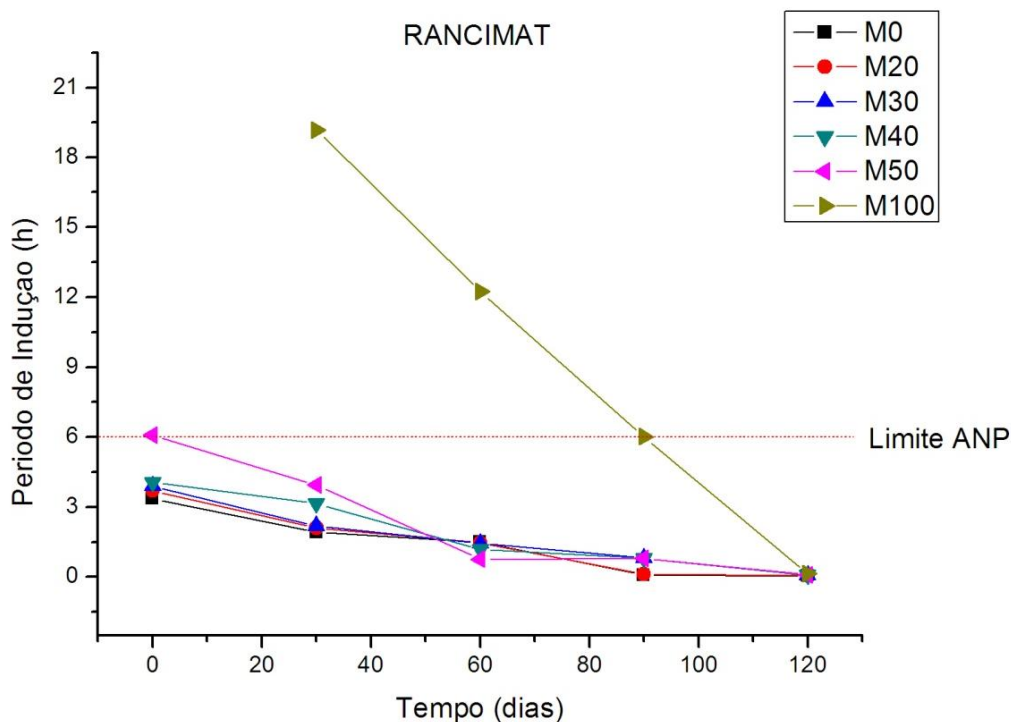
5.9.1. Período de Indução (PI) pelo Método Rancimat

O biodiesel metílico de mamona apresentou boa estabilidade oxidativa. Após T90 observa-se um decréscimo acentuado, enquanto o biodiesel metílico de soja mostrou menor estabilidade oxidativa, Figura 18.

Nas blendas, a tendência à oxidação decresce à medida que aumenta a quantidade de biodiesel metílico de mamona.

Este comportamento do biodiesel e suas blendas, relativo à oxidação pode ser explicado pela composição em termos das cadeias poli-insaturadas. Enquanto que o aumento da oxidação deverá ser atribuído pelos fenômenos de auto-oxidação e foto-oxidação. O biodiesel metílico de mamona sai de sua produção com um valor de PI (>24 h), dentro do limite de especificação, porém não manteve esse valor após 120 dias (0,13 h), se armazenado na presença de radiação no visível e com presença de O₂, Figura 18.

Observou-se uma diminuição no período de indução (PI). Embora as amostras M0, M20, M30 e M40 no T0, Figura 18, não tenham atingido o período de indução superior a 6 horas (Norma EN 14112), ocorreu um pequeno aumento na estabilidade oxidativa do biodiesel metílico de soja, à medida que adiciona-se o percentual de biodiesel de mamona nas blendas, mas não suficiente para atender às especificações vigentes.

Figura 18. Rancimat dos biodiesel metílicos e suas blendas

Sugere-se que em até 40% de biodiesel metílico de mamona ao biodiesel metílico de soja são ineficientes para a correção da estabilidade. Conclui-se então que misturas em até 50% de biodiesel metílico de mamona no biodiesel metílico de soja são ineficientes para a correção da instabilidade.

5.9.2. Período de Indução pelo PetroOxy

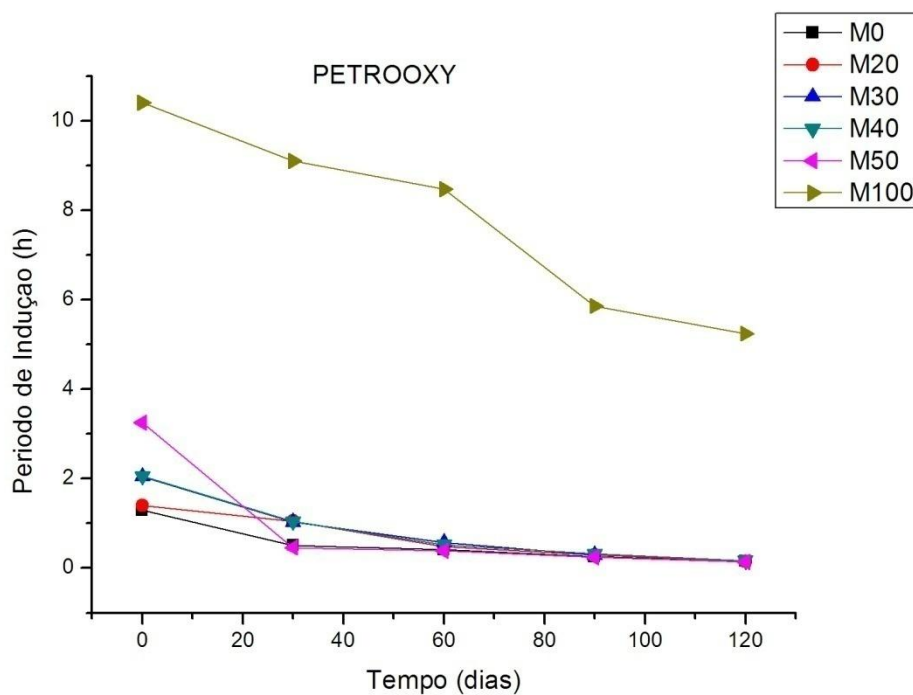
O biodiesel metílico de mamona também demonstrou boa estabilidade oxidativa, enquanto o biodiesel metílico de soja mostrou menor estabilidade oxidativa, demonstrando resultados semelhantes obtidos pelo método Rancimat, Figura 19.

Para as blendas, apresentaram-se mais estáveis, no sentido crescente de resistência a degradação térmica e oxidativa $M20 < M30 < M40 < M50$, Figura 19.

O método demonstra um perfil semelhante ao visto pelo Rancimat. À medida que o percentual de biodiesel metílico de mamona aumenta, ocorre um ganho na estabilidade oxidativa, demonstrando ser esta uma característica das

mais importantes a considerar na seleção do óleo vegetal para produção do biocombustível, por influenciar diretamente sua estabilidade oxidativa.

Figura 19. PetroOXY dos biodiesel metílicos de soja, mamona e suas blends



Capítulo 6

Conclusão

6. Conclusão

- ✓ Confirmadas as presenças majoritárias de ésteres de ácidos graxos monoinsaturados para o biodiesel de mamona e de ésteres de ácido linoléico para o biodiesel de soja. Essa composição foi seguida por suas blendas;
- ✓ Os biodiesel metílicos de soja, mamona e suas blendas apresentaram os parâmetros físico-químicos dentro dos limites estabelecidos, com exceção da estabilidade oxidativa (M0, M20, M30 e M40), do índice de acidez após 60 dias (M50), após 90 dias (M40 e M50), após 120 dias (M100) e da viscosidade cinemática (M40, M50 e M100) que apresentaram valores fora dos limites estabelecido pela norma vigente;
- ✓ Observou-se que à medida que foi aumentado o teor de biodiesel metílico de mamona nas blendas, ocorreu uma elevação do ponto de fluidez de filtro a frio. Nota-se que o biodiesel metílico de mamona acrescenta uma melhora nas propriedades de fluxo a frio, demonstrando assim, ser um aditivo anticongelante;
- ✓ Os resultados observados demonstram uma tendência entre o período de indução oxidativa (PI) a 110 °C determinado por Rancimat e o Período de Indução (h) à 110 °C determinado pelo método PetroOXY para os biodiesel metílicos de soja, mamona e suas blendas;
- ✓ O biodiesel metílico de soja apresentou um NC maior que os demais. À medida que se acrescenta biodiesel metílico de mamona ao de soja, nota-se uma diminuição no NC. Observa-se também que a medida que o tempo de armazenamento aumenta o NC eleva-se. Esses valores seguem a tendência de estabilidade oxidativa dos métodos Rancimat e PetroOXY;

- ✓ Observou-se que as blendas produziram resultados positivos, melhorando significativamente o valor da estabilidade à oxidação do biodiesel metílico de soja quando adicionado 50% de biodiesel metílico de mamona, possivelmente agindo como aditivo antioxidante para biodiesel metílico de soja, que apresentou valores muito baixos de período de indução oxidativa (PI) à 110 °C;

- ✓ Após 30 dias de armazenamento, em frascos de aço-carbono, o biodiesel metílico de soja e suas blendas apresentaram parâmetros de qualidade fora das especificações. Assim como o biodiesel metílico de mamona, após 120 dias de armazenado, nas mesmas condições, não mais atenderá à regulamentação da ANP;

- ✓ Portanto, o período de 120 dias de armazenamento dos biodiesel metílicos e suas blendas revelou alterações significativas com diminuição da estabilidade oxidativa e aumento no índice de acidez, teor de água e viscosidade cinemática, sendo a blenda M50 a mais resistente ao processo de oxidação durante armazenamento, demonstrando que nesta concentração o biodiesel metílico de mamona atua como um aditivo natural ao biodiesel metílico de soja.

- ✓

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

- ADITAL Brasil - Mamona, Biocombustível e Agricultura Familiar no Semiárido. Disponível em: <http://www.adital.org.br/site/noticia.asp?lang=PT&cod=31823>>. Acesso em 09 jan. **2013**.
- AGARWAL, A. K.; Prog. Energ. Combust. **2007**, 33, 233.
- Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.RDC Nº482, de **23/09/1999**.
- ANGELO, C. P.; CÉSAR, Z.; FERNANDO, G.; JAILSON B. de A.; PAULO, C. V. **Chemistry without borders**. Quím. Nova vol.35 no.10 São Paulo, **2012**.
- ANP (2012) - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Disponível em: <http://www.anp.gov.br>, **Acessado em 15 de novembro de 2012**.
- APOLINÁRIO, F. D. B.; Pereira, G. de F.; Ferreira, J. P. **Biodiesel e Alternativas para utilização da glicerina resultante do processo de produção de biodiesel**. Revista Universidade Petrobras/F Fluminense. v. 2, n. 1. **2012**.
- ARAÚJO, G. de S. Produção de biodiesel a partir de óleo de coco (Cocos nucifera L). <http://repositorio.ufrn.br:8080/jspui/handle/1/11295>, **2008**.
- BARROS, A. M. C. Disponível em http://www.socil.com.br/coelhos/salatecnica_antioxidantes. Acesso em novembro **2013**.

- BARROS, G. S. de C.; SILVA, A. P.; PONCHIO, L. A.; ALVES, L. R. A.; OSAKI, M. CENAMO, M. **Custos de produção de biodiesel no Brasil**. Revista de Política Agrícola, Brasília, DF, ano 15, n. 3, p. 36-50, **2007**.
- Biodiesel Degradation e Corrosion Processes – Characterization & Control, INTERCORR 2008, 28º Congresso Brasileiro de Corrosão, 2nd International Corrosion Meeting, Recife – PE, **2008**
- BIODIESEL STANDARD; *ASTM D6751*, USA, **2002**.
- BIODIESEL STANDARD; *ASTM PS 121*, USA, **1999**.
- BIODIESEL STANDARD; *EN 14214*, European Standard Organization, **2003**.
- BIODIESELBR: [HTTP://www.biodieselbr.com.br](http://www.biodieselbr.com.br). Acessado em novembro **2009**.
- BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; DELLA BELLA, L.; TAGLIABUE, S.; LACOSTE, F.; LAGARDERE, L. **Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year**. *Eur. J. Lipid.Sci. Technol.*, 105:735-741, **2003**.
- CAIXETA, Gilmara. **Estudo de cenário de produção de biodiesel**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, **2009**. xvi, 139 f.: il.
- CANDEIA, R. A. *Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, Tese de Doutorado, **2008**.

- CANDEIA, R. A., SILVA, M. C. D., CARVALHO FILHO, J. R., 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 (Guildford)* 88: 738-743, **2009**.
- CARLOS, A. C. **Produção de Biodiesel Etilico de Óleo Bruto de Mamona em Planta Piloto.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande (UFRG), **2012**, 111 f.
- CASTILHO, A. P DE; BARROS, A. A. C.; MEIER, H. F.; COLOMBO, K.; WIGGERS, V. R. **Desenvolvimento de metodologia para produção de biodiesel por catálise heterogênea.** VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, **2009**.
- CAVALCANTI, E. H. S. **Estabilidade do biodiesel e misturas – abrangência, limitações dos métodos de avaliação e alternativas futuras.** BiodieselBR, Curitiba, n°, 71-73. **2009**.
- CAVALCANTI, E. H.; Anais do 28º Congresso Brasileiro de Corrosão e 2nd International Corrosion Meeting , Recife, Brasil, **2008**.
- DABDOUB, Miguel J.; BRONZEL, JOÃO L.; RAMPIN, MÁRCIA A.; *Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria;* Química Nova vol.32 no.3 São Paulo; **2009**.
- DANTAS, M. B. **Blendas de biodiesel: propriedades de fluxo, estabilidade térmica e oxidativa e monitoramento durante armazenamento.** Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa, **2010**, 115 f.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa: <http://www.embrapa.br/embrapa/imprensa/noticias/2010/junho/4aseman a/biodiesel-em-feira-botanica>. Acessado em **27/10/2013**.

- FARIAS A. C. M. **Análise da Lubricidade do Biodiesel Brasileiro de Ésteres Etílicos de Soja e Girassol**. 2011. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, **2011**.
- Federação da Agricultura do Estado do Paraná – FAEP. Boletim eletrônico **2013**.
- FENASOJA: [HTTP://www.fenasoja.com.br](http://www.fenasoja.com.br). Acessado em julho de **2012**.
- FREIRE, L. M. da S. **Propriedades térmica, oxidativa e fluidodinâmica de biodiesels obtidos a partir de misturas quaternárias de óleos vegetais**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa, **2012**, 150 f.
- GALVÃO, L. P. F. de C; Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona. Natal, Programa de Pós-Graduação em Química, UFRN, Dissertação de Mestrado, **2007**.
- GHOSH, P. **Predicting the Effect of Cetane Improvers on Diesel Fuels**. Energy & Fuels. v. 22, p. 1073–1079, **2008**.
- GIRÃO, S. M. **A produção de biodiesel no assentamento Canudos RN: perspectivas e limites da inclusão social**. <http://repositorio.ufrn.br:8080/jspui/handle/1/7807>, **2011**.
- IAL - Instituto Adolfo Lutz (São Paulo). **Métodos Físico-químicos para Análise de Alimentos** /coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea - São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, **2008** p. 1020.

- JAIN, S, SHARMA, M.P. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Rev. Elsevier 14 (2010) 667-678.
- JUNIOR, M. A. de S. **Análise das Características Físico-Químicas, Organolépticas e Recicláveis dos Óleos e Gorduras Residuais e seu Gerenciamento no Brasil**. Dissertação de Mesrado, Faculdade de Tecnologia e Ciências (FTC), Salvador, 2011.
- KNOTHE, G. **Analyzing Biodiesel: Standards and other methods**. Journal of the American Oil Chemists Society, 83: 823-833, 2006 (b).
- KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 669–677, 2007.
- LABUZA, T. F.; Kinetics of lipid oxidation in foods. *Crit. Rev. Foods Tech.* 1971, 2, 355.
- LIMA, A. E. **Avaliação e Comparação do Número de Cetano Obtido por Métodos Alternativos (Normalizados e não Normalizados) – Uma Análise Estatística**. 2012. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2012.
- LIMA, L. F. de, **Obtenção de álcool alílico (PROP-2-EN-1-OL) a partir da glicerina derivada do biodiesel de óleo de mamona**. <http://repositorio.ufrn.br:8080/jspui/handle/1/7382>, 2012.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. da; **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**; Química Nova vol.32 n^o, 2009.

- McCORMICK, R. L.; RATCLIFF, M.; MOENS, L.; LAWRENCE, R. **Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests.** Fuel Processing Technology, v. 88, p. 651–657, **2007**.
- Melo M. L. S.; Santos N. A.; Rosenhaim R; Souza A. G.; Athayde Filho P. F. **Use of Thermal Analysis Techniques for Evaluation of the Stability and Chemical Properties of Papaya Biodiesel (Carica Papaya L.) at Low Temperatures.** J Therm Anal Calorim. **2011**, doi: 10.1007/s1097301118616.
- MELO, M. A. M. F. **Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa, **2011**; 118 f.
- MELO, M. A. R. **Monitoramento da Estabilidade Oxidativa no Armazenamento de Biodiesel Metílico de Soja/Mamona e Blendas em Recipientes de Vidro.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa, **2009**; 93 f.
- MELO, E. M. E.; CAJAVILCA, S. R.; KACZOROSKI, V. A.; SANTANA, V. G. Biodiesel no Brasil: obtenção de dados depositados em patentes. Cadernos de Prospecção, v. 5, n. 2, **2012**.
- MENEGHETTI, S. M. P; MENEGHETTI, M. R; BRITO, Y. C. **A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel.** Rev. Virtual Quim., **2013**, 5 (1), 63-73.
- MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. *Análise térmica de materiais.* Editora i@ditora, São Paulo, **2002**.

- NUNES, Â. A. **Óleo da polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq) Lood. ex Mart.) com alta qualidade: processo de refino e termoestabilidade**. Dissertação (mestrado em biotecnologia) – Universidade Católica Dom Bosco, Campo Grande, **2013**, 126 f.
- PAPAEO, Vanessa Terra. As propriedades da proteína de soja na alimentação humana. 2004. 58 f. Monografia. (Especialização em Qualidade em Alimentos)-Universidade de Brasília, Brasília, **2004**.
- PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z. **A Hidrogenação de Óleos e Gorduras e suas Aplicações Industriais**. Rev. Virtual Quim., **2013**, 5 (1), 47-62.
- POMPELLI, M. F.; OROZCO, ALFREDO, de J. J.; OLIVIERA, M. T. de; RODRIGUES, B. R. O.; BARBOSA, M. O.; SANTOS, M. G.; **Crise energética mundial e o papel do Brasil na problemática de biocombustíveis**. Agronomía Colombiana 29(2), 361-371, **2011**.
- POSSIDONIO, E. R. Otimização das condições de síntese de biodiesel de óleo de soja, visando atender às normas de qualidade da ANP. Faculdade de Ciências Agrônomas da Universidade Estadual Paulista. Trabalho de Conclusão de Curso, São Paulo, Brasil, **2008**.
- PRANKL, H. Stability of Biodiesel used as a fuel for diesel engines and heating systems. Presentation of the Biostab Project Results. Austria: BLT Wieselbur, **2003**.
- PRETO, N. A. E. **Avaliação da influência de antioxidantes na estabilização de biodiesel**. <http://hdl.handle.net/10400.22/2574>, **2012**.

- QUADROS, D. P. C. *de*; CHAVES, E. S.; SILVA, J. S. A.; TEIXEIRA, L. S. G.; CURTIUS, A. J.; PEREIRA, P. A. P. **Contaminantes em Biodiesel e Controle de Qualidade**. Rev. Virtual Quim., 3 (5), 376-384, 2011.
- RAMALHO, E. F. S. M.; ALBUQUERQUE, A. R.; SOUZA, A. L.; BARRO, A. K.; MAIA, A. S.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. **Use of different techniques in the evaluation of the oxidative stability of poultry fat biodiesel**. J Therm Anal Calorim, 2011, 106:787-791.
- REVISTABIODIESEL: <http://www.revistadobiodiesel>, Acessado em novembro 2011.
- RODRIGUES, F. M. G.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G.; BICUDO, T. C.; SILVA, M. C. D.; SINFRÔNIO, F. S. M.; VASCONSELOS, A. F. F. **Antioxidative properties of hydrogenated cardanol for cotton biodiesel by PDSC and UV/Vis**. J Therm Anal Calorim, 2009, 97:605.
- RODRIGUES, M. G. F.; **Cadonol e Eugenol Modificados – Uso como Antioxidante no Controle do Processo Oxidativo do Biodiesel de Algodão**. Tese de Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa, 2010, 122 f.
- RONSSSEN, Marília Elizabeth. **Extração de alcaloides de semente de mamona (Ricinus communis L.)**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 32 f. 2011.

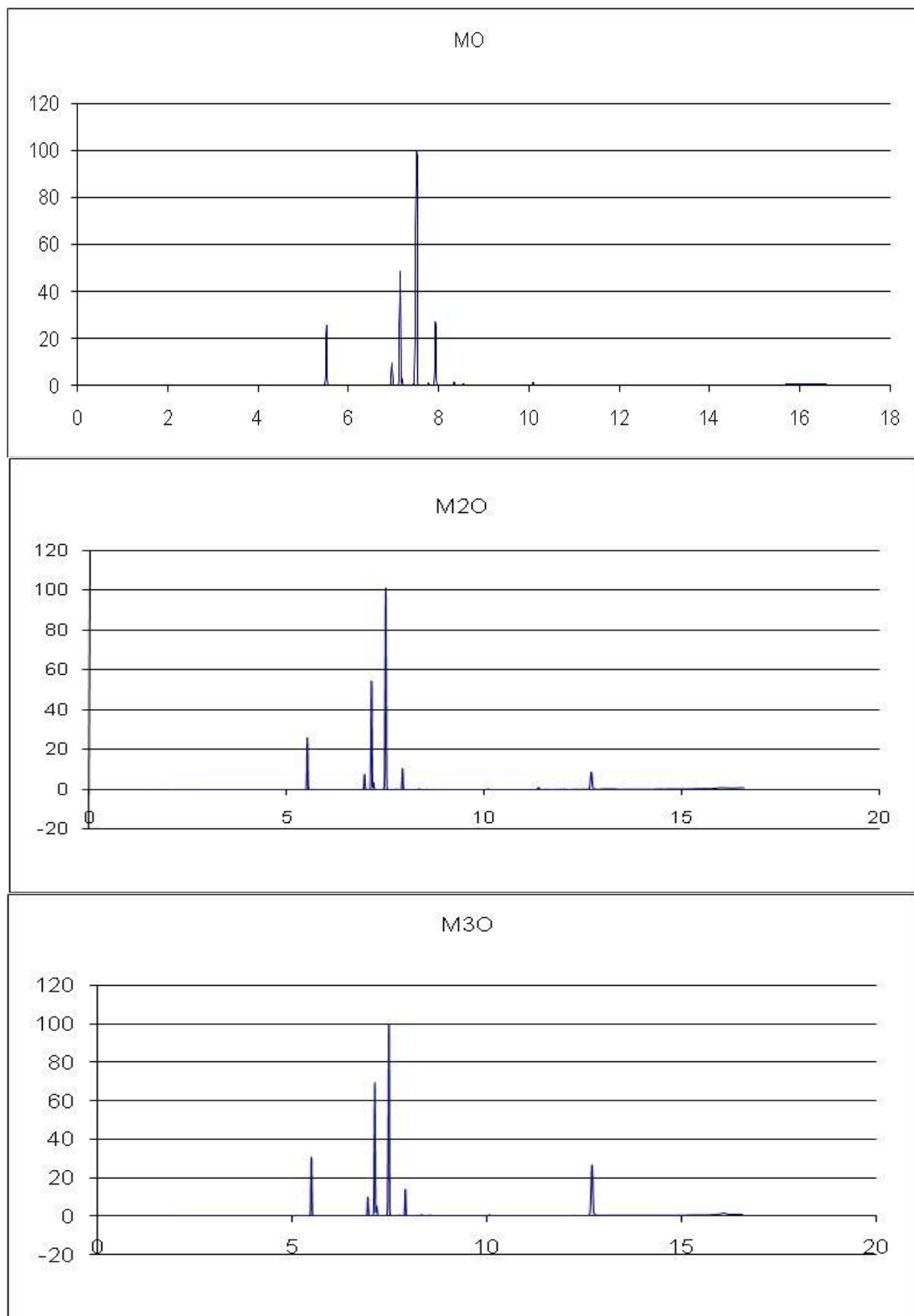
- SALDANA, D. A.; STARCK L.; MOUGIN, P.; ROUSSEAU, B.; PIDOL, L.; JEULAND N.; CRETON, B. **Flash Point and Cetane Number Predictions for Fuel Compounds Using Quantitative Structure Property Relationship (QSPR) Methods**. *Energy Fuels*. v. 25, p. 3900–3908, **2011**.
- SANTIAGO, J. C.; **Mercado de carbono: desafios e oportunidades na sustentabilidade para a cadeia produtiva da cana**. *Omnia Humanas*, v.3, n.2, p. 28-37, **2010**.
- SANTOS, N. A. dos. ***Influência de metais de transição no processo oxidativo do biodiesel de soja***. Tese de Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa, **2012**, 129 f.).
- SILVA, C. H. F. da. **Peletes de Acácia dealbata uma oportunidade bioenergética?** Dissertação de Mestrado. Universidade do Porto (U. PORTO), 59 f, **2011**.
- SILVA, T. A. R. da. **Biodiesel de óleo residual: produção através da transesterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação Multi-Institucional em Química (UFG - UFMS - UFU), **2011**.
- SILVEIRA, D. A. **Produção de Biodiesel a partir de sementes de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) e etanol em reator supercrítico**. <http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/96313>, **2012**.
- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; **Química Orgânica**. Volume 1.Ed. GEN/LTC, **2009**.

- SOUZA, T. B. **Revisão da equação de cálculo de índice de cetano para as características do diesel comercializado no Paraná.** 2008. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, **2008**; 142 f.
- SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. **Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los.** *Química Nova*, 32(3): 768-775, **2009**.
- SZKLO, A. S.; ULLER, V. C. **Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia.** 3ª ed. rev. e ampl. Rio de Janeiro: Interciência, **2008**.

Apêndice

Apêndice

Figura 20. Cromatograma dos biodiesel de soja, mamona e suas blendas



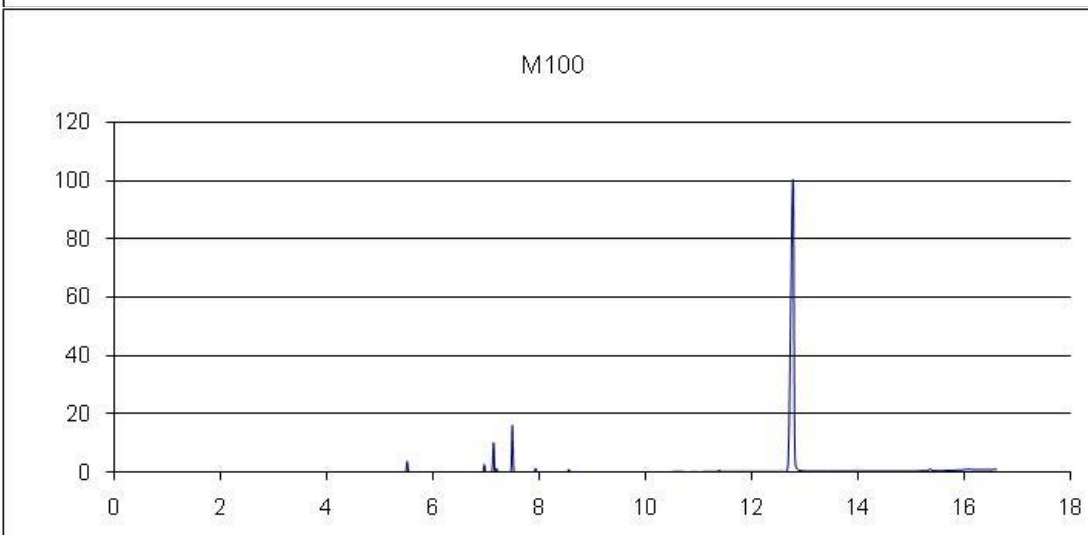
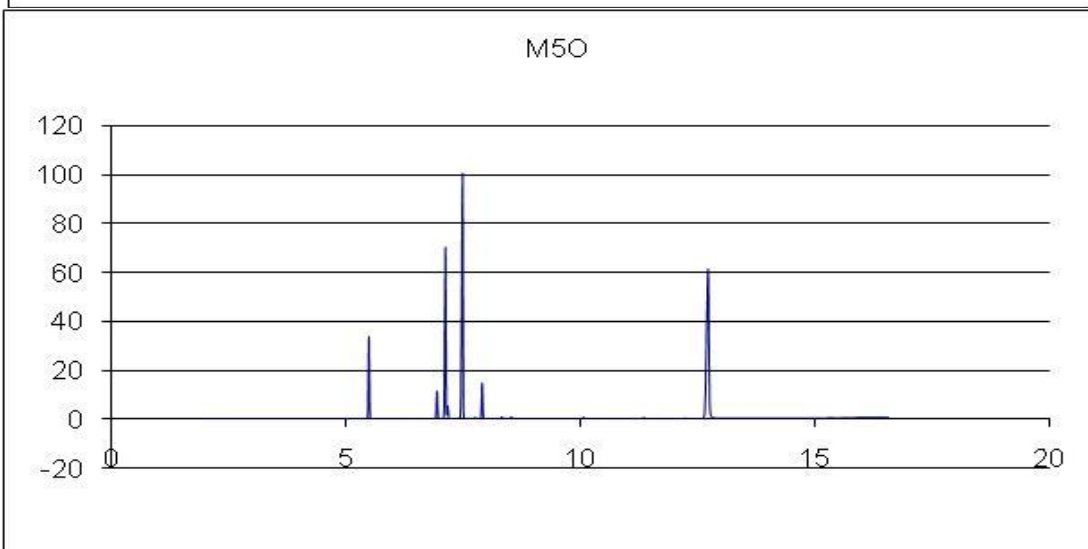
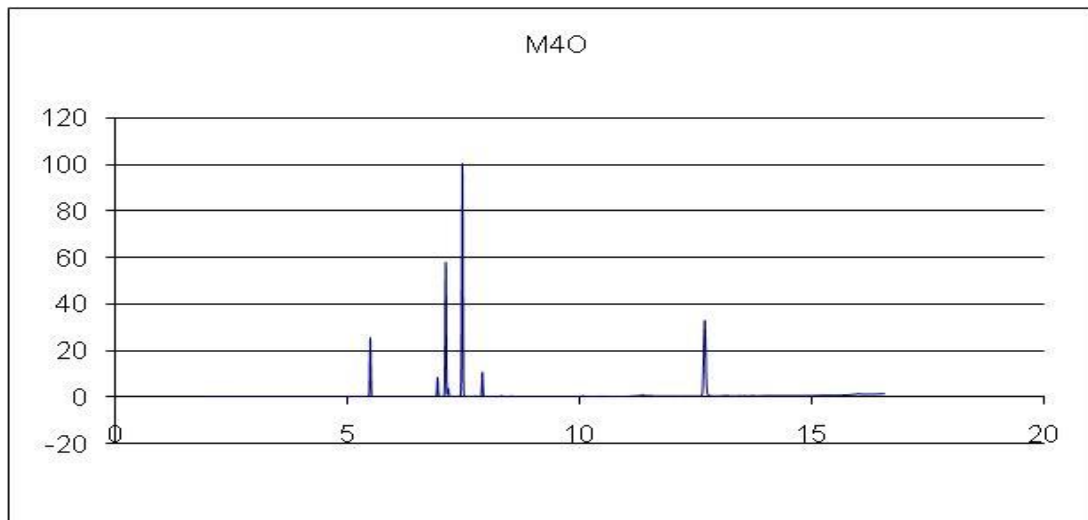


Tabela 10. Caracterização física e química dos biodiesel etílicos de soja, mamona e blendas.

Biodiesel e Blendas	Índice de acidez (mg KOH/g)					Índice de iodo (mg I ₂ /100g)	Índice de peróxido meq/Kg
	Tempo						
	0	30	60	90	120		
M0	0,23	0,25	0,28	0,30	0,32	133,94	1,37
M20	0,30	0,31	0,32	0,33	0,40	133,35	1,35
M30	0,33	0,36	0,39	0,42	0,45	132,99	1,35
M40	0,44	0,46	0,48	0,55	0,59	132,35	1,34
M50	0,44	0,48	0,54	0,60	0,66	132,32	1,34
M100	0,30	0,34	0,39	0,47	0,55	130,80	1,33

Tabela 11. Número de cetano dos biodiesel e suas blendas

Biodiesel e blendas	Número de cetano				
	0 dia	30 dias	60 dias	90 dias	120 dias
M0	49,37	57,46	58,56	59,15	60,18
M20	47,79	53,90	54,64	55,44	57,91
M30	46,05	52,76	53,87	54,14	55,16
M40	45,77	51,60	53,07	54,05	55,33
M50	44,37	47,85	51,60	52,27	54,13
M100	36,29	37,88	38,07	37,18	40,12

Tabela 12. Ponto de entupimento de filtro à frio dos biodiesel metílicos e de suas blendas

Amostras	PEFF(°C) Limite (19°C)
M0	-2
M20	-3
M30	-7
M40	-2
M50	14

M100

29

Tabela 13. Estabilidade à Oxidação dos biodiesel metílicos e suas Blendas (Método Rancimat)

Tempo (dias)	Estabilidade Oxidação 110 °C					
	Limite (6 horas)					
	M0	M20	M30	M40	M50	M100
0	3,35	3,69	3,90	4,06	6,08	>24
30	1,92	2,11	2,19	3,15	3,94	19,17
60	1,50	1,46	1,44	1,18	0,75	12,23
90	0,08	0,12	0,80	0,80	0,80	6,01
120	0,05	0,06	0,06	0,07	0,09	0,13

Tabela 14. Estabilidade à Oxidação dos biodiesel metílicos e suas Blendas (Método PetroOxy)

Tempo (dias)	Período de Indução (h) a 110 °C					
	M0	M20	M30	M40	M50	M100
0	1,29	1,40	2,04	2,05	3,25	10,40
30	0,51	1,05	1,03	1,04	0,46	9,10
60	0,41	0,48	0,58	0,52	0,39	8,47
90	0,25	0,29	0,29	0,32	0,24	5,86
120	0,15	0,15	-	0,17	0,13	5,24

Tabela 15. Teor de água para os biodiesel metílicos de soja, mamona e blendas.

Tempo (dias)	Teor de água (mg/kg)					
	M0	M20	M30	M40	M50	M100
0	285,78	596,47	698,34	870,56	987,32	1080,96
30	554,68	856,76	921,33	1200,87	1450,55	1943,56
60	836,99	1110,90	1289,07	1560,35	1954,65	3485,95
90	1175,65	2654,70	3843,50	3437,45	4656,60	8764,10
120	-	-	-	-	-	-