



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



TESE DE DOUTORADO

*Conformidade de Misturas Binárias de  
Biodiesel Etílicos quanto aos Parâmetros  
Reológicos, Fluidodinâmicos, Oxidativos  
e Carburantes*

ANTÔNIO FRANCISCO FERNANDES DE VASCONCELOS

SAPIENTIA ÆDIFICAT

João Pessoa  
Março/2009



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

TESE DE DOUTORADO

*Conformidade de Misturas Binárias de  
Biodiesel Etílicos quanto aos Parâmetros  
Reológicos, Fluidodinâmicos, Oxidativos  
e Carburantes*

ANTÔNIO FRANCISCO FERNANDES DE VASCONCELOS

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

Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos

João Pessoa  
Outubro/2009

V331c Vasconcelos, Antônio Francisco Fernandes de.

Conformidade de Misturas Binárias de Biodieseis Etílicos Quanto aos Parâmetros Reológicos, Fluidodinâmicos, Oxidativos e Carburantes/ Antônio Francisco Fernandes de Vasconcelos. – João Pessoa, 2009.

116p. il.

Orientadores: Antônio Gouveia de Souza

Iêda Maria Garcia dos Santos

Tese (doutorado) - UFPB/CCEN

1. Misturas Biodiesel (combustível). 2. Oxidação. 3. Reologia. 4. Fluxo a frio.

UFPB/BC.

CDU: 54:662.756.3(043)

**Conformidade de Misturas Binárias de Biodieises  
Etilicos quanto aos Parâmetros Reológicos,  
Fluidodinâmicos, Oxidativos e Carburantes.**

Aprovada pela banca examinadora:



---

Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza  
Orientador/Presidente



---

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



---

Prof. Dr. Francisco Sávio Mendes Sinfrônio  
Examinador



---

Profa. Dra. Tatiana de Campos Bicudo  
Examinadora



---

Profa. Dra. Marta Maria da Conceição  
Examinadora



---

Prof. Dr. José Régis Botelho  
Examinador

## **Dedicatória**

Dedico esta tese aos meus pais em reconhecimento a terem me colocado nos primeiros degraus do conhecimento e encaminhado em busca do meu crescimento, ao meu irmão Francisco e irmãs: Leonice, Letice, Aparecida e Francisca.

## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus, fonte de todo o saber e grande provedor, que tudo viabiliza, por ter-me dado forcas nas horas difíceis;

Aos meus familiares pelo incentivo durante o meu período de afastamento, em especial a Leonice que me inspirou perseverança e interesse pelo estudo acadêmico e mais que isso me educou com o seu exemplo de vida e sempre me apoiou nos momentos mais difíceis e a Luís Henrique, Samuel e Maria de Jesus pela constante torcida a favor do meu sucesso;

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

Aos professores Edmar, Aldaléa e Cícero por terem me aberto o caminho para atuação na pesquisa científica e Oswaldo Godinho por ter dado a continuidade que me permitiu chegar a esta etapa da minha formação acadêmica;

Ao professor Nelson por mais uma vez disponibilizar de modo muito cordial o seu Laboratório para as análises das nossas amostras;

À Profa. Dra. Iêda pelas pertinentes críticas e sugestões e pela valiosa experiência compartilhada;

Ao Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva, pelo apoio;

À Supervisora do Laboratório de Combustíveis da UFRN, Amanda pelos esclarecimentos em relação às análises cromatográficas e pelo breve, mas agradável convívio;

À Marta Maria, Tatiana, Graça, José Rodrigues e Soledade, pelo apoio inestimável na revisão e tradução das nossas publicações pelo modo elegante como teceram as críticas às monografias de Seminários Gerais e Qualificação;

Ao Arquimedes pelo sempre presente apoio incondicional e pela amizade;

Ao Prof. Gabriel pela valiosa troca de experiências e pela companhia agradável no ambiente de trabalho do LACOM e em todo o percurso João Pessoa-Teresina;

Aos Profs. Petrônio e Ladjane pela disponibilização do motor estacionário para o teste de consumo e pelas sugestões; Estendo esses agradecimentos à sua competente equipe de pesquisadores: Cleinaldo, Alexandro e Enéas;

Aos membros da Banca de Qualificação: Prof. Régis pelas críticas construtivas e Sávio pelo incentivo e orientação quanto à elaboração de publicações;

Aos técnicos do LACOM, Lúcia e Rogério e da Central Analítica, Vicente, pela realização das análises, troca de experiência e pela agradável convivência;

Ao supervisor do LACOM, amigo Raul, pela realização das análises cromatográficas, pela transmissão do seu vasto conhecimento em instrumentação, pelas proveitosas discussões e convivência agradável;

Minha gratidão também à Nataly pela simpatia e generosidade em compartilhar seu conhecimento e por ter realizado as determinações do Ponto de Fulgor das minhas amostras;

À Célia Regina pela sincera amizade pelo apoio junto à SEEDUC e por ter me incentivado a aceitar novos desafios;

À Juliana pela paciência, companheirismo e pelo incentivo nos momentos difíceis;

Ao grande amigo Manoel Calixto pelas múltiplas e efetivas contribuições;

Ao amigão Anderson Reis pelas proveitosas discussões sobre modelagem química, instruções sobre softwares, apoio moral e inspiração para perceber a Química de um modo mais maduro;

À Evaneide pelo apoio e agradável convivência e companheirismo;

Ao Prof. Davi pelo compartilhamento de seu amplo conhecimento em processo hidrotermal e agradável convivência. Estendo esses agradecimentos ao parceiro de laboratório Jefferson;

À amiga Rosa por compartilhar seu senso de organização na reestruturação desse trabalho e pelas críticas sempre proferidas de modo elegante;

Ao Anderson Eduardo pelas análises realizadas, pelo compartilhamento de experiências e pela agradável companhia;

À Andrea Suame pelos esclarecimentos sobre a condução das análises e interpretação de dados reológicos e pela agradável convivência;

Ao grande parceiro Christiano pelo companheirismo, generosidade, e troca de experiências;

Aos colegas do grupo de Cerâmica: Jaílson, André, Glauco, Márcia, Fagner, Marcelo, Soraia, Mary, Danielly, Rodrigo, Raphael e Herbert;

Aos pesquisadores de Iniciação Científica pelo apoio constante e convivência agradável: Rebeka, Lúcia, Sara, Natan, Jaílson, Aline e Edson;

Ao Hérmesson pela generosidade e pelas valiosas sugestões;

Às amigas da área de Alimentos: Geórgia, Kassandra e Pollyana pela boa vontade em fazer a derivatização dos óleos envolvidos no presente trabalho e pela agradabilíssima companhia;

Aos amigos e companheiros de estudo, Rogério, Odair, Alberto, Joelkson, João, Paulo César e Antônio Araújo, pelos agradáveis momentos durante o curso das nossas disciplinas e aos discípulos de longas datas: Nestor, Vera e Luzenir por terem reaparecido mais uma vez em situações minhas de grandes desafios, como a atual;

À Geuza, Roberlúcia e Lécia pela troca de experiências;

Ao professor Bruno pela amizade e valiosas contribuições quanto à interpretação dos espectros;

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;

À Universidade Estadual do Maranhão, pela concessão da bolsa de estudo e liberação para execução da parte experimental do projeto;

Aos funcionários da Coordenação de Pós-Graduação em Química, Marcos Pequeno e Glória pela competência e cordialidade com que resolveram questões administrativas e a Juciana e Adriana pela simpatia com que me atenderam na Secretaria do LACOM;

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

*“A marcha de mil quilômetros começa com o primeiro passo.”*

*Mao Tsé Tung*

**Título:** Conformidade de Misturas Binárias de Biodieseis Etílicos quanto aos Parâmetros Reológicos, Fluidodinâmicos, Oxidativos e Carburantes

**Autor:** Antônio Francisco Fernandes de Vasconcelos

**Orientadores:** Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos

## **Resumo**

A diversidade de matérias-primas e das rotas tecnológicas empregadas na produção do biodiesel nacionalmente, tem resultado em produtos com propriedades, desempenhos e composições químicas diferentes, podendo trazer implicações à qualidade do combustível final devido ao seu armazenamento conjunto em reservatórios. Sob tais circunstâncias, a tomada de conhecimento do grau de impactação na conformidade de um tipo de biodiesel quando aditivado com outro assume um significado relevante para o planejamento do modelo de distribuição desse biocombustível dentro da logística envolvida em toda a sua cadeia produtiva. Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo avaliar as flutuações nos parâmetros de conformidade de misturas binárias (1:1) de biodieseis etílicos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu, quanto aos parâmetros reológicos, fluidodinâmicos, oxidativos e carburantes pelas técnicas de TG, DSC, PDSC e testes com motor estacionário. Os biodieseis obtidos por catálise homogênea alcalina com hidróxido de potássio e apresentaram propriedades dentro dos limites estabelecidos pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Os biodieseis e suas misturas binárias apresentaram comportamento de fluido newtoniano. Os dados do teste de consumo de 30 mL de amostra variaram entre 12,6 minutos, para o biodiesel de babaçu e 14,1 minutos para o de mamona, correlacionando-se também às demais amostras em ordem crescente de densidade. Observou-se que as amostras apresentaram estabilidade termo-oxidativa em sentido inverso ao teor de ésteres dos ácidos graxos linoleico e linolênico  $S < A < M < B < Mm$ , com valores crescentes de Período de Indução (entre 2,5 e acima de 20 horas) e de Tempo de Indução Oxidativa (entre 10 e 1200 minutos). Essa mesma tendência foi apresentada pelas misturas, conforme a natureza e predominância dos ésteres graxos. A análise de fluxo dos biodieseis e de suas misturas mostrou correspondência entre o grau de insaturação das cadeias graxas dos ésteres com os valores de pontos de fluidez, névoa e entupimento, de modo que misturas com excesso de ésteres saturados apresentaram baixa fluidez.

Palavras-chave: Misturas de biodiesel, propriedades de fluxo e propriedades oxidativas

**Title:** Conformity of Ethyl Biodiesels Binary Mixtures on the Rheological Parameters, Fluidynamics and Oxidative Fuel

**Author:** Antônio Francisco Fernandes de Vasconcelos

**Advisers:** Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos

## Abstract

The wide diversity of raw materials and synthetic routes used for producing biodiesel in Brazilian may result in products with properties, performances and different chemical compositions. Such fact may cause implications over quality of the final product in the fuel tanks where various biodiesels are stored together. Understanding the degree of impact on one type of biodiesel in contact with another presuppose the importance of the planning of a model of distribution of biofuel within the logistics involved in all its supply chain. The aim of this work was to evaluate the variations on rheological, fluidynamic properties and oxidative reactions on binary mixtures of ethyl biodiesels by means TG, DSC, PDSC techniques, and bench tests with stationary engine. The biodiesels were synthesized by using homogeneous catalysis and the obtained materials were in the limits proposed by the ANP (National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels). The biodiesel and its blends showed Newtonian behavior of fluid. The consumption test of 30 mL ranged between 12.6 and 14.1 minutes and it is directly correlated with the density of biodiesel obtained from babassu and castor oil, respectively. It was observed that the samples showed thermo-oxidative stability inverse to content of esters of the fatty acids linoleic and linolenic S-A-M-B-Mm, with increasing PI values (between 2.5 and above 20 hours and OIT (between 140 and 191 °C). Flow analysis of biodiesels and its blends showed good correlation with the fluidity, cloud and plugging points.

Keywords: Biodiesel, Flow Properties and Thermal Analysis

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>21</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>23</b>
3.1	ÓLEOS VEGETAIS COMO FONTE ALTERNATIVA DE COMBUSTÍVEL .....	23
3.2	BIODIESEL .....	26
3.2.1	<i>Misturas de Biodiesel</i> .....	31
3.3	PARÂMETROS DE QUALIDADE DE ÓLEOS E BIODIESEL .....	32
3.3.1	<i>Características Físico-Químicas</i> .....	32
3.3.2	<i>Comportamento Térmico, Oxidativo e Carburante</i> .....	33
3.3.3	<i>Reologia</i> .....	38
3.3.4	<i>Propriedades de Fluxo a Frio</i> .....	40
3.3.5	<i>Análises Espectroscópicas IV e RMN <sup>1</sup>H</i> .....	41
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>44</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS .....	44
4.2	OBTENÇÃO DOS BIODIESEIS E MISTURAS BINÁRIAS .....	45
4.3	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS BIODIESEIS E MISTURAS .....	46
4.4	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO E RMN - <sup>1</sup> H .....	47
4.5	ANÁLISE TÉRMICA .....	47
4.5.1	<i>Termogravimetria (TG)</i> .....	47
4.5.2	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC)</i> .....	47
4.6	REOLOGIA .....	48
4.7	PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO .....	48
4.7.1	<i>Pontos de Entupimento de Filtro a Frio, de Fluidez e de Névoa</i> .....	48
4.8	PROPRIEDADES CARBURANTES .....	48
4.9	ANÁLISE DOS DADOS .....	50
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>52</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS .....	52
5.1.1	<i>Caracterização Físico-Química</i> .....	52
5.1.1.1	<i>Composição Química e Estrutural</i> .....	53
5.1.2	<i>Reologia e Viscosidade</i> .....	59
5.1.3	<i>Estabilidade Térmica</i> .....	60
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS BIODIESEIS E MISTURAS .....	67
5.2.1	<i>Caracterização Físico-Química</i> .....	67
5.2.2	<i>Composição Química e Estrutural</i> .....	68
5.2.3	<i>Reologia e Viscosidade</i> .....	74
5.2.4	<i>Propriedades Fluidodinâmicas</i> .....	79
5.2.5	<i>Estabilidade Térmica</i> .....	80
5.3	ESTABILIDADE OXIDATIVA .....	85
5.4	PROPRIEDADES CARBURANTES DOS BIODIESEIS E BLENDS .....	89
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>93</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>95</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>97</b>
	<b>APÊNDICE .....</b>	<b>108</b>

## Lista de Figuras

Figura 3.1 - Produção Nacional de B100 (em metros cúbicos) Fonte: ANP/SRP .....	27
Figura 3.2 - Reação de Transesterificação. ....	1
Figura 3.3 - Reação de decomposição de triacilglicerídeos.....	34
Figura 3.4 - Mecanismo da auto-oxidação do ácido linoleico .....	35
Figura 4.1 - Fluxograma da obtenção e caracterizações de biodieseis e suas misturas.....	46
Figura 5.1 - Perfil cromatográfico dos óleos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu.....	54
Figura 5.2 - Composição dos ácidos graxos dos óleos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu.....	55
Figura 5.3 - Espectro de absorção na região do infravermelho dos óleos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu.....	56
Figura 5.4 - Estrutura de um triacilglicerídeo com prótons em diferentes ambientes químicos.....	57
Figura 5.5 - Espectros de RMN <sup>1</sup> H dos óleos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu.....	58
Figura 5.6 - Perfil reológico dos óleos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu .....	59
Figura 5.7 - Análise Térmica dos óleos em ar (a) Curvas TG (b) Curvas DTG e (c) Curvas DSC .....	63
Figura 5.8 - Análise Térmica dos óleos em N <sub>2</sub> (a) Curvas TG (b) Curvas DTG e (c) Curvas TG/ DTA do óleo de mamona .....	64
Figura 5.9 - Perfil cromatográfico das misturas de biodieseis SM, AS, SMm, MB, MmB, do óleo de soja e do biodiesel de milho.....	68
Figura 5.10 - Composição das misturas binárias de biodiesel.....	71
Figura 5.11 - Espectros RMN <sup>1</sup> H dos biodieseis de soja, milho, algodão, mamona e babaçu.....	72
Figura 5.12 - Espectros de infravermelho dos biodieseis de soja, milho, algodão, mamona e babaçu. ....	73
Figura 5.13 - Perfil reológico dos biodieseis de soja, milho, algodão, mamona e babaçu .....	74
Figura 5.14 - Perfil reológico das misturas dos biodieseis de soja, milho, algodão, mamona e babaçu.....	75
Figura 5.15 - Curva da influência da concentração de hidrogênios vinílicos sobre a viscosidade dos biodieseis e misturas.....	77
Figura 5.16 - Curva da influência da concentração de hidroxilas sobre a viscosidade dos biodieseis e misturas .....	78
Figura 5.17 - Curva da influência da concentração de carbonos sobre a viscosidade dos biodieseis e misturas .....	78
Figura 5.18 - Curvas TG (a) e DTG (b) de biodieseis em atmosfera de ar .....	81
Figura 5.19 - Curvas TG (a) e DTG (b) de biodieseis em atmosfera de nitrogênio .....	81
Figura 5.20 - Curvas DSC de biodiesel em atmosferas de nitrogênio (a) e de ar (b).....	81
Figura 5.21 - Curvas TG de misturas de biodiesel de soja em atmosferas de nitrogênio (a) e ar sintético.....	83
Figura 5.22 - Curvas TG de misturas de biodiesel de milho em atmosferas de nitrogênio (a) e ar sintético (b).....	83
Figura 5.23 - Curvas TG de misturas de biodiesel de algodão em atmosferas de nitrogênio (a) e ar sintético (b) .....	Erro! Indicador não definido.
Figura 5.24 - Curvas TG de misturas de biodiesel de mamona em atmosferas de nitrogênio (a) e ar sintético (b).....	84
Figura 5.25 - Curvas TG de misturas de biodiesel de babaçu em atmosferas de nitrogênio (a) e ar sintético (b) .....	84
Figura 5.26 - Curvas PDSC isotérmicas de biodieseis B100 (a), misturas de biodiesel de soja (b), misturas de biodiesel de mamona (c) e misturas de biodiesel de babaçu(d) .....	87

<b>Figura 5.27 - Curvas PDSC dinâmicas dos biodieseis (a) e Curva da influência da concentração de hidrogênios bis-alílicos sobre a OT dos biodieseis e misturas (b) .....</b>	<b>88</b>
<b>Figura 5.28 - Curva da influência da massa molecular sobre a OT dos biodieseis e misturas.....</b>	<b>88</b>

# Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Composição percentual dos ácidos graxos presentes em óleos vegetais _____	23
Tabela 3.2 - Usinas de biodiesel e participação da agricultura familiar em 2008 _____	27
Tabela 5.1 - Caracterização físico-química dos óleos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu. _____	53
Tabela 5.2 - Intensidades relativas de absorvância na região do infravermelho dos óleos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu _____	57
Tabela 5.3 - Dados da regressão linear do estudo reológico dos óleos _____	60
Tabela 5.4 - Dados da análise térmica dos óleos em ar e N <sub>2</sub> a 10 °C.min <sup>-1</sup> _____	65
Tabela 5.5 - Parâmetros físico-químicos dos biodieseis _____	67
Tabela 5.6 - Tempos de retenção e composição dos biodieseis _____	69
Tabela 5.7 – Proporção de ácidos graxos insaturados nos biodieseis e misturas _____	69
Tabela 5.8 – Fórmula molecular média e massa molecular dos biodieseis e misturas _____	70
Tabela 5.9 – Parâmetros reológicos dos biodieseis _____	75
Tabela 5.10 - Dados da regressão linear do estudo reológico das misturas _____	76
Tabela 5.11 - Parâmetros fluidodinâmicos dos biodieseis _____	79
Tabela 5.12 - Propriedades fluidodinâmicas dos biodieseis e misturas _____	80
Tabela 5.13 - Dados termogravimétricos dos biodieseis em Ar e N <sub>2</sub> _____	82
Tabela 5.14 – Resultados do teste Rancimat e PDSC nos modos isotérmico e dinâmico dos biodieseis e misturas _____	85
Tabela 5.15 - Características carburantes dos biodieseis _____	89
Tabela 5.16 - Propriedades carburantes das misturas de biodiesel _____	90
Tabela 5.17 - Propriedades carburantes das blendas B3 dos biodieseis e misturas _____	91

## Lista de Abreviaturas e Siglas

- ANP – Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis;
- AOCS – American Oil Chemists Society;
- ASTM – American Society for Testing and Materials;
- B100 – Biodiesel puro;
- BEA – Biodiesel etílico de algodão;
- BEB – Biodiesel etílico de babaçu;
- BEMm – Biodiesel etílico de mamona;
- BEM – Biodiesel etílico de milho;
- BES – Biodiesel etílico de soja;
- CG – Cromatografia Gasosa;
- D100 – Diesel puro;
- DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial;
- DTA – Análise Térmica Diferencial;
- DTG – Termogravimetria Derivada;
- FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier;
- ICTAC – Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria;
- LTFT – Teste de Fluxo a Baixas Temperaturas;
- $M^+$  –  $Na^+$ ,  $K^+$ ;
- $M_b$  – Massa final do biodiesel puro;
- $M_o$  – Massa inicial de óleo;
- OIT – Tempo de Indução Oxidativa;
- PDSC – Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada;
- PEFF – Ponto de Entupimento de Filtro a Frio;
- PN – Ponto de Névoa;
- R – Radical graxo do éster;
- $R^\bullet$  – Radical alquílico do éster graxo;
- RMN  $H^1$  – Ressonância Magnética Nuclear de Próton;
- TG – Termogravimetria;
- $\gamma$  – Taxa de Cisalhamento;
- $\nu$  – Viscosidade Cinemática;
- $\tau$  – Tensão de Cisalhamento;

$\mu$  – Viscosidade Dinâmica;

SM – Mistura dos biodieseis de Soja-Milho;

AS – Mistura dos biodieseis de Soja- Algodão;

SB – Mistura dos biodieseis de Soja-Babaçu;

SMm – Mistura dos biodieseis de Soja-Mamona;

MA – Mistura dos biodieseis de Milho-Algodão;

MB – Mistura dos biodieseis de Milho-Babaçu;

MMm – Mistura dos biodieseis de Milho-Mamona;

AMm – Mistura dos biodieseis de Algodão-Mamona;

MmB – Mistura dos biodieseis de Mamona-Babaçu;

BX – Blenda Diesel-Biodiesel (X - % de Biodiesel na Blenda);



# **Capítulo 1**

## **Introdução**

## 1 INTRODUÇÃO

A consolidação do conceito de desenvolvimento sustentável, a necessidade de minimizar os impactos do efeito estufa decorrente da emissão de poluentes pela queima de combustíveis derivados do petróleo e o fato de que boa parte desse insumo energético ser proveniente do Oriente Médio, sob constante instabilidade política, têm motivado entre outras iniciativas a crescente produção e uso do biocombustíveis no mundo. Na União Européia, a tecnologia da síntese do biodiesel de óleo de canola e metanol está amplamente dominada e desenvolvida potencializando a utilização desse biocombustível. Seguindo nessa direção o Brasil, favorecido pelo clima pelas amplas áreas agricultáveis e domínio tecnológico da produção etanol, vem destacando-se mundialmente pelo amplo uso desse álcool para fim automotivo e pela crescente aditivação do diesel com biodiesel.

Essas iniciativas têm contribuído parcialmente para a diminuição na emissão de CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub> e hidrocarbonetos aromáticos durante o processo de combustão do diesel fóssil (ABREU *et al.*, 2004). Resultados dessa natureza têm trazido crescente expressividade ao papel da biomassa na matriz energética mundial.

Antes mesmo da concepção da idéia de desenvolvimento sustentável, em relação aos problemas ambientais e aos recursos energéticos convencionais, o uso de fontes de biomassa sempre eram empregados, ainda que em pequena escala. Rudolf Diesel testou óleo de amendoim como combustível em um dos primeiros motores por ele inventado na Exposição Universal de Paris em 1900 (NASCIMENTO *et al.*, 2001; KNOTHE, 2002). Entretanto, constatou-se que a elevada viscosidade do óleo, e sua baixa volatilidade, proporcionaram desempenho inferior do motor quando comparada ao diesel (ENCINAR *et al.*, 1999; DEMIRBAS, 2007). O fato de a viscosidade dos óleos ser entre 11 a 17 vezes maior que a do diesel acarreta problemas de fluidez; a baixa volatilidade torna a atomização do combustível irregular; a combustão incompleta do óleo enquanto combustível e, conseqüentemente, emissões de partículas traduzem-se na menor durabilidade do motor. Mesmo assim, Rudolf Diesel acreditava que, futuramente, estes problemas seriam resolvidos e tornar-se-ia possível utilizar os óleos vegetais como combustível para motores de combustão interna.

No sentido de resolver essas questões, no decorrer das últimas décadas, diversas experiências com biocombustíveis alternativos passaram a ser investigadas e

aprimoradas, a fim de incorporar competitividade diante dos combustíveis fósseis, de modo que o motor do ciclo a diesel não sofresse grandes adaptações e problemas em relação ao seu desempenho (SCHAMER, 1998; MA e HANNA, 1999). As principais alternativas para o aproveitamento do conteúdo energético de óleos e outras fontes graxas, consistem em: a) utilizá-lo sem pré-tratamento, na forma pura sendo apenas pré-aquecido, ou adicionado ao diesel; b) passando por tratamento químico como componente de micro-emulsões, ou depois de ser submetido ao processo de transesterificação.

Esse último modelo de utilização é o que mais tem sido adotado no mundo e também no território nacional. O esforço do Brasil em produzir biodiesel por esse meio tem apresentado resultados concretos, uma vez que a inserção de biocombustíveis tende a promover maior proteção ambiental, redução da pobreza pelo incentivo à vinculação entre a agricultura familiar e o setor industrial cuja produção com o suprimento de óleos pelo pequeno agricultor é incentivada através de incentivos fiscais e selo social.

A ação mais importante relacionada à introdução de biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética brasileira se deu com a edição da Lei N<sup>o</sup>. 11.097, datada em 13 de janeiro de 2005, na qual foi regulamentado o uso biodiesel de modo gradual, tendo tido o seu uso de forma opcional de B2 até o final de 2007 a partir de quando se tornou obrigatório nessa proporção até junho desse mesmo ano quando foi ampliado para B3 com vistas a alcançar a proporção de 5% até 2013 (POUSA et al., 2007). O alcance dessa meta está diretamente relacionado à capacidade de suprimento do setor de óleos que sofre flutuações devido a aspectos logísticos e mercadológicos.

No Brasil, atualmente, a soja é a oleaginosa com escala produtiva mais promissora para produção do biodiesel dentro dessa demanda já que cerca de 80% da produção brasileira de óleo é derivado dessa matéria-prima. Entretanto, apesar da produção da soja ser abundante, o atual nível de suprimentos de óleo não é suficiente para abastecer de modo integral esse novo segmento do mercado, tornando inevitável a complementação com outras fontes graxas.

Apesar da grande diversidade agrícola nacional, as matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel têm sido: 77% óleo de soja (700 mil m<sup>3</sup>), 22% sebo bovino (200 mil m<sup>3</sup>), portanto, complementado com somente 1% pelas demais oleaginosas (incluindo a mamona participando com 9 mil m<sup>3</sup>) ANP (2008). Em relação ao álcool, o uso de metanol tem sido predominante nas sínteses de biodiesel, o que mostra a

necessidade de pesquisas e ações para tornar mais representativas a utilização de matérias-primas regionais, como outras oleaginosas, além do etanol.

Uma consequência imediata da heterogeneidade de matérias-primas e de rotas tecnológicas aplicadas atualmente na síntese do biodiesel é a flutuação na composição química dos produtos obtidos. Isso deve se refletir em diferentes comportamentos entre biodieseis puros quando misturados no combustível final. Quanto a esse aspecto, há vários estudos mostrando o comportamento de misturas de diesel com biodiesel, enquanto a literatura é escassa quanto às propriedades das misturas entre biodieseis. Nesse sentido o presente trabalho objetiva avaliar das flutuações nos parâmetros de conformidade de misturas binárias (1:1) de biodiesel etílico de soja, milho, algodão, mamona e babaçu quanto aos parâmetros reológicos, fluidodinâmicos, oxidativos e carburantes.

# **Capítulo 2**

## **Objetivos**

## 2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo avaliar as flutuações na conformidade de misturas binárias de biodieseis etílicos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu, quanto aos aspectos reológicos, fluidodinâmicos, oxidativos e carburantes pelas técnicas de TG, DSC, PDSC e testes de desempenho com motor estacionário.

Para esse fim tornou-se necessário o cumprimento dos seguintes objetivos específicos:

- i. Determinar as propriedades físico-químicas dos óleos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu;
- ii. Produzir por meio da transesterificação homogênea alcalina os biodieseis etílicos dos óleos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu;
- iii. Caracterizar os óleos, os biodieseis e suas misturas binárias através de análises Físico-Químicas, Cromatografia Gasosa, Espectroscopia na Região do Infravermelho e pela Ressonância Magnética Nuclear de Próton;
- iv. Descrever o perfil de decomposição térmica dos óleos, dos biodieseis e de suas misturas binárias através das curvas termogravimétricas dinâmicas pela TG/DTG em atmosferas de ar e nitrogênio;
- v. Identificar as transições entálpicas por DSC;
- vi. Estudar as propriedades reológicas dos óleos, dos biodieseis e de suas misturas binárias;
- vii. Determinar o ponto de entupimento de filtro a frio, ponto de névoa e ponto de fluidez dos biodieseis e de suas misturas binárias;
- viii. Determinar o ponto de fulgor, índice de carbono e desempenho dos biodieseis e suas misturas quanto ao consumo em motor estacionário.

# **Capítulo 3**

## **Fundamentação Teórica**

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 ÓLEOS VEGETAIS COMO FONTE ALTERNATIVA DE COMBUSTÍVEL

Óleos e gorduras são triacilglicerídeos majoritariamente constituídos de triésteres resultantes da esterificação de ácidos graxos com glicerol (1,2,3-triidroxipropano). Esses ácidos graxos podem conter entre 4 e 30 átomos de carbono, podendo ainda ser saturados, quando apresentam somente ligações simples entre carbonos, ou mono-, di-, tri- e poli-insaturados, conforme o número de ligações duplas, Essas insaturações estão separadas por dois grupos metilenos (CH<sub>2</sub>) sob configuração espacial *cis* (Z), impondo uma curva rígida à cadeia de carbono, reduzindo a superfície de atração de van der Waals desorganizando a estrutura cristalina dos ácidos e reduzindo seus pontos de fusão. (SOLOMONS e FRYHLE 2006).

Quando o óleo sofre rancificação ou é submetido a temperaturas elevadas, como durante a hidrogenação catalítica, sua configuração muda de *cis* para o isômero *trans* (E). (BOBBIO e BOBBIO, 2001; SOLOMONS e FRYHLE 2006). A **Tabela 3.1** mostra a composição em ácidos graxos de óleos de importância alimentícia e industrial.

**Tabela 3.1 – Composição percentual dos ácidos graxos presentes em óleos vegetais**

Ácidos graxos	Algodão	Milho	Soja	Mamona	Babaçu
Caprílico C8:0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0
Cáprico C10:0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,0
Láurico C12:0	0,0	0,0	0,0	0,0	44,0
Mirístico C14:0	0,0	0,0	0,0	0,0	17,0
Palmítico C16:0	28,6	6,0	11,0	0,0	8,0
Palmitoléico C16:1	0,1	0,0	0,0	3,0	0,0
Esteárico C18:0	0,9	2,0	2,0	3,0	4,5
Oléico C18:1	13,0	44,0	20,0	0,0	14,0
Ricínoléico C18:1,OH	0,0	0,0	0,0	89,5	0,0
Linoléico C18:2	57,2	48,0	64,0	1,2	2,0

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

O elevado conteúdo energético desses óleos em relação à sua massa sugere a sua aplicação como combustível, o que tem sido alvo de diversos estudos nas últimas décadas. Ficou demonstrado que o uso direto de óleos *in natura* ocasionava excessiva deposição de carbono no motor, obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores, diluição parcial do combustível no lubrificante, comprometimento da durabilidade do motor e um aumento considerável em seus custos de manutenção (KNOTHE *et al.*, 2006). Desse modo, a utilização de óleos vegetais *in natura* como combustível alternativo ao diesel está condicionada às modificações físicas e químicas dos óleos ou adaptações especiais dos motores, devido à alta viscosidade e à baixa volatilidade dos óleos vegetais (MA e HANNA, 1999).

Em motores estacionários uma adaptação eficiente consiste na inserção de uma etapa de pré-aquecimento (pré-câmaras) para diminuir sua viscosidade e facilitar a sua injeção na câmara de combustão, o que não é facilmente aplicável em motores com regime de funcionamento variável (por exemplo, no setor de transportes). Nesse caso, a transformação química do óleo tornou-se solução mais viável. Assim, em meados da década de 70, surgiram as primeiras propostas de modificação de óleos vegetais através do processo químico de transesterificação, cujo objetivo era o de melhorar a sua qualidade de ignição, reduzir o seu ponto de fluidez e ajustar os seus índices de viscosidade e de densidade específica (KNOTHE *et al.*, 2006; MA e HANNA, 1999).

No Brasil, como não há uma única oleaginosa com produção suficiente para atender ao mercado de biodiesel, o uso de blendas de biodieseis oriundos de diferentes oleaginosas torna-se essencial. Nesse trabalho, foram avaliadas as misturas envolvendo os biodieseis de soja, milho, mamona, algodão e babaçu.

A soja (*Glycine max*) atualmente domina o mercado mundial nos segmentos de proteína vegetal e óleo comestível. O Brasil, desde 2004, ocupa o segundo lugar de maior produtor de soja do mundo, com uma produção de aproximadamente 59,4 milhões de toneladas (safra 07/08), suprimindo plenamente o mercado interno e contribuindo para o balanço positivo nas exportações (AGROSOFT BRASIL, 2007). Devido ao uso para fins alimentícios e ao fato de sofrer as variações de preços de commodities, a destinação da soja para fins combustíveis tem sido questionada quanto à viabilidade econômica. A semente de soja contém aproximadamente 79% de proteína sendo por isso um componente importante na dieta humana e na ração animal, consistindo também em fonte de óleo de boa qualidade na proporção de 18%, cuja

constituição é ácido palmítico (em média 11%, com variação entre 7-14%), ácido oléico (em média 23%, com variação entre 19-30%), ácido linoléico (em média 53%, com variação entre 44-62%), e ácido linolênico (em média 7%, com variação entre 4-11%) (O'BRIEN, R. D., 2005).

O milho (*Zea mays L.*) é uma planta pertencente à família das gramíneas e tornou-se um alimento básico e uma “commodity” da agricultura nos Estados Unidos. (STRECKER *et al.*, 1990; BERGER, 1984). Seus principais ácidos são palmítico (9-17%), oléico (20-42%), e linoléico (39 - 63%), enquanto o teor dos principais triacilglicerídeos são em média LLL (15%), LLO (21%), LLS (17%), LOO% (14%), LOS (17%), LSS (5%), OOO (6%), e OOS (4%). Apesar do seu elevado grau de insaturação, apresenta boa estabilidade oxidativa. O óleo refinado é usado como um óleo de fritura e em saladas, e na produção de emulsões após hidrogenação parcial.

O algodoeiro herbáceo (*Gossypium hisutum*) é uma planta do gênero *Gossypium* e da família Malvacea, cujo óleo é um subproduto do algodão equivalendo a aproximadamente 11-12% do valor total do produto, sendo por isso normalmente consumido no país de origem com balanço exportação/importação limitado. Uma diferenciação em relação aos demais óleos é o seu relativamente alto nível de ácido palmítico (27%) junto com oléico (18%) e ácidos linoléico (51%) e a intensa cor amarela devido a presença do pigmento gossipectina no óleo cru. De acordo com BOCCARDO (2004), o rendimento em óleo de algodão varia de 0,1-0,2 t/ha, com 3 meses de colheita e com ciclo de máximo de eficiência anual. A área plantada, que em 2005/06 no Brasil foi de 216.3 mil hectares, passou em 2007 para 277 mil hectares.

O óleo da mamona é o mais denso e viscoso de todos os óleos, extraído da (*Ricinus communis L.*) cultivada principalmente na Índia, Brasil, e China com produção mundial de cerca de 0.5 milhões de toneladas de óleo. A mamoneira é xerófila, heliófila e com potencial de produção de mais de 10,00 toneladas de bagas/hectare. As propriedades químicas e físicas peculiares desse óleo advêm do elevado teor de ácido ricinoleico (90%), com uma hidroxila (OH) no carbono 12, e uma dupla ligação no carbono 9, sendo por isso menos solúvel em hexano e mais solúvel em etanol.

As alternativas de processamento químico dos triacilglicerídeo da mamona através da esterificação e hidrogenação (associadas às reações exclusivas do grupo OH, nitratação, sulfonação e desidratação) permitem que as propriedades do óleo

(viscosidade, ação surfactante e umectante com boa afinidade com água, etanol e outros óleos) podem ser ajustadas para diversos fins industriais e cosméticos. (O BRIEN, 2005).

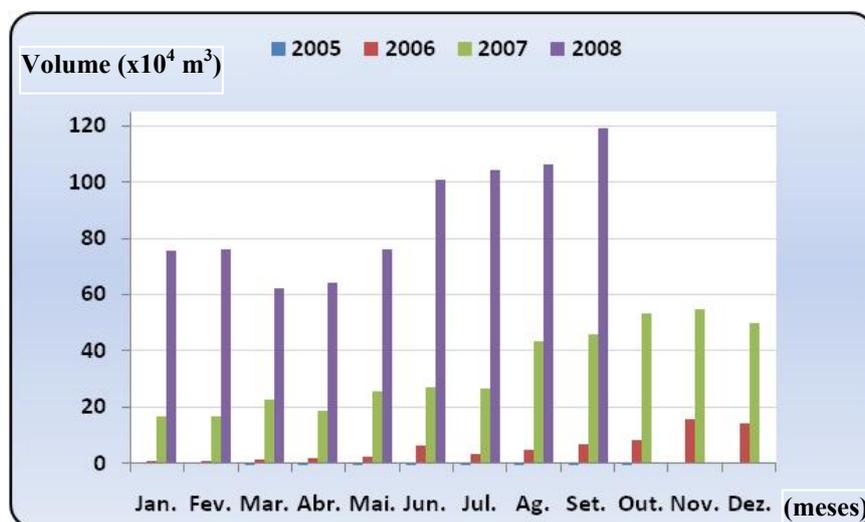
O óleo de mamona quando transesterificado se diferencia dos demais óleos por comporta-se como combustível e comburente, apresentando melhor combustão que o diesel (GALVÃO, 2007). Já quando submetido à pirólise entre 180 – 200 °C na proporção 1:1 em massa com soda, se decompõe, produzindo principalmente a 2-octanona e o ácido 10-hidroxicanoico e, entre 250-275 °C na proporção 2:1 de óleo:soda, os produtos principais são 2-octanol e ácido decanodioico. (CAUPIN, 1997).

Dentre as diversas oleaginosas utilizadas na síntese de biodiesel, o óleo da semente de babaçu (*Orbignya phalerata*, Mart.) apresenta um grande potencial de produção, visto que além de ser encontrado em várias regiões do país, predominantemente nos Estados do Maranhão, Piauí e Tocantins, apresenta uma produção de óleo de cerca de 900 Kg/ha.ano (SANTOS, 2008). A composição média do óleo de babaçu em cadeias graxas é C8:0 (6%), C10:0 (4%), C12:0 (45%), C14:0 (17%), C16:0 (9%), C18:0 (3%), C18:1 (13%), e C18:2 (3%). Devido à predominância de ácido láurico (C12:0) e à presença de cadeias curtas saturadas, a reação de obtenção do biodiesel é favorecida e o éster obtido (B100) apresenta uma elevada estabilidade oxidativa. Por outro lado, a ausência de insaturações na estrutura eleva o seu ponto de fusão, ocasionando problemas nas propriedades a baixas temperaturas, quando ocorre a formação de cristais parafínicos que podem restringir ou impedir o fluxo livre dos combustíveis nas tubulações e filtros, causando problemas na partida do motor ou no seu desempenho.

### 3.2 BIODIESEL

Conforme a Resolução 42/2004 da Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP), quimicamente, o biodiesel é definido como um combustível composto de mono-alkilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais.

A **Figura 3.1** mostra a evolução da produção de biodiesel no Brasil entre 2005 e 2008, após a implementação do Plano Nacional de Produção do Biodiesel onde se observa um crescimento significativo no volume de biodiesel produzido nesse período.



**Figura 3.1 - Produção Nacional de B100 (em metros cúbicos) Fonte: ANP/SRP**

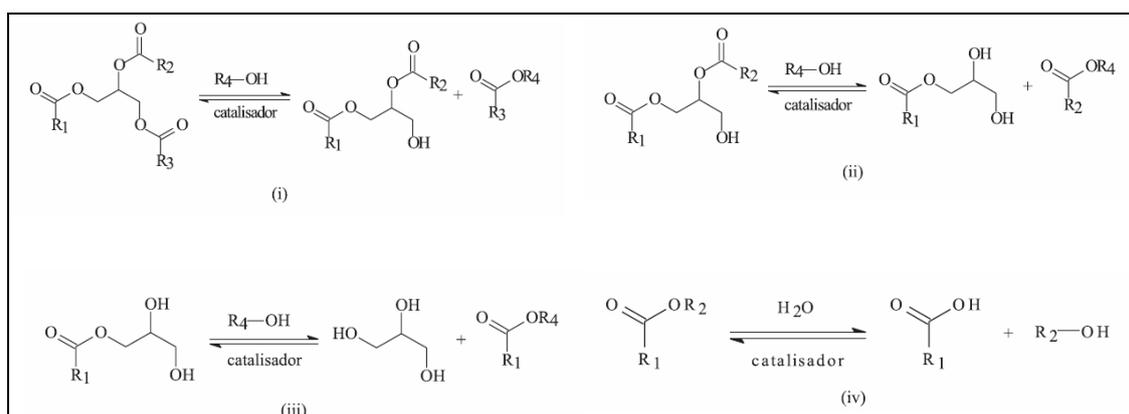
O número de usinas por região também tem crescido conforme pode ser observado na **Tabela 3.2**, com destaque para a região Centro-Oeste detentora do maior número de unidades produtivas e de um terço da capacidade estimada de produção de biodiesel, enquanto que participação na oferta de matéria-prima pela agricultura familiar tem se mostrado bastante modesta em todas as regiões ainda que a maioria das usinas tenha adotado o Selo Combustível Social, que confere isenção do PIS/CONFINS e de subsídios creditícios quando a matéria-prima provem da agricultura familiar.

**Tabela 3.2 - Usinas de biodiesel e participação da agricultura familiar em 2008**

Região	Unidades Produtivas		Capacidade Estimada ( $\text{m}^3/\text{ano}$ )			% Capacidade Total	
	Total	Com Selo	Total	Com Selo	Agr. Fam.	Total	Com Selo
CO	24	10	1.001.598	749.310	79.431	33,44	35,05
NE	8	5	600.420	420.000	210.000	20,05	18,53
N	6	2	169.200	124.000	12.400	5,65	5,47
SE	13	7	634.518	528.000	158.460	21,19	23,30
S	7	4	589.200	400.000	120.000	19,67	17,65
<b>Total</b>	<b>58</b>	<b>28</b>	<b>2.994.936</b>	<b>2.226.510</b>	<b>580.291</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

FONTE: ANP (2008).

O biodiesel tem sido produzido, principalmente, pela reação de transesterificação homogênea e alcalina dos triacilglicerídeos, que reagem na presença de um catalisador com um álcool de cadeia curta para produzir os alquil ésteres, correspondentes à mistura de ácidos graxos encontrados no óleo ou na gordura (KNOTHE *et al.*, 2006). A reação de transesterificação dos triacilgliceróis para obtenção de biodiesel está representada na **Figura 3.2**.



**Figura 3.2 - Reação de Transesterificação.**

A catálise em meio alcalino é o processo mais comumente empregado, devido à sua maior rapidez, simplicidade e eficiência. A transesterificação catalisada por ácido não é muito utilizada, principalmente pelo fato de a reação ser muito mais lenta que a catalisada por base. Porém, a catálise ácida não é afetada pela presença de ácidos graxos livres na matéria-prima (matérias-primas com maior índice de acidez), não produz sabão durante a reação e catalisa simultaneamente reações de esterificação e transesterificação (GARCIA, 2006).

Na maioria dos países da Europa e nos Estados Unidos o álcool mais utilizado na transesterificação é o metanol por apresentar menor custo de obtenção além de possuir a cadeia mais curta entre os álcoois o que lhe dá maior polaridade, favorecendo o processo de síntese do biodiesel. O Brasil mesmo sendo auto-suficiente em etanol segue a tendência internacional quanto à predominância da rota metílica para a produção de biodiesel. Esse panorama no âmbito nacional tende a ser gradualmente revertido haja vista que o etanol é proveniente de uma fonte renovável e o seu uso ser ambientalmente mais adequado e, ao contrário do metanol, apresenta baixa toxicidade (DANTAS, M. *et al.*, 2007).

Vários estudos já foram realizados sobre a síntese e caracterização de biodieseis oriundos de diferentes oleaginosas, em rotas metílica e etílica, inclusive das matérias-primas estudadas neste trabalho.

(CANDEIA *et al.*, 2009) realizou a síntese e caracterização dos biodieseis provenientes da transesterificação do óleo de soja com alcoóis metílico e etílico, via catálise básica, sob razão molar óleo-álcool de 6:1 (m/m), 1% de KOH, temperatura de 32 °C. Os rendimentos reacionais em relação à massa inicial do óleo de soja para o biodiesel nas vias metanólica e etanólica, foram de 98 e 96%, com purezas de 96,1 e 97,5%, respectivamente. Os parâmetros físico-químicos de ambos os biodieseis apresentaram-se dentro dos limites permitidos pela Resolução nº 7/2008 da ANP. No estudo térmico, as curvas termogravimétricas indicaram que os biodieseis são mais voláteis em relação ao óleo de soja e mais estáveis em relação ao diesel.

(CANDEIA, 2008) investigou as propriedades do biodiesel etílico de soja quanto aos parâmetros térmicos, reológicos e oxidativos, apresentando Viscosidade Cinemática de 5,83, Ponto de Fulgor de 170 °C, Ponto de Entupimento de Filtro a Frio de -5 °C, enquanto a análise termogravimétrica sob atmosfera de ar apresentou perdas de massa de 88,0% entre 97 – 266 °C; 8,8% entre 266 – 349 °C e 3,2 %, entre 349 - 467 °C. O biodiesel recém-preparado apresentou OIT de 50,21 min. e sob armazenamento à temperatura ambiente passaram de 13,43 para 1,07, nos períodos de 15 e 30 dias, respectivamente

(WILHELM *et al.*, 2007) avaliaram o desempenho do biodiesel metílico de soja em bancada dinamométrica e de emissões atmosféricas, as quais demonstraram detalhadamente o desempenho comparativo entre o biodiesel puro (B100) e suas misturas com óleo diesel metropolitano (B60 e B80) e o óleo diesel padrão. Na avaliação do desempenho das misturas e do B100, os resultados obtidos mostraram uma redução nos valores de torque e potência em comparação ao óleo diesel padrão. Os resultados obtidos para as emissões gasosas como teor de fumaça, hidrocarbonetos e particulados foram significativamente inferiores em relação ao óleo diesel padrão, enquanto que os obtidos para as emissões de gases NO<sub>x</sub> foram superiores.

(DANTAS, M. 2006) avaliou as propriedades dos biodieseis do óleo de milho sintetizados pelas rotas etílica e metílica e constatou que esses apresentaram propriedades físico-químicas semelhantes às do óleo diesel enquanto que as análises de IV e RMN <sup>1</sup>H confirmaram a eficácia da síntese. A cromatografia gasosa indicou pureza de ésteres acima de 97% e as curvas TG/DSC indicaram três etapas de perda de massa

para o biodiesel metílico e duas etapas para o biodiesel etílico referente à volatilização seguida de decomposição dos ésteres metílicos e etílicos, respectivamente, e sua volatilidade próxima do diesel mineral. Tanto o biodiesel como as misturas metílicas e etílicas apresentaram-se dentro das normas estabelecidas pela ANP.

(DANTAS, H., 2006) sintetizou biodiesel de óleo de algodão nas rotas metílica e etílica, sendo que a cromatografia gasosa indicou que a conversão do óleo a biodiesel, de 96,8% pela rota metílica e de 97,4% para a rota etílica. Ambos os biodieseis apresentaram-se em conformidade com as normas da ANP. As curvas TG mostraram que o óleo de algodão foi estável até 314 °C, o biodiesel metílico até 127 °C e o biodiesel etílico até 122 °C. A temperatura inicial de decomposição do biodiesel foi menor em relação ao óleo, aproximando-se do diesel e demonstrando sua maior volatilidade. O comportamento reológico do biodiesel de algodão e misturas foi próximo ao do diesel.

(SILVA *et al.*, 2007) analisaram a tendência antioxidante do cardanol no Biodiesel Etílico de Algodão por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC), usando o cardanol obtido do líquido da castanha de caju (LCC) por extração com solvente e comprovaram sua ação antioxidante no biodiesel etílico de algodão, sob variadas concentrações.

A otimização da síntese de biodiesel de mamona metílico foi realizada com base nas técnicas de planejamento Fatorial. Foi alcançado rendimento em massa acima de 96% com a razão óleo:metanol de 1:8, concentração de KOH abaixo de 1,5% e tempo de reação abaixo de 90 min. (BRANDÃO *et al.*, 2007). As melhores conversões foram obtidas com a combinação de razão óleo:metanol entre 1:10 e 1:11,36, teor de KOH entre 1,4% e 2,34% e um tempo de reação de 90 min., resultando em biodiesel com teor de ésteres acima de 97 %.

(LIMA *et al.*, 2007) aplicaram a transesterificação alcalina para obtenção do biodiesel de babaçu nas rotas metílica e etílica, cujos parâmetros físico-químicos apresentaram-se dentro das normas referente à ANP (Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). A reação alcançou rendimentos em massa de 71,8% para o biodiesel metílico e 62,2% para o biodiesel etílico.

Em outro trabalho, o biodiesel foi obtido pela transesterificação alcalina do óleo de babaçu nas rotas metílica e etílica e os parâmetros físico-químicos apresentaram-se em concordância com os limites estabelecidos pela ANP (SANTOS, 2008), enquanto que seu tempo de indução oxidativa foi bastante elevado (acima de 20 h) assim como as

temperaturas de oxidação elevadas (180 e 170 °C), atribuídas à constituição predominantemente saturada dos seus ácidos graxos.

A análise de fluxo dos biodieseis metílico, etílico e de suas misturas (B2 a B90), indicou que esses biocombustíveis exibem comportamento de fluido Newtoniano, com exceção do biodiesel etílico na temperatura de 14 °C, que mostrou um comportamento de fluxo do tipo pseudoplástico.

Nesta temperatura, que coincide com o ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF), o biodiesel foi winterizado e o processo mostrou-se eficiente ao reduzir seu valor de 14 para 6 °C. As temperaturas de cristalização determinadas por TMDSC corroboraram com os resultados de PEFF.

### 3.2.1 Misturas de Biodiesel

A literatura a respeito das misturas de biodiesel é bastante restrita, com poucos trabalhos publicados.

(MUNDSTEIN *et al.*, 2006) investigaram misturas de biodiesel de mamona (M) com biodiesel de palma (P) e biodiesel de sebo (S). O biodiesel de mamona foi adicionado aos de palma e sebo, respectivamente nas proporções de 20% (MP1) e (MS1) e 40% (MP2) e (MS2). Foi constatado que o biodiesel de mamona quando misturado ao de palma e sebo apresenta uma composição química mais eficiente em relação às propriedades sob baixas temperaturas, melhorando principalmente o perfil do biodiesel de palma. Também, pode ser observado que as misturas MP1, MP2 e MS1 apresentaram densidade e viscosidade cinemática dentro dos limites estabelecidos pelas normas vigentes. A amostra MS2 apresentou um valor de viscosidade cinemática acima do permitido.

(RODRIGUES E CARDOSO, 2006) correlacionaram propriedades de fluxo e estrutura química de diversos ésteres presentes em misturas de biodiesel e constataram que a temperatura de cristalização de ésteres metílicos diminui com o grau de insaturação como se observa na seqüência metil esteareato (23,2 °C), metil oleato (-19,8 °C), metil linoleato (<-30,0 °C), metil linolenato (<-30,0 °C). A viscosidade em temperaturas acima de 30 °C (com valores entre 3-6,5 mPa.s) seguiu a ordem crescente: linolenato, linoleato, estereato, e oleato, enquanto todos apresentaram comportamento reológico newtoniano.

(MONTEIRO *et al.*, 2007) caracterizaram misturas de biodiesel de soja e mamona em diferentes matrizes de óleo diesel usando RMN de prótons para quantificação de biodiesel metílico de mamona e soja em três amostras comerciais de óleo diesel, coletadas em diferentes localidades do Brasil. Para a construção da curva de calibração foram preparadas 20 misturas de cada biodiesel, com concentrações variando de 0,5 a 30%, em cada uma das três amostras de óleo diesel comercial. O método mostrou-se satisfatório para quantificação de biodiesel nas misturas.

### 3.3 PARÂMETROS DE QUALIDADE DE ÓLEOS E BIODIESEL

Devido às semelhanças entre os óleos e biodiesel, algumas análises são comuns a esses produtos com base nas normas da AOCS com o foco no aspecto alimentício e da ASTM com alvo nas propriedades combustíveis.

Os parâmetros de qualidade do biodiesel são classificados em gerais, relacionados diretamente às suas características físico-químicas (densidade, viscosidade, índice de cetano, ponto de fulgor, ponto de entupimento de filtro a frio, dentre outros) e à composição química e pureza dos ésteres (pela subtração do teor das impurezas remanescentes mono-, di-, e triacilglicerídeos, glicerina, água e sedimentos) (MITTELBAACH, 1996).

Com base nas normas alemãs (DIN) e americanas (ASTM), a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), editou as especificações para o biodiesel brasileiro pelas portarias N° 240 (a qual consiste do uso de combustíveis não especificados), e a 255 (trata das limitações que oferece para o aproveitamento dos óleos vegetais que se encontram disponíveis no território nacional (ANP, 2005). As atuais prescrições em relação às características do biodiesel B100, B2 e B3 foram editadas no Regulamento Técnico N° 1/2008 da ANP com informações mais detalhadas no Anexo I.

#### 3.3.1 Características Físico-Químicas

Os principais parâmetros físico-químicos para avaliação da qualidade de óleos como matéria-prima do biodiesel são: teor de umidade, índice de iodo, índice de acidez e índice de saponificação. Esses parâmetros são também aplicados ao biodiesel.

- O teor de umidade – um óleo é adequado a uma síntese se apresentar umidade abaixo de 1%. Após a síntese e a remoção da glicerina, o biodiesel é lavado com água destilada e, nessa etapa, uma umidade residual persiste no produto. Ao contrário do diesel fóssil (que é hidrófobo com absorção de 50 ppm de água), o biodiesel é altamente higroscópico (retendo acima de 1500 ppm), inclusive quando exposto à umidade do ar, durante o seu armazenamento e transporte. Essa higroscopicidade varia também com o tipo de matéria-prima. Quando oriundo de óleo de mamona, por exemplo, a retenção de umidade é oito vezes maior que a do biodiesel de soja (VIEIRA e LIMA, 2007). A presença de umidade (cujo teor está limitado em 0,05% pelas normas vigentes ASTM D) contribui para a hidrólise dos ésteres, aumentando assim a acidez do biodiesel e comprometendo a sua vida útil (ANP, 2008);
- Índice de Iodo - descreve o grau de insaturação na cadeia dos ésteres graxos nos óleos ou no biodiesel e é mensurado pela quantidade de halogênio absorvido em 100 g de amostra. A redução observada neste índice se deve à quebra de ligações duplas resultantes de reações de oxidação, polimerização e ciclização;
- Índice de Acidez - é definido como a quantidade de miligramas de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 g da amostra. Fornece a percentagem de ácidos graxos livres presentes na amostra, expressa como ácido oléico e informa a atividade das reações hidrolíticas;
- Índice de Saponificação (Método Cd 3c - 91 da AOCS) - baseia-se na quantidade em miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar 1 g da de biodiesel ou óleo. Esse índice reflete o tamanho da cadeia carbônica dos ácidos graxos presentes nos ésteres.

### 3.3.2 Comportamento Térmico, Oxidativo e Carburante

Óleos e gorduras são produtos susceptíveis ao processo de oxidação, devido à sua composição química. Entre os fatores que afetam ou catalisam a oxidação desses lipídios, os mais importantes são: presença de insaturação nos ácidos graxos, luz, temperatura, presença de pró-oxidantes (como metais e clorofila), enzimas, metaloproteínas, microrganismos e condições de armazenamento (MITTELBACH e GANGL, 2001).

O biodiesel é um combustível derivado de óleos e gorduras e, portanto, está sujeito à oxidação, e quando submetido a longos tempos de armazenamento, sofre auto-oxidação catalisada por fatores como exposição ao ar, calor e traços de metais ou peróxidos, afetando sua qualidade.

Sob aquecimento os TAG se decompõem produzindo inicialmente 1 e 2-oxi-propil éster e anidridos que em seguida se desproporcionam formando acroleína, enquanto o anidrido produz ácidos carboxílicos e cetonas conforme a **Figura 3.3** (CRNAJAR *et al.*, 1981)

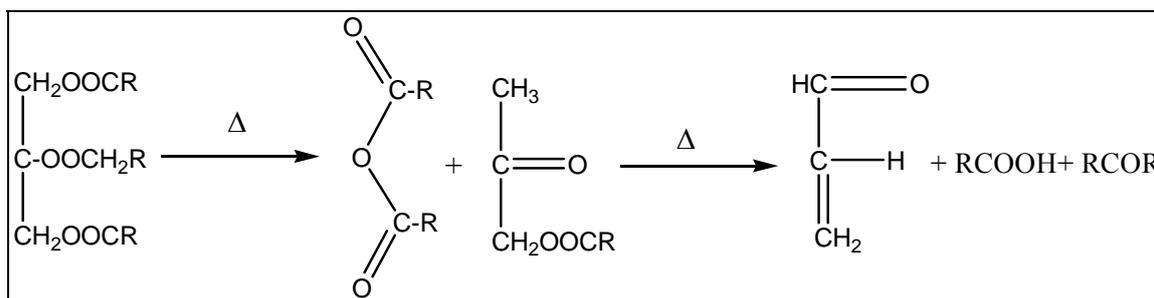
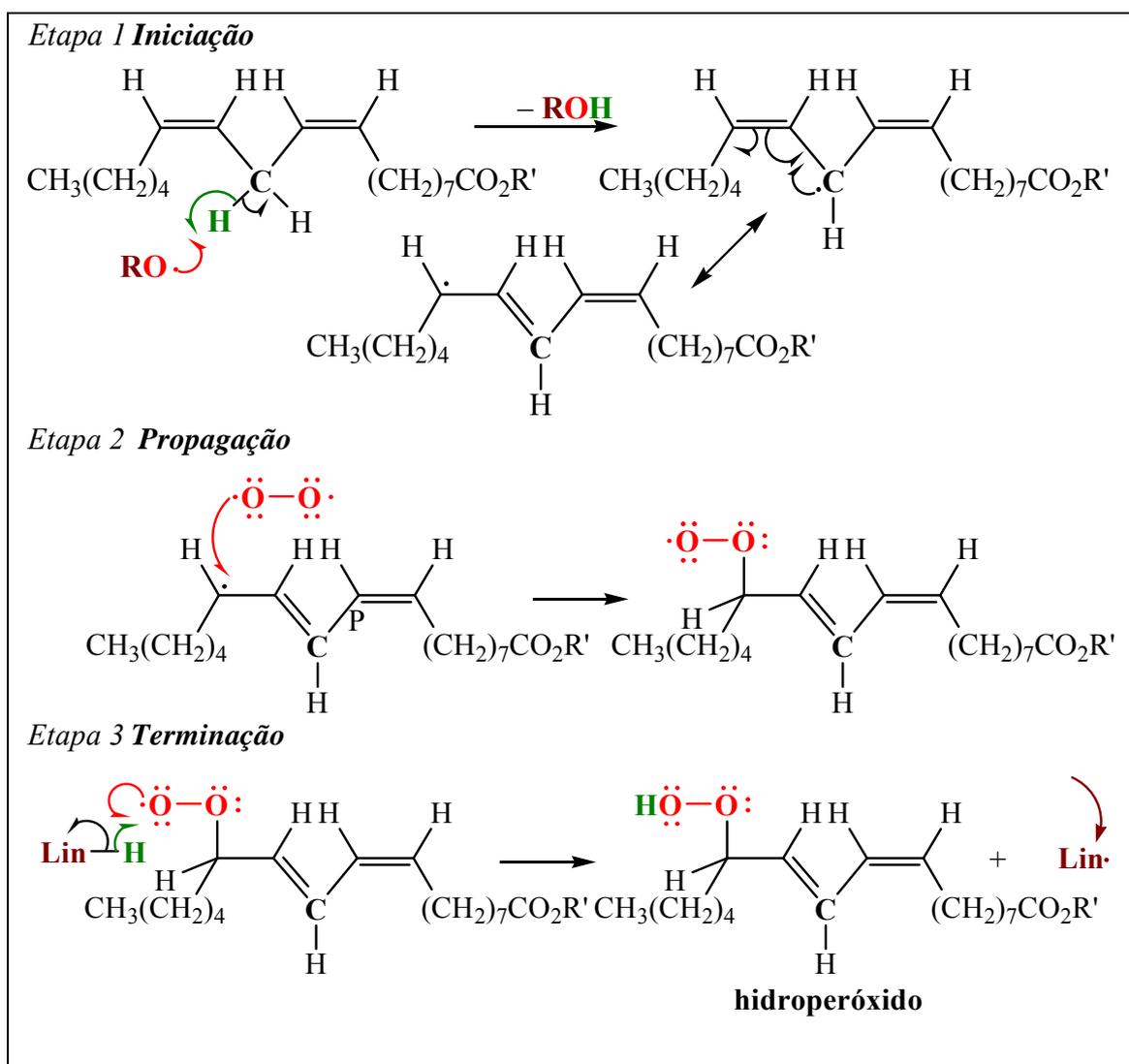


Figura 3.3 - Reação de decomposição de triacilglicerídeos

As razões para a auto-oxidação do biodiesel estão relacionadas à presença de ligações duplas nas suas cadeias. A auto-oxidação de substâncias graxas insaturadas ocorre em diferentes velocidades, dependendo do número e da posição das ligações duplas. As posições CH<sub>2</sub>-alílicas, em relação às duplas ligações presentes nas cadeias dos ácidos graxos, são aquelas efetivamente susceptíveis à oxidação.

As posições bis-alílicas em ácidos graxos poliinsaturados de ocorrência natural, tais como os ácidos linoléico (duplas ligações em  $\Delta 9$  e  $\Delta 12$ , gerando uma posição bis-alílicas em C-11) e linolênico (duplas ligações em  $\Delta 9$ ,  $\Delta 12$  e  $\Delta 15$ , gerando duas posições bis-alílicas em C-11 e C-14) são ainda mais susceptíveis à auto-oxidação que as posições meramente alílicas (NEFF *et al.*, 1992 e KNOTHE *et al.*, 2006).

De acordo com RAMALHO e JORGE, (2006), o mecanismo da auto-oxidação consiste em uma reação em cadeia, conforme esquematizado na **Figura 3.4** com as etapas de iniciação, propagação e terminação da oxidação do ácido linolênico.



**Figura 3.4 - Mecanismo da auto-oxidação do ácido linoleico**

Como pode ser observado, a auto-oxidação dos lipídios está associada à reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados e ocorre em três etapas:

- Iniciação – ocorre a formação dos radicais livres ( $R^\bullet$ ) com a retirada de um hidrogênio do carbono alílico ( $\alpha$ -metileno) na molécula do ácido graxo, em condições favorecidas por luz e calor. A formação dos primeiros radicais livres pode ser explicada pela ação da luz sobre o grupo alílico, pela presença de cátions de metais com  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  e pelo ataque do oxigênio singlete ( $^1O_2$ ) diretamente à dupla ligação (BOBBIO e BOBBIO, 2001);

- Propagação – os radicais livres, que são prontamente susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, são convertidos em outros radicais, levando aos produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos), cuja estrutura depende da natureza

dos ácidos graxos presentes. Os radicais livres formados atuam como propagadores da reação, resultando em um processo autocatalítico;

- Terminação – dois radicais combinam-se, com a formação de produtos estáveis (produtos secundários de oxidação), como aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos conduzindo a reações de polimerização que levam aos produtos de maior massa molar e, eventualmente, a um aumento da viscosidade do combustível. Isto pode ocasionar a formação de espécies insolúveis que poderão entupir linhas e bombas de combustíveis.

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

A estabilidade à oxidação é um parâmetro de grande importância na qualidade do biodiesel, cuja determinação baseia-se na metodologia de ensaio acelerado originalmente proposta por Hadorn e Zurcher para monitoramento da acidez de óleos comestíveis conhecida como método Rancimat. Esse teste se baseia no aumento da condutividade da água deionizada contida em um reservatório quando retém os ácidos voláteis liberados durante a propagação oxidativa de materiais graxos.

A especificação europeia EN 14112 estabelece que a estabilidade à oxidação do biodiesel deva ser determinada a 110 °C pelo método Rancimat, exigindo um valor mínimo de 6 h para o período de indução. Atualmente, a norma ASTM D6751 para o biodiesel não inclui qualquer parâmetro de especificação deste tipo (KNOTHE *et al.*, 2006).

Além desse método, as técnicas termoanalíticas, tais como Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) têm sido encontradas na literatura e aplicadas na análise da oxidação de lubrificantes sintéticos e biodegradáveis, óleos de aviação e polímeros (SHARMA e STIPANOVIC, 2003; GAMELIN *et al.*, 2002; VELASCO *et al.*, 2004).

O PDSC mede a liberação de energia da reação de oxidação em vez dos produtos de oxidação, sendo a análise realizada diretamente na amostra. Esta técnica se diferencia do Rancimat por ser um método rápido e conter uma variável a mais, a pressão, possibilitando trabalhar a temperaturas baixas e utilizar reduzida quantidade da

amostra, tendo em vista aumentar o número total de moles de oxigênio presente na célula, acelerando a reação (DUNN, 2006).

Segundo KODALI (2005), o método de PDSC apresenta boas reprodutibilidade e repetibilidade. Essa técnica tem se mostrado eficaz, tanto na sua modalidade dinâmica, em que se determina a temperatura de oxidação da amostra, quanto no modo isotérmico quando se determina o tempo decorrente até o início da oxidação da amostra. Em ambos, mensura-se uma brusca liberação de energia em relação à linha base do fluxo de calor, correspondendo à temperatura ou ao tempo de indução oxidativa.

A interpretação de resultados em relação ao aquecimento dos óleos, dos ácidos graxos e dos seus derivados nesse trabalho será correlacionada com a natureza da amostra e de algumas propriedades físico-químicas, como ponto de fumaça de óleos e as temperaturas de fusão e ebulição de dos TAG e seus derivados:

- a) Os óleos apresentam ponto de fumaça (degradação oxidativa com liberação de acroleína) em temperaturas acima de 180 °C (CRNJAR, 1982; MORETO e FETT, 2000);
- b) Os pontos de ebulição dos TAG de um modo geral ficam entre 260 e 400 °C (MORETO e FETT, 2000);
- c) KNOTHE (2006) relata a determinação dos pontos de fulgor de alguns óleos, sendo: mamona com 260 °C, milho 277 °C, algodão 234 °C, soja 254 °C e os produtos do craqueamento de TAG a 400 °C são majoritariamente ácidos carboxílicos, hidrocarbonetos e em menor quantidade aldeídos e glicerina;
- d) Segundo MORETO e FETT (2000), o ponto de ebulição do óleo de soja em pressão de 0,05 mmHg é 308 °C, assim como o dos TAG dos ácidos láurico, palmítico e esteárico, são, respectivamente 244, 298 e 313 °C. Os valores dos pontos de ebulição desses ácidos graxos são aproximadamente 100 °C abaixo dos seus respectivos TAG (154, 192 e 209 °C), enquanto que o ácido oléico apresentou temperatura de ebulição nas mesmas condições de 206 °C.

A partir dos dados relacionados ao comportamento térmico dos óleos pode-se esperar tendências correlatas dos seus correspondentes biodiesel quanto à estabilidade térmica e oxidativa ou mesmo correlações diretas com as propriedades carburantes como ponto de fulgor, índice de cetano, resíduo de carbono e tempo de consumo, uma vez que a eficiência energética da combustão está diretamente relacionada com o perfil

da cadeia alquílica do éster. O número de cetano reflete isso diretamente, sendo incrementado com o aumento da cadeia e reduzido com o número de insaturações.

A qualidade da ignição é considerada ótima quando equivale ao número de cetano igual a 100 (100% de hexadecano), enquanto que é considerada ruim quando apresenta valor de 15 equivalendo a 100% do 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano, que, sendo bastante ramificado, dificulta a combustão. Uma ignição ruim acarreta perda de potência, desgaste do motor e aumento na emissão de material particulado como resíduo de carbono,

Quanto às propriedades carburantes, o biodiesel deve apresentar pureza e composição em ésteres coerentes com a sua função de aditivo ou sucedâneo do diesel, que é ser um combustível energeticamente eficiente, reduzir a emissão materiais particulados como carbono, de compostos aromáticos e de compostos com enxofre.

### 3.3.3 Reologia

Os triacilglicerídeos apresentam moléculas muito extensas o que diminui a fluidez, sendo o principal limitante para aplicação de óleos vegetais em larga escala como biocombustível. Por outro lado, o biodiesel apresenta viscosidade cinemática semelhante à do diesel e consta nos padrões do biodiesel com limites de especificação entre 3,0 – 6,0 mm<sup>2</sup>/s (ANP, 2008).

A viscosidade dinâmica de um fluido é descrita pela Eq. (1) e quando a tensão de cisalhamento é proporcional à taxa de cisalhamento, o comportamento do fluido é dito Newtoniano, ou seja,  $k = 1$ .

$$\tau = \mu\gamma^k \quad \text{Eq. (1)}$$

Em que:  $\tau$  é tensão de cisalhamento,  $\mu$  é a viscosidade dinâmica,  $\gamma$  é taxa de cisalhamento e  $k$  é o índice de fluidez.

Quando a razão entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento não é constante o fluido é qualificado como não-newtoniano ( $k \neq 1$ ); neste caso, os valores da viscosidade podem diminuir ( $k < 1$ ) ou aumentar ( $k > 1$ ) com o aumento da taxa de cisalhamento, descrevendo, respectivamente, um comportamento pseudoplástico ou dilatante (FERREIRA *et al.*, 2005).

A viscosidade cinemática (resultado da razão entre a viscosidade dinâmica e a densidade do fluido), para fins práticos, torna-se mais versátil por correlacionar a

resistência do fluido em escoar ou cisalhar e o seu potencial piezométrico de escoamento (MACHADO, 2002).

Essa resistência ao fluxo reflete a atuação das forças de atração intermolecular dos componentes do fluido restringindo o grau de liberdade deles, que será tanto mais intensa quanto maior o grau de saturação em uma série isóloga e o tamanho da cadeia carbônica em uma série homóloga (RODRIGUES *et al.*, 2006).

A viscosidade cinemática é relativamente diminuída quando a estrutura molecular análoga à saturada apresenta cadeia curta e insaturações na conformação cis. Como consequência, o biodiesel etílico é mais viscoso que o correspondente metílico. (KNOTHE, 2005). No caso do biodiesel, quanto mais longa a cadeia dos ácidos graxos de origem, maior será a superfície de interação entre as moléculas, com a intensificação das forças de interação do tipo London ( $1/r^n - 1/r^m$ ), conferindo ao biodiesel resultante uma viscosidade superior à de outro constituído por ésteres de ácidos graxos de cadeias menores e insaturadas.

A norma ASTM D 445 prescreve que a viscosidade cinemática seja mensurada pelo tempo de escoamento espontâneo do fluido através de um tubo cilíndrico provocado por um desnível ou coluna piezométrica de dimensões conhecidas. O tempo registrado é convertido em viscosidade cinemática através da sua multiplicação por um fator constante, dependente da geometria, sistema de unidades e aspectos construtivos do equipamento. A medida da viscosidade é influenciada pela temperatura, pela composição, natureza físico-química do fluido, pressão e taxa de cisalhamento. A grande diferença de viscosidade entre óleo e biodiesel possibilita que o seu monitoramento seja útil para acompanhar o grau de conversão dos triacilglicerídeos em ésteres e da eficiência na etapa de purificação (KNOTHE *et al.*, 2006).

A viscosidade dos líquidos incompressíveis como os biocombustíveis varia inversamente com a temperatura, apresentando um comportamento exponencial (SCHRAMM, 2006). Nesse contexto, as relações de interdependência dos valores de viscosidade com variações de temperatura foram analisadas para o biodiesel de óleos de colza e de óleos residuais por KERSCHBAUM e RINKE (2004), tendo sido comprovado o comportamento exponencial da viscosidade do biodiesel com o aumento da temperatura.

Aumentos significativos na viscosidade podem ser acompanhados por transições para o comportamento não-newtoniano, provocando mudanças nas propriedades reológicas, restringindo a passagem do fluido.

Modificações dessa natureza no comportamento do fluido têm consequências práticas. Em temperaturas baixas, pode ocorrer nucleação de cristais no combustível em repouso no sistema de injeção, com posterior agregação formando material irregular no fluido que assim mudará seu comportamento de newtoniano para pseudoplástico. As implicações disso são sobrecarga na bomba de circulação e entupimento em filtros e sistema de injeção (KNOTHE, 2007).

Além do efeito da temperatura, a reologia mostra-se analiticamente importante para avaliar as alterações oxidativas de biodiesel com diferentes antioxidantes, pois o grau de oxidação dos ésteres está diretamente relacionado à formação de polímeros e conseqüente incremento da viscosidade (MITTELBAACH, M e S. GANGL, 2001).

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

O comportamento do biodiesel de óleo de mamona em misturas com diesel e sob degradação térmica foi investigado por CONCEIÇÃO *et al.* (2005), quando foi constatado um aumento da viscosidade com o tempo de exposição dessas amostras a 150 e 210 °C.

### 3.3.4 Propriedades de Fluxo a Frio

Um fator limitante ao pleno uso do uso do biodiesel está relacionado às suas propriedades de fluxo a baixas temperaturas, particularmente em climas temperados. Nas temperaturas abaixo do Ponto de Névoa (PN), ocorre a nucleação e aglomeração de cristais, formando estruturas maiores que 10 µm que restringem ou impedem o fluxo livre dos combustíveis nas tubulações e nos filtros comprometendo o desempenho e partida do motor (DUNN, 1999; SORIANO *et al.*, 2005).

A temperatura de operabilidade limite (fluxo sem restrição) para combustíveis deve ser definida de maneira confiável incluindo os pontos de névoa e de fluidez (PP) e o teste de fluxo de baixa temperatura (LTFT), adotado na América do Norte, sendo o ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) utilizado para calcular a temperatura mais baixa na qual um combustível flui, sem restrições (KNOTHE, 2005). DUNN (1999) e GARCIA *et al.* (2006) correlacionaram as propriedades do biodiesel à baixa

temperatura com dados retirados da curva de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) obtida no resfriamento da amostra.

DUNN (1999), estudando biodieseis de diversos óleos vegetais, provou estatisticamente que não existe diferença significativa entre os valores médios do PEFf e da temperatura de cristalização on-set (retirada das curvas de DSC). O autor encontrou uma correlação entre PEFf e temperatura on-set definida pela expressão:  $(PEFF = 1,7914 + 0,8629 \times \text{onset})$  com  $R^2 = 0,933$ .

GARCIA e colaboradores (2006) correlacionaram o Ponto de Congelamento (PC) com dados de DSC, encontrando os valores de PC de 0 °C para o diesel, 11 °C para o biodiesel metílico de palma e de -19 °C para o biodiesel etílico de soja; enquanto que os PEFf para o biodiesel metílico de palma foi de 17 e de -4 °C para o biodiesel de soja.

SOLDI et al (2006) avaliaram as propriedades de fluxo a frio de ésteres etílicos (EES) e metílicos (EMS) de soja, de ésteres metílicos de palma (EMP), assim como o comportamento desses ésteres em misturas do tipo B5, B20 e B50 com óleo diesel, através da determinação do ponto de névoa (CP) e de fluidez (PP). As amostras com aditivo na concentração de 50 ppm apresentaram significativa melhora nas propriedades de fluxo levando o PP do biodiesel etílico de soja para -16 °C e baixando em até 21 °C o PP das misturas B5 compostas por EES e SEM, enquanto o B5 de óleo de palma alcançou o valor de PP de -20 °C.

### 3.3.5 Análises Espectroscópicas IV e RMN <sup>1</sup>H

Técnicas espectroscópicas como as de absorção na região do infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN) vêm sendo cada vez mais usadas no monitoramento de reações de transesterificação, a fim de estudar o comportamento cinético da reação, quantificar os produtos finais.

A espectroscopia de RMN é baseada na medida da absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência. Quando os núcleos magnéticos como <sup>1</sup>H são colocados em um forte campo magnético, seus spins se orientam a favor ou contra este. A partir da irradiação com ondas de radiofrequência, a energia é absorvida e os núcleos são promovidos de um estado de energia mais baixo para um mais alto. Essa absorção de energia de radiofrequência é detectada, amplificada e apresentada como um espectro de ressonância magnética nuclear (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2005; SKOOG *et al.* 2002).

GELBARD *et al.* (1995) foram os primeiros a reportarem a determinação do rendimento da reação de transesterificação por RMN  $^1\text{H}$ . A fundamentação dessa aplicação está no fato de que a transesterificação leva a uma diminuição no sinal (multipeto) dos hidrogênios glicéricos ( $\alpha\text{-CH}_2$ ) dos triacilgliceróis presentes no óleo, no intervalo de  $\delta = 4$  a 4,5 ppm, para um aparecimento de um singlete na região,  $\delta = 3,5 - 3,7$  ppm, correspondente aos hidrogênios da metoxila ( $-\text{OCH}_3$ ) ou um quarteto ( $\delta = 4,05 - 4,20$  ppm), referente ao acoplamento dos hidrogênios metilênicos da etoxila com os hidrogênios do grupo metila da mesma.

Quando os espectros de RMN  $^1\text{H}$  tiverem sobreposições entre os sinais dos prótons dos metilênicos glicérides com os ésteres da metoxila ou etoxila (dependendo do álcool utilizado na síntese do biodiesel), não é possível distingui-los, e nem sequer relacionar as áreas destes referidos prótons. Caso este fato ocorra, sabe-se que a reação não foi 100% completa (KUCEK, 2004; GHESTI, 2006).

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

A espectroscopia no infravermelho próximo (700 - 2500 nm) em conjunto com a análise multivariada de dados tem sido aplicada com sucesso na determinação simultânea de componentes de matrizes complexas como biocombustíveis, sendo uma técnica rápida, não destrutiva e sem necessidade de pré-tratamentos.

Em relação ao biodiesel, a espectroscopia no infravermelho é útil no monitoramento de alterações dos grupos funcionais pela avaliação do nível de transmitância nas absorções correspondentes ao grupo OH da água, responsável pela umidade do biodiesel, e dos grupamentos C=C e ROO onde ocorrem respectivamente a clivagem oxidativa, e formação de peróxido nos hidrogênios alílicos.

As regiões do espectro de maior interesse para esse estudo estão na faixa de  $3500\text{ cm}^{-1}$ , típicas de estiramento O-H com ligações de hidrogênio a partir da qual pode ser avaliada a eventual presença de impurezas típicas do biodiesel como água, ácidos graxos livres, glicerina ou etanol, nas proximidades de  $1640\text{ cm}^{-1}$ , correspondente a insaturações na cadeia dos ésteres e entre  $1100$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  referentes a hidroperóxidos resultantes de processos oxidativos. .

# **Capítulo 4**

## **Metodología**

## 4 METODOLOGIA

Neste capítulo estão relacionados os métodos e equipamentos utilizados nas análises dos óleos, biodieseis e blendas.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS

Os óleos refinados foram obtidos nos supermercados em recipientes plásticos de 900 mL, com exceção dos óleos de mamona e babaçu cedidos pela OLEAMA (Oleaginosas do Maranhão S. A.) todos apresentavam límpidos e se encontravam dentro do prazo de validade.

Essas amostras tiveram seus pesos moleculares médios calculados a partir da composição média apresentada na literatura e dos dados cromatográficos, para em seguida serem submetidas às caracterizações de Índice de Acidez, Ácidos Graxos Livres, Índice de Saponificação, Viscosidade Cinemática, Teor de Umidade, Índice de Iodo e Densidade de acordo com a Association of Official Analytical Chemists - Official Methods of Analysis.

Ao contrário das outras amostras que apresentaram acidez e umidade dentro das especificações, o óleo de mamona por ter apresentado acidez de 1,8 mg KOH/g e umidade de 2,2% precisou ser submetido à neutralização com a adição de solução aquosa a 2,5% de hidróxido de sódio sob agitação a 90 °C, sendo em seguida separado dos sabões formados por sedimentação em funil de separação e finalmente lavado e seco para se apresentar adequado à síntese.

- Índice de Acidez

O Índice de Acidez foi determinado de acordo normas da AOCS (American Oil Chemists Society) Cd 5-40 (1997), seguindo o procedimento: Pesou-se 2 g da amostra em um Erlenmeyer e adicionou-se 25 mL de solução de éter – álcool (2:1) previamente neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 N. Em seguida, foram adicionadas 2 gotas de solução etanólica de fenolftaleína a 1% e titulou-se com solução de NaOH 0,1 N até viragem para a coloração rósea.

- Ácidos Graxos Livres

O teor de ácidos graxos livres foi determinado seguindo a norma da AOCS (American Oil Chemists Society) Cd 5-40 (1997); Pesou-se 5 g da amostra em um

erlenmeyer e adicionou-se 50 mL de álcool etílico a 95%, previamente neutralizado com solução aquosa de NaOH 0,1 N, utilizando 0,5 mL de solução etanólica de fenolftaleína a 1% como indicador. Transferiu-se esse sistema sobre uma chapa aquecedora até o início da ebulição, titulando-se sob aquecimento com solução aquosa de NaOH 0,1 N, até coloração rósea persistente por 15 segundos.

- Índice de Saponificação

O índice da saponificação foi determinado seguindo a norma Cd 3c - 91 (AOCS, 1993). Pesou-se 2 g da amostra em um Erlenmeyer e adicionou-se 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4%. Em seguida, o erlenmeyer foi adaptado a um condensador de refluxo e aquecido até ebulição branda, durante 30 minutos. Adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e logo após titulou-se sob aquecimento com solução aquosa de ácido clorídrico 0,5 N até o desaparecimento da cor rosa.

## 4.2 OBTENÇÃO DOS BIODIESEIS E MISTURAS BINÁRIAS

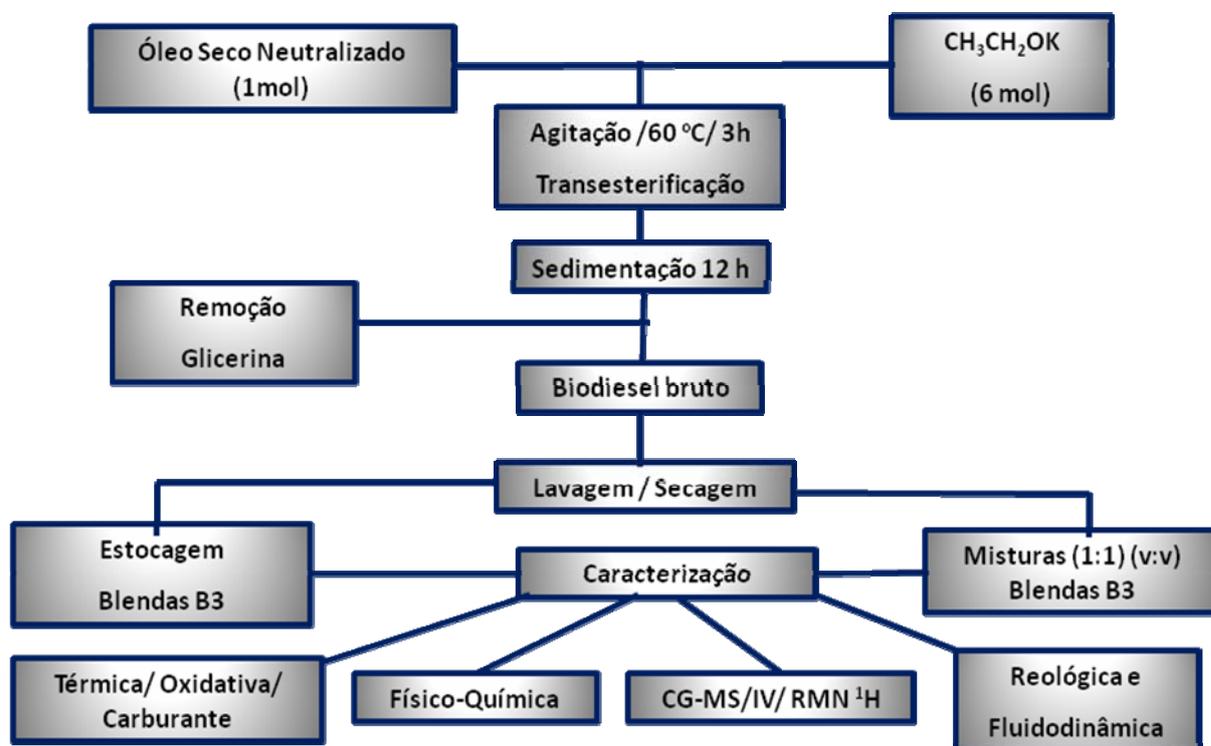
Os biodieseis dos óleos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu foram obtidos por transesterificação alcalina em rota etílica, catalisada com de hidróxido de potássio na proporção efetiva de 1% da massa do óleo e dissolvido em etanol (formação prévia de etóxido). Devido à elevada viscosidade do óleo de mamona, a proporção estequiométrica óleo:etanol foi de 1:9 para o biodiesel de mamona e 1:6 para as demais oleaginosas, com adaptações na metodologia de DANTAS, M. (2006a) e DANTAS, H. (2006), conforme o fluxograma exposto na **Figura 4.1**.

Ao final das reações, cada mistura foi transferida para um funil de decantação e mantida em repouso de por aproximadamente 12 h, tempo de se obter duas fases, sendo a superior mais límpida com predominância de ésteres, e a outra densa e mais escura com predomínio da glicerina.

Em seguida, a glicerina foi removida e a fase superior (biodiesel bruto) foi lavada em funil de separação com água destilada, sendo previamente neutralizado com solução aquosa de ácido clorídrico. Novamente, formou-se uma fase mais densa com água e impurezas, que foi removida, restando a fase orgânica, o biodiesel, cuja umidade foi eliminada em estufa a 100 °C.

Em seguida, o biodiesel foi pesado para o cálculo de rendimento e armazenado hermeticamente em frasco de vidro escuro. A partir dessas amostras, as alíquotas de

misturas de biodiesel destinadas às análises foram obtidas por pesagem nas proporções de 1:1 e igualmente armazenadas em frascos escuros e encaminhadas para as análises.



**Figura 4.1 - Fluxograma da obtenção e caracterizações de biodieises e suas misturas**

O rendimento percentual (R%) de cada síntese foi calculado com a Eq. (2) pelo balanço de massa (razão entre a massa final do biodiesel puro Desumidificado ( $m_b$ ) e massa inicial de óleo ( $m_o$ ), cujos resultados estão apresentados na **Tabela 5.1**.

$$R(\%) = \frac{m_b}{m_o} \times 100\% \quad (2)$$

### 4.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS BODIESEIS E MISTURAS

Os biodieises e suas misturas também foram avaliados através dos seguintes ensaios físico-químicos:

**1. Aspecto** - A cor do combustível é uma característica físico-química que pode indicar alterações, podendo estar associada a contaminações, degradações por estocagem prolongada até mesmo a problemas no processo de produção.

**2. Densidade** - A densidade relativa (20 °C / 4 °C) das amostras foi determinada segundo a norma ASTM D 4052, utilizando-se um densímetro digital marca Mettler Toledo, modelo DA-110M.

**3. Corrosividade ao Cobre** – As análises de corrosividade foram feitas em um corrosímetro marca HERZOG, baseadas na metodologia ASTM D\_ 130.

#### 4.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO E RMN -<sup>1</sup>H

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) foram obtidos em espectrômetro, marca Varian, modelo 3100 FT-IR Excalibur Series, com resolução de 4cm<sup>-1</sup> entre 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>, em disco de KBr.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN <sup>1</sup>H) foram obtidos através de um espectrômetro, marca VARIAN, modelo GEMINI 300BB. As amostras foram preparadas em clorofórmio deuterado.

#### 4.5 ANÁLISE TÉRMICA

Neste trabalho, foram utilizadas as técnicas TG, DSC, DTG e PDSC nas condições descritas a seguir:

##### 4.5.1 Termogravimetria (TG)

As curvas TG/DTG foram obtidas em condições não isotérmicas (dinâmica) em um Analisador Térmico, marca TA Instruments, modelo SDT 2960, em atmosferas de ar e nitrogênio, na razão de aquecimento de 10 °C.min.<sup>-1</sup>, no intervalo de temperatura de 25-600 °C e massa da amostra em torno de 10 mg em cadinho de porcelana sob fluxo de gás de 100 mL.min<sup>-1</sup>.

##### 4.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC)

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

As análises dinâmicas foram conduzidas utilizando cadinho de platina, com cerca de 10 mg da amostra, sob atmosfera de oxigênio e pressão de 203 psi

(aproximadamente a 1400 kPa), com razão de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , no intervalo de temperatura de 25 a 600  $^{\circ}\text{C}$ .

As análises isotérmicas foram realizadas nas mesmas condições de atmosfera, pressão e quantidade de amostra, mas com temperatura constante de 110  $^{\circ}\text{C}$ . o tempo de indução oxidativa foram determinados pela diferença do tempo onset e o tempo inicial (tempo em que a amostra atingiu a temperatura de isoterma) (KODALI, 2005).

#### 4.6 REOLOGIA

As amostras dos óleos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu, dos seus ésteres etílicos, suas misturas e o diesel tiveram comportamento reológico (razão entre a tensão e a taxa de cisalhamento) avaliados sob diferentes taxas de cisalhamento e com os spindle 18 e 31 a, 25  $^{\circ}\text{C}$  em um viscosímetro marca Brookfield, modelo LV-DVII, acoplado a um controlador de temperatura.

Foi utilizado um adaptador para pequenas amostras e banho isotérmico na temperatura de 25  $^{\circ}\text{C}$ . Os valores das taxas e tensões de cisalhamento foram obtidos em triplicata automaticamente por programação aplicada ao software do equipamento.

#### 4.7 PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO

##### 4.7.1 Pontos de Entupimento de Filtro a Frio, de Fluidez e de Névoa

A análise de PEFF foi realizada seguindo a norma ASTM D 6371, em um equipamento Ponto de Entupimento a Frio, marca Tanaka, modelo AFP – 102.

As análises de PF e PN foram realizadas, respectivamente seguindo as normas ASTM D 14747 e D6371 em um equipamento Ponto de Fluidez /Ponto de Névoa, marca Tanaka, modelo-MPC – 102L.

#### 4.8 PROPRIEDADES CARBURANTES

As propriedades carburantes dos biodieseis, das suas misturas binárias (1:1) e das suas blendas B3 foram avaliadas pelo cruzamento entre os dados de ponto de fulgor, densidade, tempo de consumo de combustível, resíduo de carbono e variação dos indicadores de cetano.

### **Teste de Consumo**

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

### **Ponto de Fulgor**

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

### **Resíduo de Carbono**

1,5 g de cada amostra foram transferidos para cubetas calibradas que a seguir foram submetidas à pirólise sob vazão de 150 mL.min.<sup>-1</sup> de gás nitrogênio e programação de temperatura entre 100 e 500 °C em um analisador de índice de carbono da marca TANAKA, modelo\_ ACR-M3, sendo as cubetas com o resíduo formado, após resfriamento, pesadas em balança analítica marca Mettler Toledo, modelo\_ AG285.

O índice de resíduo de carbono em porcentagem (**R%**) foi determinado pela diferença de massa entre a cubeta após pirólise (**C<sub>f</sub>**) dos biodieseis e a sua massa sem amostra (**C<sub>i</sub>**) de acordo com a Eq. 3.

$$R \% = (C_f - C_i) \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

### **Indicadores de Cetano**

Os indicadores de cetano (número, índice e melhorador de cetano) foram determinados no analisador (espectrômetro infravermelho) da marca Grabner Instruments, modelo IROX 2000\_Diesel .

Outros parâmetros como a concentração de aromáticos e o teor do biodiesel no diesel, também foram determinados nesse equipamento.

#### 4.9 ANÁLISE DOS DADOS

Com base nas proporções molares de grupos químicos identificados por RMN, IV e cromatografia foi estimada a fórmula molecular média e massa molar de cada éster presente nos biodieseis e nas suas misturas. A partir dessas estruturas foi montada a fórmula híbrida dos biodieseis e misturas através do cálculo da contribuição média ponderada dos grupos químicos presentes nos ésteres individuais, essa fórmula híbrida foi tomada por base para o estudo do grau de correlação entre a estrutura média dos ésteres e os parâmetros de conformidade determinados. A proporção de grupos químicos por fórmula média considerados como mais significativas para a avaliação dos parâmetros estudados foram: a) o número médio de carbonos ( $C$ )<sub>a</sub>, por ser um indicador direto do comprimento médio da cadeia graxa refletindo nas propriedades de fluxo; b) o número médio de hidroxilas ( $OH$ )<sub>b</sub>, devido às pontes de hidrogênio elevarem a viscosidade; c) o teor de hidrogênios alílicos ( $H^*$ )<sub>c</sub> e bis-alílicos ( $H^{**}$ )<sub>d</sub>, por serem os principais sítios oxidativos; d) os hidrogênios vinílicos ( $H^{***}$ )<sub>e</sub> porque refletem a presença dos carbonos insaturados (configuração cis) que desviam a linearidade da cadeia carbônica acarretando diminuição das forças intermoleculares por impedimento estérico, favorecendo a fluidez dos ésteres; e) os hidrogênios metilênicos ( $H$ )<sub>f</sub> que também refletem as interações de van der Waals e elevam as propriedades de fluxo e f) a contribuição dos átomos de oxigênio do grupamento éster ( $O_2$ )<sub>g</sub> está mais relacionada à ação comburente dos ésteres quando comparados com os hidrocarbonetos do diesel cuja representação por uma fórmula híbrida seria  $C_{13}H_{28}$  com massa molar de 156 g/mol. As fórmulas híbridas dos biodieseis e misturas serão apresentadas no item Resultados e Discussão.

# **Capítulo 5**

## **Resultados e Discussão**

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são discutidos os resultados das caracterizações dos óleos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu, seus processos de transesterificação e a conformidade de seus biodieseis, de suas misturas binárias 1:1 e de suas blendas B3..

A composição das amostras determinadas por CG-MS, IV e RMN-H será utilizada para avaliar a contribuição de alguns “grupos químicos” (C, OH, H alílicos e H vinílicos), reportados na literatura como de importante influência no comportamento térmico, reológico, fluidodinâmico e oxidativo das amostras.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS

#### 5.1.1 Caracterização Físico-Química

A importância da caracterização físico-química da matéria-prima de partida para a obtenção do biodiesel reside no fato de que a umidade, o teor de ácidos graxos livres e os índices de acidez e iodo interferem diretamente na eficiência da síntese e na subsequente purificação dos ésteres obtidos, enquanto outros parâmetros prenunciam o desempenho do biodiesel enquanto combustível (índice de saponificação, viscosidade e densidade).

Nesse sentido, uma avaliação prévia da qualidade dos óleos a serem utilizados na transesterificação alcalina torna-se imprescindível dentro da síntese do biodiesel para assegurar um rendimento satisfatório e redução do tempo de reação.

A fim de evitar as reações concorrentes de hidrólise e de saponificação dos triacilglicerídeos, os óleos destinados à síntese de biodiesel devem apresentar baixas umidade e acidez, em caso contrário devem ser desumidificados e neutralizados. Tal procedimento foi necessário com a amostra de óleo de mamona, como descrito no item 4.2.

As propriedades físico-químicas dos óleos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu estão apresentados na **Tabela 5.1**, onde pode ser observado que o valor do índice de saponificação dos óleos estudados cresceu no sentido inverso aos respectivos pesos moleculares, o que corrobora a origem e integridade dos óleos vegetais, apresentando valores aproximados aos reportados por (Knothe 2006).

**Tabela 5.1 - Caracterização físico-química dos óleos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu.**

Características	Matéria-prima				
	Soja	Milho	Algodão	Mamona	Babaçu
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,40	0,36	0,70	0,50*	0,90
Ácidos graxos livres (%)	0,30	0,18	0,40	1,50	0,60
Índice de saponificação (mg KOH/g)	187,0	203,0	195,0	160,0	145,4
Viscosidade cinemática (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	51,5	38,4	41,9	74,6	57,7
Teor de umidade (%)	0,10	0,20	0,08	0,2*	0,30
Índice de iodo (mg I <sub>2</sub> /100 g)	122,6	114,5	107,3	88,3	8,5
Densidade (g/ml) a 25 °C	0,928	0,920	0,930	0,960	0,920
Aspecto a 25 °C	LII	LII	LII	LII**	LII
Massa Molecular Média	900,3	930,6	910,5	953,4	759,8

\*Valor após neutralização e secagem do óleo (inicialmente com acidez de 1,8 mgKOH/g e umidade de 2,2%, sendo recomendado índice de acidez <1 mgKOH/g e umidade < 0,5%).

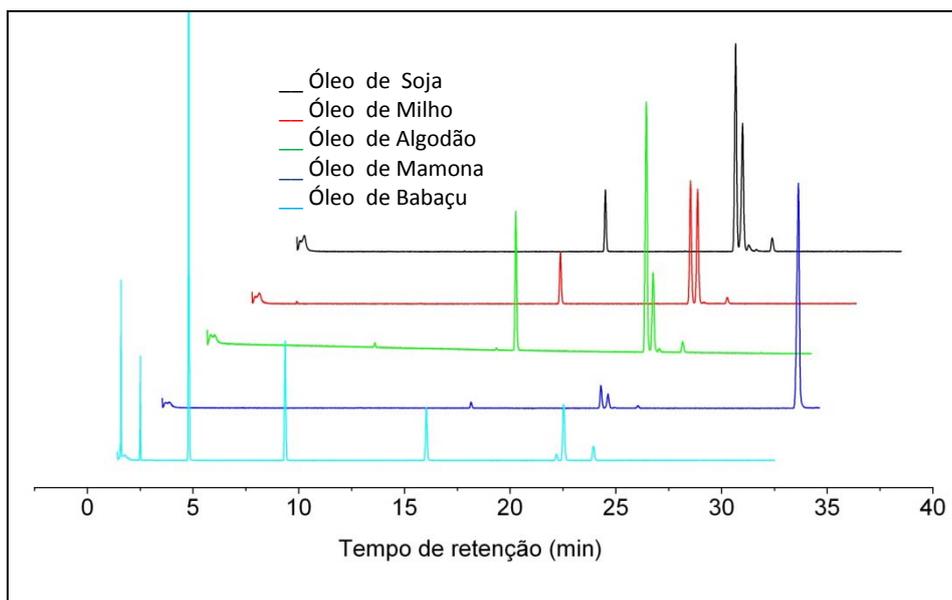
LII\*\*- Límpido Isento de Impurezas (o óleo de babaçu apresentou-se turvo abaixo de 25 °C)

Segundo Knothe (2006), os índices de saponificação desses óleos em média se apresentaram nas seguintes faixas (em mg KOH/g): Soja (189-195), Milho (187-198), Algodão (189-198) e Babaçu (245-256), enquanto os valores do índice de iodo ficaram para o óleo de soja (117-143), para o de milho (103-140), algodão (90-119) e babaçu (10-18).

O rendimento das sínteses mostrou-se muito próximo para os diferentes óleos, variando, contudo, o grau de dificuldade na etapa de purificação, principalmente para os biodiesel de mamona e babaçu. O óleo de mamona mostrou umidade e acidez bem superiores aos demais.

### 1.1.1 Composição Química e Estrutural

O comportamento do óleo empregado na síntese é determinado pela sua composição em ácidos graxos. Desse modo, a identificação dos constituintes dos óleos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu foi feita a partir dos tempos de retenção registrados nos cromatogramas (CG), ilustrados na **Figura 5.1**, e dos dados presentes nos espectros de infravermelho, RMN H e massas, enquanto a quantificação das cadeias graxas foi realizada por normalização das áreas relativas dos picos cromatográficos.



**Figura 5.1 - Perfil cromatográfico dos óleos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu**

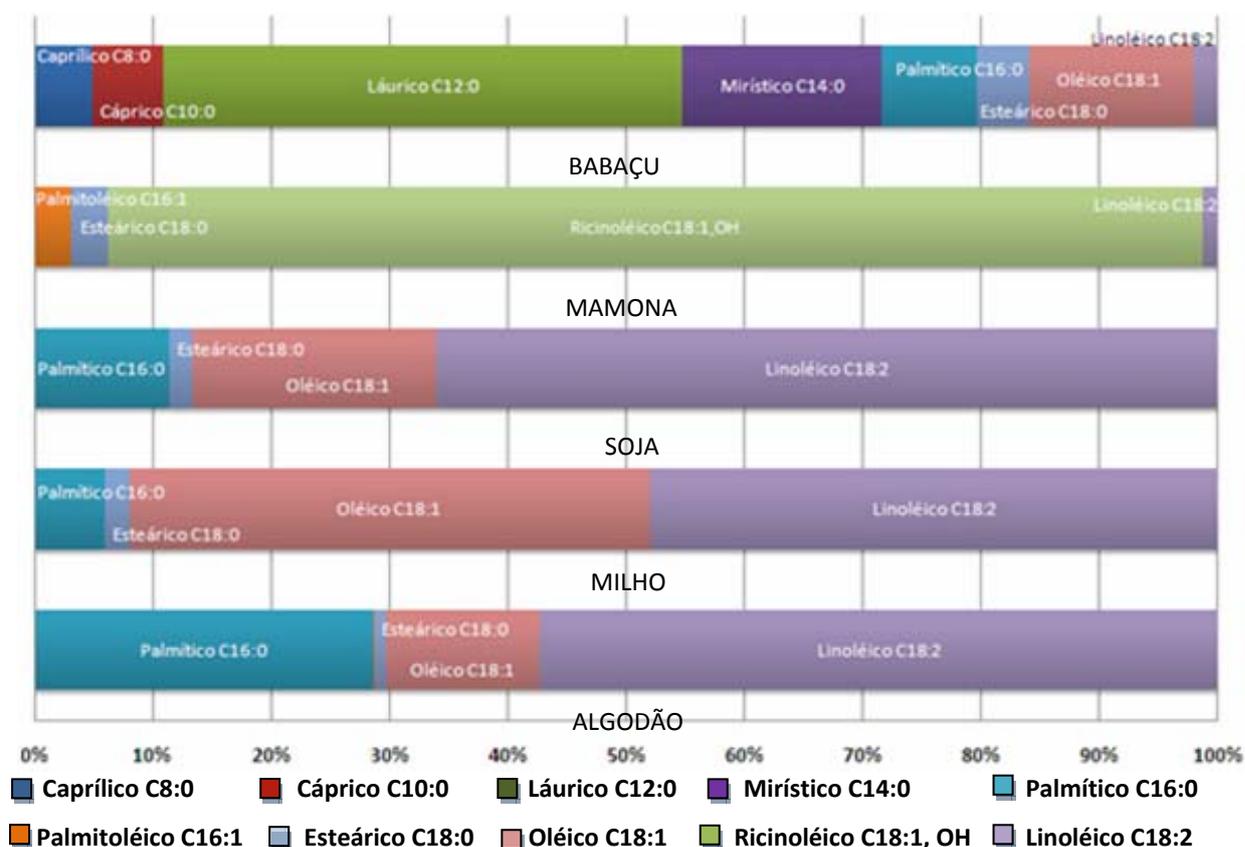
Nesses cromatogramas, observa-se que o óleo de babaçu se diferencia por dois aspectos: apresentar 8 picos cromatográficos, enquanto os demais possuem no máximo 5, e picos com tempo de retenção abaixo de 16 minutos ao contrário das demais amostras, cujos componentes ficaram retidos até períodos entre 16 e 22 minutos.

O óleo de mamona também difere dos demais por apresentar somente 2 picos cromatográficos, sendo um deles intenso e exclusivamente próximo a 30 minutos o que pode ser atribuído à presença da hidroxila que confere maior massa molecular e polaridade ao éster ricinoleico.

A identificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos presentes nos óleos estudados foi realizada através das comparações de seus respectivos espectros de massas com espectros de massas dos padrões existentes na biblioteca do software (Mass Spectral Database NIST/EPA/NIH) apresentados no Apêndice 1, sendo a composição das oleaginosas apresentadas na **Figura 5.2**.

Constata-se a partir desses dados que os óleos apresentam composições em ésteres de ácidos graxos bem próximas aos registrados na literatura (SOLOMONS e FRYHLE, 2000), confirmando o elevado teor de ácidos graxos saturados para o óleo de babaçu e de monoinsaturados para o óleo de mamona. Os óleos de algodão, soja e milho, por sua vez, apresentaram os maiores teores de ácido linoleico (diinsaturado).

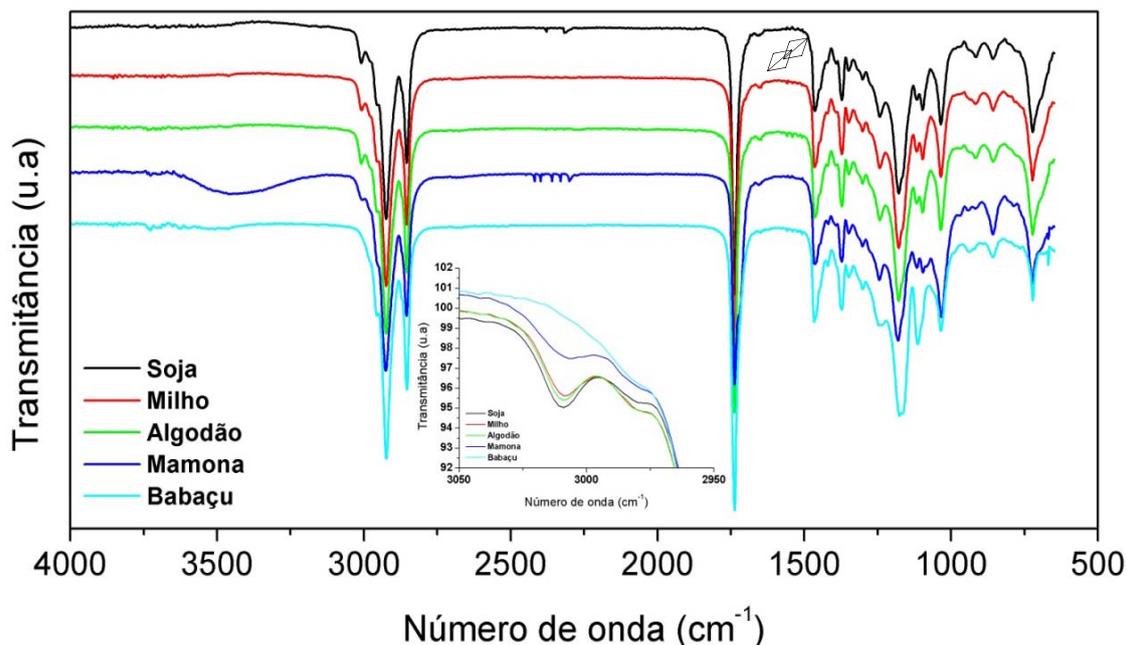
A seqüência dos tempos dos retenção ésteres graxos metilados presentes nos óleos correspondeu à ordem crescente de massa molecular, sendo que os insaturados antecederam os seus isólogos.



**Figura 5.2 - Composição dos ácidos graxos dos óleos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu**

Para uma melhor descrição dos constituintes dos óleos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu, empregou-se a espectroscopia no infravermelho, cujos espectros estão ilustrados na **Figura 5.3** e os suas bandas mais significativas descritas na **Tabela 5.2**.

São observadas, nesses espectros, algumas absorções típicas dos triacilglicerídeos, como a intensa absorção do estiramento da carbonila C=O em 1745 cm<sup>-1</sup> e o sinal de intensidade média próximo de 1150 cm<sup>-1</sup> característico da deformação axial do grupo funcional σ C – O – C do éster.



**Figura 5.3 - Espectro de absorção na região do infravermelho dos óleos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu**

Observa-se também uma banda de cadeia alquílica entre  $2930 - 2856 \text{ cm}^{-1}$  referente à deformação axial da ligação C-H ( $\text{sp}^3\text{-s}$ ), reforçada pelo sinal em torno de  $1375 \text{ cm}^{-1}$  da deformação angular simétrica C-H do grupo metila ( $\text{CH}_3$ ) e em  $720 \text{ cm}^{-1}$  referente à deformação angular assimétrica de  $\sigma(\text{sp}^3\text{-s})$  C-H fora do plano dos grupos  $(\text{CH}_2)_n$  típicos de cadeias longas de hidrocarbonetos.

Por último, observa-se uma banda de absorção próximo a  $1465 \text{ cm}^{-1}$  equivalente à deformação angular simétrica no plano do grupo metileno. (SKOOG, 2002; HARRIS, 2000 e SILVERSTEIN, 2005).

Com exceção do óleo de mamona, os demais óleos não apresentam sinal entre  $3000 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ , o que evidencia a ausência de ligações de hidrogênio resultantes de umidade, glicerina, etanol ou ácidos graxos livres (entre 0,18 e 0,3).

Essa informação analítica não se aplica ao óleo de mamona devido à cadeia do ácido ricinoleico apresentar hidroxila.

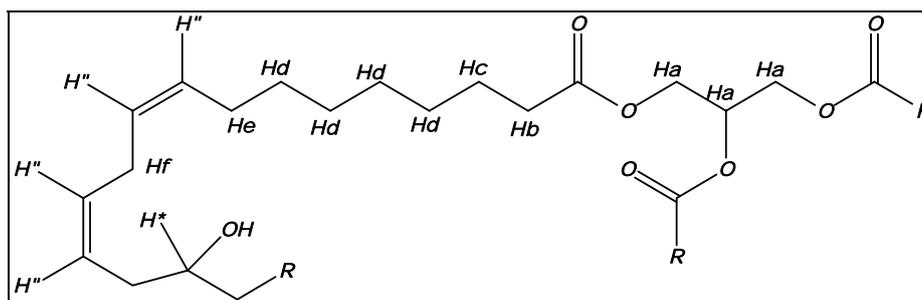
**Tabela 5.2 - Intensidades relativas de absorvância na região do infravermelho dos óleos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu**

Bandas (cm <sup>-1</sup> )	3417	3005	2931/2854	1745	1150	1375	1465/720
Grupos	O-H	=C-H	CH	C=O	(CO)-O-C	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> / (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>
Atribuições*	$\nu$	$\nu$	$\nu / \delta$ as	$\nu$	$\nu$	$\delta$	$\delta s/ \tau$
Soja	-	f	f/M	F	M	f	f/M
Milho	-	f	f/M	F	M	f	f/M
Algodão	-	f	f/M	F	M	f	f/M
Mamona	F	f/L	f/M	F	M	f	f/M
Babaçu	-	-	- /M	F	M	f	f/M

$\nu$ \_Deformação Axial,  $s$ \_simétrica,  $as$ \_assimétrica,  $\delta$ \_deformação angular no plano,  $\tau$ \_deformação angular assimétrica fora do plano, F\_ Forte, f\_ Fraca, M\_ Média, L\_ Larga (os termos F, M e f referem-se à intensidade da absorvância).

O óleo de babaçu também se diferencia dos demais por apresentar ausência de absorvância em 3100 cm<sup>-1</sup> e maior absorvância que as demais amostras em 2854 cm<sup>-1</sup> o que é coerente com o seu baixo conteúdo de insaturações e maior proporção relativa de H metilênicos.

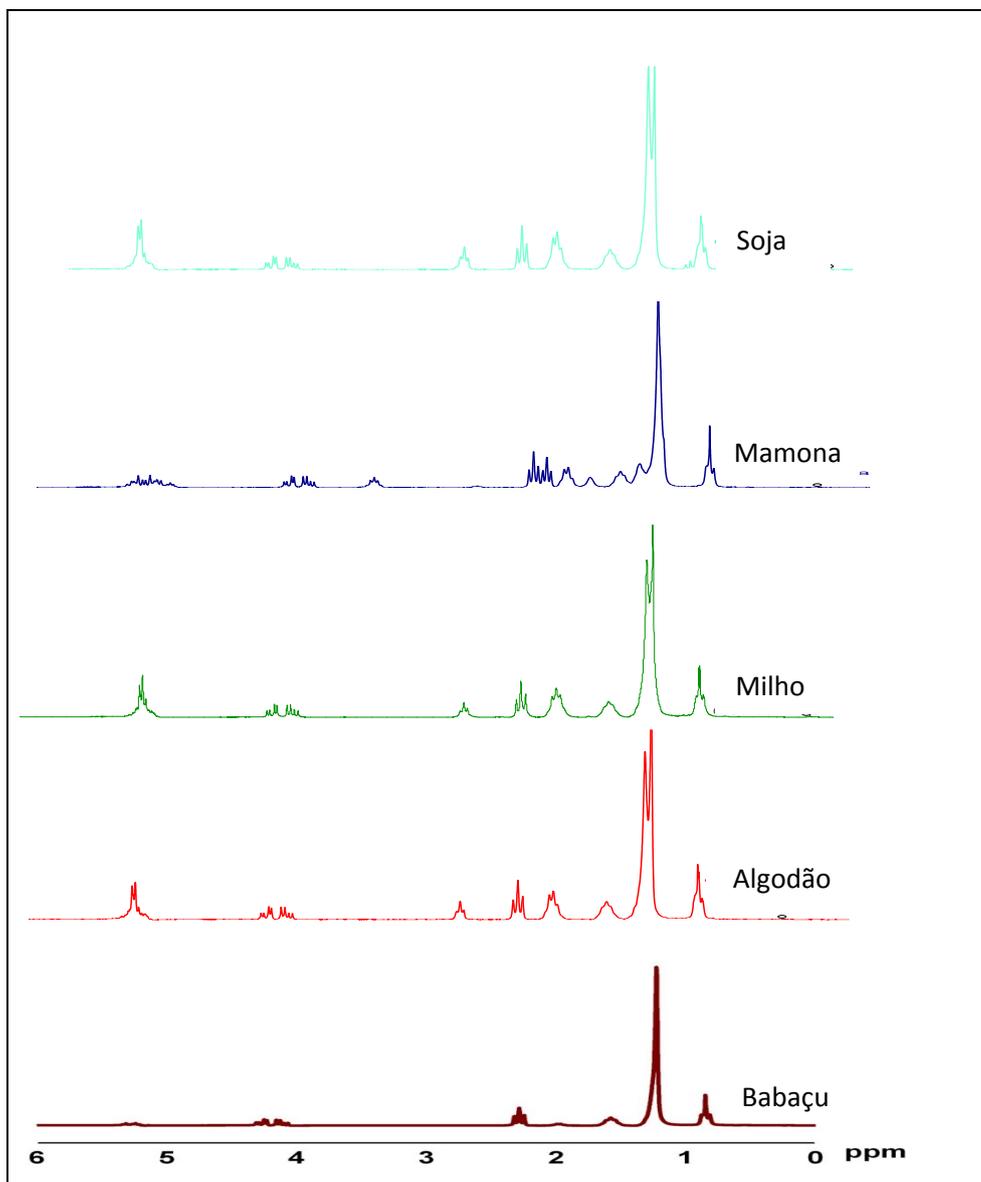
A espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H foi utilizada na investigação dos triacilglicerídeos presentes nos óleos quanto aos diferentes ambientes químicos dos seus prótons representados na **Figura 5.4**.



**Figura 5.4 - Estrutura de um triacilglicerídeo com prótons em diferentes ambientes químicos**

Nos espectros de RMN <sup>1</sup>H dos óleos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu, apresentados na **Figura 5.5** observa-se os sinais característicos dos triacilglicerídeos, no intervalo de 4,0 a 4,4 ppm, representados por dois duplo-dubletes dos hidrogênios do grupo H<sub>2</sub>C- do glicerol (Ha), e próximo a 5,3 ppm, correspondente aos multipletes do hidrogênio HC- do glicerol e aos hidrogênios dos carbonos olefínicos dos triacilglicerídeos (Ha e H'').

Analiticamente, esses sinais podem ser úteis para a quantificação de insaturações (Índice de iodo)



**Figura 5.5 - Espectros de RMN <sup>1</sup>H dos óleos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu**

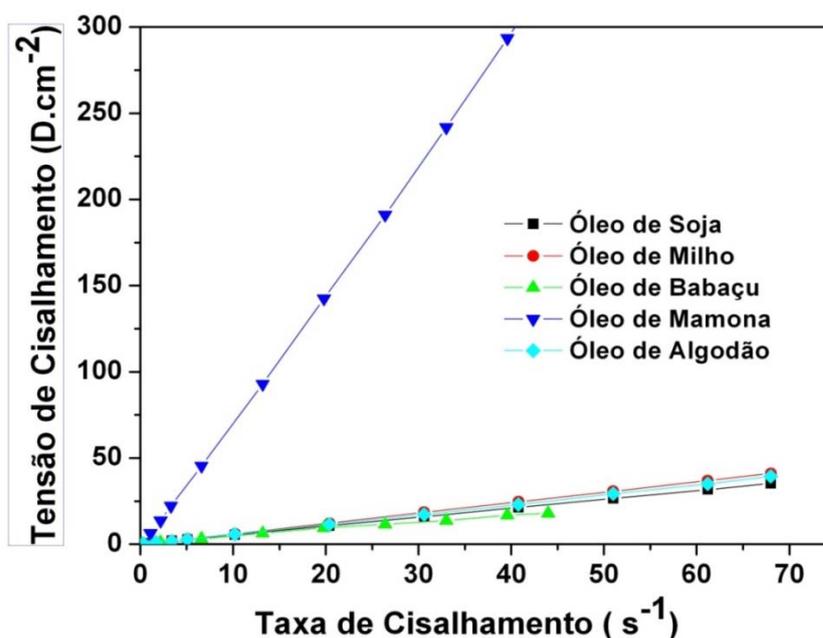
Observa-se ainda em todas as amostras um tripleto próximo a 0,9 ppm, típico de hidrogênios de H<sub>3</sub>C- metílicos. Em todos os espectros podem ser vistos os sinais dos hidrogênios metilênicos (He) -CH<sub>2</sub>-C=, respectivamente, e dos prótons da cadeia linear (Hd) do (-CH<sub>2</sub>-) próximos a 2 e 1,3 ppm, dos hidrogênios metilênicos (Hb) -CH<sub>2</sub>- na posição α-carbonila em 2,3 ppm. O óleo de mamona por sua vez se diferenciou dos demais óleos, apresentando exclusivamente o deslocamento correspondente a hidrogênio vicinal à hidroxila (H\*) em 3,55 ppm e multipletto entre 5,2-5,4 ppm.

### 5.1.2 Reologia e Viscosidade

O estudo reológico dos óleos tem importância no processo de síntese, pois óleos muito viscosos dificultam a plena mistura com o alcóxido durante a transesterificação, requerendo um maior cuidado em relação à agitação e temperatura, além de que o principal limitante para o uso de óleos diretamente no motor é a viscosidade.

A linearidade de todas as curvas em valores de taxas de cisalhamento superiores a  $10 \text{ s}^{-1}$  mostra o comportamento newtoniano dos óleos. Esse perfil é corroborado pelos valores do coeficiente de correlação ( $R$  acima de 0,99) nos dados da regressão linear apresentados na **Tabela 5.3**.

Os resultados obtidos a partir das curvas ilustradas na **Figura 5.6** indicam um decaimento nos valores de viscosidade na ordem mamona, soja, milho, algodão e babaçu, o que é compatível com as massas moleculares desses óleos.



**Figura 5.6 - Perfil reológico dos óleos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu**

O aclave mais distanciado e acentuado na curva do óleo de mamona em relação às demais curvas evidencia uma viscosidade bem superior às demais, refletindo sua composição química diferenciada (presença de OH). Um maior aprofundamento quanto aos fatores que determinam o comportamento da viscosidade em termos comparativos entre os ésteres e os TAG será apresentado na discussão sobre a viscosidade do biodiesel no item 5.2.3.

**Tabela 5.3 - Dados da regressão linear do estudo reológico dos óleos**

Amostras	n ( $\pm$ erro)	Desvio padrão	Correlação linear (R)	M.M g.mol <sup>-1</sup>
Babaçu	56,57 ( $\pm$ 0,014)	0,989	0,999	930,56
Soja	58,96 ( $\pm$ 0,016)	0,123	0,999	900,32
Milho	64,79 ( $\pm$ 0,002)	0,231	0,999	759,86
Algodão	65,26 ( $\pm$ 0,013)	0,574	0,997	910,54
Mamona	733,50 ( $\pm$ 0,012)	0,211	0,999	953,32

Por outro lado, a menor inclinação apresentada na curva do óleo de babaçu é coerente com a natureza físico-química desse, com cadeias mais curtas na estrutura dos seus triacilglicerídeos. Como a transesterificação consiste na retirada do grupo glicerol, preservando as cadeias graxas dos triacilglicerídeos, é de se esperar que os ésteres obtidos nas sínteses apresentem níveis de viscosidades menores em relação aos seus óleos de origem, mas mantenham a mesma tendência.

### 5.1.3 Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica dos biocombustíveis é um parâmetro relevante dentro das especificações técnicas e, no caso do biodiesel, essa característica pode ser estimada a partir da estabilidade do óleo empregado como matéria-prima. Para esse propósito utilizou-se a termogravimetria para investigar a resistência à decomposição térmica dos óleos de soja, milho, algodão e babaçu, nas atmosferas de ar sintético e nitrogênio, na razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

Estudos anteriores mostram que essa razão de aquecimento conduz a um ciclo de análise relativamente rápido e uma diferenciação satisfatória entre as etapas de perda de massa, quando comparada a menores razões de aquecimento (elevado tempo de análise e consumo de gases) ou maiores (baixa resolução no perfil termogravimétrico) (Dantas, 2007, Candeia, 2006).

Devido a constituição dos óleos ser variada e complexa e ter destinação para fins combustíveis, a temperatura inicial de perda de massa não deve ser adotado como parâmetro exclusivo para indicar a estabilidade da amostra em si, mas da volatilização dos TAG de menor cadeia, o mesmo se aplica em relação ao final do processo, ou seja, amostras cuja perda de massa se dê em elevadas temperaturas podem estar refletindo a resistência de

polímeros formados e, não mais da amostra íntegra do início do processo. Por esses motivos, a estabilidade térmica dos óleos nesse estudo será avaliada não só em relação às perdas de massa com base na temperatura de início do processo, mas também nas temperaturas de término e duração do evento, do número de estágios e das correlações com os dados de fluxo de calor.

O número estágios de perda de massa deve ser maior em atmosfera de ar e em amostras com maior diversidade de cadeias graxas em quantidade representativa. Pelos dados da CG-MS o óleo de babaçu com 5 diferentes ácidos graxos apresentaria maior número de estágios que as amostras de soja, milho e algodão com 3 componentes que superariam o óleo de mamona com apenas um componente majoritário, podendo se inferir o número de estágios em relação aos diferentes ácidos graxos que levaria à seguinte tendência:  $Mm < S \equiv A \equiv M < B$ .

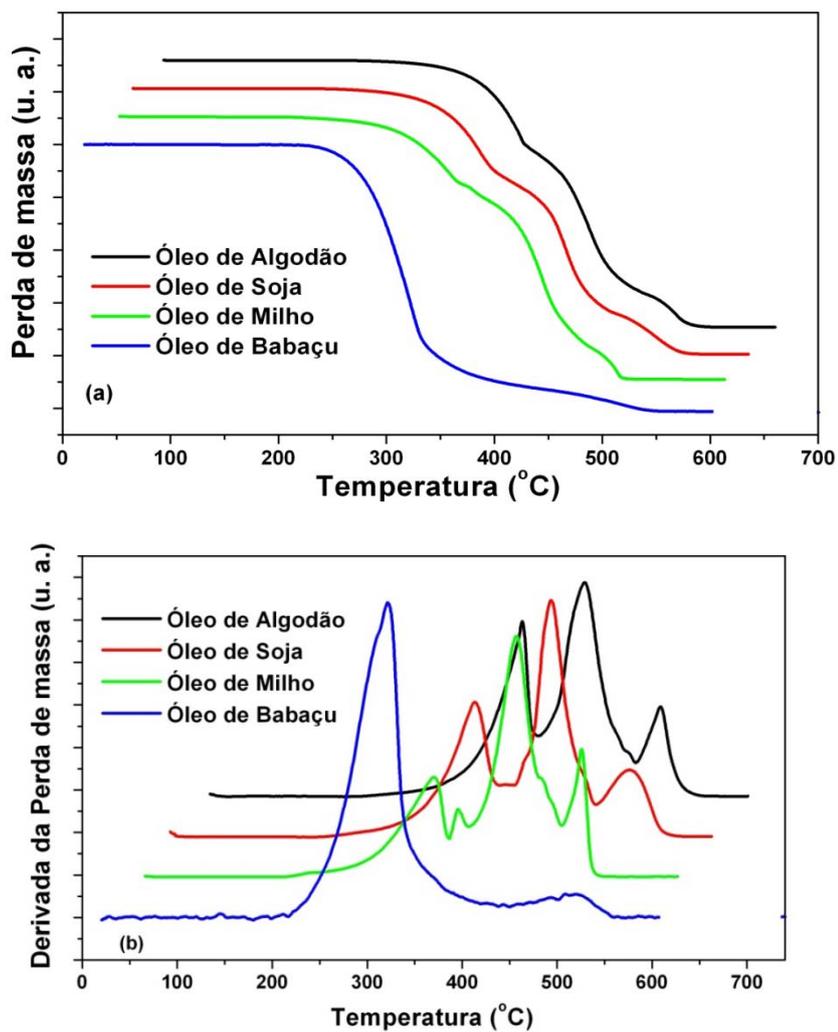
A estabilidade térmica dos óleos deve refletir as condições da análise (tipo de atmosfera) e a estrutura dos seus triacilglicerídeos (número de ácidos graxos, massa molecular, grau de insaturação e o número de carbonos) podendo-se esperar que, em atmosfera inerte ocorram menos estágios de perda de massa (cujos eventos predominantes são a volatilização e a pirólise) iniciando com a vaporização dos TAG com cadeias pequenas (menor valor de  $C_n$  do óleo de babaçu), seguidos pelos de cadeias médias e mais insaturadas ( $C_n$  e hidrogênios bis alílicos e vinílicos do óleo de soja seguido pelos de algodão e milho), sucedidos pelos de cadeias médias saturadas e por último os de cadeias com hidroxilas (do óleo de mamona), enquanto que a pirólise, deve ocorrer primeiramente com as cadeias graxas mais insaturadas ou hidroxiladas uma vez que o grupo OH pode funcionar como oxidante ou comburente no processo, em termos estruturais a sequência de estabilidade seria:  $B < S < A < M < Mm$ .

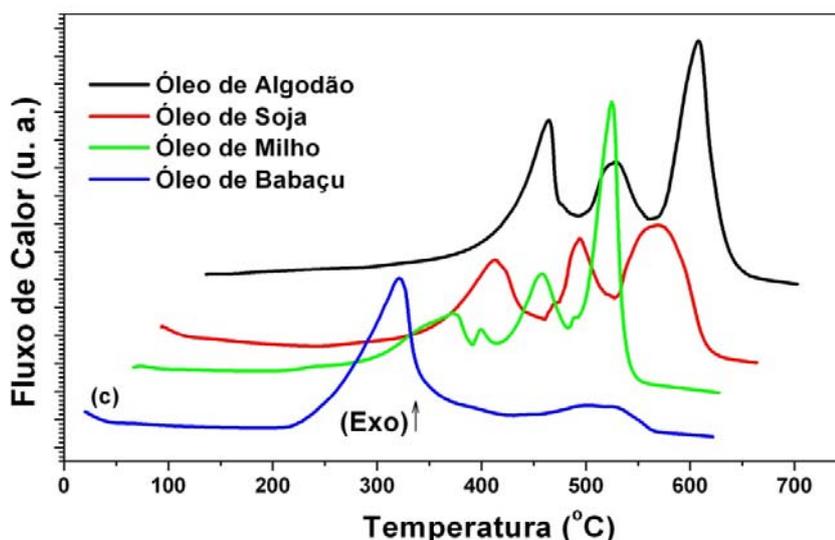
Essa ordem da previsibilidade de decomposição nessa atmosfera, pode apresentar desvios em relação aos dados experimentais, devido à pequena diferença entre algumas estruturas das cadeias graxas dos óleos investigados e ao fato de que os processos pirolíticos em altas temperaturas, envolverem a formação de intermediários estáveis devido a rearranjos ou reações secundárias como ciclização, condensação de Diels Adler e polimerização radicalar.

Em atmosfera oxidante, sob aquecimento, espera-se que ocorra uma competição entre os processos de volatilização, oxidação, polimerização, decomposição oxidativa e combustão, como esse último processo deve ser determinante, pode-se esperar que ele ocorra primeiramente com os TAG de elevado teor de H bis alílicos, seguido pelos de concentração

de H vinílicos e por último os com cadeias graxas saturadas; portanto a seqüência de estabilidade em atmosfera oxidante esperada é:  $S < A < M < Mm < B$ .

As curvas TG, DTG e DSC obtidas em atmosfera de ar estão apresentadas, respectivamente, nas ilustrações da **Figura 5.7**, cujos principais estágios estão descritos na **Tabela 5.4**.





**Figura 5.7 - Análise Térmica dos óleos em ar (a) Curvas TG (b) Curvas DTG e (c) Curvas DSC**

O perfil das curvas TG e DTG mostrou boa aproximação com a ordem de estabilidade prevista para os óleos com base no número de ácidos graxos, massa molecular, grau de insaturação e o número de carbonos dos triacilglicerídeos.

As amostras de óleo sob atmosfera oxidante apresentaram quantidades diferenciadas de estágios de perda de massa, refletindo a variedade na composição de ácidos graxos nos diferentes biodieseis.

Acima de 180 °C, nas curvas TG e DTG em ar, foi observada a perda de massa na faixa correspondente à formação de acroleína e onde ocorre o ponto de fumaça dos óleos, assim outra perda de massa foi observada nas proximidades dos pontos de ebulição entre 260 e 400 °C e dos pontos de fulgor relatados por Knothe (2006): mamona (260 °C), milho (277 °C), algodão (234 °C) e soja (254 °C).

Já em atmosfera de nitrogênio, pode ser constatado nas curvas DTA do óleo de mamona e TG, DTG dos demais óleos da **Figura 5.8**, e pelos seus correspondentes resultados na **Tabela 5.3**, que a perda de massa ocorreu em apenas uma etapa, entre 258 e 488 °C, o que pode ser atribuído a volatilização dos TAG.

Observa-se uma correspondência entre o início do primeiro estágio em atmosfera inerte com segundo em atmosfera oxidante, coincidindo com a faixa de temperatura de ebulição dos óleos vegetais (260 e 400 °C).

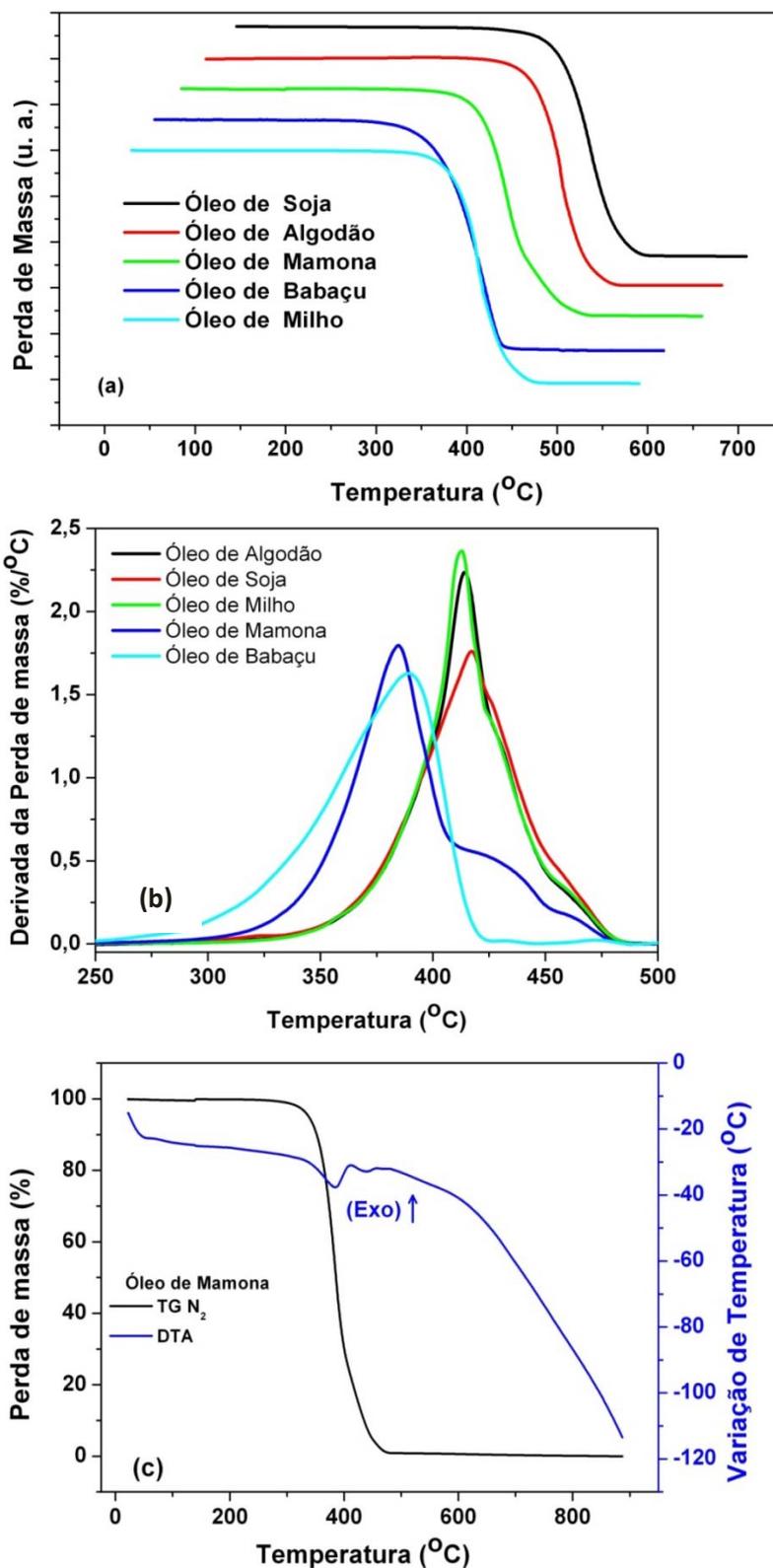


Figura 5.8 - Análise Térmica dos óleos em N<sub>2</sub> (a) Curvas TG (b) Curvas DTG e (c) Curvas TG/ DTA do óleo de mamona

As amostras S, Mm e B, apresentaram temperatura de primeira perda de massa em atmosfera inerte bem próxima aos seus pontos de fulgor (combustão), o que é inconsistente com a ausência de oxigênio e com o caráter endotérmico do processo mostrado na curva DSC, mas coerente com a necessidade da ocorrência de vaporização do material combustível em proporção estequiométrica com o gás oxigênio para a ocorrência de combustão.

**Tabela 5.4 - Dados da análise térmica dos óleos em ar e N<sub>2</sub> a 10 °C.min<sup>-1</sup>**

Amostras	Estágios	ΔT(°C)		Δm (%)		ΔH (KJ/g)/Tp (°C)		ΔT(°C)	
		Ar	N <sub>2</sub>	Ar	N <sub>2</sub>	Ar*	N <sub>2</sub>	Ar	N <sub>2</sub>
Soja	1	183-363	268-493	30,9	99,9	1521/337	-		
	2	363-444	-	54,1	-	800/418	-		
	3	444-467	-	5,6	-	2517/503	-	371	225
	4	467-554	-	15,8	-	-	-		
Milho	1	195-350	335-475	25,8	99,9	909/333	100,5		
	2	350-370	-	5,8	-	61/361	-		
	3	369-441	-	46,3	-	762/419	-	328	140
	4	441-468	-	10,1	-	nd	-		
	5	468-523	-	11,2	-	2609/487	-		
Algodão	1	179-370	314-488	35,0	99,8	1161/369	239,7/423		
	2	370-453	-	49,1	-	510/418	-		
	3	453-473	-	4,8	-	-	-	364	174
	4	473-543	-	12,1	-	1832/495	-		
Mamona	1	-	277-410	-	74,6	-	-178/382		
	2	-	410-451	-	19	-	-16,4/435	-	211
	3	-	451-488	-	3,6	-	nd		
Babaçu	1	199-461	259-447	91,4	99,5	3695/321	-		
	2	461-565	-	9,6	-	527/530	-	366	188

Δm\_ Variação de massa, ΔT\_ Variação total de Temperatura, ΔH\_ Variação de Entalpia e Tp\_ Temperatura de pico

O 2º estágio em ar sintético, portanto pode ser atribuído à combustão dos componentes remanescentes de massa molecular intermediária da 1ª etapa, enquanto a 3ª, é atribuível à combustão de polímeros resultantes da termoxidação das cadeias dos ácidos graxos induzida pelas condições analíticas do ensaio termogravimétrico (elevada temperatura em atmosfera oxidante de material insaturado).

Quanto à temperatura inicial do processo, os óleos apresentaram a ordem de estabilidade: A<S<M<B, correspondendo às temperaturas de 179, 183, 195 e 199 °C em atmosfera de ar e B<S<Mm<A<M correspondente a 259, 268, 277, 314 e 335 °C em atmosfera de nitrogênio. Em relação ao término do processo de decomposição a estabilidade

segiu o sentido  $M < A < S < B$ , correspondendo a 523, 543, 554 e 565 °C em atmosfera de ar e  $B < M < A < Mm < S$  referente às temperaturas de 447, 475, 488, 488 e 493 °C em nitrogênio.

Quanto à extensão do processo de decomposição a sequência de estabilidade foi  $M < A < B < S$  para as temperaturas de 328, 364, 366 e 371 °C e  $M < A < B < Mm < S$  correspondente às temperaturas 140, 174, 188, 211 e 225 °C.

A proporção entre o número de estágios de decomposição em (ar atmosférico: nitrogênio) para cada amostra foi (2:1, 3:1, 4:1, nd: 3, 5:1), respectivamente, para os óleos e número de componentes majoritários  $B(5) < S(3) < A(3) < Mm(1) < M(3)$ . Observa-se, portanto uma boa correspondência entre o elevado número de etapas com para óleos com elevado conteúdo de H bis-alílicos.

Em atmosfera de  $N_2$  ocorreu uma inversão entre a tendência prevista para as amostras Mm e B, uma possível explicação para esse comportamento poderia ser atribuída à ação da OH como oxidante ou comburente, inicializando processos diferenciados de oxidação e combustão mesmo em meio inerte, mas essa proposição fica descartada pelo perfil endotérmico das curvas DSC e DTA em  $N_2$ . Por outro lado, o fato desse óleo ser bastante higroscópico e apresentar acidez superior aos demais (favorecendo processos hidrolíticos) pode também ter interferido no desvio quanto ao número dos estágios esperados.

O desencontro entre a tendência esperada e os resultados experimentais, mostra que a volatilização não se dá de modo seletivo e gradual iniciando pelos componentes mais leves, mas envolvendo cadeias graxas de ampla faixa de peso molecular.

Em ambas as atmosferas, a amplitude do estágio de decomposição mostrou-se proporcional ao teor de dos seus componentes mais estáveis, A extensão dos estágios referentes à combustão foram menores do que os de volatilização.

Esses resultados em ambas atmosferas apresentaram boa correspondência com a tendência teoricamente prevista  $M < A < S < Mm < B$ , com exceção da troca de posição entre a amostra B e S, o que pode ser justificado pelo fato de que o elevado teor de H bis-alílicos no óleo de milho favorece a formação de polímeros altamente estáveis ao contrário do óleo de babaçu que forma ácidos voláteis e hidrocarbonetos.

A semelhança entre o perfil das curvas DSC com as DTG em ambas as atmosferas sugerem uma relação estequiométrica entre a quantidade de massa e a entalpia envolvida e a ocorrência de eventos semelhantes. Por outro lado a temperatura de pico não teve correspondência com a temperatura de degradação ou qualquer outra ocorrência ligada aos processos, à natureza da amostra ou às condições analíticas (temperatura e atmosfera).

As curvas DSC em ar assumiram um delineamento típico de processos exotérmicos em todas as amostras com magnitude de  $\Delta H$  variando entre 61 e 3695 J/g, correspondendo respectivamente ao segundo estágio de decomposição do óleo de babaçu e ao primeiro estágio em relação ao óleo de milho. As degradações em atmosfera inerte apresentaram menor amplitude quanto à variação de  $\Delta H$  entre -178 e 240 J/g, correspondendo aos primeiros estágios de decomposição das amostras Mm e M, respectivamente.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS BIODIESEIS E MISTURAS

### 5.2.1 Caracterização Físico-Química

As caracterizações físico-químicas normalmente são de simples execução ou de baixo custo laboratorial e podem prenunciar a qualidade do biocombustível, antes de análises mais sofisticadas. A análise desses parâmetros é suficientemente satisfatória para definir o grau de conformidade de um combustível.

Conforme se observa na **Tabela 5.5**, as amostras de biodiesel recém-preparadas apresentaram-se dentro da conformidade quanto às caracterizações físico-químicas estabelecidas pela Resolução N° 7/2008 da ANP, exceto pela amostra Mm com valor de massa específica de  $915,6 \text{ Kg.m}^{-3}$ .

Esses parâmetros são utilizados no monitoramento de alterações durante a estocagem do biodiesel, sendo alguns usados preliminarmente para a reclassificação de lotes de combustíveis quanto à conformidade.

**Tabela 5.5 - Parâmetros físico-químicos dos biodieseis**

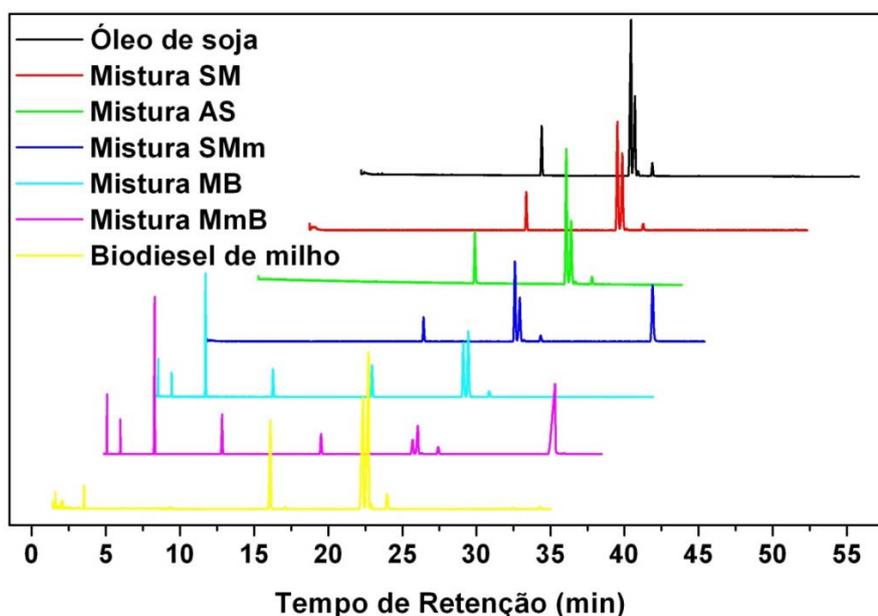
Amostras	S	M	A	Mm	B	Limite
Aspecto	LII*	LII	LII	LII	LII *	LII
Umidade (%)	0,04	0,02	0,03	0,03	0,02	0,05 (Máx.)
Índice de acidez (mg KOH.g <sup>-1</sup> )	0,4	0,2	0,2	0,2	0,3	0,50 (Máx.)
Índice de iodo (mg I <sub>2</sub> 100 g <sup>-1</sup> )	117	105	108,8	81,7	11,8	NC
Massa específica a 20°C (Kg.m <sup>-3</sup> )	880,0	874,6	876,7	915,6	874,6	850-900
Rendimento (%)	93,0	93,0	93,0	89,0	91,0	-
Teor de éster (%)	99,0	98,8	99,3	98,6	98,5	96,5
Corrosividade ao cobre,	1a	1a	1a	1a	1a	1a

**LII**\_ Límpido e isento de impurezas, **LII\***\_ Os biodieseis de soja e babaçu apresentaram-se límpidos a 25 °C e ligeira turbidez a 20 °C, **NC**\_ Não citada; **S**\_ soja, **M**\_ milho, **A**\_ algodão, **Mm**\_ mamona e **B**\_ babaçu.

De acordo com normas da ANP os lotes de combustíveis e estocados nas distribuidoras por mais de um mês, mesmo que já certificados, só receberão autorização para a comercialização se a densidade, o índice de acidez e a umidade, estiverem em conformidade

### 5.2.2 Composição Química e Estrutural

Assim como com os óleos a cromatografia gasosa foi utilizada para identificar e quantificar os constituintes das amostras de biodiesel e misturas, cujos resultados podem ser observados na **Figura 5.9** e nas **Tabelas 5.6** e **5.7**.



**Figura 5.9 - Perfil cromatográfico das misturas de biodieseis SM, AS, SMm, MB, MmB, do óleo de soja e do biodiesel de milho.**

Com base nesses dados, foram determinadas as fórmulas moleculares médias e as massas moleculares como apresentado na **Tabela 5.8**.

Esses cromatogramas mostram tempos de retenção dos ésteres graxos etílicos (entre 1,6 - 31,5 min.) maiores do que os dos seus correspondentes dos óleos, seguindo, porém, a mesma ordem de retenção com os ésteres insaturados antecedendo os seus isólogos.

O menor tempo de retenção dos ésteres dos óleos em relação ao dos biodieseis se justifica principalmente devido ao processo de derivatização dos óleos para a análise cromatográfica ter sido a metilação dos triacilglicerídeos gerando ésteres ( $R-COOCH_3$ ) com 14 unidades de massa molar em relação ao correspondente éster etílico ( $R-COOCH_2CH_3$ ), portanto com menor tempo de interação na coluna cromatográfica.

Tabela 5.6 - Tempos de retenção e composição dos biodieseis

Ésteres (%)	MM (g.mol <sup>-1</sup> )	TR(min.)	S	M	A	Mm	B
Caprílico C8:0	172	1,6	-	-	-	-	5,3
Cáprico C10:0	200	2,5	-	-	-	-	5,6
Láurico C12:0	228	4,7	-	-	-	-	50,7
Mirístico C14:0	256	9,4	-	-	-	-	18,7
Palmitoléico C16:1	282	-	-	-	-	-	0
Palmitico C16:0	284	16,0	12,4	15,4	24,2	1,3	9,9
Linoléico C18:2	308	22,0	50,1	41,7	54,0	6,4	1,4
Oléico C18:1	310	22,5	34,6	40,3	18,5	4,9	2,5
Estearico C18:0	312	23,9	3,4	2,3	2,5	0,7	4,5
Ricínoléico C18:1,OH	326	31,5	-	-	-	86,7	-

Tabela 5.7 – Proporção de ácidos graxos insaturados nos biodieseis e misturas

Ácidos graxos (%)	Biodieseis e Misturas						
	S	M	A	Mm	B	AM	AS
Saturados	15,8	17,6	26,7	2,0	94,7	18,75	21,25
Monoinsaturados	34,6	40,3	18,5	4,9	2,5	28,55	16,55
Poliinsaturados	50,1	41,7	54,0	6,4	1,4	52,60	60,60

Ácidos graxos (%)	Biodieseis e Misturas							
	MMm	MB	SMm	SB	MmB	AMm	AB	MS
Saturados	5,50	46,25	8,00	48,75	43,75	16,25	57,00	10,50
Monoinsaturados	68,25	29,00	56,25	17,00	53,25	52,80	13,55	32,00
Diinsaturados	24,60	25,00	32,60	33,00	1,60	29,20	29,60	56,00

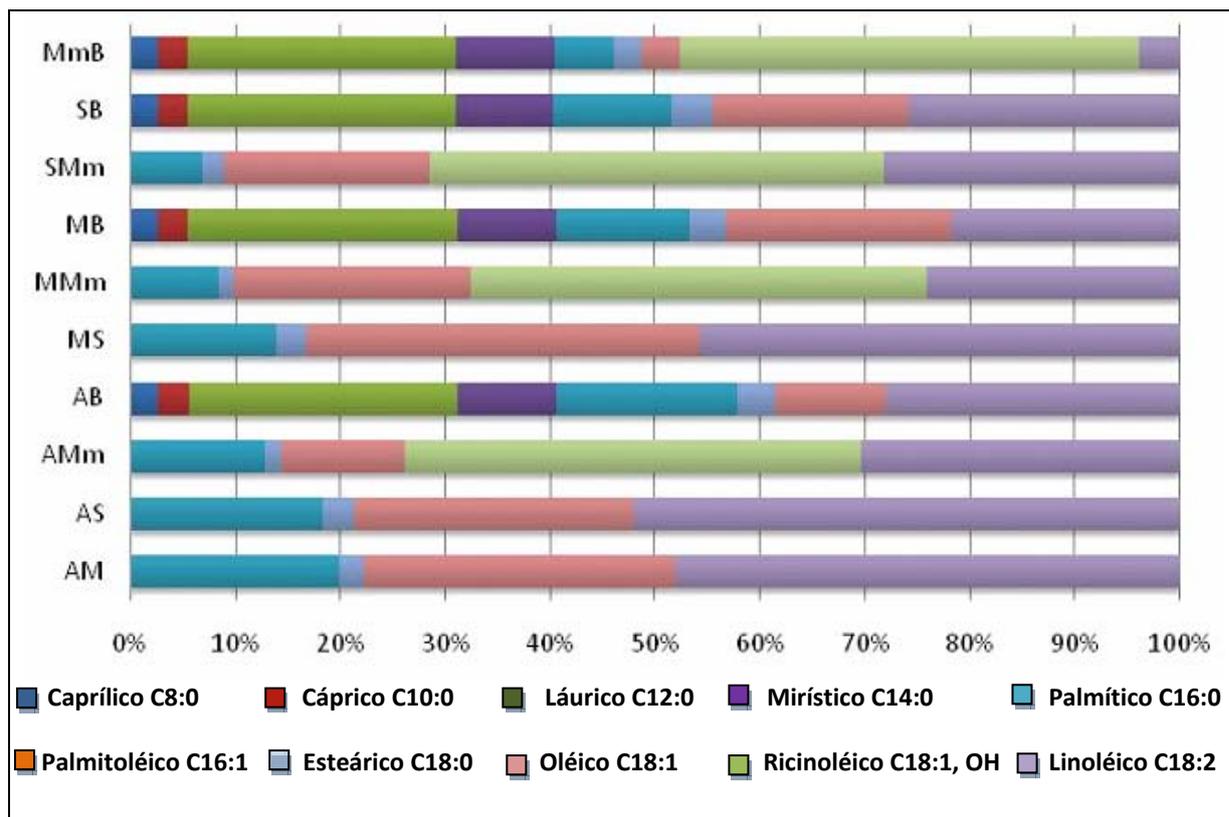
A\_ Algodão; M\_ Milho; S\_ Soja; Mm\_ Mamona; B\_ Babaçu, AM\_ Algodão e milho; AS\_ Algodão e soja; AMm\_ Algodão e mamona; AB\_ Algodão e babaçu; MS\_ Milho e soja; MMm\_ Milho e mamona; MB\_ Milho e babaçu; SMm\_ Soja e mamona; SB\_ Soja e babaçu; MmB\_ Mamona e babaçu.

**Tabela 5.8 – Fórmula molecular média e massa molecular dos biodieseis e misturas**

Amostras	Fórmula Molecular							Massa Molecular
	C	H	H*	H**	H***	O <sub>2</sub>	OH	
<b>B</b>	14,87	28,98	0,34	0,03	0,20	2,00	0,00	271,99
<b>MB</b>	17,26	29,50	1,86	0,43	1,36	2,00	0,00	304,27
<b>AB</b>	17,28	29,17	1,92	0,51	1,47	2,00	0,00	304,43
<b>SB</b>	17,60	28,80	2,18	0,68	1,77	2,00	0,00	308,63
<b>MmB</b>	17,42	29,88	2,14	0,08	1,15	2,00	0,43	312,31
<b>A</b>	19,46	29,61	3,02	1,09	2,60	2,00	0,00	333,84
<b>AM</b>	19,55	29,81	3,20	0,96	2,56	2,00	0,00	335,13
<b>AS</b>	19,57	29,49	3,26	1,04	2,68	2,00	0,00	335,31
<b>M</b>	19,65	30,00	3,38	0,84	2,53	2,00	0,00	336,55
<b>MS</b>	19,67	29,69	3,44	0,92	2,64	2,00	0,00	336,73
<b>S</b>	19,73	28,41	3,55	1,32	3,09	2,00	0,00	337,13
<b>AMm</b>	19,71	30,19	3,48	0,61	2,35	2,00	0,43	343,17
<b>SMm</b>	19,82	30,07	3,73	0,56	2,43	2,00	0,43	344,65
<b>MMm</b>	19,89	30,20	3,82	0,49	2,40	2,00	0,46	346,03
<b>Mm</b>	19,96	30,77	3,95	0,13	2,10	2,00	0,87	352,65

Os Hidrogênios (H, H\*, H\*\*, H\*\*\*) correspondem respectivamente a metilênicos, alílicos, bis-alílicos e vinílicos **AM**: Algodão e milho; **AS**\_ Algodão e soja; **AMm**\_ Algodão e mamona; **AB**\_ Algodão e babaçu; **MS**\_ Milho e soja; **MMm**\_ Milho e mamona; **MB**\_ Milho e babaçu; **SMm**\_ Soja e mamona; **SB**\_ Soja e babaçu; **MmB**\_ Mamona e babaçu

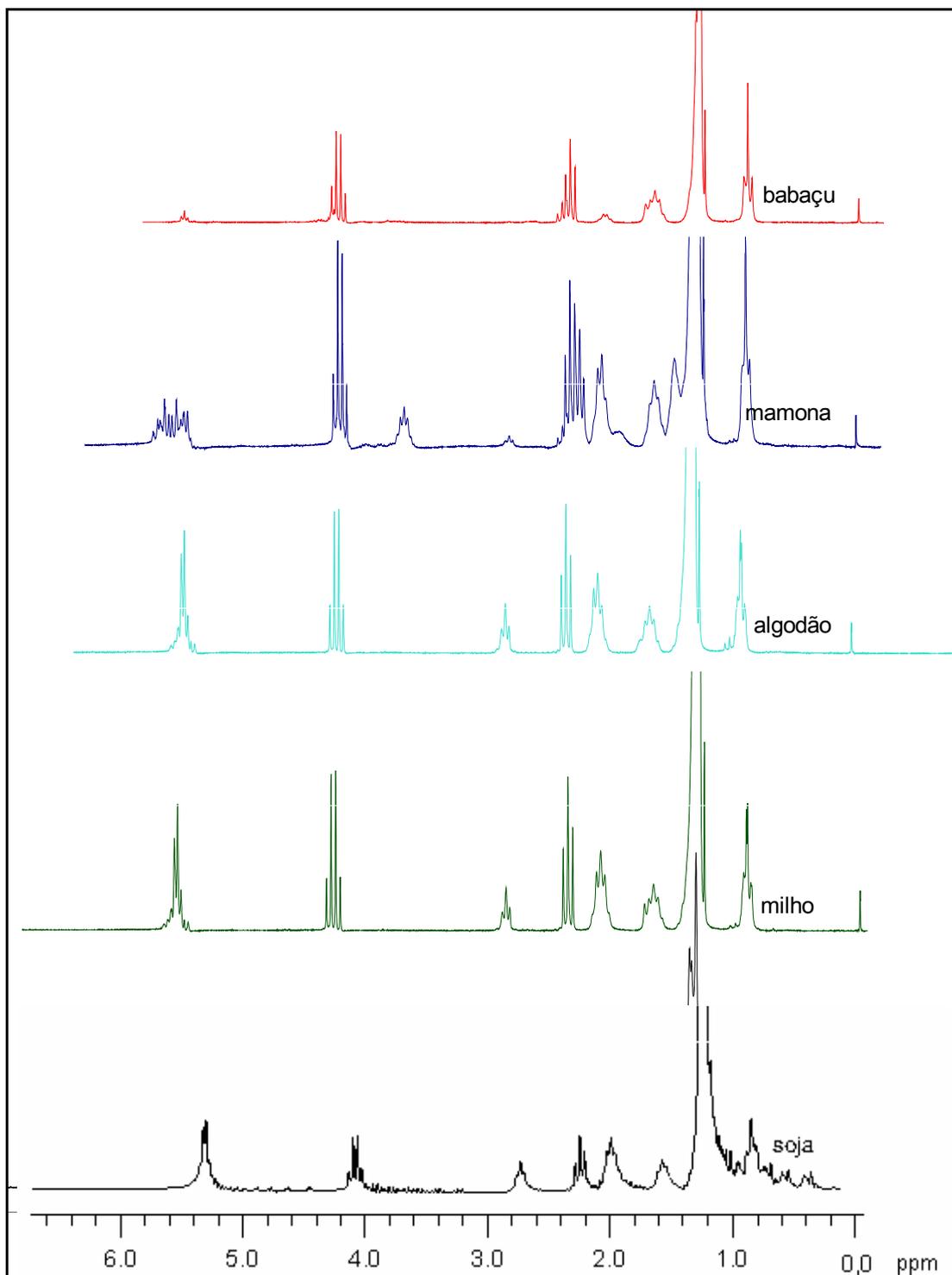
Com base nesses dados, constata-se também que os biodieseis apresentam composições em ésteres de ácidos graxos bem aproximadas aos dos seus óleos de origem, confirmando o elevado teor de ácidos graxos saturados para os biodieseis de babaçu e de monoinsaturados para o de mamona. Os biodieseis de algodão, soja e milho, por sua vez, apresentaram os maiores teores de ácido linoleico (diinsaturado). Para fins de interpretação os dados cromatográficos referentes à composição das misturas binárias 1:1 de biodieseis estão apresentados no diagrama da **Figura 5.10**.



**Figura 5.10 - Composição das misturas binárias de biodiesel**

Em complemento à análise cromatográfica, a espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  permite o reconhecimento de grupos químicos característicos de ésteres do biodiesel, além de mostrar alterações nos ambientes químicos dos prótons após a transesterificação. Com esse propósito, os biodieseis e suas misturas foram também investigados por essa metodologia, estando os seus resultados apresentados na **Figura 5.11**.

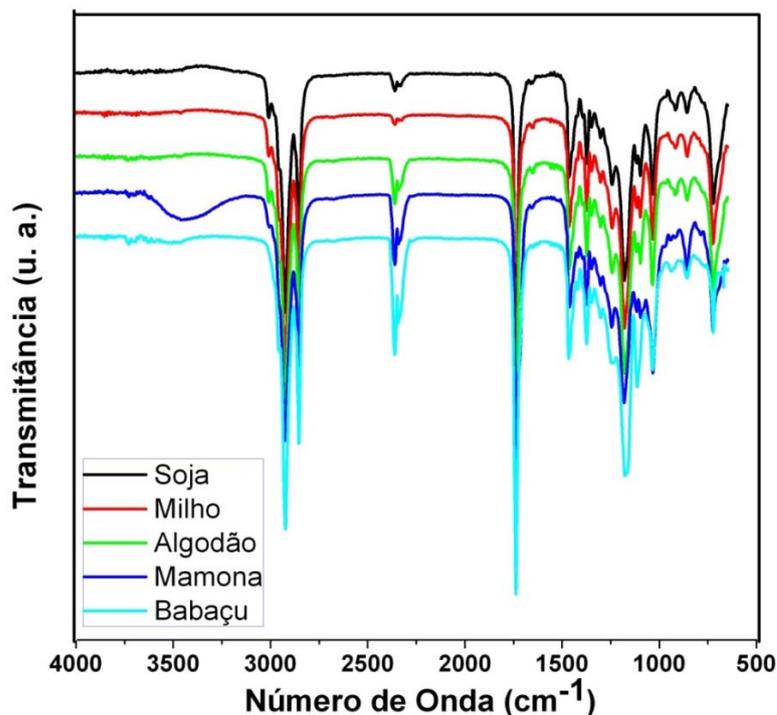
Observa-se nesses espectros, em relação aos seus respectivos óleos, o desaparecimento no sinal (multipeto) dos hidrogênios glicerídicos ( $\alpha\text{-CH}_2$ ) no intervalo de  $\delta = 4$  a 4,5 ppm e o surgimento de um quarteto ( $\delta = 4,05 - 4,20$  ppm), referente ao acoplamento dos hidrogênios metilênicos com os hidrogênios do grupo metila da etoxila, confirmando a efetividade da transesterificação. Como foram mantidos os inalterados os demais ambientes químicos das cadeias graxas, os biodieseis mantiveram os demais deslocamentos apresentados pelos seus respectivos óleos, inclusive o biodiesel de mamona que conservou os deslocamentos correspondentes ao próton próximo da hidroxila em 3,55 ppm e o multipeto entre 5,2-5,4 ppm.



**Figura 5.11 - Espectros RMN  $^1\text{H}$  dos biodieseis de soja, milho, algodão, mamona e babaçu**

De modo semelhante aos dados de RMN  $^1\text{H}$ , a espectroscopia no infravermelho revela detalhes estruturais importantes à química do biodiesel. Na **Figura 5.12** observa-se a sobreposição de muitas bandas de absorção, evidenciando a semelhança entre os biodieseis,

sendo ao mesmo tempo possível distinguir nitidamente os espectros do biodieseis de mamona pela larga absorção entre  $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  e de babaçu pela ausência de absorção em  $3010\text{ cm}^{-1}$  ( $s\text{-sp}^2\text{ H-C=}$ ), refletindo o baixo grau de insaturação desta amostra.



**Figura 5.12 - Espectros de infravermelho dos biodieseis de soja, milho, algodão, mamona e babaçu**

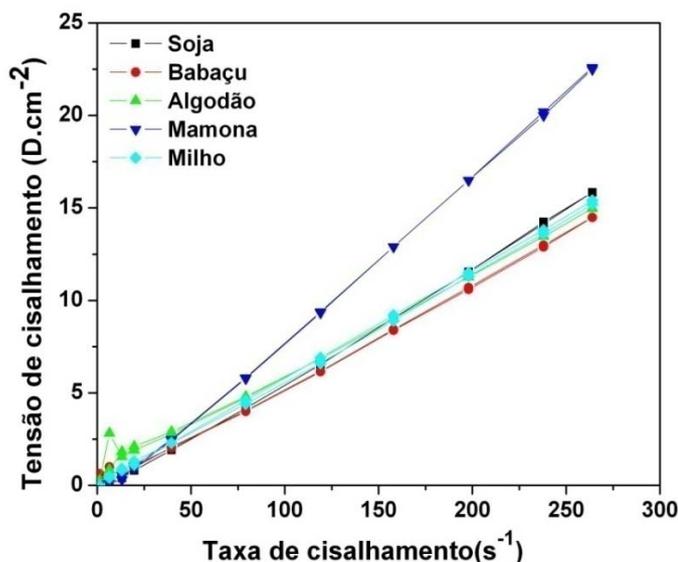
De modo semelhante ao ocorrido com suas matérias-primas, os biodieseis apresentaram as bandas referentes ao éster do estiramento da carbonila ( $\text{C=O}$  em  $1738\text{ cm}^{-1}$ ) e da deformação axial nas ligações  $\sigma\text{ C-O-C}$  em  $1180\text{ cm}^{-1}$ , bem como as relacionadas à cadeia alquílica, com sinais em  $2930\text{ - }2856\text{ cm}^{-1}$  da deformação axial da ligação  $\text{H-C}$  ( $\text{sp}^3$ ) confirmada pela banda em torno  $1375\text{ cm}^{-1}$  da deformação angular simétrica  $\text{C-H}$  do grupo metila ( $\text{CH}_3$ ) e em  $720\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação angular assimétrica de  $\sigma(\text{sp}^3\text{-s})\text{ C-H}$  fora do plano dos grupos  $(\text{CH}_2)_n$ . Também é observada próximo a  $1465\text{ cm}^{-1}$  a banda equivalente a deformação angular simétrica no plano do grupo metileno.

Apesar das similaridades entre os espectros dos óleos e dos biodieseis, observa-se que as bandas referentes aos estiramentos da carbonila e da ligação  $\text{C-O}$  nos óleos sofrem deslocamentos de  $1745$  para  $1738$  e de  $1168$  para  $1180\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, após a transesterificação, refletindo o aumento na liberdade vibracional dos ésteres do biodiesel em relação à que apresentavam quando imobilizados no TAG do óleo, esses deslocamentos permitir o monitoramento do grau de conversão de triacilglicerídeos em ésteres simples.

### 5.2.3 Reologia e Viscosidade

A viscosidade, enquanto parâmetro crítico para os sistemas de bombeamento e injeção de combustíveis, foi avaliada a partir das respostas de taxa de cisalhamento em relação à tensão de cisalhamento imprimida aos biodieseis.

Os perfis viscosimétricos podem ser analisados a partir dos dados da **Tabela 5.9** e das curvas reológicas ilustradas na **Figura 5.13**.



**Figura 5.13 - Perfil reológico dos biodieseis de soja, milho, algodão, mamona e babaçu**

A acentuada redução da viscosidade em relação aos óleos confirma a eficiência do processo de transesterificação para a obtenção de ésteres etílicos para fins combustíveis bem como do processo de lavagem na purificação do biocombustível, com a remoção de impurezas como a glicerina, sabões e ácidos graxos.

Observa-se a partir desses dados, que os biodieseis puros exibiram tendência semelhante às dos seus óleos de origem, ou seja, comportamento newtoniano e valores crescentes de viscosidade com o aumento da massa molar.

A avaliação do grau de conformidade e das modificações dos níveis de viscosidade entre os biodieseis puros em relação às misturas binárias, também foram avaliadas a partir das respostas de taxa de cisalhamento versus tensão de cisalhamento imprimida aos biodieseis mistos. Seus perfis viscosimétricos estão descritos nos dados da **Tabela 5.10** e das curvas reológicas ilustradas na **Figura 5.14**.

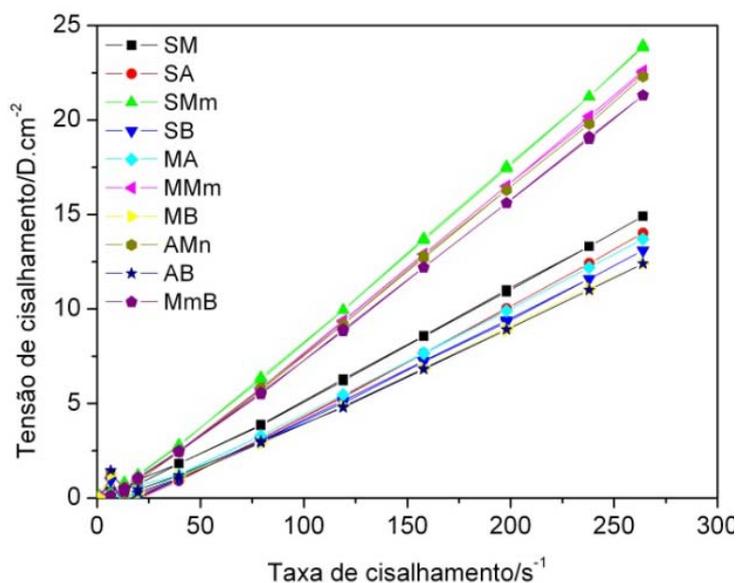
**Tabela 5.9 – Parâmetros reológicos dos biodieseis**

Amostras	$\eta$ ( $\pm$ erro)	Desvio padrão	Correlação linear (R)	Massa Molar ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
Babaçu	$5,31 \pm 0,11$	0,474	0,996	271,99
Milho	$5,40 \pm 0,06$	0,252	0,999	336,55
Algodão	$5,76 \pm 0,03$	0,122	0,999	333,84
Soja	$6,06 \pm 0,05$	0,220	0,999	337,13
Mamona	$8,74 \pm 0,07$	0,275	0,999	352,65

Conforme esperado, constata-se que as blendas também apresentaram comportamento de fluxo Newtoniano. A fluidez delas foi regida pela contribuição dos componentes mais viscosos das amostras de mamona para o aumento da viscosidade cinemática das amostras de maior fluidez.

Do mesmo modo, o biodiesel de babaçu minimiza a resistência à fluidez dos outros biodieseis, exceto para a mamona. Observa-se que o valor de viscosidade experimental é maior quando o biodiesel de mamona está presente na mistura e menor quando é o biodiesel de babaçu.

A fórmula híbrida das amostras (**Tabela 5.7**) foi utilizada para a avaliação do comportamento reológico dos biodieseis e de suas misturas em relação à presença de hidroxilas, ao número de carbonos e ao número de hidrogênios vinílicos e alílicos.



**Figura 5.14 - Perfil reológico das misturas dos biodieseis de soja, milho, algodão, mamona e babaçu**

**Tabela 5.10 - Dados da regressão linear do estudo reológico das misturas**

Amostra	$\eta$ ( $\pm$ erro)		Desvio padrão	Correlação linear (R)	Massa Molar ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
	Previsto*	Experimental			
Algodão-babaçu	$5,5 \pm 0,07$	$4,9 \pm 0,06$	0,198	0,999	274,66
Milho-babaçu	$5,6 \pm 0,04$	$5,0 \pm 0,05$	0,165	0,999	277,54
Soja-babaçu	$5,9 \pm 0,04$	$5,3 \pm 0,04$	0,144	1,00	276,66
Milho-algodão	$5,4 \pm 0,08$	$5,5 \pm 0,05$	0,174	0,999	304,04
Soja-milho	$5,7 \pm 0,06$	$5,7 \pm 0,08$	0,504	0,998	306,04
Soja-algodão	$5,7 \pm 0,08$	$5,7 \pm 0,05$	0,168	1,00	303,15
Mamona-babaçu	$7,2 \pm 0,05$	$8,3 \pm 0,05$	0,186	1,00	285,10
Algodão-mamona	$7,0 \pm 0,09$	$8,7 \pm 0,05$	0,197	1,00	311,60
Milho-mamona	$7,1 \pm 0,06$	$8,7 \pm 0,07$	0,275	0,999	314,48
Soja-mamona	$7,4 \pm 0,06$	$9,1 \pm 0,07$	0,288	0,999	313,60

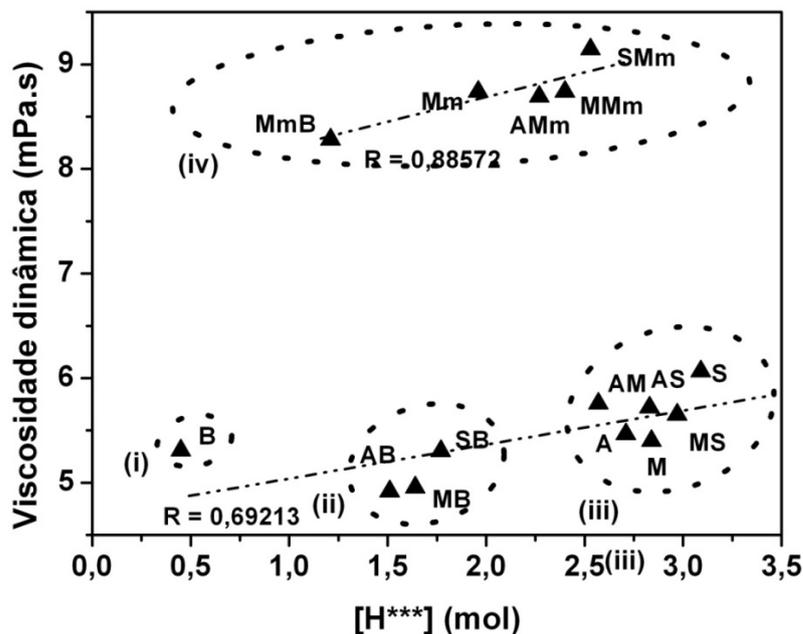
\*Média das viscosidades dos biodieseis puros.

Na **Figura 5.15**, os dados de viscosidade são apresentados em função da concentração de H vinílicos e verifica-se a formação de quatro grupos de biodieseis e blendas. O grupo (i), formado apenas pelo B100 de babaçu, apresenta viscosidade abaixo de 6 mPa.s, o tamanho da cadeia híbrida desse biodiesel é o menor de todos,  $C_{14,87}$ , o que minimiza a resistência a fluidez de modo bastante acentuado, inclusive com comportamento muito próximo ao do diesel.

O grupo (ii) é composto pelas blendas dos biodieseis de algodão, milho e soja, com o B100 de babaçu. Nesse grupo, todas as amostras apresentaram viscosidade menor que seus B100 puros, indicando que há sinergismo dos efeitos de diminuição da cadeia híbrida e aumento do insaturações. No grupo (iii) a viscosidade volta a aumentar, já que neste as cadeias têm em torno de 19 carbonos, além de maior quantidade de insaturações, o que torna essas amostras mais viscosas que a dos componentes do grupo anterior.

Analisando apenas as insaturações, ocorre o aumento linear da viscosidade com o aumento das duplas  $C=C$  (Z) reforçando o pressuposto de que os aspectos estruturais devem ser avaliados em conjunto. O grupo (iv) destaca-se dos demais pela elevada viscosidade, apesar de possuir ampla variação na quantidade de insaturações, não sendo esse o parâmetro

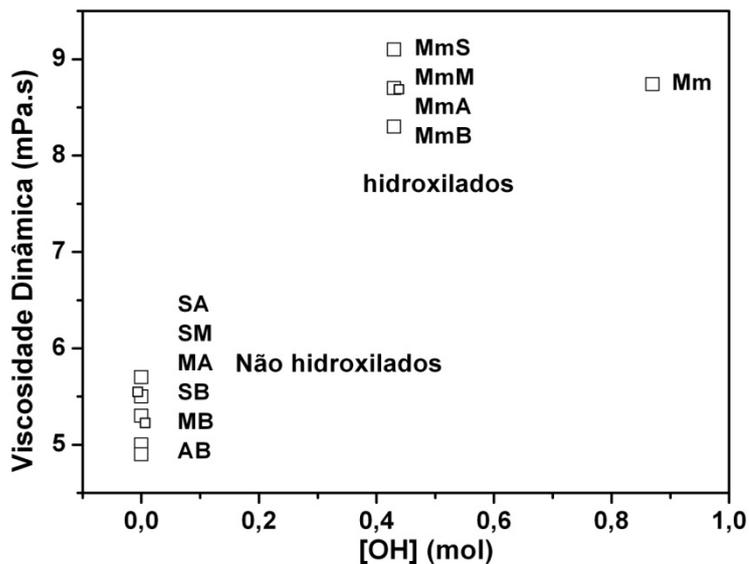
dominante. O fator determinante dessa elevada viscosidade é a presença de cadeias hidroxiladas no B100 de mamona e suas blendas, devido às ligações de H.



**Figura 5.15 - Curva da influência da concentração de hidrogênios vinílicos sobre a viscosidade dos biodieseis e misturas**

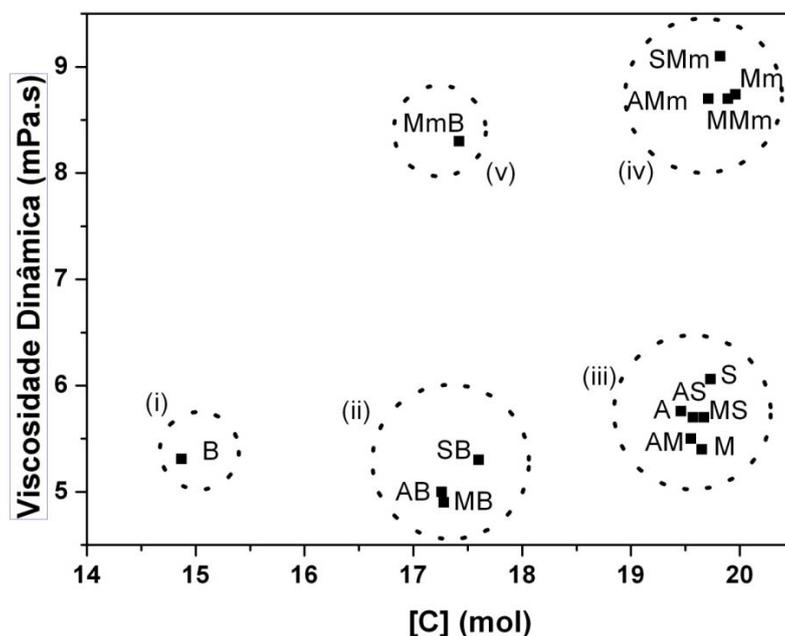
A menor viscosidade nesse grupo ocorre com a mistura binária MmB, assim como nas demais misturas de babaçu, o que nos mostra que a diminuição da viscosidade dada pela redução no tamanho da cadeia híbrida é mais significativa que a dada pelo aumento de insaturações.

A **Figura 5.16** mostra que quando o grupo funcional relacionado com a viscosidade é o OH, ocorre uma segregação em três grupos, sendo estes formados pelos biodieseis B100 juntamente com as suas misturas não hidroxiladas, pelas misturas hidroxiladas e pelo B100 de mamona. Observa-se também um comportamento atípico da mistura MmS, com valor de viscosidade superior ao do biodiesel de mamona.



**Figura 5.16 - Curva da influência da concentração de hidroxilas sobre a viscosidade dos biodieseis e misturas**

Correlacionando o número de carbonos no híbrido com a viscosidade, obtém-se uma melhor separação em grupos como pode ser percebido nas 5 distintas regiões do gráfico ilustrado na **Figura 5.17**.



**Figura 5.17 - Curva da influência da concentração de carbonos sobre a viscosidade dos biodieseis e misturas**

O grupo (i) contém apenas o biodiesel de babaçu, com a menor cadeia carbônica; o grupo (ii) contém as blendas de babaçu com algodão, soja e milho, com cadeias intermediárias aos seus biodieseis B100, que formam o grupo (iii); o grupo (iv) é composto do B100 de mamona e suas blendas com os B100 de algodão, milho e soja, Nesse grupo, as hidroxilas são

responsáveis pela discrepância em relação ao grupo anterior, com mesmo tamanho médio da cadeia; o grupo (v) é formado apenas pela mistura mamona-babaçu, que apesar de possuir o mesmo tamanho de cadeia média dos compostos do grupo (ii), possui viscosidade tão elevada quanto os componentes do grupo (iv). Percebe-se, então, o caráter dominante da hidroxila sobre o tamanho da cadeia híbrida no que tange à viscosidade.

#### 5.2.4 Propriedades Fluidodinâmicas

As propriedades fluidodinâmicas dos biodieseis puros foram avaliadas através dos parâmetros de massa específica, pontos de névoa e fluidez e entupimento de filtro a frio, cujos resultados estão dispostos na **Tabela 5.11**.

Observa-se que a massa específica de quase todas as amostras encontra-se com valores dentro das normas, sendo que os biodieseis de maior cadeia carbônica e massa molecular apresentaram os maiores valores de densidade, estando o biodiesel de soja no limite superior permitido pela norma enquanto biodiesel de mamona apresentou-se com 40 unidades acima do valor permitido.

**Tabela 5.11 - Parâmetros fluidodinâmicos dos biodieseis**

Amostras	S	M	A	Mm	B	Limite
Massa específica a 20 °C (Kg.m <sup>-3</sup> )	880,0	874,6	876,7	919,6	874,6	820-880
PEFF (°C)	2,5	-5,0	-1,0	11,0	10,0	(0-12)*
PN (°C)	6,0	-2,0	4,0	-15,0	11,0	---
PF (°C)	-5,0	-5,0	-3,0	-18,0	-4,0	--

\* Variação do Limite máximo (Regulamento Técnico nº 1, Resolução 7 de 19/03/2008) para as unidades da federação com os períodos climáticos de baixa temperatura (maio-setembro: Paraná, Santa Catarina e Rio de Janeiro, demais estados na Tabela II do Anexo I).

Os valores de PEFF variaram entre -5 a 11, respectivamente para os biodieseis de milho e mamona, mostrando que todas as amostras apresentaram-se aptas a serem utilizadas na maioria das regiões do território nacional.

Foi observado que biodieseis com elevado teor de H bis alílicos ou ácido linoleico (soja, milho e algodão) apresentaram os menores valores de PEFF, ao contrário dos ésteres etílicos saturados, que são mais susceptíveis à nucleação e posterior cristalização a baixas temperaturas, restringindo, assim a circulação do combustível pelos filtros e sistema alimentação durante a partida do motor.

Os dados da **Tabela 5.12** mostram que o ponto de névoa (PN) e os pontos de fluidez (PF), não tiveram correlação com os PEFF, entretanto mostraram-se coerentes com o conteúdo de ácidos graxos saturados, como no caso do biodiesel de babaçu com o maior valor entre todos.

As misturas mostraram valores de PEFF bem diferentes dos de seus biodieseis de origem, variando entre 2 e 15 °C, respectivamente, para as amostras MA e SB enquanto a maioria das amostras apresentou valor acima da média esperada, com exceção das misturas SM e MmB, cujos valores não refletiram a contribuição dos grupos de seus ésteres de origem.

Os valores dos pontos de fluidez e névoa das misturas evoluíram no sentido inverso ao tamanho da cadeia carbônica, partindo das amostras contendo biodiesel de mamona (elevado teor de grupos OH), passando pelas amostras com elevado teor de H bis alílicos e finalmente pelas amostras com presença biodiesel de babaçu.

**Tabela 5.12 - Propriedades fluidodinâmicas dos biodieseis e misturas**

Amostra	PEFF (°C)		PF (°C)		PN (°C)	
	Previsto	Experimental.	Previsto	Experimental.	Previsto	Experimental.
SMm	6,3	-9	-11,5	-5,5	-2,5	5
MMm	3	-8	-11,5	-7	-8,5	-6
MmB	10,5	5	-7	-11	-2	-3
AMm	5	-7	-10,5	-6,5	-5,5	-5
MA	-3	2	-4	-4	2	4
SM	3,7	3	-5	-5	2	3
SA	4,5	5	-4	-4	2	6
SB	6,3	15	-0,5	-3,5	8,5	7
MB	2,5	7	-0,5	-3,5	4,5	9
AB	4,5	9	0,5	0,5	7,5	11

\*Previsto com base na média dos valores dos biodieseis B100.

### 5.2.5 Estabilidade Térmica

A exemplo da aplicação do ensaio termogravimétrico para a determinação da estabilidade térmica dos óleos vegetais, amostras de biodieseis de soja, milho, algodão, mamona e babaçu tiveram suas perdas de massa investigadas nas mesmas condições aplicadas às suas matérias-primas. Os principais estágios de degradação térmica em ar sintético e em nitrogênio estão descritos na **Tabela 5.13**, correspondendo às curvas TG/DTG apresentados na **Figura 5.18** e **Figura 5.19**, respectivamente, e as curvas DSC na **Figura 5.20**.

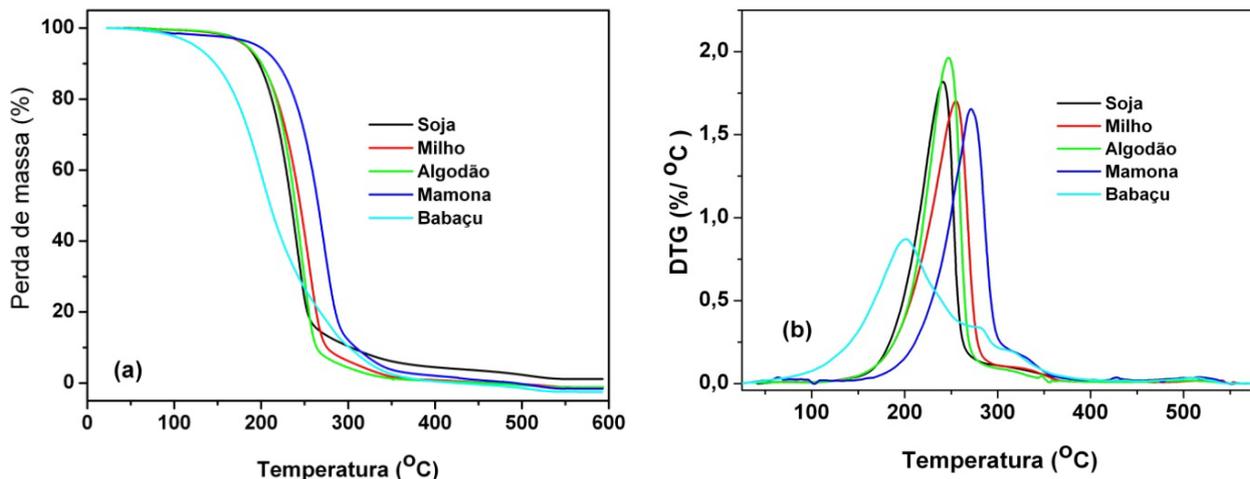


Figura 5.18 - Curvas TG (a) e DTG (b) de biodieseis em atmosfera de ar

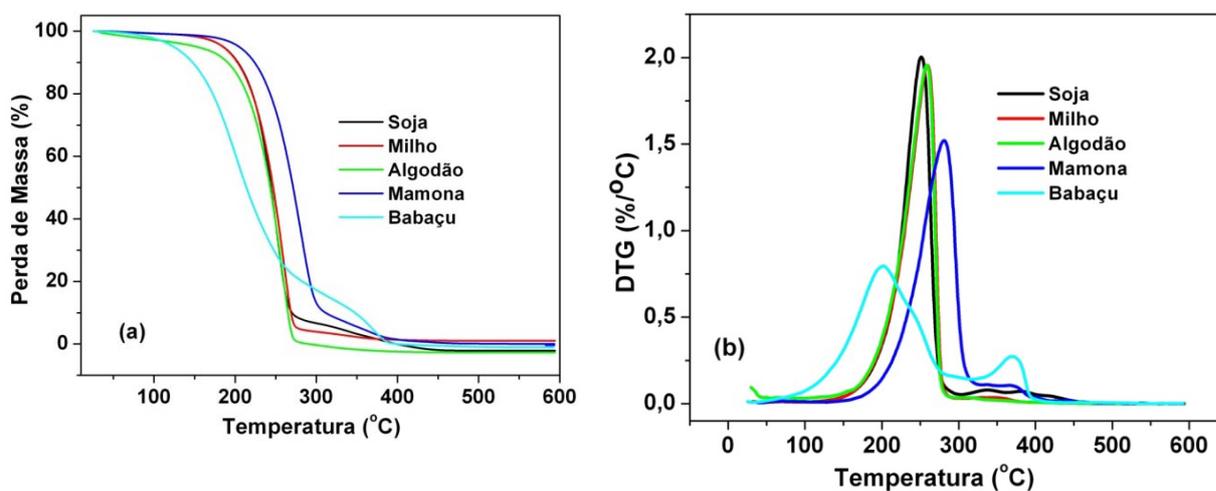


Figura 5.19 - Curvas TG (a) e DTG (b) de biodieseis em atmosfera de nitrogênio

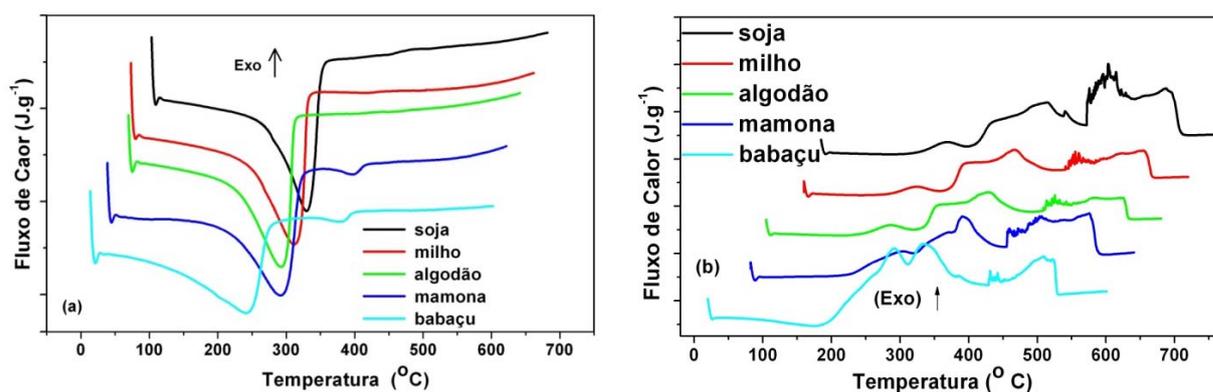


Figura 5.20 - Curvas DSC de biodiesel em atmosferas de nitrogênio (a) e de ar (b)

Sob atmosfera de ar os amostras apresentaram duas etapas de perda de massa, com exceção do biodiesel de soja com três etapas, enquanto em atmosfera de nitrogênio essas

perdas ocorreram em uma etapa para os biodieseis de milho e algodão e em duas etapas para as outras amostras.

Em ambos os casos, a 1ª e a 2ª etapas em atmosfera oxidativa e a 1ª etapa em atmosfera inerte estão associadas à volatilização dos ésteres etílicos, ocorrendo no sentido crescente da massa molecular média dos ésteres. Já a última etapa em atmosfera oxidante, refere-se à vaporização ou decomposição dos polímeros formados durante a oxidação.

**Tabela 5.13 - Dados termogravimétricos dos biodieseis em Ar e N<sub>2</sub>**

Amostras	Etapas	$\Delta T$ (°C)		$\Delta m$ (%)	
		Ar	N <sub>2</sub>	Ar	N <sub>2</sub>
Soja	1	117-276	135-302	85,9	92,0
	2	276-392	302-441	8,7	8,2
	3	392-547	-	3,5	-
Milho	1	129-406	128-345	95,1	98,6
	2	411-518	-	3,5	-
Algodão	1	121-329	122-342	96,2	99,9
	2	329-495	-	3,7	-
Mamona	1	149-371	142-324	94,9	90,5
	2	371-544	324-476	4,3	8,1
Babaçu	1	65-437	59,0-320	99,0	84,9
	2	437-543	320-434	1,2	14,9

Observou-se em todas as amostras que o processo de decomposição foi iniciado mais rapidamente sob ar sintético do que na presença de gás nitrogênio. Esse fato é coerente com a ocorrência predominante de combustão em atmosfera oxidante e de pirólise em meio inerte, enquanto o nível de vaporização é equivalente em ambos os meios.

A finalização da decomposição em maior temperatura sob atmosfera oxidante coaduna com a estabilidade térmica dos polímeros formados através de termo-oxidação.

Cada amostra de blenda de biodiesel teve o seu comportamento térmico avaliado em relação à adição de igual volume das demais amostras, nas atmosferas inerte e oxidante, cujos resultados podem ser observados nas **Figuras 5.20 a 5.25**.

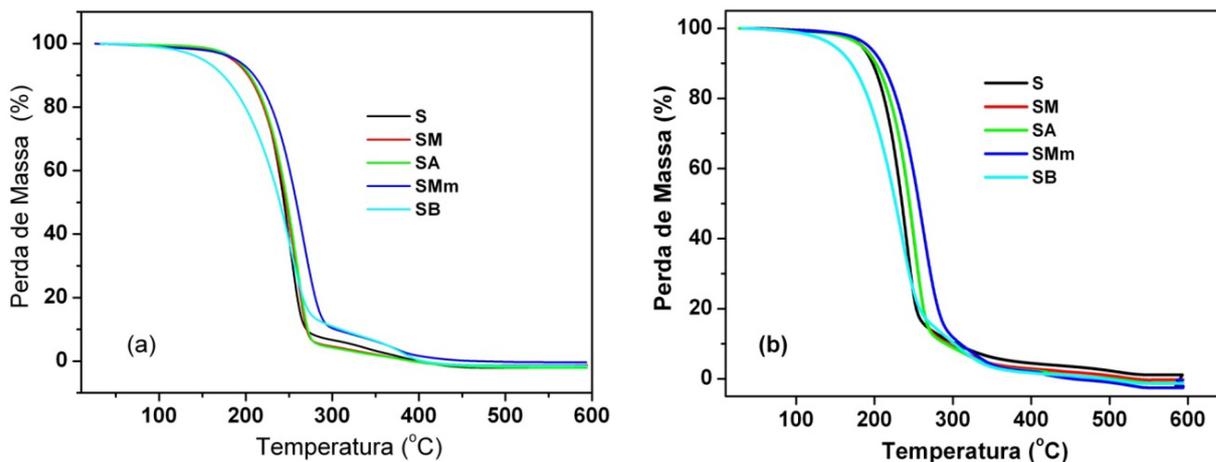


Figura 5.21 - Curvas TG de misturas de biodiesel de soja em atmosferas de nitrogênio (a) e ar sintético (b)

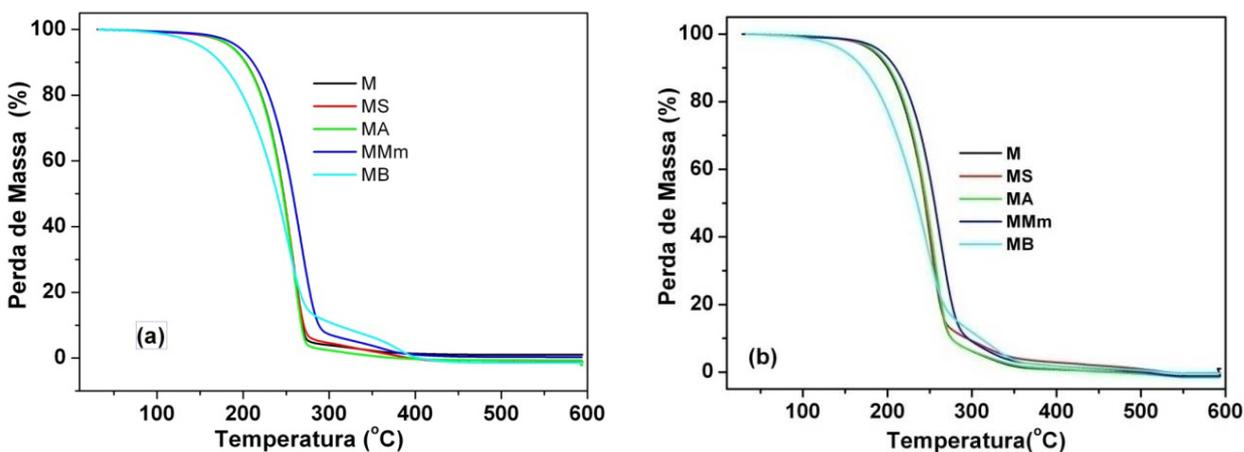
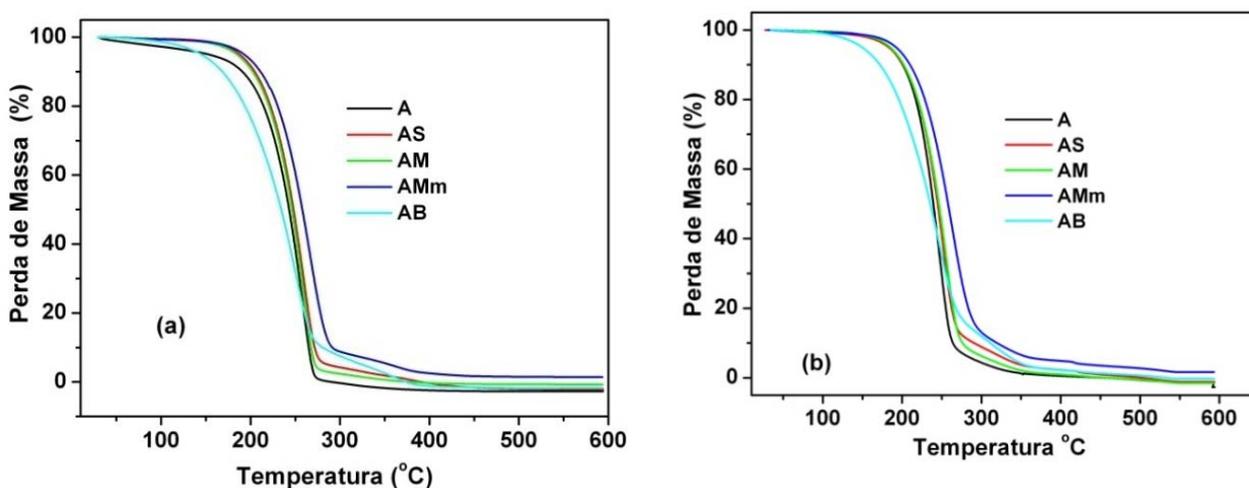


Figura 5.22 - Curvas TG de misturas de biodiesel de milho em atmosferas de nitrogênio (a) e ar sintético (b)



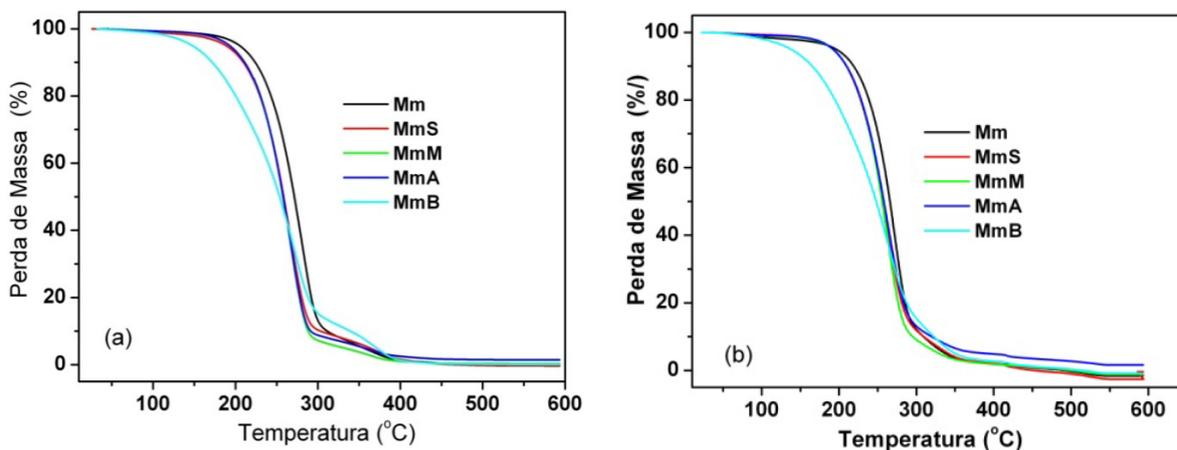


Figura 5.23 - Curvas TG de misturas de biodiesel de mamona em atmosferas de nitrogênio (a) e ar sintético (b)

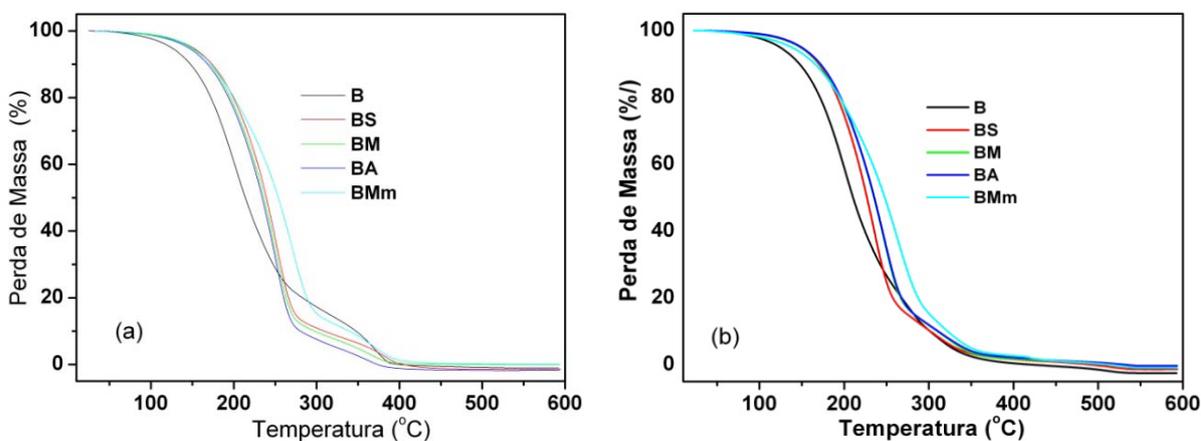


Figura 5.24 - Curvas TG de misturas de biodiesel de babaçu em atmosferas de nitrogênio (a) e ar sintético (b)

Observa-se que as suas misturas de biodiesel apresentaram tendências semelhantes de perda de massa em ambas as atmosferas.

Em atmosfera oxidante o biodiesel de mamona foi o que melhor contribuiu para o aumento da estabilidade térmica do biodiesel de soja ao contrário do biodiesel de babaçu, enquanto os demais biodieseis (algodão e milho) pouco contribuíram para melhorar o perfil termogravimétrico do biodiesel de soja.

Esses resultados se correlacionam bem com o peso molecular dos biodieseis, ou seja, biodieseis de menor peso molecular tendem a diminuir a estabilidade térmica, como é o caso do biodiesel de babaçu, enquanto os de elevado peso molecular deslocam a curva de perda de massa para valores mais elevados de temperatura, como é o caso do biodiesel de mamona.

Os biodieseis com elevada composição de ésteres do ácido linoleico deslocam a curva de perda de massa para menores valores, como a composição do biodiesel de soja é semelhante à dos biodieseis de algodão e milho em relação a esse componente, a influência desses foi previsivelmente pequena. Esses resultados também apresentaram boa correlação com o ponto de fulgor. Em atmosfera de N<sub>2</sub> o perfil termogravimétrico apresentou a mesma tendência da atmosfera oxidante. A influência dos biodieseis de babaçu e mamona nos biodieseis puros de milho e algodão foi muito semelhante à descrita para o biodiesel de soja.

O biodiesel de babaçu teve melhoria na sua estabilidade térmica em ambas as atmosferas, sofrendo maior deslocamento para temperaturas mais elevadas com a adição do biodiesel de mamona. O biodiesel de mamona, pelo contrário, teve decaimento de estabilidade térmica em todas as misturas, tendo sido mais influenciado pela adição do biodiesel de babaçu em ambas as atmosferas.

### 5.3 ESTABILIDADE OXIDATIVA

O conhecimento da estabilidade oxidativa dos biodieseis é de fundamental importância para a definição das condições e tempo de estocagem, para esse fim, foram avaliados os PI, OIT e OT, respectivamente, pelo teste Rancimat e pelo PDSC nos modos isotérmico e dinâmico (Tabela 5.13) dos biodieseis B100 e das misturas.

**Tabela 5.14 – Resultados do teste Rancimat e PDSC nos modos isotérmico e dinâmico dos biodieseis e misturas**

continua

Amostras	Rancimat PI (h)		PDSC OIT (min.)		PDSC OT (° C)	
	Experimental	Previsto	Experimental	Previsto	Experimental	Previsto
M	2,3		18,90		145,5	145,5
S	2,5		10,04		140,6	140,6
A	2,9		12,71		146,3	146,3
B	3,4		>1200		190,8	190,8
Mm	>20,0		414,98		187,7	187,7
MB	0,4	2,8	14,14	>609,45	168,1	138,2
AB	1,6	3,1	19,51	>606,36	168,6	146,7
AS	1,9	2,7	14,35	11,38	143,5	131,9
SM	1,9	2,4	14,32	14,47	143,1	148,1

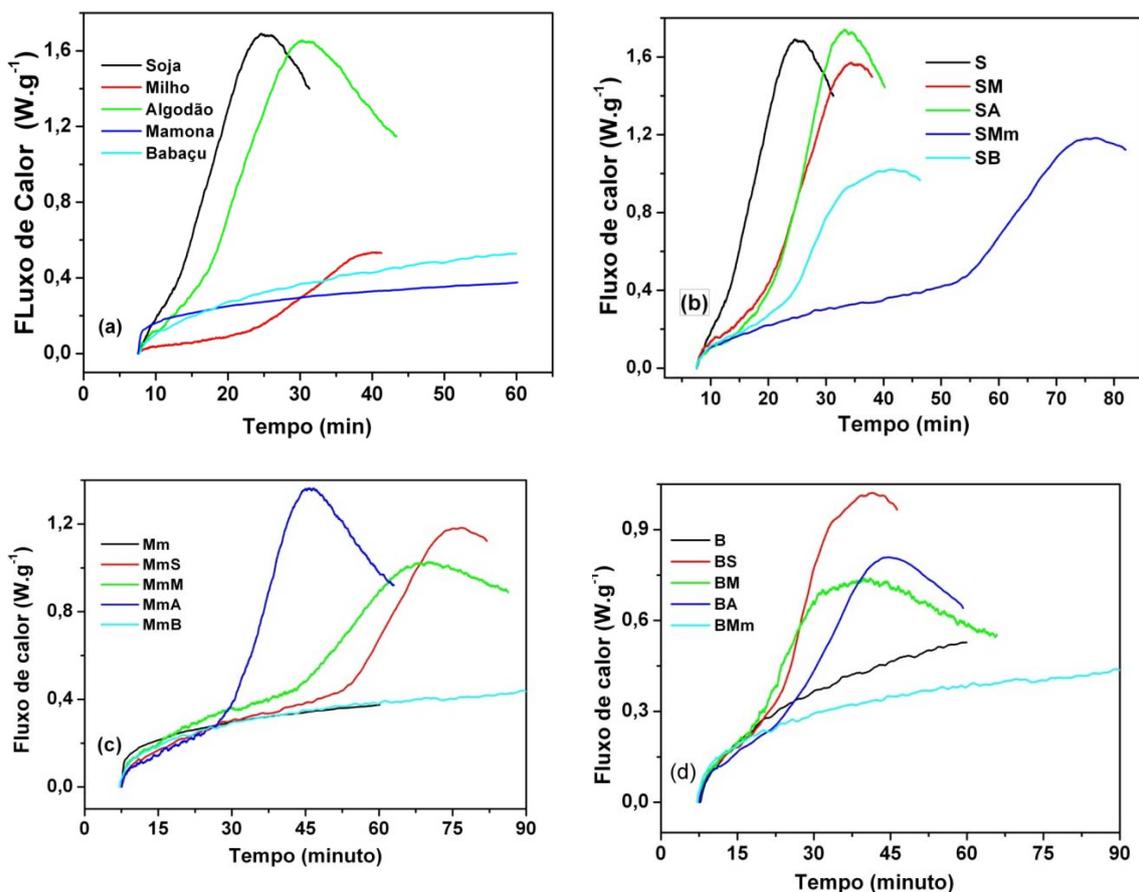
Rancimat PI (h)			PDSC OIT (min.)		PDSC OT (° C)	
Amostras	Experimental	Previsto	Experimental	Previsto	Experimental	Previsto
SB	2,0	2,9	18,02	>605,02	165,7	143,4
MA	2,3	2,6	20,39	15,81	145,9	148,8
SMm	3,9	>11,3	49,45	212,51	164,2	158,2
AMm	5,2	>11,3	24,95	>213,85	167,0	148,9
MMm	5,7	>11,1	38,77	216,94	166,6	152,9
MmB	14,2	>11,7	> 1200	>807,50	189,3	194,3

conclusão

PI\_ Período de Indução, OIT\_ Temperatura de Indução Oxidativa e OT\_ Temperatura de Oxidação

O perfil das curvas PDSC no modo isotérmico apresentado na **Figura 5.26**, mostra que a resistência oxidativa dos biodieseis etílicos não segue a mesma tendência apresentada pela técnica de Rancimat, haja vista que o intervalo do período de indução pelo Rancimat variou entre 2,3 e 20 horas, respectivamente, para as amostras M e Mm (somente esta em conformidade, com estabilidade oxidativa abaixo de 6 h), enquanto o tempo de indução oxidativa variou entre 10 e 1200 minutos, respectivamente, para os biodieseis de soja e babaçu; percebe-se, portanto que o tempo de obtenção dos resultados de estabilidade oxidativa por PDSC é muito inferior ao correspondente pelo teste Rancimat.

A diferença quanto ao intervalo de análise e à ordem de estabilidade das amostras mostra que as condições nas quais essas metodologias foram empregadas promoveram indução oxidativa por diferentes mecanismos, considerando que a análise por PDSC ocorreu sob pressão de 1400 KPa enquanto teste Rancimat foi conduzido sob pressão atmosférica.



**Figura 5.25 - Curvas PDSC isotérmicas de biodieseis B100 (a), misturas de biodiesel de soja (b), misturas de biodiesel de mamona (c) e misturas de biodiesel de babaçu (d)**

Assim como no modo isotérmico, Pode ser observado nas curvas PDSC dinâmicas expostas na **Figura 5.27** uma grande diferença quanto à estabilidade oxidativa das amostras, nesse caso os OT variaram entre 140 e 190 °C, respectivamente, para os biodieseis de soja com 1,32 mol de H bis-alílicos, e mamona com somente 0,13 mol.

Essa tendência também seguida pelas misturas, mostrou-se coerente com o conteúdo de sítios de abstração do início do processo de oxidação radicalar refletindo na linearidade da curva de temperatura de oxidação versus concentração molar de H bis-alílicos e pelo valor do seu correspondente coeficiente de correlação linear.

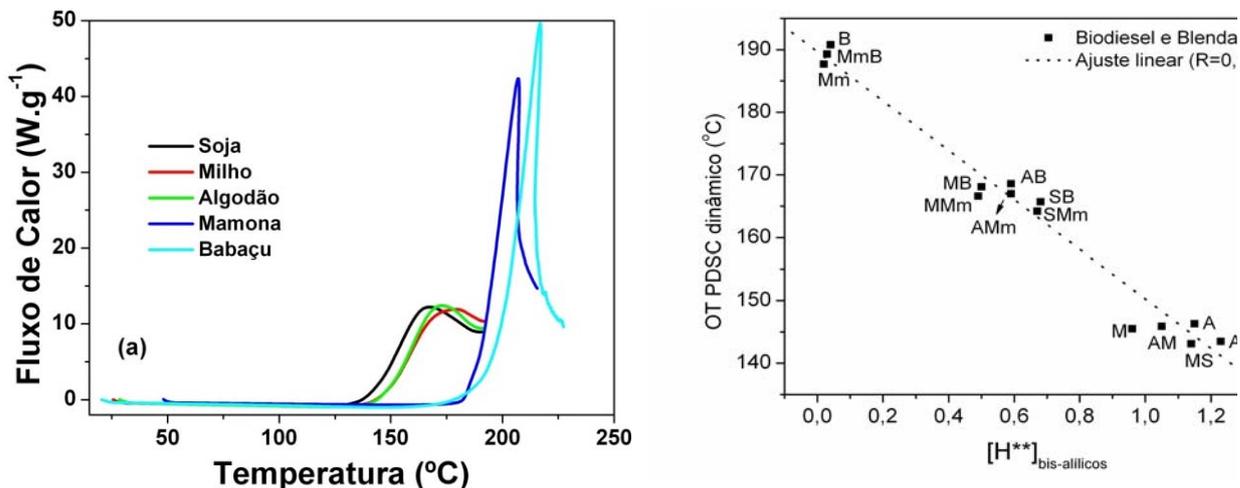


Figura 5.26 - Curvas PDSC dinâmicas dos biodieseis (a) e Curva da influência da concentração de hidrogênios bis-aliílicos sobre a OT dos biodieseis e misturas (b)

Desse modo, as amostras que apresentaram maiores estabilidades oxidativas continham elevada quantidade de ésteres saturados (biodiesel de babaçu) ou ésteres monoinsaturados (biodiesel de mamona), cuja atuação como aditivos elevou a estabilidade oxidativa dos biodieseis de milho, algodão e soja. O fato de o biodiesel de babaçu apresentar menor massa molar, ao contrário do biodiesel de mamona, e ao mesmo tempo, ambos terem elevados OT, resultou em uma interessante correlação entre o número de carbonos no híbrido e a estabilidade oxidativa, que acentua a separação dos biodieseis e misturas em classes de alta, média e baixa estabilidade oxidativa como se observa na **Figura 5.28**.

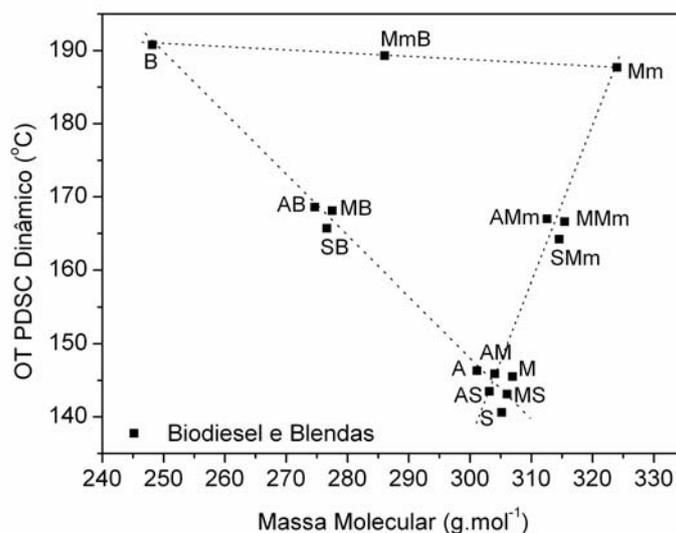


Figura 5.27 - Curva da influência da massa molecular sobre a OT dos biodieseis e misturas

O grupo de elevada estabilidade no alto do gráfico é formado pelos B100 puros de babaçu e de mamona e sua mistura; o grupo de média estabilidade é formado pelas demais misturas de biodiesel de babaçu ou mamona e, finalmente, a parte inferior do gráfico é composta pelos biodieseis de algodão, soja e milho e suas respectivas misturas, isso ocorre não em função da massa molar em si, mas à coincidência de os biodieseis mais estáveis apresentarem massa molar bem distante da dos demais.

#### 5.4 PROPRIEDADES CARBURANTES DOS BIODIESEIS E BLENIDAS

As propriedades carburantes aproximam as análises laboratoriais das condições realísticas quando o biocombustível efetivamente pode ser avaliado quanto ao seu desempenho. Nesse sentido, os biodieseis puros foram avaliados através dos parâmetros ponto de fulgor, tempo de consumo em motor estacionário e resíduo de carbono, cujos resultados estão dispostos na **Tabela 5.14**.

Foi observado que o consumo de combustível em motor estacionário variou no sentido inverso aos valores de densidade e peso molecular, assim o biodiesel de babaçu apresentou o menor consumo  $12,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , enquanto o de mamona apresentou o maior valor para esse parâmetro com  $14,1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

O grupo OH, presente no éster ricinoleico tem como vantagem a ação comburente, o que facilita a plena combustão da amostra, mas por outro lado, reduz a massa total disponível como combustível na molécula média.

Todos os biodieseis apresentaram ponto de fulgor acima do limite mínimo de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Quanto ao parâmetro resíduo de carbono todas as amostras apresentaram-se dentro do limite.

**Tabela 5.15 - Características carburantes dos biodieseis**

Amostras	S	M	A	Mm	B	Limite
Consumo ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )	13,2	13,8	13,0	14,1	12,6	--
Ponto de Fulgor ( $^\circ\text{C}$ )	175,0	140,0	176,0	196,0	117,0	Mín.100,0
Resíduo de Carbono (%)	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	Max. 0,05
Densidade ( $\text{Kg}\cdot\text{M}^{-3}$ )	881,0	875,0	877,0	920,0	874,0	850-920

As misturas de biodiesel apresentaram comportamento carburante similares entre si, com consumo inferior ao previsto pela média dos valores das amostras B100, sendo que as de menores massas molares apresentaram baixo consumo de combustível, como no caso da amostra AB, cujo valor quanto a esse parâmetro foi de  $12,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , quando comparada à mistura MMm com  $13,9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , refletindo o maior número de carbonos dessa mistura,

conforme pode ser observado na **Tabela 5.15**. O biodiesel de mamona teve uma significativa redução no consumo, quando aditivado com qualquer um dos outros biodieseis.

**Tabela 5.16 - Propriedades carburantes das misturas de biodiesel**

Amostra	Ponto de Fulgor (°C)		Consumo em motor (mL.min <sup>-1</sup> )		Resíduo de carbono (%)		Densidade (Kg.M <sup>-3</sup> )	
	Previsto	Experimental	Previsto	Experimental	Previsto	Experimental	Previsto	Experimental
MB	128,5	124	13,2	12,9	0,040	0,040	877,0	875,0
AB	146,5	126	12,8	13,6	0,040	0,040	877,0	875,0
SM	157,5	166	13,5	13,1	0,040	0,040	878,0	878,0
SA	175,5	170	13,2	12,9	0,040	0,040	879,0	879,0
SB	146	127	12,9	13,2	0,040	0,040	878,0	878,0
MA	158	149	13,5	13,5	0,040	0,040	877,0	876,0
MmB	174	121	13,3	12,9	0,035	0,040	901,0	897,0
MMm	185,5	148	13,9	13,0	0,035	0,030	907,0	897,0
SMm	203	166	13,6	12,9	0,035	0,030	902,0	900,0
AMm	203,5	149	13,6	12,9	0,035	0,040	909,0	898,0

Previsto\_ Calculado a partir da média dos valores dos biodieseis individuais

Durante os ensaios de consumo em motor estacionário não foi percebida nenhuma flutuação significativa no funcionamento do motor em relação à emissão de gases, ritmo de funcionamento, trepidações ou ruídos que pudessem sugerir uma diferença de desempenho em relação ao apresentado com o diesel fóssil.

A Tabela 5.17 apresenta vários outros indicadores que refletem a variação na eficiência carburante, ou na qualidade de emissão de blendas B3 dos biodieseis e suas misturas.

Entre esses, desperta atenção o fato de os aromáticos totais presentes no diesel fóssil (31,6 %) sofrerem menor redução com o B3 de algodão (29,5%) e maior com o B3 de babaçu (27,2%), enquanto que os aromáticos poli-nucleares tiveram menor decaimento (de 6,8 para 4,2%) quando o biodiesel de soja estava presente na blenda e maior decaimento com a presença da mistura binária MmB (2,4%).

**Tabela 5.17 - Propriedades carburantes das blendas B3 dos biodieseis e misturas**

Parâmetros	S	M	A	Mm	B	SM	SA	SMm	SB
Aromáticos Totais (%) v/v	28,7	29,2	29,5	28,4	27,2	27,4	29,0	28,6	28,3
Aromáticos Poli-nucleares (%) v/v	4,2	3,3	3,2	2,7	4,1	4,1	3,7	3,2	3,6
Número de Cetano	51,5	51,4	51,1	50,9	50,0	51,3	52,1	51,5	50,8
Índice de Cetano	51,3	51,8	51,4	50,9	49,8	50,6	52,0	52,4	50,9
Melhorador de Cetano (ppm)	163	91	125	174	120	182	179	155	155
Destilação 90 (%) v/v	312,3	315,7	313,0	288,2	320,4	310,3	314,5	315,0	320,2
Destilação 95 (%) v/v	326,5	330,6	327,5	297,7	334,0	323,5	329,3	328,0	334,7
FAME EM 14078	3,4	3,3	3,4	3,2	3,3	3,4	3,7	3,6	3,4
Biodiesel no Diesel (%) v/v	2,9	2,7	2,8	2,9	2,8	3,0	3,1	3,1	2,9

Parâmetros	MA	MMm	MB	AMm	AB	MmB	D	B3*
Aromáticos Totais (%) v/v	28,7	28,4	27,9	28,5	27,6	27,8	31,6	27,9
Aromáticos Poli-Nucleares (%) v/v	3,4	2,5	3,6	3,0	3,6	2,4	6,8	6,7
Número de Cetano	51,2	50,9	50,8	51,7	51,4	51,8	49,0	51,1
Índice de Cetano	50,8	51,3	50,7	52,4	51,3	52,4	49,4	53,5
Melhorador de Cetano (ppm)	145	133	100	<u>210</u>	209	182	121	70
FAME EM 14078	3,7	3,2	3,6	3,6	3,9	3,9	0,2	3,4
Biodiesel no Diesel (%) v/v	3,2	2,9	3,2	3,0	3,2	3,2	0,0	3,0

B3\*\_ Amostra comercial de Diesel (B3) obtida nos postos de combustíveis de João Pessoa-PB para comparação dos parâmetros com as amostras B3 formuladas no Laboratório de combustíveis e Materiais da UFPB

O número de cetano passou de 49,0 no diesel fóssil para 50 com o B3 de babaçu e 52,1 para a blenda de soja e algodão, mais uma mostrando a melhoria das propriedades combustíveis do diesel quando aditivados com os biodieseis de modo individual ou com as suas misturas.

# **Capítulo 6**

## **Conclusões**

## 6 CONCLUSÕES

- ✓ Os óleos mostraram sínteses com rendimentos muito próximos, embora os biodieseis de mamona e babaçu tenham apresentado maior dificuldade na purificação. Esses óleos mostraram comportamento newtoniano;
- ✓ A cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas foi eficiente para identificar e determinar a composição dos óleos, cujo teor em ésteres de ácidos graxos mostrou-se bem aproximado ao registrado na literatura, confirmando a presença majoritária de ácidos graxos saturados no óleo de babaçu, de monoinsaturados para o óleo de mamona e de ácido linoleico para os óleos de algodão, soja e milho. Essa composição foi seguida pelos biodieseis e misturas;
- ✓ A acentuada redução da viscosidade do biodiesel em relação aos óleos de origem com o processo de transesterificação mostrou a eficiência das sínteses alcalina via rota etílica;
- ✓ Quanto à viscosidade, as blendas dos biodieseis de algodão, milho e soja, com o B100 de babaçu apresentaram viscosidade menor que seus B100 puros, ao contrário das amostras aditivadas com biodiesel de mamona;
- ✓ Quanto às propriedades de fluxo a frio, as misturas mostraram valores de PEFF bem diferentes dos de seus biodieseis de origem, sendo que a maioria das amostras apresentou valor acima da média esperada, com exceção das misturas SM e MmB, enquanto os pontos de fluidez e névoa das misturas aumentaram nas amostras com biodiesel de mamona;
- ✓ Em relação às propriedades carburantes, amostras aditivadas com biodiesel de babaçu apresentaram o melhor desempenho quanto ao consumo, ao passo que a influência sobre o ponto de fulgor e resíduo de carbono não foram significativas;
- ✓ De modo semelhante, o biodiesel de mamona aumentou a estabilidade térmica do BDETS puro ao contrário do biodiesel de babaçu, enquanto os biodieseis de algodão e de milho provocaram pequena variação no perfil termogravimétrico do biodiesel de soja;
- ✓ Os biodieseis de babaçu e mamona aumentaram a temperatura de oxidação dos demais quando presentes nas misturas binárias;
- ✓ As blendas B3 dos biodieseis estudados e das suas misturas melhoraram os indicadores de cetano (número, índice e melhora de cetano) e reduziram os teores de aromáticos no petrodiesel, apresentando-se dentro de conformidade.

# **Capítulo 7**

## **Sugestões para Trabalhos Futuros**

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Avaliar a conformidade de misturas de biodieseis etílicos de origem vegetal e animal quanto aos parâmetros térmicos, oxidativos, fluidodinâmicos, reológicos e carburantes.
- ✓ Avaliar a conformidade de misturas de biodieseis de maior volume de distribuição no território nacional (via metílica, sebo bovino e óleos de soja) quanto aos parâmetros térmicos, oxidativos, fluidodinâmicos, reológicos e carburantes.
- ✓ Avaliar a conformidade de B3 e B5 com os biodieseis de maior volume de distribuição no território nacional quanto aos parâmetros térmicos, oxidativos e carburantes.
- ✓ Realizar a síntese pela rota metílica os óleos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu e comparar o rendimento e processos de purificação em relação às blendas e a conformidade dessas misturas.
- ✓ Realizar a síntese e otimização com a mistura dos óleos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu pelas rotas etílica e metílica e comparar o rendimento e processos de purificação em relação às blendas.
- ✓ Avaliar o comportamento das misturas de biodiesel investigadas quando submetidas ao armazenamento e as correlações com os ensaios de envelhecimento acelerado, as análises físico-químicas e a variação no perfil dos ácidos graxos por CG-MS.

# **Capítulo 8**

## **Referências Bibliográficas**

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

MELO E. A., Guerra N. B. Ação antioxidante de compostos fenólicos naturalmente presentes em alimentos. SBCTA 36:1-11, 2002.

ABREU, F. R. et al. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols, *Journal of Molecular Catalysis*, **29**: **209**, **2004**.

AGROSOFT BRASIL. Conab estima em 135,5 milhões de toneladas safra de grãos 2007-2008. Disponível em: < [www.agrosoft.org.br](http://www.agrosoft.org.br)>. Acessado em: 16/11/2007.

ALBUQUERQUE, G. A. *Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (Brassica napus)*, João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB, 2006. Dissertação de Mestrado.

ALISKE, M. A.; ZAGONEL, G. F., Measurement of biodiesel concentration in a diesel oil mixture, *Fuel*, **86**: **1461**, **2007**.

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

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

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

BARBOSA, S. L. et al., *Catalisadores Ácidos de Fase Sólida em Reações de Esterificação*, 29ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005.

BELL et al., Effects of composition on fat rheology and crystallization, *Food Chemistry*, **101**: **799**, **2007**.

BERGER, K.G.; The practice of frying. *Porim Technol.*, 9(5): 26, 1984.

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

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

BOCCARDO, R.C., Panorama atual do biodiesel, Curitiba, CEFET-PR, Monografia de especialização, 2004.

BRANDÃO, K. S. R.; PINTO, L. M.; MACIEL, A. P.; SOUSA, A. G.; SILVA, F. C. Aplicação do Planejamento Fatorial e Metodologia de Superfície de Resposta na Otimização da Produção do Biodiesel Metílico de Mamona. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília-DF, 2007.

CAUPIN, H-J.; F. D. GUNSTONE; F. B. PADLEY, *Lipid Technologies and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1997, pp. 787–795.

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

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* 88 (2009) 738–743.

CLAUDY et al. Diesel fuel: determination of onset crystallization temperature, pour point and filter plugging point by differential scanning calorimetry. Correlation with standard test methods 1985, *Fuel*, **65: 861, 1986**.

CRNAJAR , E. D., A. Witchwoot, and W. W. Nawar(1981). Thermal oxidation of a series of saturated triacylglycerols. *J. agr. Food Chem.*

CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, H. J.; SOLEDADE, L.E.B.; FERNANDES JR. V. J.; SOUZA A. G. Rheological Behavior of Castor Oil Biodiesel. *Energy Fuels*;19: 2185-2188, 2005.

DANTAS, H. J. Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão (*Gossypium hisutum*). João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), 2006. Dissertação de Mestrado.

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

DANTAS, M. B.; CONCEIÇÃO, M. M.; FERNANDES JR., V. J.; SANTOS, N. A.; ROSENHAIM, R.; MARQUES, A. L. B.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; Thermal and kinetic study of corn biodiesel obtained by the methanol and ethanol routes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol.87 (3), p. 835–839, 2007.

DEMIRBAS, A.M. Combustion of Biomass. *Energy Sources Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 29 (6): 549-561, 2007.

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

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

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

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

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

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. E.; SABIO, E.; RAMIRO, M. J. Preparation and properties of biodiesel from *cynara cardunculus L.* oil, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38:2927, 1999.**

FELIZARDO, P. M. G. Produção de Biodiesel A partir de Óleos Usados de Frituras. Relatório de Estágio Submetido ao Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2003.

FERREIRA, E. E. et al. Reologia de suspensões minerais: uma revisão, *REM: R. Esc. Minas*, Ouro Preto, 58: 83, 2005

FERREIRA, E. E. et al. Reologia de suspensões minerais: uma revisão, REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 58: 83, 2005

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

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

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

GELBARD, G.; BRES, O; VARGA, R. M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U. F. <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with metanol, *Journal American Oil Chemists Society*, **72:10**, 1995.

GHESTI, G. F. Estudo de Catalisadores para Obtenção de Biodiesel por Transesterificação e Determinação do Rendimento por Espectroscopia Raman. Brasília. Instituto de Química – Laboratório de Catálise da Universidade de Brasília (UNB). 2006. Dissertação de Mestrado.

GÓMEZ, M. E. G. et al., Winterization of waste cooking oil methyl ester to improve cold temperature fuel proprieties, *Fuel*, **81: 33**, 2002.

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

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

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

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*. 88:669-677, 2007.

- KNOTHE, G. Structure indices in FA Chemistry. How relevant is the iodine value? *Journal American Oil Chemists Society*, V.79, P.847-854, 2002.
- KNOTHE, G., Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, *Fuel Processing Technology*, **86: 1059, 2005**.
- KNOTHE, G., Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic Near Infrared Spectroscopy with Correlation to  $^1\text{H}$  Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *Journal American Oil Chemists Society*, **77: 489, 2000**.
- KNOTHE, G., et al., *Manual do Biodiesel*. Traduzido do original The Biodiesel Handbook por Luiz Pereira Ramos, São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
- KODALI, D. R. Oxidative Stability Measurement of High-Stability Oils by Pressure Differential Scanning Calorimeter (PDSC), *J. Agric. Food Chem.*, **53:7653, 2005**.
- KUCEK, K. T. Otimização da Transesterificação Etilica do Óleo de Soja em Meio Alcalino. Curitiba, Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR), 2004. Dissertação de Mestrado.
- LIMA J. R. O., SILVA R. B. E SILVA C. M. Biodiesel de babaçu (*Orignya sp.*) obtido por via etanólica, *Química Nova*, 30: 600-603, 2007.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel Production: a review. *Bioresource Technology*, **70:1-15, 1999**.
- MACHADO, J. C. V., Reologia e Escoamento de Fluidos: Ênfase na Indústria de Petróleo, Rio de Janeiro: Interciência, 2002.
- MITTELBAACH, M. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel. *Bioresource Technology*, 27(5):435–437, 1996.
- MITTELBAACH, M., S. GANGL, Long Storage Stability of Biodiesel Made from Rapeseed and Used Frying Oil, *Ibid.* 78: 573-577 (2001).
- MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. Determinação de Misturas de Biodiesel de Soja e Mamona em Diferentes Matrizes de Óleo Diesel usando RMN de  $^1\text{H}$ , II Congresso Brasileiro da Rede de Biodiesel, Brasília-DF, **2007**.
- MORETTO, E.; FETT, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo: Livraria Varela, 1998.

- MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. *Análise térmica de materiais*. São Paulo, 2002.
- MUNDSTEIN, LUCIANE. V. R., GONÇALVES, VALTER. L. C., MOTA, CLAUDIO. J. A. Misturas de Biodiesel – Melhoria das Propriedades Térmicas e Dinâmicas de Biodiesel de Mamona, Sebo e Palma. II Congresso Brasileiro da Rede de Biodiesel, Brasília, DF, **2007**.
- NASCIMENTO, M. G.; COSTA NETO, P. R.; MAZZUCO, L. M. Biotransformação de Óleos e Gorduras. *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*, **19:28, 2001**.
- NAWAR, W.W. Lipids in fennema, *O. R. Food Chemistry*, **2: 176, 1985**.
- NEFF, W. E.; SELKE, E.; MOUNTS, T. L.; RINSCH, W.; FRANKEL, E. N.; ZEITOUN, M. A. M. Effect of Triacylglycerol Composition and Structures on Oxidative Stability of Oils from Selected Soybean Germplasm. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 69(2), 111-18 1992.
- O'BRIEN, R. D. *Fat and oils: formulating and processing for applications / 3rd ed.* CRC Press, p. 2005
- PARENTE, E. J. S. *Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado*. Fortaleza: Unigráfica, Brasil, 2003.
- POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil, *Energy Policy*, 2007.
- RAMALHO V. C. E JORGE N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos, *Química Nova*, (4)29: 755, 2006.
- RIGA, A. T.; Collins, R.; Mlachak, G. Oxidative behavior of polymers by thermogravimetric analysis, differential thermal analysis, and pressure differential scanning calorimetry. *Thermochim Acta*, 324: 135, 1998.
- RODRIGUES J. A. E CARDOSO F. P. Correlating Chemical Structure and Physical Properties of Vegetable Oil Esters, *Journal American Oil Chemists Society*, **83: 353, 2006**.
- RODRIGUES, H.S., Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira Latino Americana macaúba - *Acrocomia aculeata*, Ribeirão Preto, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade de São Paulo, Tese de Doutorado, 2007.

SANTOS, J. R. J. et al., Otimização do Processo de Produção do Biodiesel Metílico de Babaçu Usando o Planejamento Fatorial., II Congresso Brasileiro da Rede de Biodiesel, Brasília, DF, 2007.

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

SCHARMER, K. Biodiesel from set-aside land. A story of success? **In. Sustainable Agriculture for Food, Energy and Industry**. James and James Ltd. London. p. 844-848, 1998.

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

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

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

SILVA, F. C.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Resistência ao Stress Térmico de Misturas de Biodieseis Etilicos de Óleos de Milho, Algodão e Babaçu pela Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada Dinâmica. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília-DF, 2007.

SILVA, M. C. D.; CANDEIA, R. A.; ROSENHAIM, R.; FILHO, M. G. R.C.; DAMASCENO, S. S.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; CAVALCANTI, E. H. S. *Análise da Tendência Antioxidante do Cardanol no Biodiesel Etilico de Algodão por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC)*. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília-DF, 2007.

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

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

- SOLDI, R. A.; OLIVEIRA, A. R. S.; RAMOS, Luiz P.; OLIVEIRA, M. A. F.; Aditivo Redutor dos Pontos de Névoa do Biodiesel dos óleos de soja e de palma e de suas misturas com o petrodiesel. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília-DF, 2007.
- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B., *Química Orgânica*, 8ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- SORIANO, JR N. U.; MIGO V. P.; MATSUMURA M., Ozonied vegetable oil as pour point depresant neat biodiesel. *Fuel*, **85: 25, 2005**.
- SRISVASTAVA, A.; PRASAD, R., Triglycerides-based diesel fuels, *Renewable and Sustainable Energy*, **4: 111, 2000**.
- STRECKER, L. R.; MAZA, A. WINNIE, G.F. Corn oil: composition, processing and utilization. In: Erickson, Dr.; World conference proceeding edible fats and oils processing: basic principles and modern practices. Champaign: American Oil Chemists Society, 309-323, 1990.
- SUAREZ, P. A. et al., Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica, *Química Nova*, **30, 667, 2007**.
- TEIXEIRA, M. A., Heat and power demands in babassu palm oil extraction industry in Brazil, *Energy Conversion and Management* **46: 2068, 2005**.
- TEIXEIRA, M. A.; CARVALHO, M. G., Regulatory mechanism for biomass renewable energy in Brazil, a case study of the Brazilian Babassu oil extraction industry, *Energy*, **32: 999, 2007**.
- VELASCO, J.; ANDERSEN, M. L.; SKIBSTED, L. H. Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry. *Food Chemistry*, **85:623-632, 2004**.
- VERGARA P.; WALLY A. N., Estudo do comportamento de óleo de soja e de arroz reutilizados em frituras sucessivas de batata, **24: 207 2006**.

VIEIRA, J. A. V.; LIMA, M. S. DA SILVA. *Remoção e Reabsorção de Água em Biodiesel de Mamona & Soja*. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília-DF, 2007.

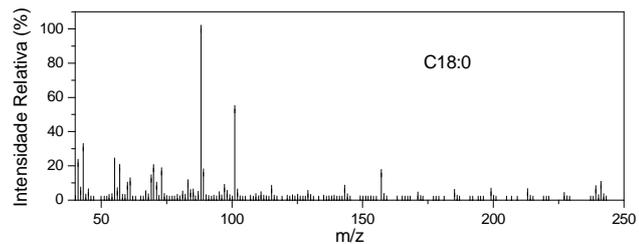
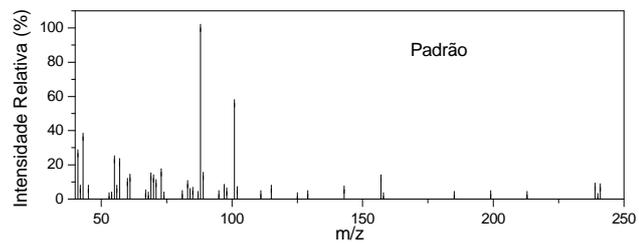
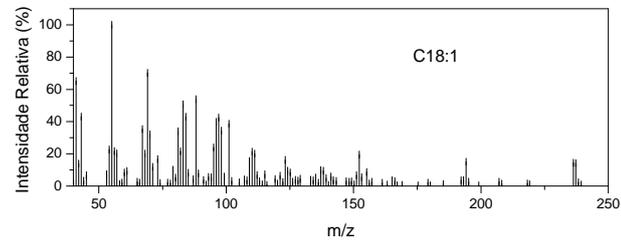
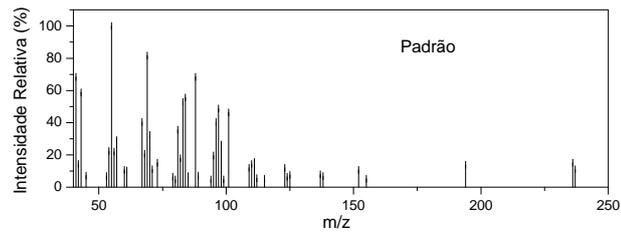
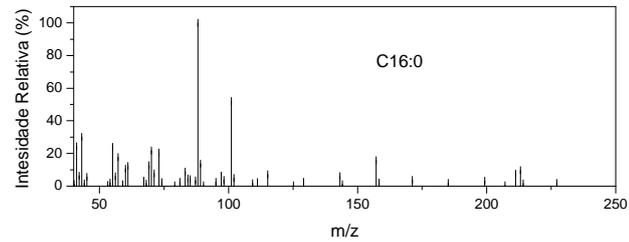
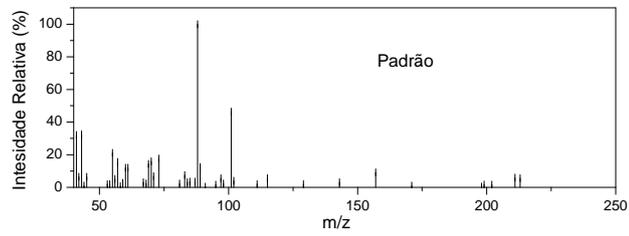
ZEMAN, A.; BECKER, V.; PEPPER, K. Deposit formation in aero engines: Investigation by pressure differential scanning calorimetry (PDSC). *Thermochim. Acta*, 219: 305, 1993.

*REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

# **Apêndice**

## APÊNDICE

Espectros (GC-MS) de alguns ésteres etílicos dos biodieseis investigados



# Anexos

## ANEXOS

### ANEXO 1: REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 1/2008

#### 1. Objetivo

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

#### 2. Normas Aplicáveis

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

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

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

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

##### 2.1. Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos – Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e °API – Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo – Determinação da corrosividade – método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo – Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens

NBR 14747	Óleo Diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15341	Biodiesel – Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15342	Biodiesel – Determinação de monoglicerídeos, diglicerídeos e ésteres totais em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15343	Biodiesel – Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel – Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel de mamona
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica

## 2.2. Métodos ASTM

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

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

### 2.3. Métodos EN/ ISO

<b>MÉTODO</b>	<b>TÍTULO</b>
EN 116	Determination of Cold Filter Plugging Point
EN ISO 2160	Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test
EN ISO 3104	Petroleum Products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products – Laboratory determination of density – Hydrometer method
EN ISO 3679	Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup method
EN ISO 3987	Petroleum Products – Lubricating oils and additives – Determination of sulfated ash
EN ISO 5165	Diesel fuels – Determination of the ignition quality of diesel fuels – Cetane engine
EN 10370	Petroleum Products – Determination of carbon residue – Micro Method
EN ISO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube
EN ISO 12662	Liquid Petroleum Products – Determination of contamination in middle distillates

EN ISO 12937	Petroleum Products – Determination of water – Coulometric Karl Fischer Titration
EN 14103	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value
EN 14105	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content – (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol content
EN 14107	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN ISO 20846	Petroleum Products – Determination of low sulfur content – Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products – Determination of sulfur content of automotive fuels – Wavelength- dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Tabela I: Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total., máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93 -	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total., máx.	mg/kg	50	- -	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553	-	EN 14538

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

\*

\*Nota:

- (1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.
- (5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:
  - a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;
  - b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;
  - c) glicerol total., triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;
  - d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.
- (6) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (7) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
- (8) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.
- (9) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.
- (10) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

TABELA II – PONTO DE ENTUIMENTO DE FITRO A FRIO

UF	LIMITE MÁXIMO, °C											
	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
SP MG MS	12	12	12	7	3	3	3	3	7	9	9	12
GO DF MT ES RJ	12	12	12	10	5	5	5	8	8	10	12	12
PR SC RS	10	10	7	7	0	0	0	0	0	7	7	10