

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação  
em Química



Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão  
e do efeito da adição de antioxidantes ( $\alpha$ -tocoferol e BHT)

**Amanda Duarte Gondim**

---

Tese de Doutorado  
Natal/RN, março de 2009

Amanda Duarte Gondim

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA E OXIDATIVA DO BIODIESEL  
DE ALGODÃO E DO EFEITO DA ADIÇÃO DE ANTIOXIDANTES (  $\alpha$  -  
TOCOFEROL E BHT)**

Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós Graduação em Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientador: Dr. Valter José Fernandes Júnior

**Natal - RN  
2009**

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Setorial de Química

Gondim, Amanda Duarte.

Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão e do efeito da adição de antioxidantes ( $\alpha$ -tocoferol e BHT) / Amanda Duarte Gondim. Natal, RN, 2009. 247 f.

Orientador: Valter José Fernandes Júnior

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Óleo vegetal - Combustível – Tese. 2. Biodiesel – Tese. 3. Transesterificação – Tese. 4. Antioxidante – Tese. 5. Estabilidade Oxidativa – Tese. 6. P-DSC – Tese. I. Fernandes Jr, Valter José. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UFRN/BSE- Química

CDU 662.756.3


AMANDA DUARTE GONDIM


**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA E OXIDATIVA DO  
BIODIESEL DE ALGODÃO E DO EFEITO DA ADIÇÃO DE  
ANTIOXIDANTES ( $\alpha$ -TOCOFEROL E BHT)**

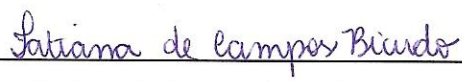
Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutor em Química.

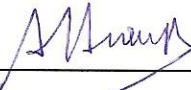
Aprovada em: 20 de março de 2009.

Comissão Examinadora:

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Antonio Gouveia de Souza – UFPB

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Marta Maria da Conceição – UFCG

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Tatiana de Campos Bicudo – UFRN

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Antonio Souza de Araujo – UFRN

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Valtér José Fernandes Junior – UFRN (orientador)

*Aos meus pais Hamilton e Neyde  
e ao meu esposo Stefan pelo carinho,  
apoio e compreensão.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por estar comigo em todos os instantes, e por presentear com a vida.

Ao professor Dr. Valter José Fernandes Júnior, pela orientação e oportunidade da realização deste trabalho, e sobre tudo pelo seu carisma, amizade e simplicidade.

Ao Prof. Dr. Antonio Souza de Araújo pelas contribuições e apoio na realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Antonio Gouveia de Souza pelo carinho e incentivo, e por conceder a realização da parte prática em seu Laboratório, LACOM.

Ao meu amigo, Clóvis José Fernandes, pelo incentivo e companheirismo.

A Professora Dra. Marta Maria da Conceição pelas contribuições como examinadora da qualificação e amizade.

Ao meu amigo, Raul Rosenhaim, pelo companheirismo e auxílio nas realizações das análises.

A Regina, Edjane, Marcílio, Patrícia e Hellyda, pelo carinho e amizade em todos momentos.

Aos meus amigos do LCL pela amizade e pelo auxílio na realização deste trabalho: Camila, André, Lívia, Fabíola, Mariana, Rafaela, Giovana, e os demais estagiários que passaram pelo LCL.

Aos meus colegas do Laboratório de Catálise: Marcela, Anne Gabriela, Késia, Ana Cláudia, Geraldo, Stevie e Ricardo.

A Fátima Dutra (CENPES – PETROBRAS), pelos ensinamentos nas análises de Biodiesel por cromatografia gasosa.

Agradecimento especial a minha família: Neyde (mãe), Hamilton (pai), Hugo e Victor (irmãos), Stefan (marido) e Glória (Sogra).

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

## RESUMO

Este trabalho tem como objetivo estudar o efeito da adição de agentes antioxidantes, tais como o  $\alpha$ -tocoferol e BHT sobre a estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão (B100), obtido pelas rotas metílicas e etílicas. Foram determinadas as principais propriedades físico-químicas do óleo de algodão e do B100, além das caracterizações através de Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho (FTIR) e Cromatografia Gasosa (CG). O estudo da eficiência dos antioxidantes adicionados, nas concentrações de 200, 500, 1000, 1500 e 2000 ppm, para as estabilidades térmicas e oxidativa, foi realizado através da Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão (P-DSC) e Rancimat. As amostras de biodiesel apresentaram-se dentro das especificações estabelecidas pela Resolução da ANP N° 7/2008. A adição de ambos os antioxidantes, mesmo em baixa concentração (200 ppm), aumentou a estabilidade térmica dos B100. Através das curvas DTA e DSC, foram estudadas as transições físico-químicas ocorridas no biodiesel. O tempo inicial (OIT) e temperatura ( $T_p$ ) de oxidação, determinados através das curvas P-DSC, mostraram que o  $\alpha$ -tocoferol tem comportamento pró-oxidante para algumas concentrações elevadas. O BHT apresentou melhor resultado do que o  $\alpha$ -tocoferol, com relação à resistência à oxidação.

**Palavras-Chaves:** Biodiesel. Trasterificação. Antioxidante. Estabilidade Oxidativa. P-DSC.

## ABSTRACT

This work aims to study the effects of adding antioxidants, such as,  $\alpha$ -tocopherol and BHT on the thermal and oxidative stability of biodiesel from cottonseed (B100). The Biodiesel was obtained through the methylal and ethylal routes. The main physical and chemical properties of cotton seed oil and the B100 were determined and characterized by FTIR and GC. The study of the efficiency of antioxidants, mentioned above, in concentrations of 200, 500, 1000, 1500, 2000ppm, to thermal and oxidative stability, was achieved by Thermogravimetry (TG), Differential Thermal Analysis (DTA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Differential Scanning Calorimetry - Hi-Pressure (P-DSC) and Rancimat. The Biodiesel obtained are within the specifications laid down by Resolution of ANP N°7/2008. The results of TG curves show that the addition of both antioxidants, even in the lowest concentration, increases the thermal stability of Biodiesels. Through the DTA and DSC it was possible to study the physical and chemical transitions occurred in the process of volatilization and decomposition of the material under study. The initial time (OT) and temperature (Tp) of oxidation were determined through the P-DSC curve and they showed that the  $\alpha$ -tocopherol has a pro-oxidant behavior for some high concentrations. The BHT showed better results than the  $\alpha$ -tocopherol, with regard to the resistance to oxidation.

**Key words:** Biodiesel. Transesterification. Antioxidants. P-DSC.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1</b>	Mapa das reservas aprovadas de petróleo no mundo.....	29
<b>Figura 3.2</b>	Ciclo de carbono e biocombustíveis.....	31
<b>Figura 3.3</b>	Equação geral da transesterificação de um triglicerídeo.....	47
<b>Figura 3.4</b>	Esquema das reações intermediárias da transesterificação.....	48
<b>Figura 3.5</b>	Esquema do perfil cinético da transesterificação de um triglicerídeo.....	49
<b>Figura 3.6</b>	Esquema geral do mecanismo da autoxidação. RH – ácidos graxos insaturados; R <sup>•</sup> - Radical livre; ROO <sup>•</sup> - Radical peróxido, e ROOH – hidroperóxido.....	53
<b>Figura 3.7</b>	Mecanismo de ação de antioxidantes primários.....	54
<b>Figura 3.8</b>	Representação da molécula dos tocoferóis.....	55
<b>Figura 3.9</b>	Estruturas fenólicas dos antioxidantes sintéticos.....	57
<b>Figura 3.10</b>	Processo de Partição de uma amostra por cromatografia gasosa.....	59
<b>Figura 3.11</b>	Sistema cromatográfico para cromatografia gasosa.....	60
<b>Figura 3.12</b>	Injetor com e sem divisão de fluxo para cromatografia gasosa de alta resolução.....	62
<b>Figura 3.13</b>	Detectores por ionização de chama (DIC).....	63
<b>Figura 3.14</b>	Cromatograma padrão (NBR 15343).....	64
<b>Figura 3.15</b>	Termogravimetria dinâmica.....	67
<b>Figura 3.16</b>	Termogravimetria semi-Isotérmica.....	68
<b>Figura 3.17</b>	Termogravimetria isotérmica.....	68
<b>Figura 3.18</b>	Esquema do forno de uma termobalança.....	69
<b>Figura 3.19</b>	Comparação entre as curvas de TG (a) e DTG (b).....	71
<b>Figura 3.20</b>	Curva típica obtida pela técnica de DTA.....	72
<b>Figura 3.21</b>	Curva típica obtida de DSC.....	73
<b>Figura 3.22</b>	Esquema básico de um equipamento de PDSC.....	74
<b>Figura 3.23</b>	Curva típica para obtenção da OIT.....	75
<b>Figura 3.24</b>	Ensaio de estabilidade a oxidação ilustrando a determinação do ponto de Período de Indução.....	77

<b>Figura 3.25</b>	Curva típica do ensaio de estabilidade oxidativa.....	78
<b>Figura 4.1</b>	Reação do metóxido de potássio com o óleo de algodão, no reator EROSTAR.....	81
<b>Figura 4.2</b>	Separação da glicerina e do biodiesel de algodão da rota metílica.....	81
<b>Figura 4.3</b>	Processo de lavagem do biodiesel metílico.....	82
<b>Figura 4.4</b>	Fluxograma geral da produção de biodiesel.....	83
<b>Figura 4.5</b>	Titulador Potenciométrico Automático de bancada.....	85
<b>Figura 4.6</b>	Densímetro Digital de bancada, DE-40.....	92
<b>Figura 4.7</b>	Tampa do aparelho de Ponto de Fulgor. Fonte: ASTM D93.....	94
<b>Figura 4.8</b>	Equipamento de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX-800).....	95
<b>Figura 4.9</b>	Curva de calibração utilizada para a determinação enxofre do EDX-800.....	96
<b>Figura 4.10</b>	Viscosímetro Cinemático TVB445.....	97
<b>Figura 4.11</b>	Equipamento de determinação do Resíduo de Carbono.....	99
<b>Figura 4.12</b>	Espectrômetro de Infravermelho Médio por Transformação de Fourier (FT-IR).....	100
<b>Figura 4.13</b>	Equipamento de Cromatografia Gasosa utilizado para análise de biodiesel.....	101
<b>Figura 4.14</b>	Curva de calibração para determinação de metanol, construída pelo programa CROMSQUEST .....	104
<b>Figura 4.15</b>	Equipamento de P-DSC (Laboratório de Materiais e Biocombustíveis - UFPB).....	108
<b>Figura 4.16</b>	Equipamento de Rancimat, modelo 843.....	109
<b>Figura 5.1</b>	Espectro de FT-IR (Transmitância) sobreposto do óleo de algodão, biodiesel de algodão metílico e etílico, na região de 400-4000 $\text{cm}^{-1}$ .....	115
<b>Figura 5.2</b>	Espectro de FT-IR (Absorbância) sobreposto do óleo de algodão, biodiesel de algodão metílico e etílico, na região de 400-4000 $\text{cm}^{-1}$ .....	116

<b>Figura 5.3</b>	Espectro de FT-IR (Absorbância) sobreposto do óleo de algodão, biodiesel de algodão metílico e etílico, na região de 2400-4000 $\text{cm}^{-1}$ .....	116
<b>Figura 5.4</b>	Espectro de FT-IR (Absorbância) sobreposto do óleo de algodão, biodiesel de algodão metílico e etílico, na região de 1200-1600 $\text{cm}^{-1}$ .....	117
<b>Figura 5.5</b>	Cromatograma de determinação de metanol e etanol do biodiesel de algodão metílico.....	119
<b>Figura 5.6</b>	Cromatograma de determinação de metanol e etanol do biodiesel de algodão etílico.....	119
<b>Figura 5.7</b>	Cromatograma de determinação e quantificação de ésteres do biodiesel de algodão metílico.....	120
<b>Figura 5.8</b>	Cromatograma de determinação e quantificação de ésteres do biodiesel de algodão etílico.....	120
<b>Figura 5.9</b>	Curvas TG/DTG: (a) Óleo de algodão; (b) Biodiesel de algodão metílico e (c) Biodiesel de algodão etílico.....	123
<b>Figura 5.10</b>	Curvas TG sobreposta do óleo de algodão e do biodiesel de algodão metílico e biodiesel de algodão etílico.....	125
<b>Figura 5.11</b>	Curvas TG/DTG do biodiesel de algodão metílico aditivado com $\alpha$ -tocoferol: (a) B100 metílico + 200ppm de $\alpha$ -tocoferol; (b) B100 metílico + 500ppm de $\alpha$ -tocoferol; (c) B100 metílico + 1000ppm de $\alpha$ -tocoferol; (d) B100 metílico + 1500ppm de $\alpha$ -tocoferol; (e) B100 metílico + 2000ppm de $\alpha$ -tocoferol.....	127
<b>Figura 5.12</b>	Curvas TG sobreposta do biodiesel rota metílica aditivada com $\alpha$ -tocoferol.....	129
<b>Figura 5.13</b>	Curvas DTG sobreposta do biodiesel rota metílica aditivada com $\alpha$ -tocoferol.....	130
<b>Figura 5.14</b>	Curva TG sobreposta do B100 metílico (sem antioxidante), B100 metílico + 200ppm de $\alpha$ -tocoferol e B100 metílico + 1000ppm de $\alpha$ -tocoferol.....	131

<b>Figura 5.15</b>	Curvas TG/DTG do biodiesel de algodão etílico aditivado $\alpha$ -tocoferol: (a) B100 etílico + 200ppm de $\alpha$ -tocoferol; (b) B100 etílico + 500ppm de $\alpha$ -tocoferol; (c) B100 etílico + 1000ppm de $\alpha$ -tocoferol; (d) B100 etílico + 1500ppm de $\alpha$ -tocoferol; (e) B100 etílico + 2000ppm de $\alpha$ -tocoferol.....	132
<b>Figura 5.16</b>	Curvas TG sobreposta do biodiesel rota etílica aditivada com $\alpha$ -tocoferol .....	134
<b>Figura 5.17</b>	Curvas DTG sobreposta do biodiesel rota etílica aditivada com $\alpha$ -tocoferol.....	134
<b>Figura 5.18</b>	Curvas TG/DTG do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT: (a) B100 metílico + 200 ppm de BHT; (b) B100 metílico + 500 ppm de BHT; (c) B100 metílico + 1000 ppm de BHT; (d) B100 metílico + 1500 ppm de BHT; (e) B100 metílico + 2000 ppm de BHT.....	136
<b>Figura 5.19</b>	Curvas TG sobreposta do biodiesel de algodão aditivado com BHT.....	138
<b>Figura 5.20</b>	Curvas DTG sobreposta de biodiesel de algodão aditivada com BHT.....	138
<b>Figura 5.21</b>	Curvas TG/DTG do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT: (a) B100 etílico + 200 ppm de BHT; (b) B100 etílico + 500 ppm de BHT; (c) B100 etílico + 1000 ppm de BHT; (d) B100 etílico + 1500 ppm de BHT; (e) B100 etílico + 200 ppm de BHT.....	140
<b>Figura 5.22</b>	Curva TG/DTG sobreposta do biodiesel de Algodão Etílico aditivada com BHT.....	142
<b>Figura 5.23</b>	Curva TG/DTG sobreposta do biodiesel de Algodão Etílico aditivada com BHT.....	142
<b>Figura 5.24</b>	Curvas TG sobreposta do biodiesel de algodão metílico, biodiesel de algodão metílico + 2000ppm de $\alpha$ -tocoferol e biodiesel de algodão metílico + 2000ppm de BHT.....	144
<b>Figura 5.25</b>	Curva DTA: (a) Óleo de algodão; (b) Biodiesel de algodão metílico e (c) Biodiesel de algodão etílico.....	145

<b>Figura 5.26</b>	Curvas DTA sobreposta do biodiesel de algodão metílico e etílico.....	147
<b>Figura 5.27</b>	Curvas DTA sobreposta do biodiesel de algodão metílico com $\alpha$ -tocoferol.....	148
<b>Figura 5.28</b>	Curvas DTA sobreposta do biodiesel de algodão metílico, sem antioxidante e com 200 e 2000ppm de $\alpha$ -tocoferol.....	150
<b>Figura 5.29</b>	Curvas DTA sobreposta do biodiesel de algodão etílico com $\alpha$ -tocoferol.....	151
<b>Figura 5.30</b>	Curvas DTA sobreposta do biodiesel de algodão metílico com BHT.....	153
<b>Figura 5.31</b>	Curvas DTA sobreposta do biodiesel de algodão etílico com BHT.....	155
<b>Figura 5.32</b>	Curvas DSC sobreposta do biodiesel de algodão metílico e etílico.....	157
<b>Figura 5.33</b>	Curvas DSC sobreposta do biodiesel de algodão metílico aditivado com $\alpha$ -tocoferol.....	159
<b>Figura 5.34</b>	Curvas DSC sobrepostas de biodiesel de algodão etílico com $\alpha$ -tocoferol.....	161
<b>Figura 5.35</b>	Curvas DSC sobrepostas de biodiesel de algodão metílico com BHT.....	163
<b>Figura 5.36</b>	Curvas DSC sobreposta do biodiesel de algodão etílico aditivada com BHT.....	164
<b>Figura 5.37</b>	Curvas DSC sobrepostas do biodiesel metílico (sem antioxidante), biodiesel metílico 200ppm de $\alpha$ -tocoferol e biodiesel metílico + 200ppm de BHT.....	165
<b>Figura 5.38</b>	Curvas P-DSC sobrepostas do biodiesel de algodão metílico e etílico.....	166
<b>Figura 5.39</b>	Curvas P-DSC sobrepostas do biodiesel de algodão metílico aditivado com $\alpha$ -tocoferol.....	167
<b>Figura 5.40</b>	Curvas P-DSC sobrepostas do biodiesel de algodão etílico aditivado com $\alpha$ -tocoferol.....	169
<b>Figura 5.41</b>	Curvas P-DSC sobrepostas do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT.....	170

<b>Figura 5.42</b>	Curvas P-DSC sobrepostas do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT.....	171
<b>Figura 5.43</b>	Curvas P-DSC, método isotérmico, do óleo de algodão, biodiesel de algodão metílico e etílico .....	172
<b>Figura 5.44</b>	Curvas P-DSC, método isotérmico, do biodiesel de algodão metílico aditivado com $\alpha$ - tocoferol.....	173
<b>Figura 5.45</b>	Curvas P-DSC, método isotérmico, do biodiesel de algodão etílico aditivado com $\alpha$ - tocoferol.....	174
<b>Figura 5.46</b>	Curvas P-DSC, método isotérmico, do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT.....	175
<b>Figura 5.47</b>	Curvas P-DSC, método isotérmico, do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT.....	176
<b>Figura 5.48</b>	Curvas Rancimat (teste de estabilidade oxidativa) sobreposta do biodiesel de algodão metílico e etílico.....	177
<b>Figura 5.49</b>	Curvas Rancimat do Biodiesel de Algodão Metílico às temperaturas de 110, 120, 130e 140°C.....	178
<b>Figura 5.50</b>	Gráfico da extrapolação (25°C) do biodiesel de algodão metílico.....	179
<b>Figura 5.51</b>	Curvas Rancimat do biodiesel de algodão etílico às temperaturas de 110, 120, 130 e 140°C.....	180
<b>Figura 5.52</b>	Gráfico da extrapolação (25°C) do biodiesel de algodão etílico.....	181
<b>Figura 5.53</b>	Curvas Rancimat do biodiesel de algodão metílico aditivado com $\alpha$ -tocoferol.....	182
<b>Figura 5.54</b>	Curvas Rancimat do biodiesel de algodão etílico aditivado com $\alpha$ -tocoferol.....	183
<b>Figura 5.55</b>	Curvas Rancimat do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT.....	185
<b>Figura 5.56</b>	Curvas Rancimat do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT.....	186
<b>Figura 5.57</b>	Gráfico do Rancimat versus P-DSC do biodiesel de algodão metílico aditivado com $\alpha$ -tocoferol.....	187

<b>Figura 5.58</b>	Gráfico do Rancimat versus P-DSC do biodiesel de algodão etílico aditivado com $\alpha$ -tocoferol.....	188
<b>Figura 5.59</b>	Gráfico do Rancimat versus P-DSC do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT.....	188
<b>Figura 5.60</b>	Gráfico do Rancimat versus P-DSC do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT.....	189

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b>	Característica físico-química de óleo de algodão.....	34
<b>Tabela 3.2</b>	Composição de ácidos graxos do óleo de algodão.....	34
<b>Tabela 3.3</b>	Aumento gradual de adição de biodiesel no diesel comercializado no Brasil (pretensão governamental).....	40
<b>Tabela 3.4</b>	Técnicas de injeção em cromatografia gasosa de alta resolução.....	61
<b>Tabela 4.1</b>	Condições de operação do cromatografo para análise de determinação de metanol e etanol.....	102
<b>Tabela 4.2</b>	Condições de programação de temperatura do forno para análise de teor de éster.....	105
<b>Tabela 4.3</b>	Relação de ésteres e a concentração percentual relativa do padrão F.A.M.E (C8-C24).....	105
<b>Tabela 5.1</b>	Propriedades físico-químicas do óleo de algodão.....	111
<b>Tabela 5.2</b>	Características físico-químicas do biodiesel de algodão obtido por rota metílica e etílica.....	113
<b>Tabela 5.3</b>	Dados obtidos na determinação de metanol e etanol do biodiesel de algodão metílico e etílico por cromatografia gasosa.....	119
<b>Tabela 5.4</b>	Dados obtidos na determinação e quantificação do total de ésteres do biodiesel de algodão metílico e etílico por cromatografia gasosa.....	121
<b>Tabela 5.5</b>	Dados termogravimétricos do óleo de algodão, biodiesel de algodão rota metílica e etílica.....	124
<b>Tabela 5.6</b>	Dados da temperatura máxima de pico da termodecomposição do óleo de Algodão e do biodiesel de algodão metílico e etílico.....	125
<b>Tabela 5.7</b>	Dados termogravimétricos do biodiesel de algodão metílico aditivado com $\alpha$ -tocoferol.....	128
<b>Tabela 5.8</b>	Resultados da temperatura máxima da termodecomposição do biodiesel de algodão metílico aditivado com $\alpha$ -tocoferol.....	130
<b>Tabela 5.9</b>	Dados termogravimétricos do biodiesel de algodão etílico aditivado com $\alpha$ -tocoferol.....	133
<b>Tabela 5.10</b>	Temperatura máxima da termodecomposição do biodiesel de	



	algodão etílico aditivado com $\alpha$ -tocoferol.....	135
<b>Tabela 5.11</b>	Dados termogravimétricos do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT.....	137
<b>Tabela 5.12</b>	Temperatura máxima da termodecomposição do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT.....	139
<b>Tabela 5.13</b>	Dados da análise termogravimétrica do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT.....	141
<b>Tabela 5.14</b>	Temperatura máxima da termodecomposição do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT.....	143
<b>Tabela 5.15</b>	Temperatura de pico das transições físico-químicas obtidas por DTA do óleo de algodão, biodiesel metílico e etílico.....	146
<b>Tabela 5.16</b>	Temperatura de pico das transições físico-químicas obtidas por DTA do biodiesel de algodão metílico aditivado com $\alpha$ -tocoferol...	149
<b>Tabela 5.17</b>	Temperatura de pico das transições físico-químicas obtidas por DTA do biodiesel de algodão etílico aditivado com $\alpha$ -tocoferol.....	152
<b>Tabela 5.18</b>	Temperatura de pico das transições físico-químicas obtidas por DTA do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT.....	154
<b>Tabela 5.19</b>	Temperatura de pico das transições físico-químicas obtidas por DTA do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT.....	156
<b>Tabela 5.20</b>	Dados da análise DSC do biodiesel de algodão metílica e etílico..	158
<b>Tabela 5.21</b>	Dados do DSC do biodiesel de algodão metílica aditivado com $\alpha$ -tocoferol.....	160
<b>Tabela 5.22</b>	Dados da análise DSC do biodiesel de algodão etílico aditivado com $\alpha$ -tocoferol.....	162
<b>Tabela 5.23</b>	Dados da análise DSC do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT.....	163
<b>Tabela 5.24</b>	Dados da análise DSC do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT.....	164
<b>Tabela 5.25</b>	Valores de OT e $T_p$ obtidas pela análise de P-DSC através do método dinâmico do óleo de algodão, do biodiesel de algodão metílico e etílico.....	167
<b>Tabela 5.26</b>	Valores de OT e $T_p$ obtidas pela análise de P-DSC através do método dinâmico do biodiesel de algodão metílico aditivado com	

	$\alpha$ -tocoferol.....	168
<b>Tabela 5.27</b>	Valores de OT e T <sub>p</sub> obtidas pela análise de P-DSC através do método dinâmico do biodiesel de algodão etílico aditivado com $\alpha$ -tocoferol.....	169
<b>Tabela 5.28</b>	Valores de OT e T <sub>p</sub> obtidas pela análise de P-DSC através do método dinâmico do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT.....	170
<b>Tabela 5.29</b>	Valores de OT e T <sub>p</sub> obtidas pela análise de P-DSC através do método dinâmico do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT.....	171
<b>Tabela 5.30</b>	Valores de tempo inicial de oxidação obtidos pela análise de P-DSC, método isotérmico, do biodiesel de algodão metílico e etílico.....	172
<b>Tabela 5.31</b>	Valores de tempo inicial de oxidação obtidos pela análise de P-DSC, método isotérmico, do biodiesel de algodão metílico aditivado com $\alpha$ -tocoferol.....	173
<b>Tabela 5.32</b>	Valores de tempo inicial de oxidação obtidos pela análise de P-DSC, método isotérmico, do biodiesel de algodão etílico aditivado com $\alpha$ -tocoferol.....	174
<b>Tabela 5.33</b>	Valores de tempo inicial de oxidação obtidos pela análise de P-DSC, método isotérmico, do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT.....	175
<b>Tabela 5.34</b>	Valores de tempo inicial de oxidação obtidos pela análise de P-DSC, método isotérmico, do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT.....	176
<b>Tabela 5.35</b>	Valores de período de indução obtidos pela análise de Rancimat do biodiesel de algodão metílico e etílico.....	178
<b>Tabela 5.36</b>	Valores de período de indução obtidos pela análise de Rancimat do biodiesel de algodão metílico nas temperaturas de 110, 120, 130 e 140°C.....	179
<b>Tabela 5.37</b>	Valores de período de indução obtidos pela análise de Rancimat do biodiesel de algodão etílico nas temperaturas de 110, 120,	

	130 e 140°C.....	181
<b>Tabela 5.38</b>	Valores de período de indução obtidos pela análise de Rancimat do biodiesel de algodão metílico aditivado com $\alpha$ -tocoferol.....	183
<b>Tabela 5.39</b>	Valores de período de indução obtidos pela análise de Rancimat do biodiesel de algodão etílico aditivado com $\alpha$ -tocoferol.....	184
<b>Tabela 5.40</b>	Valores de período de indução obtidos pela análise de Rancimat do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT.....	185
<b>Tabela 5.41</b>	Valores de período de indução obtidos pela análise de Rancimat do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT.....	186

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\nu$  - Viscosidade Cinemática

$C$  – Constante de viscosidade do capilar

$m$  – massa

$t$  - tempo

$T_a$  – Temperatura da amostra

$t_f$  – Temperatura final

$t_i$  – Temperatura inicial

$T_{m\acute{a}x}$  – Temperatura máxima

$T_p$  – Temperatura de oxidação

$T_r$  – Temperatura da referência

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	22
2	<b>OBJETIVO</b> .....	27
2.1	OBJETIVO GERAL .....	27
2.2	OBJETIVO ESPECÍFICO.....	27
3.	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	28
3.1	SITUAÇÃO ENERGÉTICA NO BRASIL E MUNDO.....	28
3.2	ENERGIA RENOVÁVEL.....	30
3.3	ÓLEO VEGETAL.....	31
3.3.1	<b>Óleo de Algodão</b> .....	32
3.3.2	<b>Óleo Vegetal com Alternativa de Combustível</b> .....	35
3.4	BIODIESEL .....	36
3.4.1 -	<b>Biodiesel de Algodão</b> .....	37
3.4.2	<b>Inclusão do Biodiesel na Matriz Energética do Brasil e do Mundo</b> .....	38
3.4.2.1	Política Atual do Biodiesel no Brasil.....	41
3.4.3	<b>Especificações do Biodiesel</b> .....	44
3.4.4	<b>Processo de Produção de Biodiesel</b> .....	45
3.4.4.1	Reação de Transesterificação .....	47
3.5	ESTABILIDADE OXIDATIVA.....	50
3.5.1	<b>Reação de Oxidação</b> .....	53
3.6	ANTIOXIDANTE.....	54
3.6.1	<b>Antioxidantes Naturais</b> .....	55
3.6.2	<b>Antioxidantes Artificiais</b> .....	56
3.7	CROMATOGRAFIA GASOSA.....	58
3.8	ANÁLISE TÉRMICA.....	65
3.8.1	<b>Técnica Termoanalítica</b> .....	66
3.8.1.1	Termogravimetria (TG).....	67
3.8.1.2	Termogravimetria Derivada (DTG).....	70
3.8.1.3	Análise Térmica Diferencial (DTA).....	71
3.8.1.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	72
3.8.1.5	Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão (P-DSC).....	74
3.9	RANCIMAT.....	76

4.	<b>METODOLOGIA</b> .....	80
4.1	OBTENÇÃO DE BODIESEL.....	80
4.1.1	<b>Rota Metálica</b> .....	80
4.1.2	<b>Rota Etílica</b> .....	82
4.1.3	<b>Fluxograma da Produção de Biodiesel</b> .....	83
4.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO – QUÍMICA.....	84
4.2.1	<b>Índice de Acidez</b> .....	84
4.2.2	<b>Ácido Graxo Livre</b> .....	86
4.2.3	<b>Índice de Saponificação</b> .....	87
4.2.4	<b>Índice de Iodo</b> .....	88
4.2.5	<b>Glicerina Total</b> .....	89
4.2.6	<b>Teor de Umidade</b> .....	91
4.2.7	<b>Densidade</b> .....	92
4.2.8	<b>Ponto de Fulgor</b> .....	93
4.2.9	<b>Teor de Enxofre</b> .....	95
4.2.10	<b>Viscosidade Cinemática a 40°C</b> .....	96
4.2.11	<b>Corrosividade ao Cobre</b> .....	98
4.2.12	<b>Resíduo de Carbono</b> .....	98
4.3	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	100
4.4	CROMATOGRAFIA.....	100
4.4.1	<b>Determinação de Metanol e/ou Etanol</b> .....	101
4.4.2	<b>Teor de Ésteres</b> .....	104
4.5	ADIÇÃO DE ANTIOXIDANTES.....	106
4.6	ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA E OXIDATIVA.....	106
4.6.1	<b>Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)</b> .....	106
4.6.2	<b>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</b> .....	107
4.6.3	<b>Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão (P-DSC)</b> .....	107
4.6.4	<b>Rancimat à 110°C</b> .....	108
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	110
5.1	CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEO DE ALGODÃO.....	110
5.2	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BODIESEL DE ALGODÃO OBTIDO POR ROTA METÁLICA E ETÍLICA.....	112
5.3	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	114

5.4	CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE ALGODÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA.....	118
5.4.1...	<b>Determinação de Metanol e Etanol no Biodiesel de Algodão</b> .....	118
5.4.2	<b>Quantificação e Determinação de Ésteres no Biodiesel de Algodão</b> .....	120
5.5	ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA E OXIDATIVA.....	122
5.5.1	<b>Termogravimetria (TG/DTG)</b> .....	122
5.5.1.1	Óleo de Algodão, Biodiesel Metílico e Etílico.....	123
5.5.1.2	Biodiesel de Algodão Metílico e Etílico aditivado como Antioxidante.....	126
5.5.2	<b>Análise Térmica Diferencial (DTA)</b> .....	144
5.5.2.1	Óleo de Algodão, Biodiesel Metílico e Etílico.....	145
5.5.2.2	Biodiesel de Algodão Metílico e Etílico aditivado como Antioxidante.....	147
5.5.3	<b>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</b> .....	156
5.5.3.1	Óleo de Algodão, Biodiesel Metílico e Etílico.....	157
5.5.3.2	Biodiesel de Algodão Metílico e Etílico aditivado como Antioxidante.....	158
5.5.4	<b>Calorimetria Exploratória Diferencial Sob Pressão (P-DSC)</b> .....	165
5.5.4.1	Método Dinâmico.....	166
5.5.4.2	Método Isotérmico.....	171
5.5.5.3	RANCIMAT.....	177
5.5.5.1	Biodiesel de Algodão Metílico e Etílico.....	177
5.5.6	<b>Estudo Comparativo d Rancimat Versus P-DSC</b> .....	87
6.	<b>CONCLUSÃO</b> .....	190
	REFERÊNCIAS.....	193
	APÊNDICE .....	206
	ANEXOS.....	239

## 1 INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais, como alternativa de combustíveis, começaram a ser estudados no fim do século XIX por Rudolph Diesel, inventor do motor a combustão interna, sendo que estes eram usados *in natura*. Mas o uso direto nos motores apresenta muitos problemas, como por exemplo: acúmulo de material oleoso nos bicos de injeção, a queima de óleo incompleta, formação de depósito de carvão na câmara de combustão, rendimento de potência baixo e, como resultado da queima, libera acroleína (propenal) que é tóxica. Estudos de alternativas têm sido considerados para melhor desempenho de óleos vegetais em motores do ciclo diesel, como por exemplo: diluição, micro-emulsão com metanol e etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com álcoois de cadeia pequena. Dentre essas alternativas, a reação de transesterificação tem sido a mais usada, visto que o processo é relativamente simples e o produto (biodiesel) possui propriedades similares às do petrodiesel, tais como viscosidade e densidade (LIMA *et al.*, 2007).

Para fins energéticos, a reação de transesterificação foi estudada inicialmente na Bélgica e, em 1937 surgiu a primeira patente relatando esta reação utilizando como catalisador básico, os hidróxidos de metais alcalinos, e resultando em uma mistura de ésteres, metílico ou etílico de ácidos graxos (SOAREZ e MENEGETTI, 2007). Nessa mesma época, outros países desenvolveram pesquisa, como por exemplo. Na França, onde foram realizados diversos testes utilizando a tecnologia belga para produção de biodiesel a partir de óleo de dendê e etanol, obtendo resultado satisfatório (GATEAU *et al.*, 1985). Os pesquisadores americanos desenvolveram um processo utilizando catalisadores ácidos seguidos de catalisadores básicos para evitar a formação de sabões e viabilizar as transformações de óleos brutos, com índice de acidez elevada, diretamente em biodiesel.

Com o final da 2ª Guerra mundial, houve uma normalização no mercado mundial de petróleo, fazendo com que o biodiesel fosse temporariamente abandonado. Mas, a partir da década de 80, quando sucessivas crises conjunturais ou estruturais fizeram com que pesquisadores e governantes se



---

voltassem mais uma vez para a procura de alternativas renováveis para substituir o petróleo, então o biodiesel retornou à cena, como principal alternativa ao diesel. No Brasil também na década de 40, ocorreu uma das primeiras tentativas de aproveitamento energético dos óleos e gorduras em motores à combustão interna (SOAREZ e MENEGHETTI, 2007).

O uso de biodiesel como combustível vem crescendo aceleradamente no mundo inteiro, pois a cadeia de produção deste combustível tem potencial promissor em vários setores, tais como social, ambiental e tecnológico.

Hoje, a Alemanha é a maior produtora de biodiesel do mundo, com capacidade de 1 milhão de toneladas anuais, além de ser responsável por mais da metade da produção europeia de combustíveis, com centenas de postos comercializando biodiesel puro (B100), com plena garantia dos fabricantes de veículos. O segundo maior produtor é a França, com capacidade de 460 mil toneladas anuais. Nos Estados Unidos, os estados de Minnesota e Carolina do Norte aprovaram uma lei que obriga a mistura de 2% de biodiesel no óleo diesel desde 2002, porém a capacidade nacional estimada está entre 210 e 280 milhões de litros anuais (CARBONO BRASIL, 2008).

O governo brasileiro deu o primeiro passo para regularizar a comercialização do biodiesel no país em setembro de 2004, com a Medida Provisória N<sup>o</sup>214 e em dezembro do mesmo ano, através da Resolução ANP N<sup>o</sup>42/2004 autorizou a adicionar ao óleo diesel de 2% de biodiesel em volume. O mercado de biodiesel no Brasil foi aquecido, em 2006, com o incentivo do governo, através da compras de combustíveis (Biodiesel) via Leilão da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRATES *et al.*, 2007).

De acordo com a Resolução ANP N<sup>o</sup>42/2004 da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), o biodiesel é definido como: “Combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, oriundos de óleos vegetais ou gorduras animais, designado B100, conforme a especificação contida no Regulamento Técnico n<sup>o</sup> 4/2004”.

A produção de biodiesel no Brasil, em 2005, girou em torno de 736 mil de litros; esse número passou a 69 milhões de litros em 2006 e a quase 400 milhões em 2007. O número de usinas também tem aumentado significativamente. Atualmente, o país possui 51 usinas autorizadas a produzir biodiesel e outras 44

---

aguardam a aprovação da ANP. A capacidade de produção global dessas usinas ultrapassa 2,5 bilhões de litros – o excesso de oferta pode vir a reduzir o preço do litro do biodiesel (ANP, 2008).

O biodiesel pode cumprir um papel importante no fortalecimento da base agroindustrial brasileira e no incremento da sustentabilidade da matriz energética nacional com geração de empregos e benefícios ambientais relevantes. Há disponibilidade de terras, clima adequado e tecnologia agrônômica, mas não há competitividade, no sentido convencional. É necessário um reforço da base de variedades e cultivares, exceto para a soja, e algum aperfeiçoamento dos processos produtivos, principalmente da rota etílica. O planejamento para implementação do biodiesel requer ações de curto prazo, com a introdução cuidadosa deste biocombustível no mercado, para poder induzir a progressiva superação das dificuldades apontadas (AMBIENTE BRASIL, 2008).

A produção de biodiesel pode ser realizada de uma grande variedade de matérias-primas. Estas matérias-primas incluem a maioria dos óleos vegetais (por exemplo: óleo de soja, caroço de algodão, palma, amendoim, colza/canola, girassol, açafrão, coco) e gorduras de origem animal (sebo), bem como óleo de descarte (por exemplo: óleos usados em frituras). A escolha da matéria prima para a produção de biodiesel depende largamente de fatores geográficos. Dependendo da origem e da qualidade da matéria prima, mudança no processo de produção podem ser necessárias (KNOTHE *et al.*, 2006).

Em 1º de janeiro de 2008, todo óleo diesel vendido nos postos revendedores de combustível do Brasil possuía 2% de biodiesel. A expectativa é de que fossem consumidos cerca de 840 milhões de litros de biodiesel por ano.

A partir de, 1º de julho de 2008, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil passou a conter, obrigatoriamente, 3% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução Nº 2 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada em março de 2008, que aumentou de 2 para 3% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. Atualmente, a capacidade instalada das usinas de biodiesel é de 2,5 bilhões/ano, o que garante o abastecimento em todo o país. A chegada do B2 significou uma economia de aproximadamente US\$ 410 milhões em divisas na balança comercial, reduzindo a dependência externa do diesel de 7 para 5% (ANP, 2008).

---

Os benefícios ambientais também podem gerar vantagens econômicas. O Brasil pode incluir biodiesel nos acordos estabelecidos no Protocolo de Kyoto no Guia de Mecanismos de Desenvolvimento Limpo. Já existe a possibilidade de se vender cotas de carbono, através desse Fundo de Carbono, ambos fundos gerenciados pelo Banco Mundial (CONCEIÇÃO et al., 2007).

Com a elevação da demanda do biodiesel e de sua capacidade de produção, crescente atenção vem sendo dada, para os efeitos da oxidação causada pelo contato com o ar (autooxidação) na qualidade do biodiesel combustível durante o seu armazenamento. Manter a qualidade do biodiesel e de suas misturas com diesel mineral é um desafio que afeta diretamente os produtores, distribuidores e usuários de combustíveis [STAVINOHÁ et al., 1999]. É de suma importância para a estabilidade do Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel, o contínuo crescimento da utilização do biodiesel como alternativa de combustível, para isto é imprescindível que sejam realizados investimentos em pesquisas para crescente confiabilidade na qualidade do produto comercializado.

Os óleos derivados do petróleo são estáveis à temperatura de destilação, mesmo na presença de oxigênio em excesso. Ao contrário dos óleos vegetais, que contém compostos insaturados, a reação de oxidação pode ser observada até a temperatura ambiente e a temperatura próxima a 250 °C por causa das reações complementares de decomposição térmica, podendo levar a formação de compostos poliméricos mediante a reação de condensação (GALVÃO, 2006).

A reação oxidativa dos compostos graxos insaturados, afeta a qualidade dos óleos em diversas aplicações industriais, inclusive os utilizados como biocombustíveis. A questão da estabilidade oxidativa no biodiesel é crítica, principalmente, por haver contato com o ar durante a armazenagem e fatores como a elevada temperatura, luz e outros parâmetros que podem acelerar a oxidação. As emissões de escape de um motor diesel que operam em biodiesel são influenciadas pela oxidação mesma (CONCEIÇÃO et al., 2007).

O método padrão para a determinação da estabilidade oxidativa (Período de Indução) é utilizado equipamentos Rancimat e *Oxidative Stability Instruments* (OSI), porém muitos pesquisadores têm procurado por técnicas mais rápidas e eficientes para determinação do período de indução, e em muitos estudos tem

vido utilizado a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), pois a oxidação é um fenômeno exotérmico e o tempo de análise média é de 4 horas, bem menor do que através dos métodos convencionais.

O estudo da adição de antioxidantes (inibidores de oxidação) no biodiesel é muito importante, pois facilita a utilização do sistema de armazenamento e manuseio já consolidado no mercado de combustíveis.

---

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Esse trabalho tem como objetivo geral estudar o efeito da adição de agentes antioxidantes, tais como  $\alpha$ - tocoferol (antioxidante natural) e butil-hidroxitolueno – BHT (antioxidante artificial) sobre as estabilidades térmicas e oxidativa do biodiesel de algodão (B100), obtido através das rotas metílicas e etílicas.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter os biodieseis derivados de óleo de algodão, através da rotas metílica e etílica;
- Determinar as propriedades físico-químicas do óleo e do biodiesel de algodão;
- Caracterizar o biodiesel de algodão utilizando a técnica de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho;
- Identificar e quantificar os teores de metanol e/ou etanol e ésteres no biodiesel de algodão por cromatografia gasosa;
- Estudar a estabilidade térmica do biodiesel de algodão utilizando a Termogravimetria (TG/DTG);
- Estudar as transições endotérmicas e exotérmicas por Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- Comparar a estabilidade oxidativa do biodiesel de algodão sem e com a adição dos antioxidantes ( $\alpha$ -tocoferol e BHT), pelo método P-DSC e Rancimat.

---

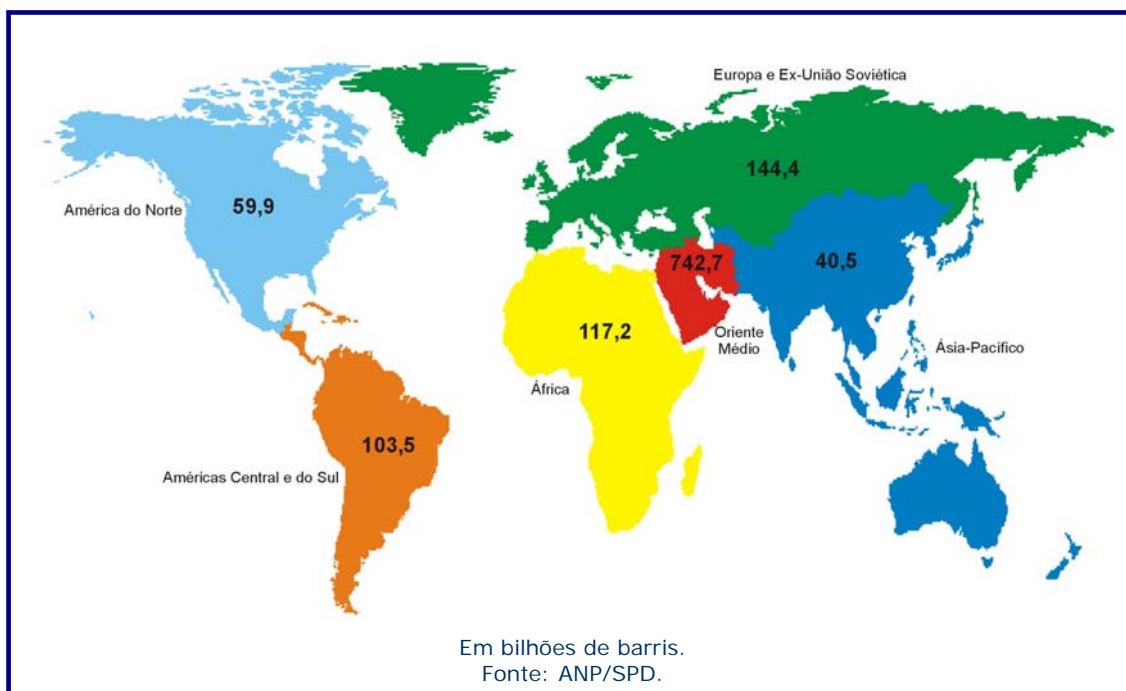
### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 SITUAÇÃO ENERGÉTICA NO BRASIL E NO MUNDO

Um relatório mensal publicado pela Organização dos Países Exportadores de Petróleo (Opep) afirma que as necessidades mundiais de petróleo, de 86,95 milhões de barris por dia, estão garantidas pelo ritmo atual de produção. O cálculo feito Opep aumenta o consumo de petróleo no planeta em 1,16 milhões de barris por dia em relação aos números de 2007 (FOLHA, 2008).

As reservas mundiais de petróleo totalizam 1.1208,20 bilhões de barris (**Figura 3.1**) e o consumo destes combustíveis fósseis está estimado em 80 milhões de barris/dia, chegando-se à conclusão que as reservas mundiais se esgotarão em torno de 50 anos. Além disso, é importante ressaltar que neste cálculo não foi contabilizada a tendência do crescimento no consumo o que leva a conclusão de que, não havendo novas descobertas de reservas de petróleo, esse tempo ainda diminuiria. Por outro lado, é de se prever que antes do esgotamento das reservas de petróleo o preço ficará tão elevado que, a sua utilização como combustível não seria, mais viável, detonando uma necessidade de obtenção de alternativas de recursos energéticos que permitam a substituição do petróleo (ANP, 2008).

Assim, inúmeras pesquisas sugerem a utilização de biomassa para fins energéticos, principalmente para fins de uso como combustíveis. Os combustíveis mais comuns da biomassa são os resíduos agrícolas, madeira e plantas como a cana-de-açúcar, que são colhidos com o objetivo de produzir energia. O lixo municipal também pode ser convertido em combustível e utilizado em meio de transporte, indústrias e até mesmo residências.



**Figura 3.1** - Mapa das reservas aprovadas de petróleo no mundo, em 31/12/2006

O Brasil pode conquistar uma situação relativamente confortável, do ponto de vista energético. Além de representar um forte potencial para a produção de combustível derivado da biomassa, fez recentes descobertas de grandes reservas de petróleo leve na costa sudeste, na área batizada como pré-sal, que podem fazê-lo passar dos atuais 14,4 bilhões de barris de óleo equivalente para algo entre 70 e 107 bilhões de barris de óleo equivalente em reservas.

Hoje, a matriz energética do Brasil é o petróleo com 43,1% e, o óleo diesel a matriz dos combustíveis líquidos com 57,9%, havendo destes, 10% de dependência externa.

No Brasil, a utilização de biomassa na matriz energética foi iniciada por decreto em 1931 que permitiu à mistura do álcool na gasolina, possibilitando melhorar o rendimento dos motores a explosão de forma segura e limpa, evitando o uso dos perigosos aditivos tóxicos como o chumbo tetraetílico, utilizados similarmente em outros países para aumentar as propriedades antidetonantes da gasolina.

---

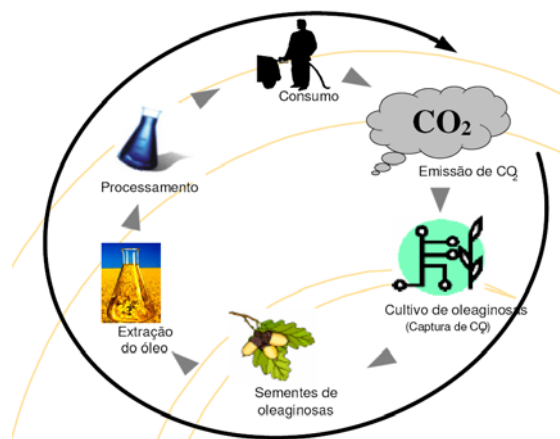
As atuais buscas de companhias de petróleo, que se reestruturaram para atender um novo perfil de empresas de energia, visualizam a perspectiva da finitude dos combustíveis fósseis e cada vez mais a urgência em zelar por questões ambientais. Neste cenário aparece o biodiesel, também chamado “combustível verde”, uma evolução na tentativa de substituição do óleo diesel mineral por um óleo originário da biomassa, através do aproveitamento de óleos vegetais “in natura” (ENERGIAS RENOVÁVEIS, 2008).

### 3.2 ENERGIA RENOVÁVEL

Energia renovável é aquela originária de fontes naturais que possuem a capacidade de regeneração (renovação), ou seja, não se esgotam. Como exemplos de energia renovável poderiam citar: energia solar, energia eólica (dos ventos), energia hidráulica (dos rios), biomassa (matéria orgânica), geotérmica (calor interno da Terra) e mareomotriz (das ondas de mares e oceanos). Ao contrário dos combustíveis não-renováveis (como os de origem fóssil, por exemplo), as fontes de energias renováveis, no geral, causam um pequeno impacto (poluição, desmatamento) ao meio ambiente. Portanto, são excelentes alternativas ao sistema energético tradicional, principalmente numa situação de luta contra a poluição atmosférica e o aquecimento global.

A renovação na biomassa se dá através do chamado ciclo do carbono (**Figura 3.2**). A decomposição ou a queima da matéria orgânica ou de seus derivados provoca a liberação de CO<sub>2</sub> na atmosfera. As plantas, através da fotossíntese, transformam o CO<sub>2</sub> e água nos hidratos de carbono, que compõe sua massa viva, liberando oxigênio. Desta forma a utilização da biomassa, desde que não seja de maneira predatória, não altera a composição média da atmosfera ao longo do tempo (AONDEVAMOS, 2008).





**Figura 3.2** - Ciclo do Carbono dos Biocombustíveis

Pesquisadores do mundo inteiro estão em um consenso de que o biodiesel, independentemente das matérias utilizadas resulta numa diminuição nas emissões de hidrocarbonetos, monóxido de carbono (CO), materiais particulados e de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>). Apenas os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) são comunicados à aumento que é devido ao teor de oxigênio no biodiesel (SHARMA et al., 2008). Contudo, num estudo conduzido por SAHOO e colaboradores, sobre as emissões dos NO<sub>x</sub>, o B100 baixou para 4% com relação ao óleo da semente. Isto é atribuída pelos autores a diferença da geometria molecular, da razão de compressão, e ao tempo e temperatura da reação. Uma considerável diminuição na emissão de hidrocarboneto foi observada. Foi também observada uma redução de 40% de redução das emissões de CO<sub>2</sub> para o biodiesel B20 e B100, além do aumento da eficiência térmica do motor 0,1%. Para o B60 as emissões formam reduzidas em 35%. Os resultados foram obtidos sem quaisquer modificações na engenharia dos motores (SAHOO et al., 2007).

### 3.3 ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos e gorduras são substâncias de origem vegetal, animal ou microbiana, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. A primeira distinção entre um óleo e uma gordura é na sua aparência física. De um modo geral, os óleos são definidos como substâncias líquidas à temperatura ambiente, enquanto que

as gorduras caracterizam-se como substâncias sólidas. As gorduras de origem vegetal resultam de processos de hidrogenação de óleos vegetais. Os óleos e gorduras são formados, principalmente, por triglicerídeos ou triacilgliceróis, resultante da combinação entre três moléculas de ácido graxo e uma molécula de glicerol.

Os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras são constituídos, geralmente, por ácidos carboxílicos que contêm de 4 a 30 átomos de carbono na sua cadeia molecular e podem ser saturadas ou insaturadas (WUST, 2004).

O número de insaturações pode variar de 1 a 6, sendo que três insaturações são comuns e existe um predomínio de isômeros *cis*, especialmente nos óleos e gorduras naturais (SONNTAG et al., 1979).

Os ácidos graxos saturados organizam-se com facilidade em cristais e como as atrações de Van der Waals são fortes, eles possuem ponto de fusão relativamente elevado. Os pontos de fusão aumentam com o aumento do peso molecular. A configuração *cis* da ligação dupla de um ácido graxo insaturado impõe uma curva rígida à cadeia de carbono que interfere com a organização cristalina, causando a redução da atração de Van der Waals, entre as moléculas. Conseqüentemente, ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão mais baixos (SOLOMONS, 2002).

### 3.3.1 Óleo de Algodão

O óleo de algodão é extraído da semente que também é conhecida como caroço do algodão e contém de 14 a 25% em média de óleo.

O algodoeiro herbáceo (*Gossypium hisutum*) é uma planta de grande complexidade morfológica, possuindo particularidades importantes utilizadas, inclusive, na identificação da espécie dentro do gênero *Gossypium* e da família *Malvacea*, da qual ele faz parte. A planta de algodoeiro herbáceo possui uma estrutura organografia singular com dois tipos de ramificação, apresentando ramos frutíferos e vegetativos, dois tipos de macrofilo (frutíferos e vegetativos) flores completas possuindo um terceiro verticilo floral, as brácteas, que faz uma

---

proteção extra e pode possuir, na base interna e externamente, glândulas de secreção, além de apresentar prófilos, folhas sem bainha com duas estípulas, dois tipos de glândulas e pelo menos duas gemas na base de cada folha (BELTRÃO, 1999).

As fibras do algodão são colhidas manualmente ou com a ajuda de máquinas. De uma forma ou de outra, as fibras sempre contêm pequenas sementes negras e triangulares que precisam ser extraídas antes do processamento das fibras. As fibras são, de fato, pêlos originados da superfície das próprias sementes. Estas sementes ainda são aproveitadas na obtenção de um óleo comestível (WIKIPÉDIA, 2006).

Quanto ao cultivo, o algodoeiro é uma planta de clima quente, que não suporta o frio. O período vegetativo varia de cinco a sete meses, conforme a quantidade de calor recebida, e exige verões longos, quentes e bastante úmidos. A cultura requer renovação dos solos, mediante o uso de fertilizantes, rotação de culturas ou ainda, simplesmente, descanso por certo período.

A cultura do algodão exige mão-de-obra numerosa. Nas propriedades médias e grandes, a mecanização tem atenuado esse requisito, sobretudo nas fases de preparo da terra e de plantio. A colheita, realizada em quase todas as zonas algodoeiras de forma manual, apesar da existência de processos mecanizados, duram várias semanas, já que nem todas as cápsulas se abrem ao mesmo tempo.

Os principais produtores mundiais de algodão têm sido tradicionalmente a China, os Estados Unidos e o Usbequistão, seguidos por Índia, Paquistão e Brasil (BIOMANIA, 2006).

O Brasil tem duas grandes zonas algodoeiras, uma no Nordeste, que vai do rio Paraguaçu (Bahia) ao Ceará e chega até o Piauí e o Maranhão, e outra em São Paulo, que se prolonga para o norte paranaense e o Triângulo Mineiro. Há uma terceira zona, no norte de Minas Gerais e centro-sul baiano. Os estados que mais produzem algodão arbóreo (em caroço) têm sido Paraná, São Paulo e Bahia.

Quase todas as variedades cultivadas no Brasil pertencem à *Gossypium hisutum* (BIOMANIA, 2006).

A cultura do algodão no Rio Grande do Norte poderá encontrar no biodiesel o caminho para sua tão sonhada retomada. É o que estimam os pesquisadores da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária do RN (Emparn), que enxergam na produção do combustível a partir do caroço a saída para valorizar o produto e aumentar os ganhos da agricultura familiar (BIODIESELBR, 2008).

As propriedades físico-químicas e composição de ácidos graxos do óleo de algodão estão apresentadas nas **Tabelas 3.1 e 3.2**, respectivamente (CAMPESTRE, 2008).

**Tabela 3.1** - Característica físico-química de óleo de Algodão

Propriedades Físico-Químicas	Valores de referência
Massa Específica a 20 <sup>0</sup> C, g.cm <sup>-3</sup>	0,915 - 0,923
Índice de Refração 40 °C	1,458 - 1,466
Índice de Iodo, g I <sub>2</sub> /100 g	99 - 119
Índice de Saponificação, mg KOH/g	189 - 198
Matéria Insaponificável, %	< 1,5
Acidez, g ácido oléico / 100 g	< 0,3
Índice de Peróxido meq/kg	< 10,0

Valores de Referência: RDC N<sup>o</sup>482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

**Tabela 3.2** - Composição de ácidos graxos do óleo de algodão

Ácidos Graxos	Composição (%)
C14:0 mirístico	0,4 - 2,0
C16:0 palmítico	17,0 - 31,0
C16:1 palmitoléico	0,5 - 2,0
C18:0 esteárico	1,0 - 4,0
C18:1 oléico	13,0 - 44,0
C18:2 linoléico	33,0 - 59,0
C18:3 linolênico	0,1 - 2,1
Outros	< 3,00

---

De acordo com Bocco (2004), o rendimento em óleo de algodão varia de 0,1-0,2 (t/ha), com três meses de colheita e com ciclo de máximo de eficiência anual.

### **3.3.2 Óleos Vegetais como Alternativa de Combustível**

Os óleos vegetais apresentam várias vantagens para uso como combustível, como elevado poder calorífico, ausência de enxofre em suas composições e são de origem renovável.

Esse óleo vegetal pode ser obtido por meio do processamento de inúmeros produtos, como a soja, a mamona, o amendoim, a macaúba, o dendê, o girassol, a canola, o milho e o pequi. Ele também pode vir de óleos residuais, como aquele que foi usado pelo fast-food para fritar aquela batatinha.

Contudo, o uso direto de óleos vegetais como combustível para motores é problemático devido a sua alta viscosidade, maior densidade e baixa volatilidade (COSTA NETO et al., 2000 ; LOPES et al., 2005). Essas características geram vários problemas como combustão incompleta, formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, diminuição da eficiência de lubrificação, obstrução nos filtros de óleo e sistemas de injeção, comprometimento da durabilidade do motor e emissão de acroleína (substância altamente tóxica e cancerígena) formada pela decomposição térmica do glicerol (SCHWAB et al., 1988).

Várias abordagens diferentes têm sido consideradas para contornar esses problemas (KNOTHE et al., 2006), sendo que a transformação de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal em ésteres de alcoóis de cadeia curta tem importância estratégica para o setor energético, pois possibilita a obtenção do biodiesel, com características físico-químicas semelhantes ao óleo diesel (TYSON et al., 2004).

A queima do biodiesel comparada à do óleo diesel forma menos fuligem, já que o biodiesel não possui compostos aromáticos, os quais, em geral, nas condições cotidianas sofrem combustão incompleta. Outro fato que permite ao biodiesel queimar com menos resíduos de fuligem, é o grupo éster que favorece

---

as queimas mais completas, produzindo dióxido de carbono e água. Essa característica do biodiesel é muito importante para a qualidade do ar nas grandes cidades, uma vez que a fuligem é em grande parte composta por substâncias poliaromáticas, com grande potencial cancerígeno (RINALDI et al.,2007).

O biodiesel é mais um dos integrantes da energia de biomassa, conhecida como o "combustível plantado". Para o Brasil, o biodiesel é uma opção atraente devido ao grande potencial de nosso território para a produção dessas matérias-primas. É importante ressaltar, que já somos um dos maiores produtores e exportadores mundiais de soja. Seus cultivos possibilitariam impulsionar as lavouras regionais, tanto de grandes produtores quanto de pequenos, que, dependendo do desenvolvimento da tecnologia, poderiam produzir para consumo próprio.

### 3.4 BIODIESEL

Biodiesel é definido como um mono-alquil-éster derivado de óleo vegetal ou gordura animal, conforme especificação ASTM D6751, para uso em motores diesel, refere-se ao combustível puro ou misturado com diesel, denotado "BXX", em que o XX representa a percentagem de biodiesel nessa mistura (por exemplo: B20 constitui de 20% biodiesel e 80% diesel).

A lei que regulamenta o biodiesel no Brasil é a 11.097, de janeiro de 2005, na qual estão especificadas todas as regras para produção e comercialização de biodiesel.

A ANP define o biodiesel como um combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras de animais, que possa substituir parcialmente ou totalmente óleo diesel de origem fóssil, de acordo com a Portaria Nº 255/2003.

O Biodiesel é um combustível alternativo de queima limpa, produzido de recursos renováveis, não contém petróleo, mas pode ser adicionado a ele formando uma mistura. Pode ser usada num motor de ignição a compressão (diesel) sem necessidade de modificação. Não é tóxico, essencialmente livre de

---

compostos sulfurados e aromáticos (PARENTE, 2003). Suas principais desvantagens incluem baixo ponto de fluidez (á frio) e manter a qualidade do combustível durante o armazenamento de longo prazo (DUNN, 2005).

### 3.4.1 Biodiesel de Algodão

A utilização do óleo de algodão frente às demais oleaginosas, como soja e mamona, para produção de biodiesel não traz grandes vantagens, pois o teor de óleo obtido é de 14 a 15% m/m, mas é de grande importância para as regiões que as produzem, como a maioria dos estados do nordeste, podendo agregar valor ao produto.

No Rio Grande do Norte, os investimentos já iniciaram com a construção de uma usina em Alto do Rodrigues, cerca de 200 km de Natal, com previsão de entrar em produção em 2009. A usina deve consumir R\$ 10 milhões em investimentos e ter capacidade para produzir 7 milhões de litros de biodiesel. Em dois anos deve ser ampliada para produzir 15 milhões de litros e posteriormente deve sofrer pelo menos mais uma ampliação. O óleo será extraído do caroço pela Empresa Sementes Santana e depois encaminhado para a usina, que, graças à tecnologia usada, poderá receber o produto bruto, sem precisar refiná-lo (BIODIESELBR, 2008).

Vários pesquisadores vêm realizando estudos, para melhor utilização do biodiesel de algodão. Como SOUZA e colaboradores (2007) obtiveram biodiesel de algodão por transesterificação (rota metílica e etílica) e confirmou sua obtenção através da cromatografia gasosa (CG), infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear de prótons (RMN –  $^1\text{H}$ ). Os mesmos autores ainda realizaram o estudo cinético através estabilidade térmica e comportamento reológico.

### 3.4.2 Inclusão do Biodiesel na matriz energética do Brasil e do Mundo

As experiências com combustíveis alternativos não são recentes, comprovando a preocupação dos agentes agressores do meio ambiente e com o eventual esgotamento das reservas petrolíferas. As primeiras experiências com o uso comercial do biodiesel na Europa surgiram na época da Segunda Guerra Mundial.

A União Europeia produz anualmente mais de 1,35 milhões de toneladas de biodiesel, em cerca de 40 unidades de produção. Isso corresponde a 90% da produção mundial de biodiesel. O governo garante incentivo fiscal aos produtores, além de promover leis específicas para o produto, visando melhoria das condições ambientais através da utilização de fontes de energia mais limpas. A tributação dos combustíveis de petróleo na Europa, inclusive do óleo diesel mineral, é extremamente alta, garantindo a competitividade do biodiesel no mercado (LUCENA, 2004).

A Alemanha é o maior produtor e consumidor mundial de Biodiesel, responsável por cerca de 42% da produção mundial. Sua produção é feita a partir da colza, produto utilizado principalmente para nitrogenização do solo em plantações específicas para fins energéticos. A extração do óleo gera farelo protéico direcionado à ração animal. O óleo é distribuído de forma pura, isento de mistura ou aditivos, para a rede de abastecimento de combustíveis compostas por aproximadamente 1700 postos (LUCENA, 2004). Nesses postos, uma mesma bomba conta com dois bicos, sendo um para óleo diesel de petróleo e o outro, com selo verde, para biodiesel. Grande parte dos usuários misturavam, nas mais diversas proporções o biodiesel com o diesel comum, até ganhar confiança no biodiesel, cerca de 12% mais barato. Esse baixo preço é decorrente da isenção de tributos em toda a cadeia produtiva do biodiesel.

Países como a Itália e França iniciaram estudos com biodiesel no início da década de 1980 e hoje o utilizam como fonte regular de combustível (AMBIENTEBRASIL, 2008).

A França é o segundo maior produtor, com capacidade de 460 mil toneladas anuais. O principal motivo para optar por este combustível é a melhora



---

na emissão dos motores, em especial através da eliminação das mercaptanas, substância ricas em enxofre, extremamente danosas a saúde dos animais e das plantas (GALVÃO, 2006).

Nos Estados Unidos a capacidade de produção estimada é de 210 a 280 milhões de litros por ano. A percentagem que tem sido mais cogitada para a mistura no diesel de petróleo é a de 20% de biodiesel, mistura essa que tem sido chamada de B20. Os padrões para o biodiesel nos Estados Unidos são determinados e fixados pela norma ASTM D6751. É importante ressaltar que o Programa Americano de Biodiesel é baseado em pequenos produtores (LIMA, 2004).

No Brasil o uso do biodiesel está alicerçado em três pilares: social, ambiental e mercado. A implementação do programa energético, leva em conta o aproveitamento dos óleos vegetais, abrindo oportunidades para grandes benefícios sociais decorrentes do alto índice de geração de emprego, culminando com a valorização do campo e a promoção do trabalhador rural além da demanda por mão-de-obra qualificada. Estima-se que com um investimento de US\$ 228,3 milhões serão gerados 1.350.000 novos empregos, conforme apresentação da ministra Dilma Rousseff do Ministério de Minas e Energia em seminário sobre matriz energética promovido pela Anfavea (AMBIENTEBRASIL, 2008).

Existem hoje no Brasil, diversas experiências relativas ao uso do biodiesel, originário de óleos novos, extraídos de vegetais e óleos usados, provenientes de restaurantes. Por ser um país rico em oleaginosas o Brasil tem um grande potencial a ser explorado, tanto em relação ao aproveitamento energético de culturas temporárias e perenes, quanto ao aproveitamento energético do óleo residual, porém para que seja implantado, conforme determina a ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) são necessários testes para homologação de combustíveis não especificados.

Assim, o biodiesel passa a ser do ponto de vista econômico a oportunidade de substituição das importações pela possibilidade de exportação viabilizada inicialmente através do grão da mamona que possui 75% de óleo extraível, podendo assim contribuir de forma direta e expressiva para a independência energética brasileira.

Estudos e planejamentos foram realizados, e a partir de 2005 foi aplicada no Brasil a mistura B2 (2% de biodiesel) e assim, o governo regulamentou um aumento deste percentual anualmente, como mostra a **Tabela 3.3**.

**Tabela 3.3** - Aumento gradual de adição de biodiesel no diesel comercializado no Brasil (pretensão governamental)

Ano	2005	2007	2008	2010
% de B100/Diesel	2	3	4	5

Para os centros urbanos, que têm a poluição como uma mazela da sociedade contemporânea baseada em combustíveis de origem fóssil, a substituição do petrodiesel pelo biodiesel, ou seja, uma alteração na matriz energética veicular possibilita um transporte rodoviário de passageiros e de carga, mais limpo resultando numa qualidade de ar significativamente melhor, com isso o gasto do governo com tratamento de doenças causadas ou agravadas por substâncias nocivas lançadas na atmosfera tende a diminuir.

As principais vantagens da inclusão de biodiesel na matriz energética brasileira são:

- Vantagens ecológicas: A emissão de gases da combustão dos motores que operam com biodiesel não contém óxidos de enxofre, principal causador da chuva ácida e de irritações das vias respiratórias. A produção agrícola que origina as matérias primas para o biodiesel capta CO<sub>2</sub> da atmosfera durante o período de crescimento, sendo que apenas parte do CO<sub>2</sub> é liberada durante o processo de combustão nos motores, ajudando a controlar o “efeito estufa”, causador do aquecimento global do planeta;
- Vantagens macroeconômicas: A expansão da demanda por produtos agrícolas deverá gerar oportunidades de emprego e renda para a população rural; a produção de biodiesel poderá ser realizada em localidades próximas dos locais de uso do combustível, evitando o custo desnecessário de uma movimentação redundante; o aproveitamento interno dos óleos vegetais permitirá contornar os baixos preços que predominam nos mercados mundiais aviltados por práticas protecionistas;

- Diversificação da matriz energética, através da introdução dos biocombustíveis. É necessário definir uma metodologia específica para os estudos de alternativas de investimentos na introdução de novas tecnologias para a produção e distribuição e logística dos biocombustíveis;
- Vantagens financeiras: A produção de biodiesel permitirá atingir as metas propostas pelo Protocolo de Kyoto, através do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo, habilitando o País para participar no mercado de “bônus de carbono”;
- Desenvolvimento regional: A dinâmica da globalização é renovar-se continuamente, sendo uma realidade que todo padrão de consumo capitalista é ditado pelas escalas mais elevadas, ou seja, por aqueles países detentores do padrão tecnológico mais avançado. Logo é vital uma reestruturação do sistema produtivo, demonstrando a necessidade por inovações produtivas, inserindo-se aí a constituição de uma cadeia competitiva do biodiesel como resposta de desenvolvimento local ante ao desafio global;
- Economia de divisas: no ano de 2004 o Brasil gastou com importações de óleo diesel, aproximadamente US\$ 826 milhões, em dólares correntes. (ANP, 2005). Assim, se estima que a diminuição de importações com petróleo e derivados, proveniente da mistura de biodiesel a 2% no óleo diesel (B2), geraria uma economia em divisas de US\$ 160 milhões / ano, enquanto que para a mistura de biodiesel a 5% no óleo diesel (B5) haveria uma economia de US\$ 400 milhões / ano (ANP, 2008).

#### 3.4.2.1 Política Atual do Biodiesel no Brasil

Inicialmente o governo brasileiro criou um Grupo de Trabalho Interministerial, pelo Decreto Presidencial de 02 de julho de 2003, encarregado de apresentar estudos de viabilidade do uso de óleos e seus derivados como combustíveis e indicar as ações necessárias para sua implantação. No relatório final de 04 de dezembro de 2003 esta comissão considerou que o biodiesel

deveria ser incluído imediatamente na matriz energética e recomendou que: (i) o uso não deve ser obrigatório; (ii) não deve ser estabelecida uma rota tecnológica ou matéria prima preferencial para a produção de biodiesel; e (iii) deve incluir o desenvolvimento socioeconômico de regiões e populações carentes. Com o objetivo de implementar estas sugestões, foi criada, pelo Decreto Presidencial de 23 de dezembro de 2003, uma Comissão Executiva Interministerial (CEIB), composta por representantes de 14 ministérios e coordenada pela Casa Civil. Esta comissão possui como unidade executiva um Grupo Gestor, formado por representantes de dez ministérios, além de membros da Embrapa, Agência Nacional de Petróleo (ANP), Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDS) e PETROBRAS, e é coordenado pelo Ministério das Minas e Energia (MME). Após um ano de amadurecimento, foi, então, lançado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) em sessão solene no Palácio do Planalto no dia 4 de dezembro de 2004, sendo o seu principal objetivo garantir a produção do biocombustível, tendo como tônica a inclusão social e o desenvolvimento regional.

A principal ação legal foi à introdução de biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética, pela Lei N° 11097 de 13 de Janeiro de 2005. Segundo essa lei está previsto o uso opcional de B2 (2% de biodiesel e 98% de diesel de petróleo) até o início do ano de 2008.

A ANP em sua Resolução N°42 de 24 de novembro de 2004 regulamenta apenas o uso de ésteres metílicos ou etílicos, que podem ser preparados via transesterificação ou esterificação (ANP, 2004). Nesta Resolução 26 parâmetros foram especificados para o biodiesel puro (B100).

Na Resolução ANP N°15 de 17 de julho de 2006 foram estabelecidas às especificações para o uso da mistura B2, bem como as regras para comercialização em todo território nacional e as obrigações dos agentes econômicos em relação à qualidade do produto. Nesta resolução, oito parâmetros foram estabelecidos para controlar a qualidade da mistura diesel/biodiesel (B2) (ANP, 2006).

A partir de 1º de julho de 2008, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil passou a conter, obrigatoriamente, 3% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução n° 2 do Conselho Nacional de Política Energética

---

(CNPE), publicada em março de 2008, que aumentou de 2% para 3% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel.

O B3, nome da mistura de 97% de óleo diesel derivado do petróleo e 3% de biodiesel é obrigatório em todos os postos que revendem óleo diesel, que estão sujeitos à fiscalização relativa ao cumprimento dessas normas. A adição de 3% de biodiesel ao diesel de petróleo não exige alteração nos motores e os veículos que utilizem o B3 têm garantia de fábrica assegurada pela Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (Anfavea).

Devido a biodiversidade, condições de solo e clima diversificados, o Brasil possui diferentes fontes de óleos vegetais como: soja, coco, mamona, algodão, dendê, entre outros. Neste sentido, o governo brasileiro planeja utilizar o Programa Nacional de Biodiesel, também, para desenvolver a agricultura familiar em local onde o subdesenvolvimento é crítico.

As regras tributárias do biodiesel referentes às contribuições federais (PIS/PASEP e COFINS) foram estabelecidas pela Lei Nº 11.116, de 18 de maio de 2005, e os Decretos Nº 5297, de 6 de dezembro de 2004, e nº 5457, de 6 de junho de 2005.

Para incentivar o mercado de biodiesel antes do início da obrigatoriedade, foram realizados leilões, onde a Empresa Petrobrás garantia a compra de biodiesel até a quantidade necessária para garantir o B2. Deve-se destacar que a garantia de compra é dada apenas para produtores que possuam o Selo Combustível Social. Foram realizados, entre novembro/2005 a fevereiro/2007, cinco leilões, nos quais mais de 885 milhões de litros de biodiesel foram comercializados, mais que os 800 milhões necessários para garantir a mistura B2 (ANP, 2008).

Foram criadas redes de pesquisas que envolvem cientistas de todas as regiões do Brasil (SUAREZ et al., 2007). O objetivo desta rede é o desenvolvimento da ciência e tecnologia para toda a cadeia produtiva de biodiesel.

### 3.4.3 Especificações do Biodiesel

Em função da atual importância do biodiesel na matriz energética, a especificação do biodiesel (padrões de qualidade) para uso comercial é considerada uma etapa essencial para o sucesso do desenvolvimento de programas de biodiesel no país, como atestam experiências européias e americanas.

A especificação do biodiesel destina-se a garantir a sua qualidade e é pressuposto para se ter um produto adequado ao uso. Assegurar um combustível de qualidade sob qualquer situação, garantir os direitos dos consumidores e preservar o meio ambiente são os focos principais na preocupação com as especificações do biodiesel (BIODIESELBR, 2008).

A adição de biodiesel, adequadamente especificado, em diesel, em um teor máximo de até 20%, pode ser empregada sem problemas operacionais ou de desempenhos em motores convencionais, sem qualquer ajuste ou modificação. Poucas exceções limitam o emprego do biodiesel ao B5 (diesel mineral com teor de biodiesel de 5%), praticamente todos os fabricantes de motores matam a garantia de seus equipamentos quando operam com o B20 (diesel mineral com teor de biodiesel de 20%). Tais condições pressupõem sempre o atendimento das especificações atuais do diesel. Cabe observar que a determinação dos teores de biodiesel no diesel ainda requer métodos laboratoriais sofisticados, ao contrário da avaliação dos teores de etanol na gasolina, que pode ser efetuada em campo com relativa facilidade (AMBIENTEBRASIL, 2008).

No Brasil, a Portaria da ANP N°255/2003 da Agência Nacional de Petróleo (ANP) estabeleceu uma especificação preliminar do biodiesel com algumas premissas considerando o uso em misturas até 20% (B20). São especificações similares à européia e a americana, com alguma flexibilização para atender as características das matérias-primas nacionais.

Hoje, o biodiesel produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais deve atender às especificações estabelecidas pelo Regulamento Técnico ANP N°1/2008.

### 3.4.4 Processo de Produção de Biodiesel

O biodiesel é fabricado através de um processo químico chamado transesterificação, onde a glicerina é separada da gordura ou do óleo vegetal. O processo gera dois produtos: um éster (biodiesel) e glicerina (produto valorizado no mercado de sabões) [PARENTE, 2003]. O biodiesel de qualidade deve ser produzido seguindo especificações industriais restritas, conforme a norma ASTM D 6751 de nível internacional. No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) emitiu recentemente, a portaria nº 255, especificando as características do produto. Nos EUA, o biodiesel é o único combustível alternativo a obter completa aprovação no *Clean Air Act* (1990) e autorizado pela Agência Ambiental Americana (EPA) para venda e distribuição. Os óleos vegetais puros não estão autorizados a serem utilizados como óleo combustível.

Em todo mundo, as matérias-primas graxas mais típicas para a produção de biodiesel são os óleos vegetais refinados. Mas qualquer lipídio de origem animal e vegetal deve ser considerado como adequado para a produção de biodiesel. A escolha da matéria-prima para a produção comercial do biodiesel depende de vários fatores, como a disponibilidade (varia de uma localização à outra), o custo, as propriedades de armazenamento e o desempenho como combustível de acordo com a disponibilidade (KNOTHE et al., 2006).

Os procedimentos concernentes à preparação da matéria-prima para a sua conversão em biodiesel visam criar as melhores condições para a efetivação da reação de transesterificação, com a máxima taxa de conversão. Em princípio, é necessário que a matéria-prima tenha o mínimo de umidade e acidez, o que é possível submetendo-a a um processo de neutralização, através de uma lavagem com solução alcalina de hidróxido de sódio ou potássio seguido de uma operação de secagem ou desumidificação. A especificidade do tratamento depende da natureza e das condições da matéria graxa empregada como matéria-prima (ALBUQUERQUE, 2006).

O metanol é o álcool predominantemente utilizado em todo mundo para a produção de ésteres de ácidos graxos para o uso como biodiesel. A razão para esta escolha se deve ao fato de que o metanol é de longe o mais barato dos

---

álcoois na maioria dos países. Nos Estados Unidos, o metanol é 50% mais barato do que o etanol, seu competidor mais próximo. Mas no Brasil a disponibilidade de matéria-prima e tecnologia permite a produção economicamente viável de etanol por processo fermentativos, resultando em um produto que é mais barato que o metanol (KNOTHE et al., 2006).

A escolha do catalisador também é um fator importante. Sharme e Singh (2007) reportaram em seu trabalho que o rendimento do hidróxido de sódio (NaOH) é melhor do que o do hidróxido de potássio (KOH), quanto ao tempo de dissolução com o álcool. No entanto, durante a separação do produto final do glicerol, o KOH se apresentou mais conveniente. O KOH é o catalisador preferido sobre o NaOH na aplicação industrial.

A quantidade do uso de catalisador utilizada na reação de transesterificação pode variar entre 0,3 a 1,0% m/m. Srivastada e Verma (2007) usou para a preparação de solução metóxi de sódio uma quantidade de 28,5g de NaOH para 2kg de metanol. Sarin et al. (2007) prepararam vários B100 dos óleos comestíveis (girassol, soja, palma) e não comestível (*Jathopha* e *Karanja*), com o catalisador NaOH e KOH a 1% em relação a quantidade de óleo.

Um aspecto atraente sobre o uso de óleos refinados como matéria-prima predominante para produção de biodiesel, é a facilidade com que são convertidos em ésteres alquílicos simples (biodiesel) por transesterificação química (KNOTHE et al., 2006). Freedman (1984,1986) publicou, artigos completos, em que se caracterizou essa reação, que é rapidamente catalisada sob condições suaves pelo hidróxido de sódio ou metóxido de sódio dissolvido em álcool. Após a reação de transesterificação, que converte o óleo vegetal ou animal em ésteres (biodiesel), a massa reacional final é constituída de duas fases, separáveis por decantação.

Kusdiana; Saka (2004) observaram que a presença de água traz efeitos negativos na presença de ácidos graxos livres, por isso o óleo deve ser livre de água.

A fase mais pesada do biodiesel é composta por glicerinas brutas, impregnadas dos excessos utilizados do álcool, de água e de impurezas inerentes ao óleo. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos e/ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, também



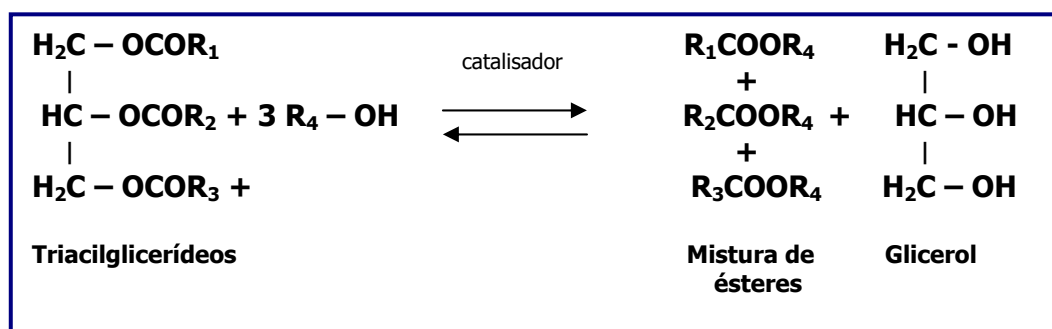
impregnado de excessos reacionais de álcool e de impurezas do óleo (ALBUQUERQUE, 2006).

Após a separação das fases, a glicerina bruta e a fase dos ésteres (Biodiesel) são submetidas a um processo de destilação para retirada do álcool em excesso. Os ésteres são purificados pelo processo de lavagem e desumificação e o produto é conhecido como Biodiesel.

#### 3.4.4.1 Reação de Transesterificação

Transesterificação é um termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas onde um éster é transformado em outro através da troca do resíduo alcoila. Esta reação é reversível e prossegue essencialmente misturando os reagentes. Contudo, a presença de um catalisador (ácido ou base) acelera consideravelmente esta conversão, como também contribui para aumentar o rendimento da mesma (GERIS, 2007).

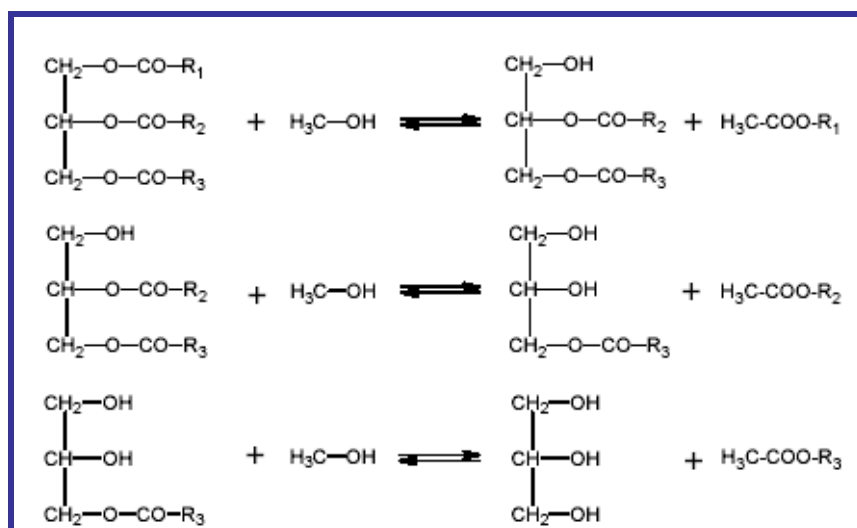
Na transesterificação de óleos vegetais, um triacilglicerídeo reage com um álcool na presença de uma base ou ácido forte, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol, conforme esquematizado na **Figura 3.3**.



**Figura 3.3** - Equação geral da transesterificação de um triacilglicerídeo

O processo geral é uma seqüência de três reações consecutivas, na qual mono e diacilglicerídeos são formados como intermediários (**Figura 3.4**). Para uma transesterificação estequiometricamente completa, uma proporção molar 3:1

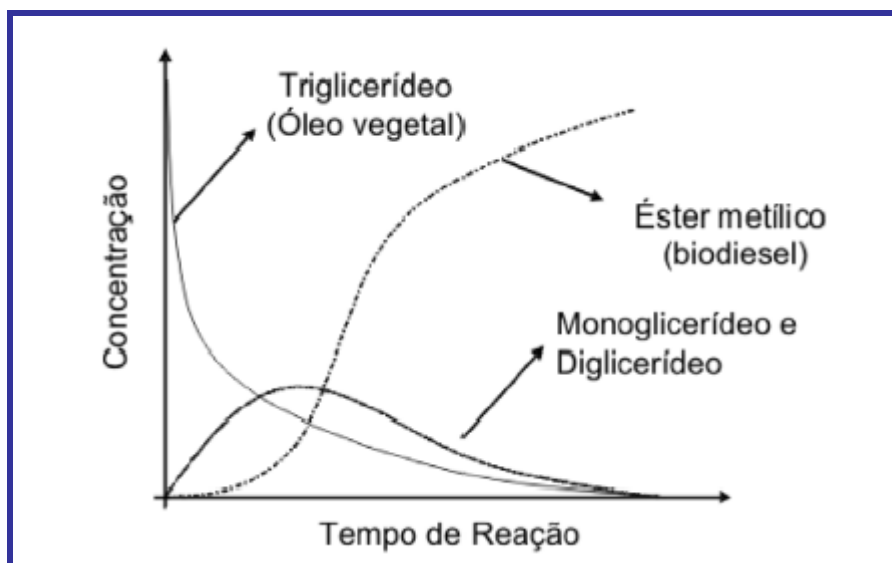
de álcool por triacilglicerídeo é necessária. Entretanto, devido ao caráter reversível da reação, o agente transesterificante (álcool) geralmente é adicionado em excesso, contribuindo assim, para aumentar o rendimento do éster, bem como permitir a sua separação do glicerol formado (MA e HANNA et al.,1999; MEHER et al., 2004; SCHUCHARDT et al., 1998)



**Figura 3.4** - Esquema das reações intermediárias da transesterificação

A transesterificação pode ser realizada por catalise ácida ou básica, no entanto, de acordo com a literatura, os catalisadores mais eficientes são KOH e NaOH. Além do tipo de catalisador, outros parâmetros devem ser investigados na reação de transesterificação como: as propriedades físico-químicas do óleo, razão molar entre o álcool e o óleo vegetal, temperatura, tempo de reação, tipo de álcool, grau de refino do óleo, presença de umidade e ácidos graxos livres (KNOTHE, 2006).

Um aspecto interessante da transesterificação de óleos vegetais é seu perfil cinético. A transesterificação de triglicerídeos não ocorre em uma única etapa, em geral, os triglicerídeos rapidamente transformam-se em diglicerídeos e monoglicerídeos. Entretanto, a conversão do monoglicerídeo em éster metílico ou etílico constitui uma etapa lenta da reação. A **Figura 3.5** ilustra o perfil cinético típico da transesterificação de um triglicerídeo em termos das concentrações de triglicerídeos, mono- e diglicerídeos em biodiesel (KNOTHE, 2006).



**Figura 3.5** - Esquema do perfil cinético da transesterificação de um triglicerídeo

A quantidade de catalisador favorece a cinética da transesterificação, entretanto pode favorecer também a saponificação, principalmente em temperaturas elevadas. Em geral, 1,0% m/m de catalisador é suficiente para uma transesterificação completa, com a menor quantidade de sabão formada, levando a uma rápida separação de fases, para maioria das oleaginosas (RINALDI et al., 2007).

De acordo com Freedman (1984), a reação de transesterificação proporcionar o rendimento máximo, quando o álcool é livre de umidade e a quantidade de ácido graxos livres do óleo vegetal é inferior a 0,5%.

É importante ressaltar que, apenas alcoóis simples, tais como metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico, devem ser utilizados especialmente na transesterificação. Dente esses, o metanol e o etanol são os mais utilizados, sendo o metanol mais viável do ponto de vista técnico e por razões relacionadas a processo (GALVÃO, 2006). De fato, o metanol é mais barato que o etanol isenta de água e possui uma cadeia mais curta e uma maior polaridade. Esta última propriedade torna mais fácil a separação entre os ésteres e a glicerina. Contudo, a utilização de etanol pode ser atrativa do ponto de vista ambiental, uma vez que este álcool pode ser produzido a partir de uma fonte renovável e, ao contrário do metanol, não levanta tantas preocupações relacionadas com a toxicidade. No entanto, a utilização de etanol implica que este esteja isento de água, assim como que o óleo utilizado como matéria prima apresente um baixo conteúdo de água,

---

pois caso contrário a separação da glicerina será difícil (CONCEIÇÃO et al., 2005; FREEDMAN et al.; 1984; HATEKEAMA e QUINN, 1994).

O glicerol formado é praticamente imiscível no biodiesel, reduzindo fortemente a extensão da reação reversa. A imiscibilidade do glicerol no biodiesel é um fator que favorece o rendimento da reação, entretanto, a possibilidade de formação de emulsões estáveis, em certos casos, pode exigir um longo período de repouso para separação das fases de biodiesel e glicerol (KNOTHE, 2006).

No Brasil, atualmente, uma vantagem da rota etílica é a oferta desse álcool, disseminada por todo o território nacional. Assim, os custos diferenciais de fretes, para o abastecimento de etanol versus abastecimento de metanol, em certas situações, possam influenciar na decisão. Sob o ponto de vista ambiental, o uso do etanol leva vantagem sobre o uso do metanol, pois este último geralmente é obtido de derivados do petróleo. No entanto, o metanol também pode ser produzido a partir da biomassa, fazendo esta vantagem ecológica do etanol desaparecer (REVISTA BIODIESEL, 2008).

### 3.5 ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL

O estudo da estabilidade oxidativa de óleos é de fundamental importância para seu controle de qualidade, principalmente no que diz respeito a seu armazenamento. Ela é expressa como o período de tempo requerido para alcançar o ponto em que o grau de oxidação aumenta abruptamente. Este tempo é chamado Período de Indução e, é expresso em horas (TAN et al., 2002).

O biodiesel é susceptível à oxidação quando se encontra exposto ao ar e este processo de oxidação afeta a qualidade do combustível. Pode também haver degradação hidrolítica por presença de água. Este é um fator de grande avaliação do combustível, embora a presença de substâncias, tais como monoglicerídeos e diglicerídeos (intermediários da reação de transesterificação) ou glicerol, possam influenciá-lo fortemente, dadas as suas capacidades de emulsificar em contato com água. Em função disso a estabilidade à oxidação tem sido o foco de inúmeras pesquisas (GALVÃO, 2006).

O processo de degradação oxidativa do biodiesel depende: da natureza dos ácidos graxos utilizados na sua produção, do grau de instauração dos ésteres que o compõem, do processo adotado, da umidade, luz, e da presença de antioxidantes intrínsecos como os carotenos. Dentro as implicações negativas deste processo podem ser destacadas o aumento da viscosidade, a elevação de acidez – capaz de gerar processos corrosivos abióticos e a formação de goma e compostos poliméricos indesejáveis (FERRARI, 2005).

A Resolução da ANP N°42 de 24/11/2004, estabelece a estabilidade oxidativa para o B100 deve ser de 6 horas a 110°C. Segundo a metodologia EN 14112, a estabilidade oxidativa é tida como a resistência de um óleo à oxidação sob algumas condições definidas.

O método padrão para determinação da estabilidade oxidativa utiliza equipamentos automáticos, sendo os mais conhecidos o Rancimat e o OSI, mas o grande inconveniente na utilização destes métodos está no tempo de análise.

O Biodiesel que contém maior quantidade de ésteres poliinsaturados é mais propenso à oxidação. Soja, colza e óleo de frituras que contem ácidos graxos entre 16 e 18 átomos de carbonos e de zero a três ligações duplas como o ácido oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3). A taxa relativa para oxidação é: C18:3 > C18:2 > C18:1 (MIYASHITA; TAKAGI, 1986).

Alguns estudos sobre a estabilidade oxidativa em biodiesel foram realizados acelerando a oxidação com o aumento de temperatura e purga de ar ou oxigênio com intuito de demonstrar que a oxidação pode afetar a qualidade do combustível com respeito ao valor de índice de acidez e índice de peróxidos.

Várias abordagens para aumentar relativa resistência à oxidação de derivados ácidos têm-se mostrado eficiente para o biodiesel. Armazenamento sob atmosfera inerte, de nitrogênio, retarda a oxidação dos ésteres metílicos e etílicos de óleo de girassol para armazenamento em temperaturas de até 50 °C. Du Plessis (1985) também realizou teste de estabilidade oxidativa e apresentou que os ésteres metílicos são um pouco mais estáveis do que os etílicos.

Bondioli e colaboradores (1995) estudaram o efeito da estocagem e envelhecimento do biodiesel de óleo de colza em deposito de armazenamento de vidro a 40°C e observaram que a qualidade do combustível em relação à

---

viscosidade cinemática, número de cetano, massa específica, ponto de fulgor e ponto de entupimento a frio, não afetaram significativamente.

De acordo com Yung e colaboradores (2006), o óleo de palma transesterificado que contendo vitamina E ( $\alpha$ -tocoferol,  $\alpha$ -tocotrienol,  $\gamma$ -tocotrienol,  $\delta$ -tocotrienol) não inferior a 600 ppm apresenta uma estabilidade oxidativa de mais de 6h e, portanto, conforme às especificações da Europa (EN 14112) para o biodiesel. O mesmo óleo, após destilação, precisa ser tratado com antioxidantes a fim de satisfazer as especificações.

Chu e Hsu (1999) estudaram os efeitos da adição de antioxidantes em óleo de amendoim e relataram um aumento da estabilidade oxidativa quando aditivado de 500 a 1000 ppm do tocoferol e 100ppm para palmitato ascórbico. Na adição de cargas superiores  $\alpha$ -tocoferol foi relatada uma inversão da estabilidade, agindo como pró-oxidante (CILLARD et al., 1980).

Mccormick e colaboradores (2007) estudaram 27 amostras de biodiesel, entre elas soja, óleo usado e sebo, quanto à estabilidade térmica e formação de materiais insolúveis. Além disso, as amostras foram caracterizadas pelos ácidos graxos (CG-MS), metais e glicerina total e livre. As amostras que conteriam o maior número dos poliinsaturados apresentaram maior formação de materiais insolúveis e menor período de indução.

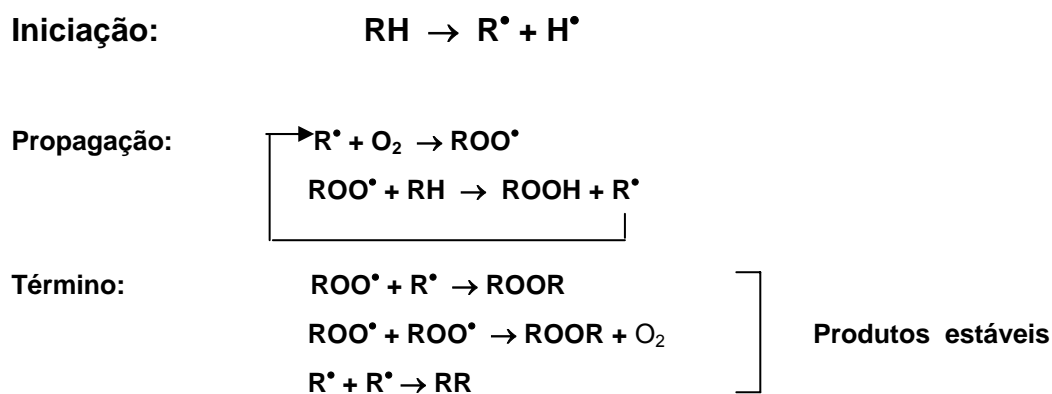
Muitos pesquisadores têm procurado por técnicas mais rápidas para a determinação do período de indução em óleos, e muito estudo tem sido realizado utilizando a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC), uma vez que a oxidação é um fenômeno exotérmico (TAN et al., 2002; VELASCO et al., 2004).

Rudnik e colaboradores (2001) estudou a estabilidade oxidativa do óleo de linhaça usando o método clássico de determinação do índice de peróxido (PV), Rancimat e métodos termoanalíticos, como DSC e TG em atmosfera de oxigênio. Também foram estudados os efeitos da adição de dois antioxidantes. A mistura de antioxidantes ( $\alpha$ -tocoferol, palmitato ascórbico, ácido cítrico, ácido ascórbico, e etileno glicol etoxilático) foi mais eficiente do que BHA para a proteção contra o processo oxidativo do óleo de linhaça.

### 3.5.1 Reação de Oxidação

A oxidação pode acontecer através de reações de oxidação enzimática, fotoxidação e autoxidação.

A autoxidação é o principal mecanismo de oxidação de óleos e gorduras. A seqüência de reações inter relacionadas para explicar o processo de autoxidação dos lipídios foi proposta por Farmer (FARMER et al, 1942).



**Figura 3.6** - Esquema geral do mecanismo da autoxidação. RH – ácidos graxos insaturados;  $R^{\bullet}$  - Radical livre;  $ROO^{\bullet}$  - Radical peróxido, e ROOH – hidroperóxido

De acordo com as reações acima, a autoxidação dos lipídios está associada à reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados e ocorre em três etapas:

**1º – Iniciação:** ocorre a formação de radicais livres do ácido graxo devido à retirada de um hidrogênio de carbono alílico na molécula de ácido graxo, em condições favorecidas de luz e calor (TOLEDO et al., 1985);

**2ª – Propagação:** os radicais livres que são prontamente susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, são convertidos em outros radicais, aparecendo os produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos) cuja estrutura

depende da natureza dos ácidos graxos presentes. Os radicais livres formados atuam como propagadores de um processo autocatalítico (TOLEDO et al.; 1985);

**3º – Término:** dos radicais combinam-se, com a formação de produtos estáveis (produtos secundários de oxidação) obtidos por cisão e rearranjos peróxidos (epóxidos, composto voláteis e não voláteis) (SILVA et al., 1999; BERGER et al., 1995).

Para evitar a autooxidação dos óleos há a necessidade de diminuir a incidência de todos os fatores que a favorecem: temperatura e luz. Esses fatores são responsáveis pelo desencadeamento do processo de formação de radicais livres, evitando a presença de traços de metais no óleo, evitando ao máximo o contato com oxigênio e bloqueando a formações de radicais livres por meio de antioxidante, os quais, em pequenas quantidades, atuam interferindo no processo de oxidação de lipídios (MUKAI et al., 1993).

### 3.6 ANTIOXIDANTES

Antioxidantes são compostos químicos empregados com a finalidade de inibir ou retardar a oxidação lipídica de óleos e gorduras, alimentos gordurosos.

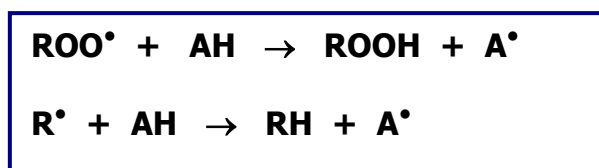
Os óleos vegetais (lipídios) são constituídos por uma mistura de tri, di e monoacilgliceróis, ácidos graxos livres, glicolipídios, fosfolipídios, esteróis e outras substâncias. A maior parte destes constituintes é oxidável em diferentes graus, sendo os ácidos graxos insaturados, os que têm estruturas mais susceptíveis aos processos oxidativos (BERSET e CURVELIER, 1996; COSGROVE et al., 1987).

A seleção de antioxidantes leva em consideração as seguintes propriedades: eficiência em baixas concentrações (10 e 1000 ppm), estabilidade nas condições de processos e armazenamento (BAILEY, 1996).

É importante o estudo dos diferentes tipos de antioxidantes em biodiesel por que cada tipo apresenta comportamento diferente dependendo da origem do biodiesel.



Os antioxidantes podem ser classificados em primários, sinergistas, removedores de oxigênio, biológicos, agentes quelantes e antioxidante misto [RAFECAS, 1998]. Os primários, são compostos fenólicos que promovem a remoção ou inativação dos radicais livres, formados durante a iniciação ou propagação da reação, através da doação de átomos de hidrogênio a estas moléculas, interrompendo a reação em cadeia. O mecanismo de ação está representado na **Figura 3.7**.



**Figura 3.7** - Mecanismo de ação de antioxidantes primários

Alguns antioxidantes principais são polifenóis, como butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxi-tolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG), que são sintéticos, e tocoferóis, que são naturais e podem ser classificados também como biológicos (NAMIKI,1990).

### 3.6.1 Antioxidantes Naturais

Entre os antioxidantes naturais mais utilizados podem ser citados tocoferóis, ácidos fenólicos e extratos de plantas como alecrim e sálvia (RAMALHO e JORGE, 2006).

O tocoferol, por ser um dos melhores antioxidantes naturais é amplamente aplicado como meio para inibir a oxidação dos óleos e gorduras comestíveis, prevenindo a oxidação dos ácidos graxos insaturados (JORGE e GONÇAVES, 1998).

Os tocoferóis estão presentes de forma natural na maioria dos óleos vegetais, em alguns tipos de pescado e atualmente são fabricados por síntese.

Existem quatro tipos segundo a localização dos grupos metila no anel:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  (Figura 3.8).

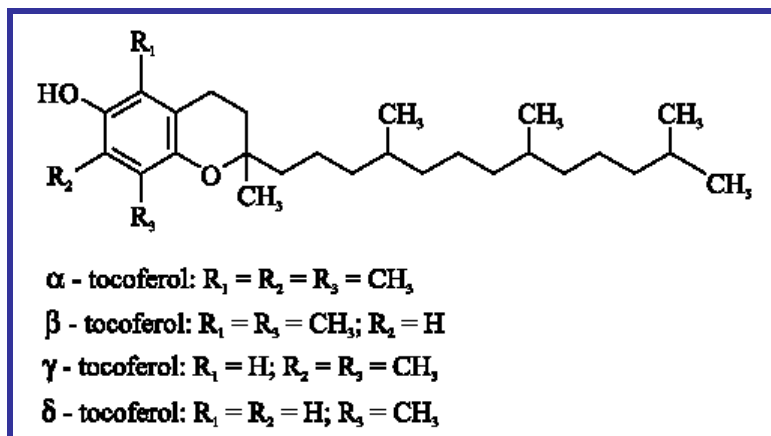


Figura 3.8 - Representação da molécula dos tocoferóis

A atividade antioxidante dos tocoferóis devida é principalmente, à capacidade de doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres lipídicos interrompendo a propagação em cadeia.

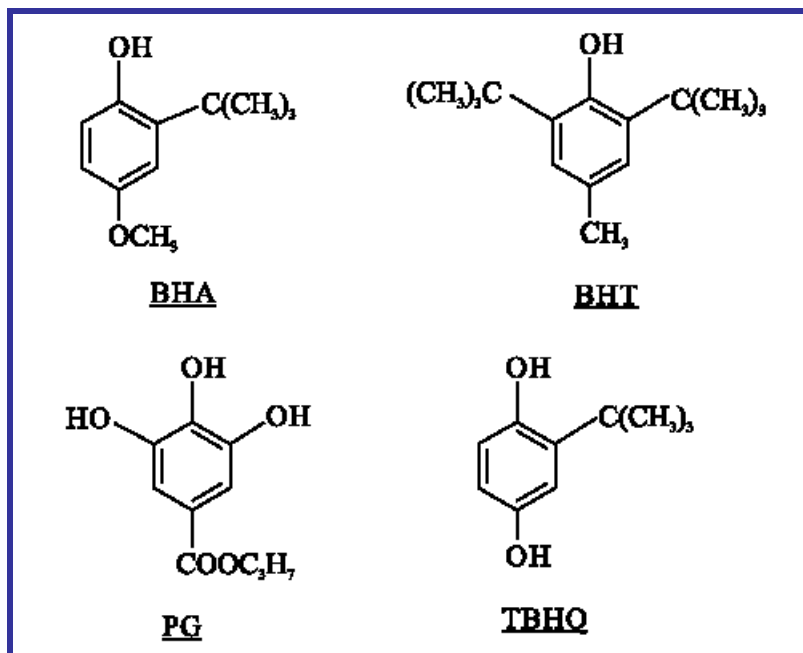
O  $\alpha$ -tocoferol pode atuar como antioxidante ou pró-oxidante dependendo do sistema testado, da concentração, do tempo de oxidação e do método usado para acompanhar a oxidação. A concentração de tocoferol utilizada para otimizar a estabilidade oxidativa de óleo de soja é entre 400 e 600 mg/kg (FRANKEL, 1996).

### 3.6.2 Antioxidantes Sintéticos

Os antioxidantes sintéticos mais utilizados na indústria de alimentos são BHA, BHT, PG e TBHQ.

A indústria fenólica deste composto permite a doação de próton a um radical livre, regenerando, assim, a molécula de acilglicerol e interrompendo o mecanismo de oxidação por radicais livres. Desta maneira, os derivados fenólicos se transformam em radicais livres. Entretanto, estes radicais podem se estabilizar

sem promover ou propagar reações de oxidação (BUCK, 1981). As estruturas fenólicas dos antioxidantes sintéticos estão apresentadas na **Figura 3.9**.



**Figura 3.9** - Estruturas fenólicas dos antioxidantes sintéticos

BHT e BHA possuem propriedades semelhantes, são antioxidantes mais efetivos na supressão da oxidação em gorduras animais que em óleos vegetais. Como a maior parte dos antioxidantes fenólicos, sua eficiência é limitada em óleos insaturados de vegetais ou sementes. Apresentam pouca estabilidade frente a elevadas temperaturas, mas são particularmente efetivos no controle de ácidos graxos de cadeia curta, como aqueles contidos em óleo de coco e palma (BAILEY; 1986). Porém, divergem na forma de agir, enquanto o BHA age como seqüestrante de radicais peróxidos, o BHT age como sinergista, ou regenerador de radicais.

O PG é um éster de 3,4,5 ácido triidroxibenzóico, que apresenta uma concentração ótima de atividade como antioxidante e, quando usado em níveis elevados pode atuar como pró-antioxidante.

TBHQ é um pó cristalino branco e brilhoso, moderadamente solúvel em óleo e gorduras, que não se complexa com íons de cobre e ferro, como o galato. É considerado, em geral, mais eficaz em óleos vegetais que BHA ou BHT. Em relação a gordura animal, é tão efetivo quanto o BHA e mais efetivo que o BHT

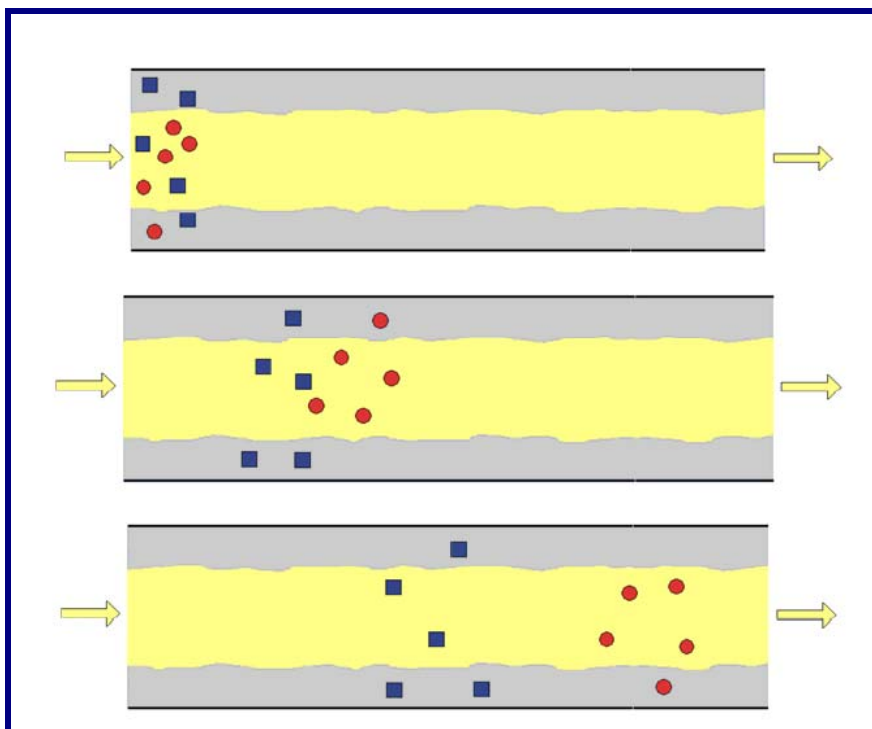
ou o PG. O TBHQ é considerado também o melhor antioxidante para óleos de fritura, pois resiste ao calor e proporciona uma excelente estabilidade para os produtos acabados (RAMALHO et al.; 2006).

### 3.7 CROMATOGRAFIA GASOSA

Cromatografia é um método físico-químico de separação, na qual os constituintes da amostra a serem separados são particionados entre uma fase estacionária (FE) e uma fase móvel (FM) com a finalidade de determinar componentes da amostra ou a concentração dos mesmos.

A fase estacionária pode ser sólida ou líquida e sua função é reter substâncias por sorção, possibilitando a retenção cromatográfica, responsável pela separação de analitos presentes em uma mistura. Pode ser classificada como:

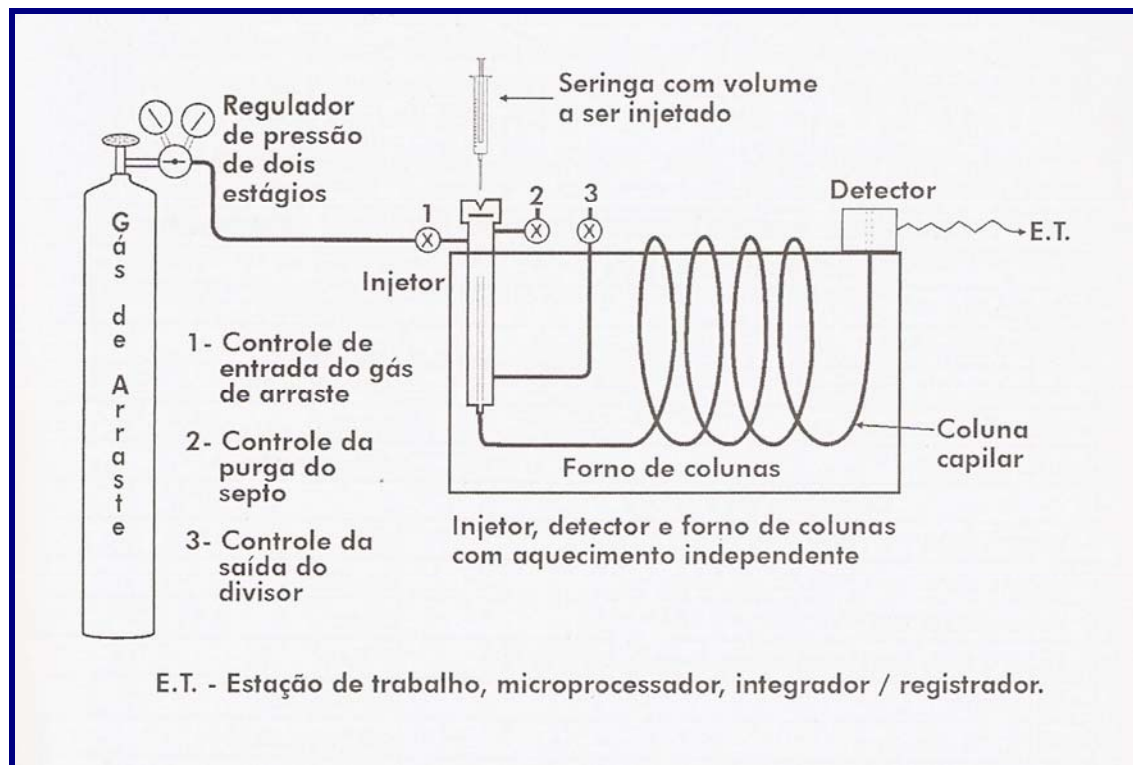
- Líquida – material depositado sobre a superfície de um sólido poroso inerte (coluna empacotada) ou de tubo fino de material inerte (coluna capilar). Os materiais pode ser poliglicóis, parafinas apolares, poliésteres, silicones, entre outros. O fenômeno físico-químico pode ser absorção ou partição.
- Sólida – material finalmente granulado e de grande área superficial que pode preencher coluna recheada (empacotadas) ou ser depositada sobre a superfície interna do tubo (capilar). Esses materiais podem ser polímeros porosos (copolímeros estireno – divinilbenzeno, polióxido de defenileno) e sólidos orgânicos (carvão ativado grafitizado, alumina, argila microporosas – peneira molecular). O fenômeno físico-químico responsável é a adsorção.



**Figura 3.10** - Processo de Partição de uma amostra por cromatografia gasosa

A fase móvel é um fluido destinado a mobilizar os analitos, sem interagir com os mesmos, através de uma fase estacionária em processo cromatográfico e técnicas afins. Pode ser um líquido (designado como solvente), gás ou fluido supercrítico. No caso de líquido, denomina-se o processo de cromatografia em fase líquida e no caso de gás, de cromatografia em fase gasosa, ou simplesmente cromatografia a líquido e cromatografia a gás.

No processo cromatográfico, em geral, o gás de arraste entra no cromatógrafo e passa pelo injetor, que deve estar aquecido de modo a promover a rápida vaporização da amostra, e chega à coluna arrastando consigo o aerossol da amostra. Depois de separados na coluna, os componentes atravessam o detector e o sinal é então enviado e registrado na forma de cromatografia (**Figura 3.11**) (AQUINO NETO, 2003).



**Figura 3.11** - Sistema cromatográfico para cromatografia gasosa

O gás de arraste usado pode ser hélio, nitrogênio, hidrogênio ou argônio. A escolha do gás depende de fatores tais como: disponibilidade, pureza exigida, consumo e o tipo de detector empregado.

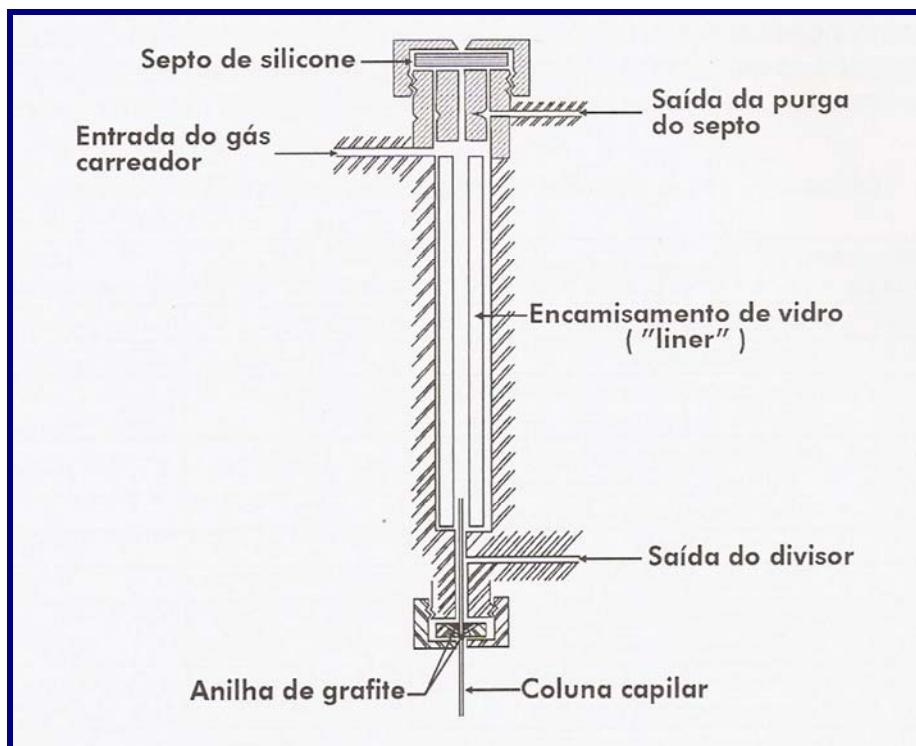
Na cromatografia gasosa de alta resolução a introdução da amostra é crucial para garantir a resolução. As modalidades de injeção estão apresentadas na **Tabela 3.4**.

**Tabela 3.4** -Técnicas de injeção em cromatografia gasosa de alta resolução

TÉCNICA DE INJEÇÃO COM SERINGA	TERMOS EM INGLÊS
Operação da seringa	
Agulha fria	<i>Cold needle</i>
Agulha aquecida	<i>Hot needle</i>
Lavagem com solvente	<i>Solvent flush</i>
Expulsão com ar	<i>Air plug</i>
Agulha cheia	<i>Filled needle</i>
Operação do injetor	
Vaporização com adição de fluxo	<i>Split</i>
Vaporização sem divisão de fluxo	<i>Splitless</i>
Introdução direta	<i>Direct</i>
Vaporização com temperatura programável	<i>PTV</i>
Na coluna	<i>On column</i>
A frio – na coluna	<i>Cold on-column</i>
Com resfriamento, na coluna (instantânea ou progressiva)	<i>Cold on-column</i>
Pode ocorrer reconcentração do soluto através de dois mecanismos:	
- efeito de solvente	<i>Solvent effect</i>
- captura a frio	<i>Cold trapping (trap)</i>
Pode ocorrer processo de alargamento de banda:	
- alargamento no espaço	<i>Band broadening in space</i>
- alargamento no tempo	<i>Band brodeing in time</i>
Um dos artifícios para evitá-los é o uso da:	
- lacuna de retenção	<i>Retention gap</i>

As injeções com e sem divisão de fluxo envolvem a transferência de solução de amostra para uma câmara de vaporização aquecida a temperatura elevada (**Figura 3.12**). A agulha da seringa é aquecida rapidamente de forma que a amostra ao ser injetada vaporiza explosivamente. Compostos de menor pressão de vapor podem ficar depositados no interior da agulha sendo removidos de sistema. Na câmara de vaporização os compostos menos voláteis também podem

se depositar e os mais reativos degradar pelo contato com a parede do *liner* ou com o recheio.



**Figura 3.12** Injetor com e sem divisão de fluxo para cromatografia gasosa de alta resolução

A separação efetiva dos componentes da amostra é efetuada na coluna cromatográfica, onde a natureza do tubo, do suporte sólido, o tipo e a quantidade de fase líquida, o método de recheio, o comprimento e a temperatura, são fatores importantes para se ter à resolução desejada. A coluna deve estar no forno com controle termostático, de modo que a sua temperatura seja reprodutível.

Os detectores têm função de medir as pequenas quantidades dos componentes separados, presentes na corrente do gás de arraste que eluem da coluna. O tipo de detector depende de fatores tais como a natureza dos componentes separados e o nível da concentração a ser medido.

Os detectores mais usados em cromatografia gasosa são: de condutividade térmica (DCT), de ionização de chama (DIC) e de captura de elétrons (DCE).



O detector de ionização (Figura 3.13) de chama é chamado de detector universal. O princípio deste detector é o de que o efluente da coluna, misturado com o hidrogênio é queimado ao ar, produzindo uma chama (2100°C) que tem energia suficiente para ionizar as moléculas do soluto que tenham potenciais de ionização baixos, formando um plasma. As espécies iônicas assim produzidas são coletadas por eletrodos e a corrente (iônica) elétrica resultante é amplificada e enviada para o sistema de registro.

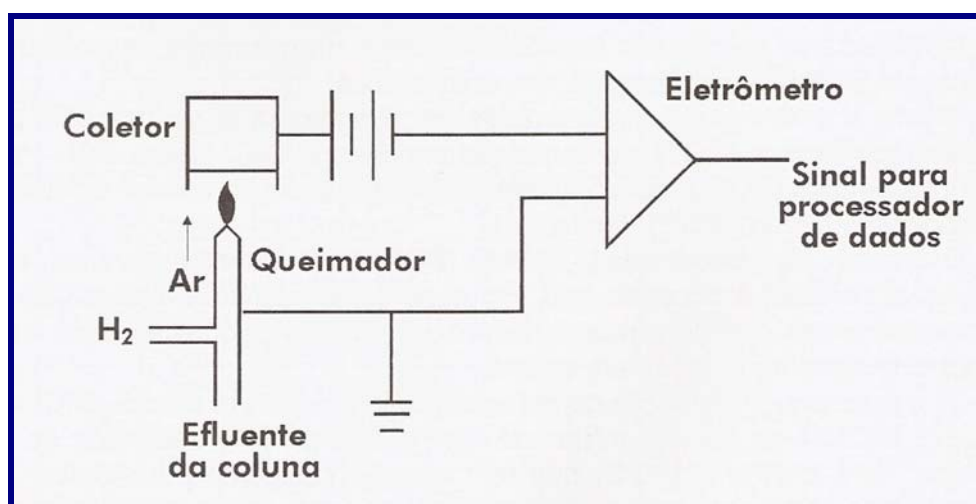
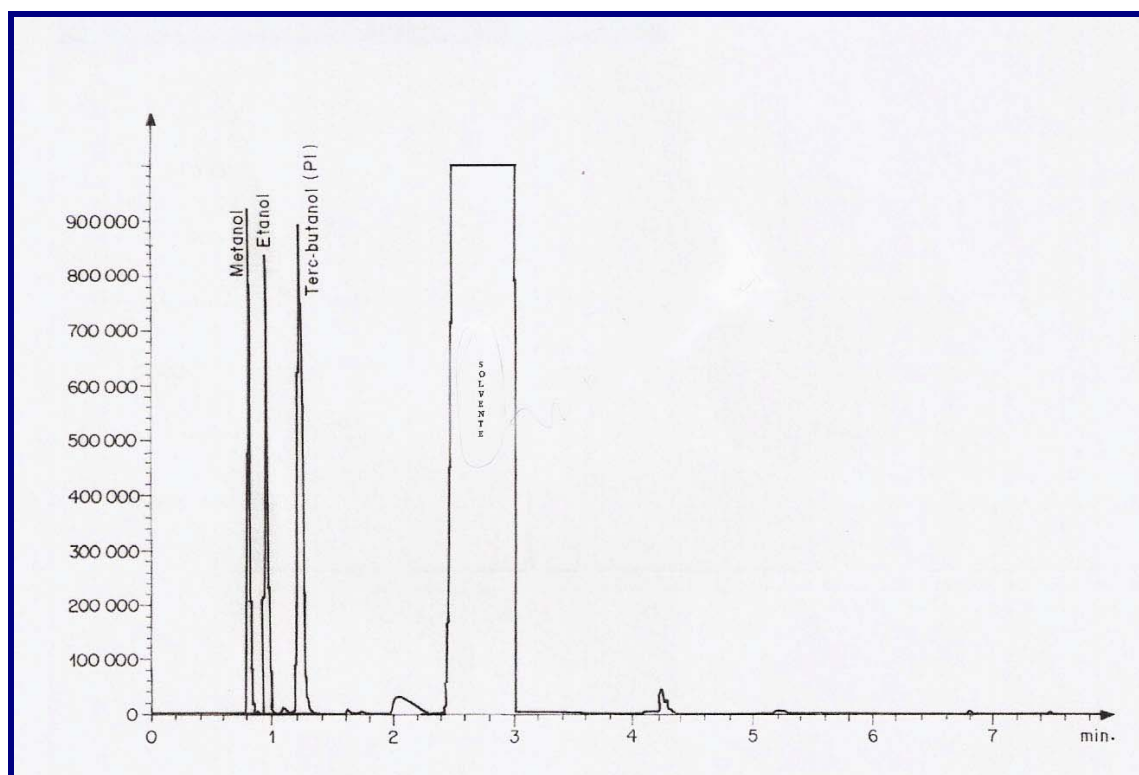


Figura 3.13 - Detectores por ionização de chama (DIC)

Os primeiros artigos envolvendo a cromatografia como uma ciência foram publicados em 1906 por Michael Tswett, um botânico russo, o qual separou algumas substâncias de extratos de plantas (CHESTER e PINKSTONE, 2002). Desde então, esta técnica desenvolveu-se e ampliou-se até uma forma instrumental com elevada sofisticação, inicialmente com a cromatografia gasosa (GC), posteriormente, a cromatografia líquida (LC) e, finalmente, a cromatografia com fluido supercrítico (SFC), concebida nos anos 60, mas empregado muito tempo depois de seu desenvolvimento (MÜHLEN e LANÇAS, 2004).

A cromatografia gasosa é uma técnica amplamente utilizada para controle de qualidade de produtos e, com o biodiesel não é diferente, podendo, determinar álcoois (metanol e etanol), ésteres totais e glicerina total e livre, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos. Estes parâmetros são de grande importância para caracterização e controle de qualidade do biodiesel.

A determinação de metanol e etanol, de acordo com a NBR 15343, utiliza um injetor *split* e detector FID, onde a amostra de biodiesel é injetada direta e sem diluição. Para melhor repetibilidade da análise é utilizado padrão interno (t-butanol). O cromatograma característico para identificação dos analitos de interesse está apresentado na **Figura 3.14**. A norma internacional, EN 14110, só prevê a determinação de metanol, utiliza *head space* e, como padrão interno o n-propanol. Ambos os métodos pode ser utilizados para todas as oleaginosas (NBR 15343 e EN 14110).



**Figura 3.14** -Cromatograma padrão (NBR 15343)

O teor de ésteres totais pode ser determinado pelas normas EN 14113 e NBR 15342. A norma NBR 15342 poderá ser utilizada para amostra oriunda de gordura animal (RESOLUÇÃO ANP N<sup>o</sup>7, 2008). O ácido linolênico também pode ser determinado através da norma EN 14113 (2003).

Wawrzyniak e colaboradores (2005) validou um método de determinação de biodiesel em óleo diesel através da determinação dos ésteres utilizando a técnica de cromatografia gasosa.

A norma ASTM D6584 (2005) é utilizada para determinação de glicerina total e livre, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos, pode ser utilizada pelas análises de biodiesel derivado da maioria das oleaginosas, com exceção dos B100 obtidos de óleo de coco e palmiste, pois estes possuem óleo láurico. Através desta norma podemos detectar glicerina livre entre 0,005 a 0,05% m/m e a glicerina total entre 0,05 e 0,5% m/m. O aparelho de cromatografia gasosa deve ser equipado com injetor *on-column* e detector FID. Lorbeer e Plank (1995) estudou a repetibilidade e automação do método, quanto a preparação de padrões e amostras, para controle de qualidade de biodiesel.

### 3.8 ANÁLISE TÉRMICA

Segundo ICTAC, análise térmica consiste em um grupo de técnicas nas quais as propriedades físicas e/ou químicas de uma substância são medidas em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura, numa atmosfera específica.

A análise térmica é empregada nos seguintes estudos: decomposição térmica, determinação de umidade, de voláteis, de resíduo e teor de cinzas; oxidação térmica; cinética da reação; diagrama de fases; determinação de calor específico; determinação de transição vítrea, de fusão e, tempo de armazenamento; entre outros.

As principais vantagens da análise térmica são: a utilização de pequena quantidade de amostra, resultados rápidos e precisos e ausência de preparação da amostra. Porém, existem algumas desvantagens, como o custo relativamente alto dos equipamentos e ser uma técnica destrutiva (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

### 3.8.1 Técnicas Termoanalíticas

Em um sistema de termoanálise, a amostra é colocada em um ambiente na qual é possível observar, direta ou indiretamente, uma modificação em função da temperatura ou do tempo. As mudanças ocorridas na amostra são monitoradas por um transdutor apropriado, que produz um sinal elétrico análogo à mudança física ou química. Este sinal é ampliado de modo eletrônico e aplicado ao dispositivo de leitura do registrador (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

Atualmente, a termoanálises é realizada por basicamente cinco técnicas:

- Termogravimetria (TG) / Termogravimetria derivada (DTG);
- Análise Térmica Diferencial (DTA);
- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- Análise Mecânica Térmica (TMA);
- Análise Mecânica – Dinâmica (DMA):

Podem-se aperfeiçoar as técnicas de caracterização dos materiais combinando-as com outras técnicas analíticas, principalmente, para caracterização dos produtos gasosos liberados, podendo ser possível freqüentemente, à realização de medidas simultâneas das mais variadas propriedade (BROWN, 1998).

Dentre os vários sistemas simultâneos existentes, pode-se citar: termogravimetria-cromatografia gasosa (TG-CG); termogravimetria-espectrometria de massa (TG-MS) e termogravimetria-cromatografia gasosa-espectrometria de massa (TG-CG-MS) (DOLLIMORE *et al.*, 1984; SZEKELY *et al.*, 1992).

O sistema de análise avançada TG/CG/MS possui a capacidade de detectar e quantificar as mudanças que ocorrem na amostra de acordo com a variação de sua massa, que está sujeita ao aquecimento a uma velocidade constante (TG) e a qualificação e quantificação da variedade de gases liberados, que são continuamente medidos e analisados (CG/MS). O sistema TG/CG/MS oferece um completo entendimento do estudo de mecanismo da decomposição térmica, através da aquisição da curva TG e de dados moleculares.

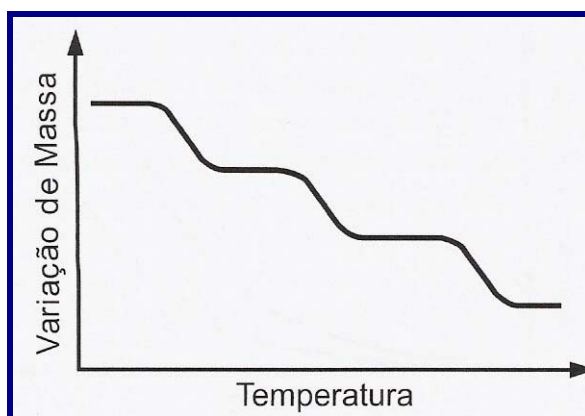
### 3.8.1.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria ou análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que mede a variação de massa de uma substância ou material em função da temperatura e/ou tempo. O estudo da variação de massa de uma amostra pode ser resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura.

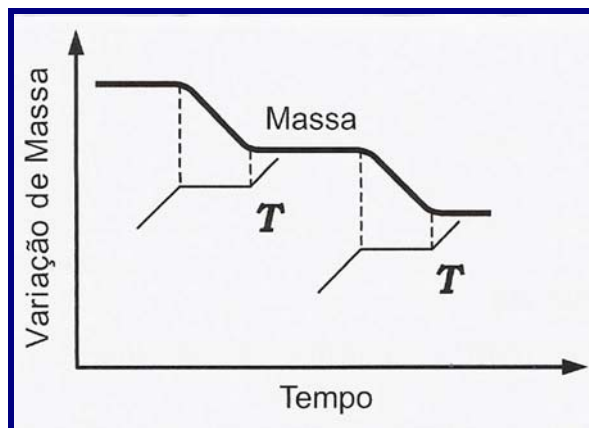
O princípio se baseia na obtenção da curva termogravimetria (TG), plotando-se massa (mg) ou percentual de perda de massa (eixo y) versus temperatura ou tempo (eixo X). A amostra é acondicionada em recipiente e colocado em uma balança analítica, em atmosfera controlada, onde efetua-se o aquecimento contínuo e programado. Ao sofrer degradação, a amostra perde massa, sob a forma de produtos voláteis, e o sensor registra a correspondente perda de massa (LUCAS et al., 2001 e HAINES, 1995).

As curvas termogravimétricas podem ser de três tipos:

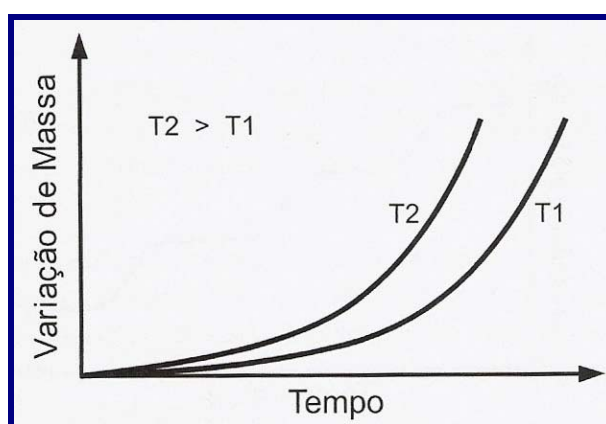
- Dinâmica (**Figura 3.15**): a amostra é aquecida a uma temperatura programada com uma velocidade linear pré-determinada. É a técnica mais utilizada;
- Semi – isotérmica (**Figura 3.16**): a amostra é aquecida a uma massa constante a cada série de aumento de temperatura;
- Isotérmica (**Figura 3.17**): a variação da amostra é registrada em função do tempo e de uma temperatura constante.



**Figura 3.15** -Termogravimetria Dinâmica



**Figura 3.16** -Termogravimetria Semi-Isotérmica



**Figura 3.17** -Termogravimetria Isotérmica

Na termogravimetria dinâmica, podemos determinar a temperatura inicial e final de cada estágio. A temperatura inicial ( $t_i$ ) de uma decomposição térmica é a temperatura na qual a variação de massa é detectada pela balança. A temperatura final ( $t_f$ ) é a temperatura na qual não há mais variação de massa, corresponde ao término da decomposição do estágio. A diferença entre as duas temperaturas ( $t_i - t_f$ ) e chamada de faixa de temperatura da decomposição térmica. Quanto menor a diferença de  $t_i$  e  $t_f$ , mais estável é o material.

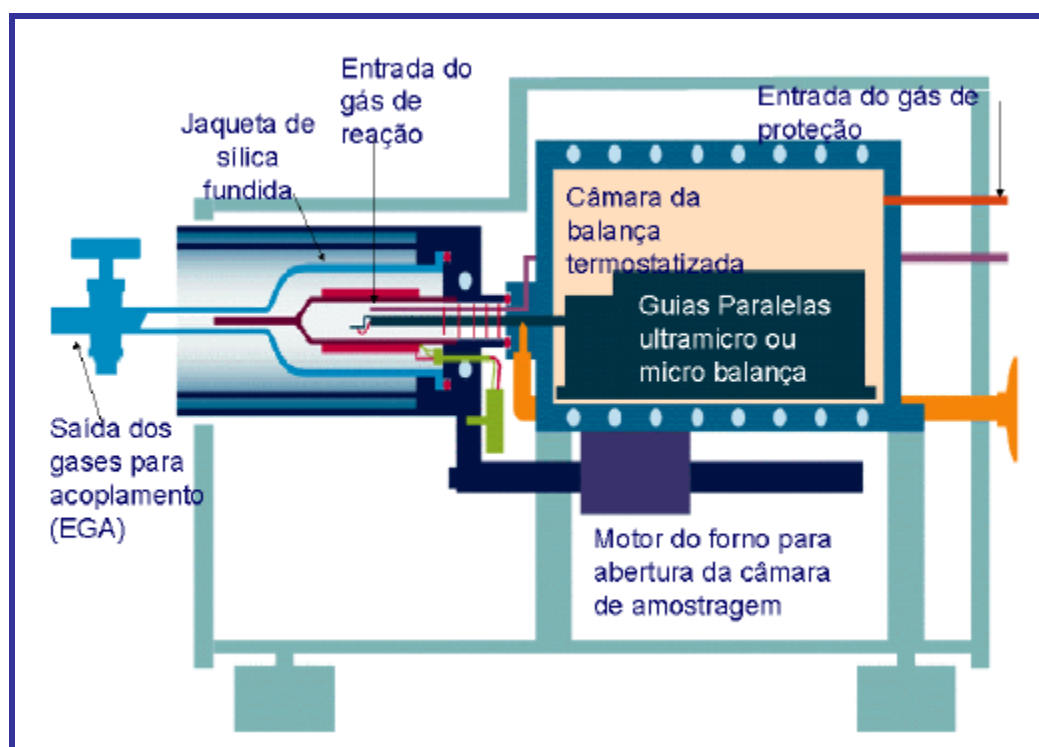
A estabilidade térmica é definida como a capacidade de uma substância em manter as propriedades, durante o processo térmico, o mais próximo possível de suas características iniciais. Deve ser considerado o ambiente exposto.

O instrumental para análise termogravimétrica (**Figura 3.19**) compreende os seguintes módulos (TURI, 1982):

- Termobalança – microbalança eletrônica adequada ao forno que permite pesagem contínua da amostra em função da temperatura;

- Forno – pode ser controlado quanto à temperatura (até 1500°C) e a velocidade de aquecimento (0 a 200°C/min). A temperatura é registrada utilizando um termopar próximo ao recipiente da amostra;
- Sistema de purga de gás - A atmosfera do forno pode ser controlada através de purgar de gás inerte (nitrogênio ou argônio) ou oxidante (ar sintético ou oxigênio). Há equipamento configurado para operar com troca de gás de purga durante a análise;
- Estação de dados – responsável pelo controle do equipamento, do registro e tratamento dos dados obtidos na análise (microcomputador).

A **Figura 3.18** apresenta o perfil de uma termobalança típica.



**Figura 3.18** - Esquema do forno de uma termobalança. (FERNANDES Jr., 2003).

A termogravimetria tem inúmeras aplicações, entre elas:

- Estudo da estabilidade térmica e decomposição de substâncias orgânicas e inorgânicas;

- Corrosão de metais em atmosfera constituída por diferentes gases e ampla faixa de temperatura;
- Desidratação, higroscopicidade e teor de umidade de vários materiais;
- Adsorção, absorção e dessorção de materiais;
- Velocidade de destilação e evaporados de líquidos e de sublimação de sólidos;
- Definição da estequiometria.

### 3.8.1.2 Termogravimetria Derivada (DTG)

A termogravimetria derivada (DTG) corresponde à primeira derivada da TG (Equação 1), uma série de picos é obtida no lugar da curva de grau onde as áreas dos picos são proporcionais ao total da massa perdida pela amostra.

$$\frac{dm}{dt} = f \quad (T \text{ ou } t) \quad (\text{Equação 1})$$

Alguns instrumentos são capazes de registrar automaticamente a derivada das curvas TG.

A curva DTG auxilia na análise da curva TG, com determinação mais rápida e clara da temperatura inicial ( $t_i$ ), temperatura final ( $t_f$ ) e a temperatura máxima ( $t_{m\acute{a}x}$ ), além de facilitar a determinação do início o fim de reações sobrepostas (MOTHÉ e AZEVEDO,2002).

A **Figura 3.19** apresenta os principais parâmetros fornecidos pelo DTG e as correlações entre TG e DTG.



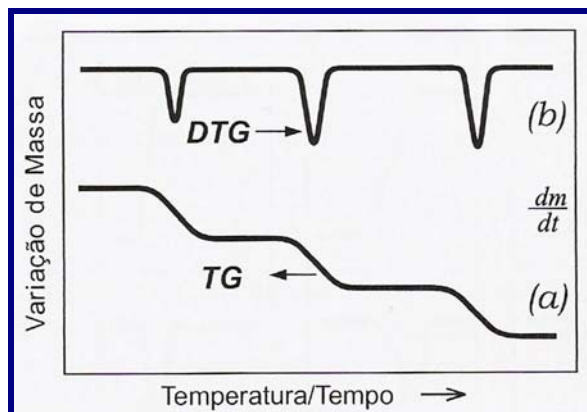


Figura 3.19 - Comparação entre as curvas TG (a) e DTG (b)

### 3.8.1.3 Análises Térmica Diferencial (DTA)

Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica em que se mede a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte (referência), quando ambas são submetidas ao aquecimento ou ao resfriamento.

A mudança da amostra com relação à referência em função da temperatura ( $\Delta T = T_a - T_r$ ) é ocasionada pelas transições ou reações entálpicas (endotérmicas ou exotérmicas) devido à mudança de fase. Geralmente, transição de fase, desidratações, reduções e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que a cristalização, oxidação e outras reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos. A curva típica de DTA é ilustrada na **Figura 3.20**.

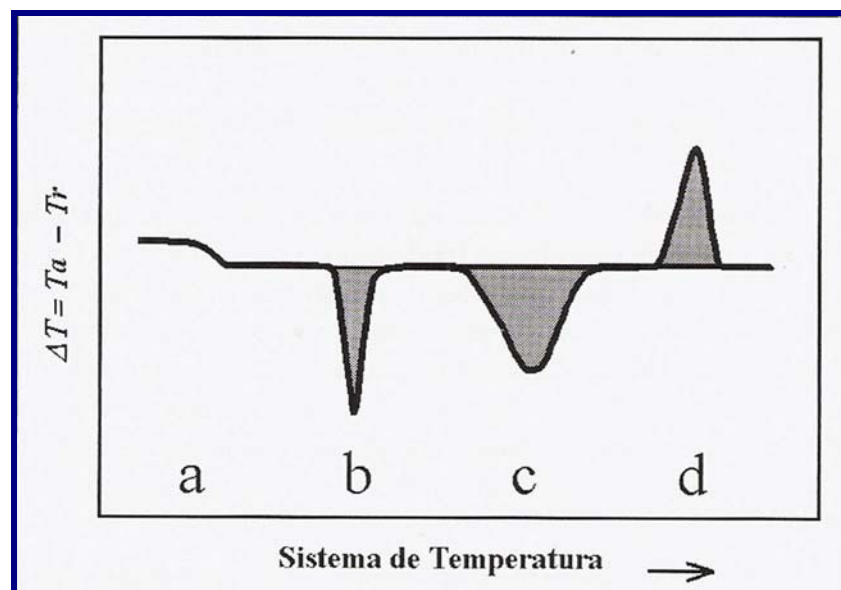


Figura 3.20 - Curva típica obtida pela técnica de DTA

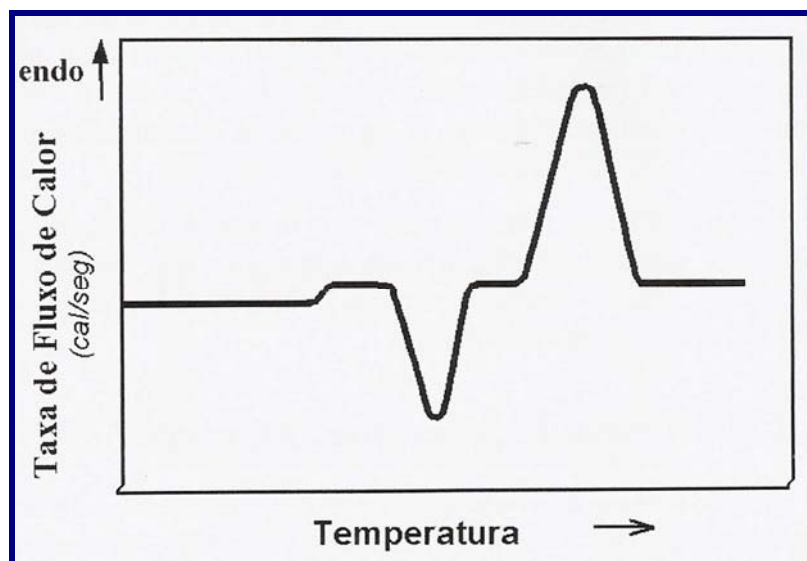
Quatro tipos de transições são ilustrados: (a) transição de segunda ordem detectada com mudança horizontal na linha base; (b) pico endotérmico causada pela fusão ou transição da fusão; (c) pico endotérmico devido à reação de decomposição ou dissociação; (d) pico exotérmico causada por mudança de fase cristalina. O número, forma e posição de vários picos endotérmicos e exotérmicos, em função da temperatura, indicam qualitativamente uma determinada substância. Como a área do pico é proporcional a mudança de calor específico, a técnica também faz medidas semi-quantitativas ou em, alguns casos, quantitativas do calor da reação.

Desta forma, a técnica pode ser utilizada na identificação qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos tais como argilas, metais, minerais, gorduras, óleos e materiais poliméricos, carvão, madeira e outras substâncias.

#### 3.8.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é definida como uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura ou do tempo.

O DSC mede a diferença de energia necessária a substância e a um material de referência, inerte de modo térmico, enquanto ambos são submetidos a uma variação controlada de temperatura, de maneira que a amostra e a referência sejam mantidas em condições isotérmicas, uma em relação à outra, independente do evento térmico que esteja ocorrendo na amostra. A curva típica de DSC está apresentada na **Figura 3.21**.



**Figura 3.21** - Curva típica DSC

A curva DSC fornece informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (liberação de calor) ou mudança de capacidade calorífica (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

Dentre as aplicações do DSC, pode-se citar:

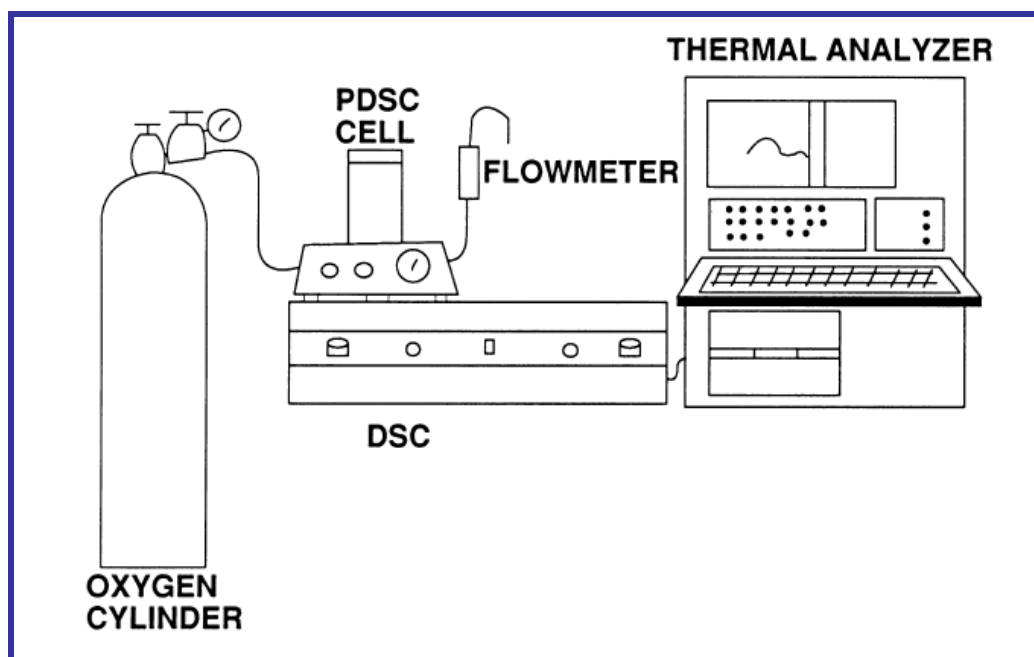
- Estudo de eventos térmicos – calor específico, pureza, polimorfismo, transição vítrea, gelatinização, cinética de reações, comportamento de fusão e cristalização;
- Determinação de estabilidade térmica e oxidativa de alguns materiais;
- Auxílio na identificação e composição quantitativa de materiais poliméricos, metalúrgica, geologia e cerâmica.

### 3.8.1.5 Calorimetria Exploratória Diferencial Sob Pressão (P-DSC)

Calorimetria Exploratória diferencial sob Pressão (P-DSC) é uma técnica analítica desenvolvida para avaliar a estabilidade oxidativa de polímeros, utilizando fluxo de calor diferencial entre a amostra e o termopar de referência sob diferentes temperatura e pressão. Esta técnica é utilizada amplamente no controle da qualidade de polímeros e na determinação de pressão de vapor e estabilidade oxidativa de lubrificantes. As principais vantagens desta técnica são:

- Pequena quantidade da amostra;
- Menor tempo de análise – alta pressão e temperatura aceleram a reação;
- Boa sensibilidade;
- Fácil operação;
- Análise automática dos dados;
- Flexibilidade.

A **Figura 3.22** apresenta o esquema do sistema de PDSC.



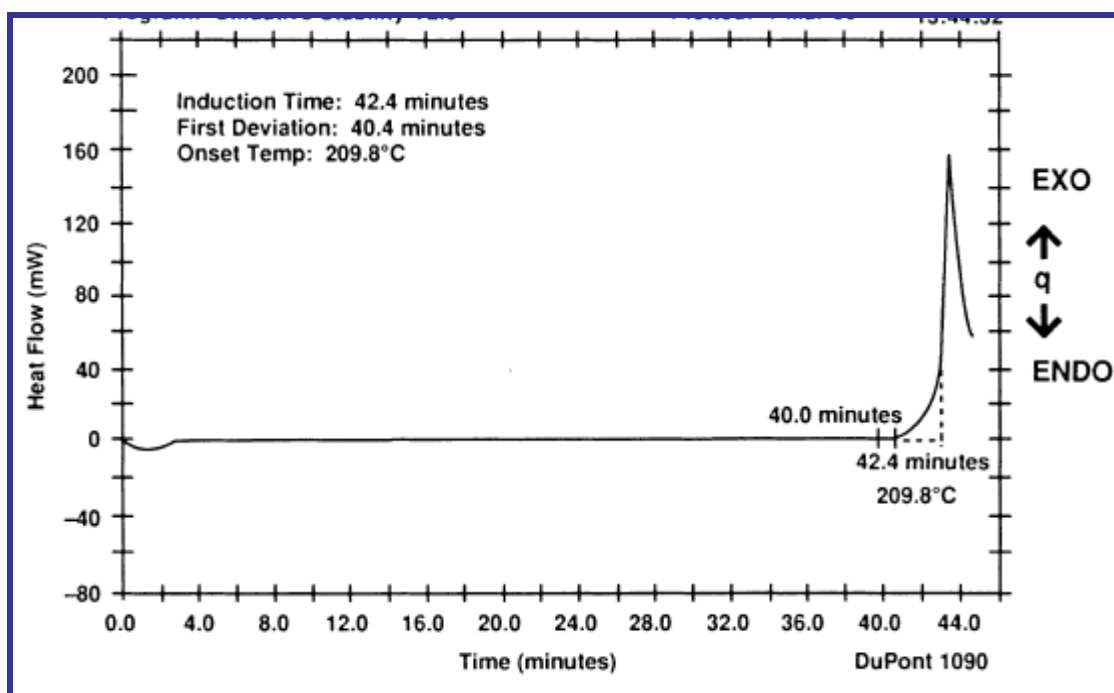
**Figura 3.22** - Esquema básico de um equipamento de PDSC

A oxidação é um evento exotérmico e uma reação irreversível termodinamicamente.

O conceito de estabilidade oxidativa é importante uma vez que a vida útil de um produto é de determinado e está freqüentemente relacionada com a sua resistência a decomposição oxidativa.

Tempo indução oxidativa (OIT) é definida como o tempo para o aparecimento da oxidação de uma amostra exposta a uma atmosfera oxidante a uma determinada temperatura (isotérmico). O teste determina o intervalo de tempo entre o início do teste e o aparecimento de oxidação (evento exotérmico).

O início de oxidação é sinalizado por um brusco aumento do calor ou temperatura da amostra. O tempo de indução é determinado pela extrapolação da temperatura *onset*, como apresentado pelo termo-grama típico da **Figura 3.23**.



**Figura 3.23** - Curva típica para obtenção da OIT

O pico de oxidação máxima (evento exotérmico) é chamado de tempo máximo de oxidação (OMT).

A determinação da OIT é utilizada devido à sua relativa facilidade e rapidez, em geral requer menos de duas horas.

Se o tempo de indução for menor que 10 minutos, o teste deve ser repetido iniciando de uma temperatura menor. Para o início do próximo teste a célula deve retorna a temperatura ambiente e ser limpa com tolueno.

DSC sob pressão (PDSC) foi utilizada por GAMLIN e colaboradores (2002) para avaliar o comportamento de ignição oxidativa espontânea e degradação dos óleos base (natural, semi-sintético e sintético). Óleos de base com maior viscosidade, dentro da mesma classe, tendem a se degradar em temperaturas mais altas.

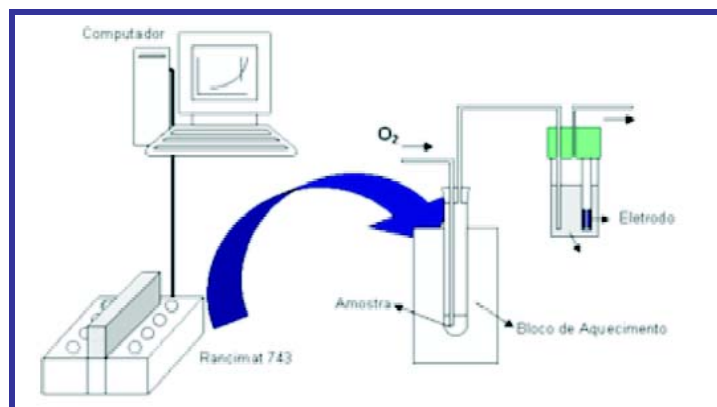
Cruz e Hassel (1976) foram dos primeiros a aplicar DSC e P-DSC em análise de gorduras e óleos comestíveis. Resultados destes estudos, em combinação com estudos realizados por Tan e colaboradores (2002) mostraram uma boa correlação entre os períodos avaliados pelo método isotérmico por P-DSC (em minutos) e OSI (em horas ou dias).

Estudos realizados por Dunn (2005), analisa a eficácia de tais cinco antioxidantes, terc-butylhydroquinone (TBHQ), butil-hidroxianisolo (BHA), butil-hidroxi (BHT), propil galato (PrG) e  $\alpha$ -tocoferol na mistura com ésteres metílicos de óleo de soja. O aumento da temperatura *onset* (OIT) com a adição de antioxidante foi determinada pela técnica não-isotérmica de PDSC. Foram feitas análises em atmosfera estática (fluxo de gás zero) e dinâmica (fluxo de gás positivo) sob pressão de 2000 kPa (290 psi) e razão de aquecimento de 5°C/min. Os resultados mostraram que PrG, BHT e BHA eram mais eficazes e  $\alpha$ -tocoferol menos eficaz no aumento da OIT.

### 3.9 Rancimat

A estabilidade à oxidação é, portanto um parâmetro de grande importância, cuja determinação baseia-se na metodologia de ensaio acelerado originalmente, proposta por Hadorn e Zurcher (1974). Também conhecido como método Rancimat o mesmo consiste em expor a amostra a um fluxo de ar purificado (10 L/h) a uma determinada temperatura, geralmente à 110°C. (**Figura 3.24**).

Portanto, a amostra é submetida a avaliação da resistência à oxidação, efetuada por testes preditivos (RANCIMAT), os quais promovem um envelhecimento acelerado.

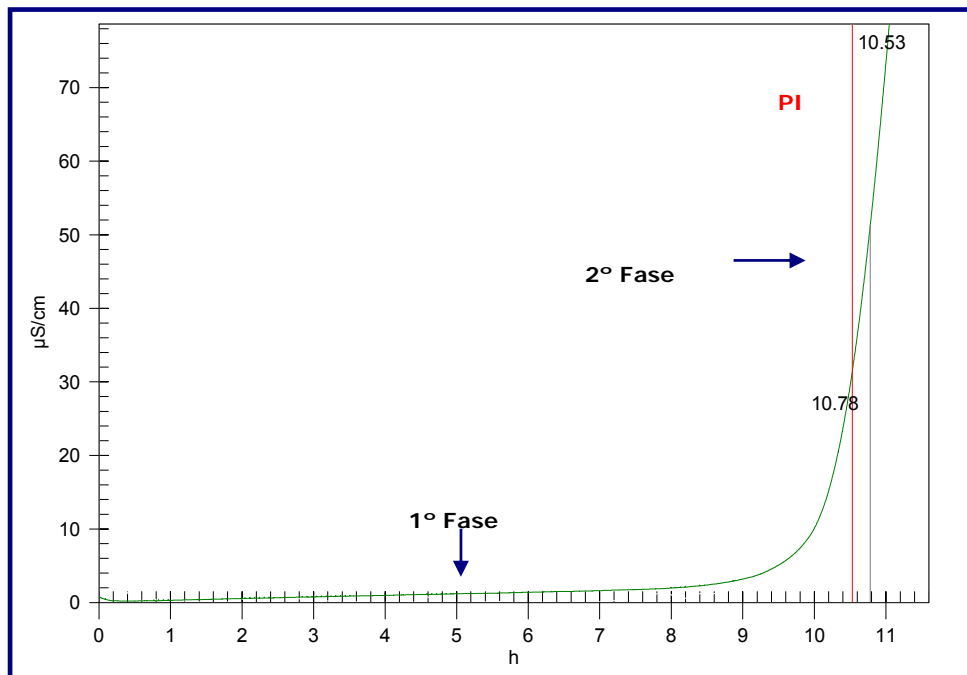


**Figura 3.24** -Ensaio de estabilidade a oxidação ilustrando a determinação do ponto de Período de Indução

A corrente de ar purificada é transmitida através da amostra aquecida, e é posteriormente borbulha em um vaso contendo água deionizada. Os produtos voláteis resultantes da reação de oxidação são transportados para água. Logo, à medida que a produção dos compostos de oxidação (ácidos voláteis) é intensificada, é verificado um aumento da condutividade da água.

Um súbito incremento da condutividade é chamado de período de indução (PI), no qual se constata um rápido aumento da taxa de oxidação, do índice de peróxido, da absorção de oxigênio e de formação de voláteis (DE MAN, 1984).

A curva típica obtida através do ensaio de estabilidade oxidativa (Rancimat) está apresentada na **Figura 3.25**.



**Figura 3.25** - Curva típica do ensaio de estabilidade oxidativa

Na 1ª fase do ensaio de estabilidade oxidativa a formação de peróxidos (radicais livres) e as reações são lentas. Já na 2ª fase, ocorre a formação de radicais de cadeias curtas, cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos (voláteis) e ácidos de peso molecular mais elevado e a reação é rápida.

Através do Rancimat, podemos estimar o tempo de estocagem do biodiesel estudado a temperatura ambiente por extrapolação.

### 3.9.1 Período de Indução no biodiesel

Período de indução (PI) é também conhecido como índice de estabilidade à oxidação. Trata-se de um parâmetro comparativo muito utilizado para controle de qualidade de matérias primas e de um processo para avaliar diferentes tipos de óleos, alterações na composição de ácidos graxos, e adição de antioxidantes, entre outros (DE MAN, 1984).

O teste Rancimat (EN 14112) foi avaliado em sete amostras de biodiesel (ésteres metílicos de óleo de semente de colza, óleo de girassol, sebo e óleo de



fritura usado). Determinações dos parâmetros de qualidade foram realizadas em todas as alíquotas da amostras a cada 30 minutos. Todas as amostras apresentam uma variação visível na condutividade (RANCIMAT). Ao final do período de indução, as amostras não atendem as especificações, tais como viscosidade, acidez, teor éster ou valor de peróxido. Portanto, o resultado de período da indução determinados por condutividade são bem correlacionados com a degradação da qualidade dos ésteres metílicos (STABILITY OF BIODIESEL, 2003)

---

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 OBTENÇÃO DE BIODIESEL DE ALGODÃO

Os biodeseis de algodão foram obtidos a partir do óleo de algodão refinado, fornecido pela Empresa Campestre, através da reação de transesterificação de acordo com a literatura, através das rotas metílica e etílica (SCHWAB et al., 1987).

#### 4.1.1 Rota Metílica

A obtenção do biodiesel pela rota metílica foi realizada através da reação de transesterificação, na qual foram utilizados 1000 g de óleo de algodão refinado, 200 g de álcool metílico, razão molar 1:6 (óleo:álcool) e 10 g de KOH (1% m/m).

Inicialmente, misturou-se o álcool metílico e o KOH, em agitação constante até a homogeneização completa, formando o metóxido de potássio. Em seguida, acrescentou-se o óleo de algodão, em um reator EUROSTAR, marca IKA LABORTECHNIK (**Figura 4.1**). A mistura ficou por uma hora sob agitação constante, em temperatura ambiente, para ocorrer à reação de transesterificação.



**Figura 4.1** - Reação do metóxido de potássio com o óleo de algodão, no reator EROSTAR

Ao término da reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação, com a finalidade de separar as fases. Após uma hora em repouso, foram observadas nitidamente duas fases, sendo superior clara e menos densa (ésteres metílicos) e a inferior mais escura e mais densa (glicerina), como mostra a **Figura 4.2**.



**Figura 4.2** - Separação da glicerina e do biodiesel de algodão da rota metílica

Depois de 24 horas de decantação, a glicerina foi recolhida, ficando apenas o biodiesel de algodão.

O biodiesel foi submetido a um processo de lavagem com HCl 0,1 N. Em seguida, os ésteres metílicos foram lavados com água destilada (**Figura 4.3**).



**Figura 4.3** - Processo de lavagem do biodiesel metílico

Ao fim da lavagem, os traços de umidade e de álcool do biodiesel, foram eliminados através de um aquecimento na estufa a 100°C, durante três horas.

O rendimento da reação de transesterificação dos biodieseis obtidos foi calculado de acordo com a equação 2.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{m_B}{m_{oleo}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Em seguida, foi realizada a caracterização dos biodieseis.

#### 4.1.2 Rota Etílica

A reação de transesterificação foi realizada, utilizando 1000g de óleo de algodão refinado, 400g de álcool metílico, razão molar 1:9 (óleo:álcool) e 10g de KOH (1%).

O etóxido de potássio foi obtido, misturando o álcool etílico e o KOH em agitação constante até a homogeneização completa. Em seguida, acrescentou-se

o óleo de algodão, no reator. Essa mistura ficou por três horas sob agitação constante, em temperatura ambiente, para ocorrer à reação de transesterificação.

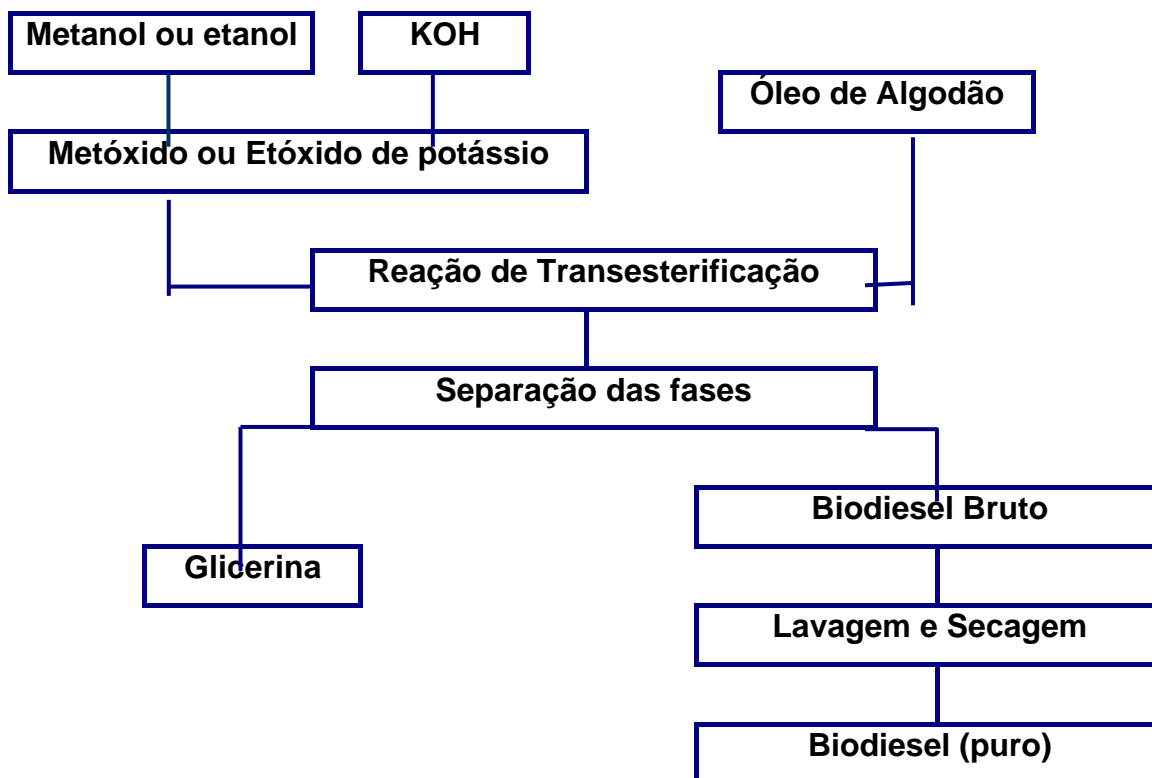
A separação das fases foi realizada em um funil de separação, após o término da reação. Após uma hora em repouso, observa-se a separação de duas fases, sendo a superior clara e menos densa (ésteres etílicos) e a inferior mais escura e mais densa (glicerina).

Depois de 24 horas de decantação, a glicerina foi recolhida, ficando apenas o biodiesel de algodão.

Após a separação, o biodiesel foi submetido ao processo de lavagem e de secagem, como já descrito no processo da rota metílica.

#### 4.1.3 Fluxograma da Produção de Biodiesel

A **Figura 4.4** ilustra o fluxograma geral da produção de biodiesel de algodão (rota metílica ou etílica).



**Figura 4.4** - Fluxograma geral da produção de biodiesel

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO – QUÍMICA

O óleo de algodão foi analisado de acordo com as normas da *American Oil Chemists Society* (AOCS), da *American Society of Testing and Materials* (ASTM), *British Standard* (BS EN) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Para a caracterização físico-química do biodiesel obtido (rota metílica e etílica) foram utilizadas as normas indicadas pelo Regulamento Técnico da ANP N°1/2008 contida na Resolução N°7/2008 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP (Anexo 1).

### 4.2.1 Índice de Acidez

O índice de acidez é definido como a quantidade de base, expressa em miligramas de hidróxido de potássio por gramas de amostra, requerida para titular a amostra até o determinado ponto de final (ponto de equivalência), de acordo com a norma ASTM D 664.

A Resolução da ANP N°7/2008 determina três possíveis métodos para a obtenção do índice de acidez:

- ASTM D664 – *Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration*;
- EN 14104 – *Fatty and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value*;
- NBR 14448 – Produto de Petróleo - Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica.

O método utilizado para determinação do índice de acidez foi realizado de acordo com a NBR 14448, utilizando um Titulador Potenciométrico Automático, modelo AT-500N e marca KEM (**Figura 4.5**), equipado com um eletrodo de indicador de vidro e um eletrodo de referência ou eletrodo combinado, a leitura do resultado é realizada ao final do ponto de equivalência. Inicialmente, pesou-se 20 g da amostra em uma balança analítica, marca Mettler Toledo, com precisão

0,0001g, com auxílio de um béquer e adicionou-se 125 mL de solução solvente, composta por 5 mL de água destilada, 495mL de iso-propanol e 500 mL de tolueno. A solução solvente foi anteriormente titulada com solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,1 N sendo o valor obtido, em mL, correspondente ao branco. A solução de hidróxido de potássio foi padronizada por uma solução alcoólica de ácido clorídrico e assim determinada a real concentração da solução titulante.



**Figura 4.5** -Titulador Potenciométrico Automático de bancada

O cálculo do índice de acidez foi realizado pela expressão abaixo:

$$IA = \frac{(V_A - V_B) \cdot C_t \cdot 5,61}{m} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde: **IA** é o índice de acidez, **V<sub>A</sub>** é o volume (mL) da solução alcoólica de KOH a 0,1 N gasto na titulação da amostra; **V<sub>B</sub>** é o volume (mL) da solução alcoólica de KOH gasto na titulação da solução solvente (BRANCO); **C<sub>t</sub>** é a concentração (N) da solução de KOH obtida na padronização e **m** é a massa (g) da amostra.

O resultado obtido foi expresso em mg KOH/g (amostra).

O índice de acidez pode indicar a conservação do óleo, pois a decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre.

O valor de índice de acidez elevado tem um efeito negativo no que diz respeito à qualidade do óleo, podendo torná-lo impróprio para a alimentação humana ou até mesmo para fins carburantes. Além disso, a pronunciada acidez dos óleos pode catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão. Também, no caso do emprego carburante do óleo, a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor (ALBUQUERQUE, 2006).

Em 2006, através da norma ASTM D 6751 o valor limite do índice de acidez para biodiesel europeu foi unificado em 0,5 mg KOH/g (MAHAJAN *et al.*, 2006). No Brasil, foi estabelecido o mesmo valor pela Resolução vigente.

#### 4.2.2 Ácidos Graxos Livres

O método determina a porcentagem de ácidos graxos livres, expressa como ácido oléico, em óleos comuns, brutos e refinados. Parâmetro que determina a qualidade do óleo para consumo ou como carburantes.

Óleos e gorduras, na presença de umidade e calor são susceptíveis a hidrólise provocando a quebra do triglicerídeo, liberando ácidos graxos (POLINUTRI, 2008).

A determinação dos ácidos graxos livres em óleo foi realizada de acordo com o método AOCS Ca 5a-406 onde, pesou-se 5 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou 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. Em seguida, aqueceu-se a solução sobre uma placa térmica até iniciar a ebulição. Depois, titulou-se ainda quente com solução aquosa de NaOH 0,1 N, até coloração rósea persistente por 15 segundos.

O cálculo do teor de ácidos graxos livres baseou-se na Equação 4:

$$\% AGL = \frac{V_A \cdot C_t \cdot 28,2}{m} \quad (\text{Equação 4})$$



Onde: **AGI** é o teor de ácidos graxos livres; **V<sub>A</sub>** é o volume (mL) da solução de NaOH a 0,1 N gasto para titular a solução; **C<sub>t</sub>** é a concentração da solução de NaOH e **m** é a massa (g) da amostra.

O valor de ácidos graxos livre deve ser expresso em percentagem (%).

#### 4.2.3 Índice de Saponificação

O índice de Saponificação é definido como a massa em miligramas de hidróxido de potássio necessários para saponificar (neutralizar) um grama de ácidos graxos (gordura).

Para determinar o índice de saponificação do óleo foi utilizado o método recomendado pela 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% m/m. Em seguida, adaptou-se o erlenmeyer a um condensador de refluxo e aqueceu-se até ebulição branda, durante 30 minutos. Logo após adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e em seguida titulou-se a quente com ácido clorídrico 0,5 N até o desaparecimento da cor rosa. Para realização do branco o mesmo procedimento foi realizado com exceção da adição da amostra.

O cálculo para determinação do índice de saponificação foi baseado na Equação 5:

$$IS = \frac{(V_A - V_B) \cdot C_t \cdot 28}{m} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde: **IS** é o índice de saponificação de Koettstorfer, **V<sub>A</sub>** é o volume (mL) do HCL 0,5 N gasto na titulação da amostra; **V<sub>B</sub>** é o volume (mL) do HCL 0,5 N gasto na titulação da solução de solvente (BRANCO); **C<sub>t</sub>** é a concentração da solução de HCl e **m** é a massa (mg) da amostra.

O valor do índice de saponificação dos óleos deve ser reportado em mg KOH/g (amostra).

O índice de saponificação dos glicérides neutros varia com a natureza dos ácidos graxos constituintes da gordura. Quanto menor for o peso do ácido graxo, tanto maior será o índice de saponificação (MORETTO e FETT, 1998).

#### 4.2.4 Índice de Iodo

O índice de iodo é a medida de insaturação do óleo e gordura e é definido como a massa de halogênio em gramas, expresso como iodo absorvido por gramas da amostra.

Para a determinação do índice de iodo a Resolução da ANP N<sup>o</sup>7/2008 determina que a análise deva ser realizada de acordo com a Norma Europeia EN 14111. Este ensaio foi realizado utilizando um Titulador Potenciométrico Automático, modelo AT-500N e marca KEM.

Inicialmente, foram preparadas as seguintes soluções:

- Solvente – ciclohexano e ácido acético glacial (1:1);
- Iodeto de Potássio (100g/L) em meio aquoso;
- Tiosulfato de Sódio (0,1 N) em meio aquoso.

A solução de tiosulfato de potássio deve ser padronizada com dicromato de potássio (0,1 N) num prazo máximo de sete dias.

Para a preparação, pesa-se 0,15 g da amostra em uma balança analítica, marca Mettler Toledo com precisão de 0,0001 g, em um béquer de 500 mL e adiciona 20 mL da solução solvente, para total dissolução da mesma. Em seguida, adiciona-se 25 mL do Reagente de *Wijs*. Espera-se a reação por 1 hora em quarto escuro.

Após a espera do tempo de reação, foi adicionado 20 mL a solução de iodeto de potássio e 150 mL de água previamente aquecida (livre de CO<sub>2</sub>). Titula-se com a solução de tiosulfato de sódio.

A medida do branco deve ser realizada anteriormente a análise da amostra seguindo a mesma preparação com a isenção de amostra.

O cálculo do índice de iodo deve ser baseado na Equação 6:

$$II = \frac{(V_B - V_A) \cdot C \cdot 12,69}{m} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde: **II** é o índice de iodo, **V<sub>A</sub>** é o volume (mL) da solução de tiosulfato de sódio a 0,1N gasto na titulação da amostra; **V<sub>B</sub>** é o volume (mL) da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação da solução solvente (BRANCO); **C<sub>t</sub>** é a concentração (N) da solução de tiosulfato de sódio obtida na padronização e **m** é a massa (g) da amostra.

O valor de índice de iodo deve ser reportado em g de iodo/100 g da amostra.

#### 4.2.5 Glicerina Total

O teor de glicerina total e glicerina livre em amostras de biodiesel são parâmetros de suma importância para atestar a qualidade das amostras. A glicerina livre está diretamente relacionada ao processo de purificação, enquanto que a glicerina total (glicerina livre + glicerina ligada) permite uma avaliação sobre o processo de transesterificação (REVISTA ANALYTICA, 2008).

Em uma amostra contendo glicerina induz-se a saponificação para que ocorra a liberação da glicerina em forma de éster. Em seguida, ocorre a separação da glicerina da parte graxa com o auxílio de água acidulada.

A determinação de glicerina total, segunda a Resolução da ANP N°7/2008, pode ser realizada através das seguintes normas:

- NBR 15344 – Biodiesel – Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel de mamona;
- ASTM D6584 – *Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography*;
- 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)*.

Neste trabalho, a determinação de glicerina total, por iodometria, foi realizada baseada na norma NBR 15344, pois apesar desta norma se destinar ao biodiesel de mamona é possível determinar para outras oleaginosas. Este ensaio foi realizado utilizando um Titulador Potenciométrico Automático, modelo AT-500N e marca KEM, o que não é previsto pela norma.

O biodiesel, a ser analisado, passa pelo processo de extração líquido-líquido, que consiste em colocar uma alíquota de aproximadamente 10g da amostra em balão de fundo chato (250mL), juntamente com 10mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio (40g de KOH em 1000mL de etanol), e refluxar suavemente durante 30 minutos. Prepara-se, em um balão volumétrico de 1000 mL, uma mistura composta por 90 mL de clorofórmio e 25 mL de ácido acético glacial. Após o refluxo, transferir todo material para o balão volumétrico contendo a mistura de solvente. Passa água destilada em toda a vidraria e repassa para o balão volumétrico, no mínimo três vezes. Adicionar cerca de 40 mL de água e agitar intensamente por cerca de 1 minuto. Completar o balão até a marca dos 1000 mL.

Deixar o balão em repouso até ocorrer à separação nítida das camadas (aquosa e clorofórmio). Aproximadamente, 1 hora.

Para o branco, em um béquer de 400 mL, adicionar 25 mL da solução de ácido periódico (5,4 g de ácido periódico, 100 mL de água e 1900 mL ácido acético glacial), 50 mL de água destilada. Para a amostra, 25 mL da solução de ácido periódico e 50 mL da camada aquosa de extração realizada anteriormente. Ambas devem ser cobertas com o vidro relógio e protegidas da luz por 30 minutos em temperatura ambiente. O tempo não deve exceder 1,5 horas.

Após o tempo de esperar, adicionar 20 mL de KI e deixar em repouso por de 1 a 5 minutos. E imediatamente antes de titular (solução de tiosulfato a 0,1 N) juntar 200 mL de água destilada.

A adição de 2 mL de solução de amido (indicador) quando a solução titulada apresentar uma coloração amarela clara é opcional, já que está sendo utilizada o titulador automático.

O cálculo foi baseado na expressão abaixo:

$$\%GT = \frac{(V_B - V_A) \cdot N \cdot 2071,8}{m \times V_{CA}} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde: **%GT** é a percentagem da glicerina Total, **V<sub>B</sub>** é o volume (mL) gasto da solução de tiosulfato de sódio na titulação do branco; **V<sub>A</sub>** é o volume (mL) gasto da solução titulante na titulação da amostra; **N** é o título da solução de tiosulfato de sódio; **m** é a massa (g) da amostra do biodiesel e **V<sub>CA</sub>** é o volume da alíquota da camada aquosa da extração líquido-líquido da amostra.

#### 4.2.6 Teor de Umidade

A determinação do teor de umidade foi realizada de acordo com o método descrito pela AOCS Bc 2-49 (AOCS, 1990). Este método determina umidade e materiais voláteis expressos em percentagem a partir da perda de peso sobre a amostra.

Pesou-se 5 g da amostra em uma cápsula de porcelana (50 mL), previamente aquecida por 1 hora em estufa a 105 °C, resfriada em dessecador e pesada. Em seguida foi aquecida estufa 105 °C por uma hora. Posteriormente resfriada em dessecador até temperatura ambiente. Finalmente a amostra é pesada após o resfriamento até obter um peso quase constante. Os cálculos foram realizados de acordo com a equação 8.

$$\text{Teor de Umidade (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (\text{Equação 8})$$

Onde: **m<sub>1</sub>** é peso, em g, da amostra pesada e **m<sub>2</sub>** é peso, em g, da amostra pesada após o aquecimento.

#### 4.2.7 Massa Específica a 20°C

A densidade relativa é a razão da massa de um dado volume de líquido a 20 °C pela massa de igual volume de água pura à mesma a diferença temperatura a 4 °C.

A determinação da densidade, de acordo com a ASTM D1298, foi realizada em um densímetro digital de bancada, da marca METTLER TOLEDO, modelo DE-40 Density Meter (**Figura 4.6**). Este equipamento possui controle da temperatura do banho.



**Figura 4.6** - Densímetro Digital de bancada, DE-40

A calibração do equipamento foi realizada água destilada purifica. Em seguida, foi introduzida a amostra no tubo do densímetro, limpo e seco, através de sucção. Após verificar que não havia presença de bolha no tubo, a leitura da densidade foi realizada diretamente no visor do equipamento a 20 °C.

A densidade é um indicador importante de qualidade para combustíveis automotivos, de aviação e marítimos, afetando estocagem, manuseio e combustão.

#### 4.2.8 Ponto de fulgor

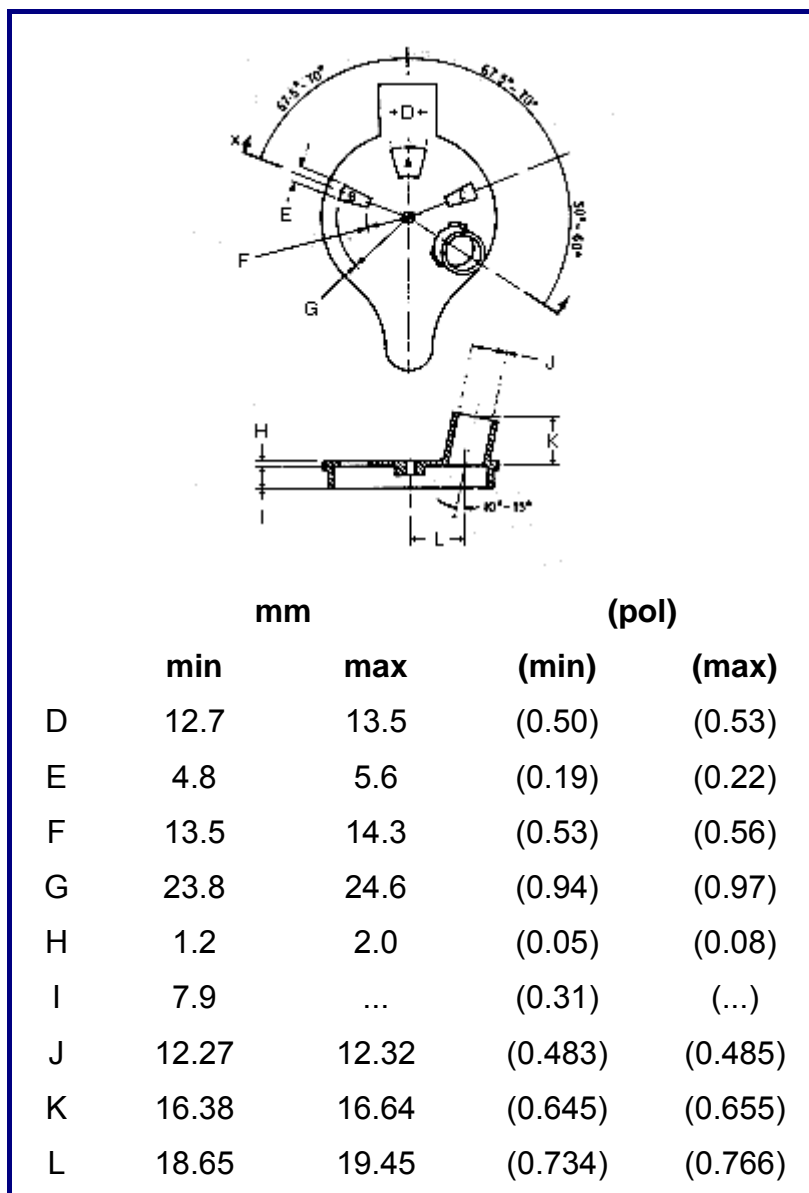
O ponto de fulgor é a menor temperatura na qual o biodiesel, ao ser aquecido sob condições controladas, gera vapores que se inflamam na presença de uma fonte de ignição aplicada acima da amostra. Tal parâmetro, relacionado com a inflamabilidade do produto, é um indicativo para os procedimentos de segurança a serem tomados durante o uso, transporte, armazenamento e manuseio do biodiesel (TECPAR, 2008).

O ponto de fulgor é usado em carregamento de navios e regulamentações de segurança para definir materiais inflamáveis e combustíveis (ASTM D93).

De acordo com a Resolução da ANP N<sup>o</sup> 7/2008, o ponto de fulgor pode ser determinado através das normas:

- NBR 14598 – Produtos de Petróleo - Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens;
- ASTM D 93 – *Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester*;
- EN ISO 3679 – *Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup method*.

A determinação do ponto de fulgor, de acordo com a ASTM D93, foi realizada em equipamento Pensky-Martens, vaso fechado semi-automático, da marca HERZOG, modelo HFP 380 Pensky Martens. Este equipamento consiste de uma cuba de teste (cobre), tampa e obturador, dispositivo de agitação, fonte de aquecimento, dispositivo de fonte de ignição (gás butano), banho de ar, e prato superior de acordo com a **Figura 4.7**.



**Figura 4.7** - Tampa do aparelho de Ponto de Fulgor. Fonte: ASTM D93

Para a determinação do ponto de fulgor, inicialmente, colocou-se aproximadamente 75 mL da amostra de biodiesel, ou seja, até a marca na parte interna da cuba. Em seguida, a cuba foi fechada com a tampa teste, o termômetro (+90 a 350 °C-ASTM DC) colocado no local determinado pelo equipamento e a chama teste acesa. A amostra foi mantida sob agitação de 100 rpm. A fonte de ignição aplicada a partir de 130 °C e depois a cada 2 °C. O ponto de fulgor é detectado quando a fonte de ignição aplicada provoca um lampejo distinto no interior da cuba teste.



#### 4.2.9 Teor de enxofre

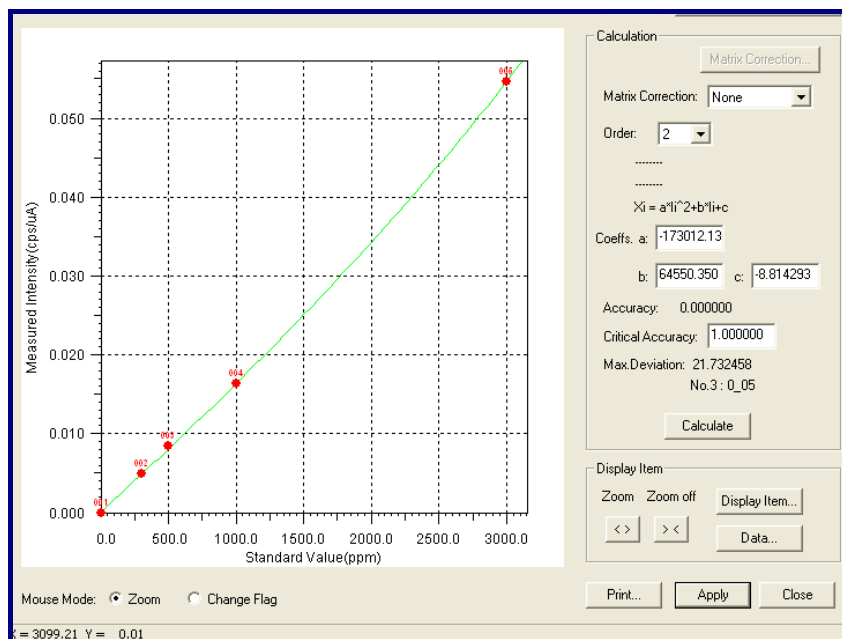
O teor de enxofre (S) foi determinado segundo a norma ASTM D4294 utilizando-se um equipamento de Fluorescência de Raios-X por energia dispersiva (EDX) da marca Shimadzu, modelo EDX – 800 (**Figura 4.8**). As análises foram realizadas em ambiente de ar.



**Figura 4.8** - Equipamento de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX-800)

Pelo EDX - 800 é possível fazer análises qualitativas e quantitativas rápidas e exatas de elementos do carbono ( $^{6}\text{C}$ ) a urânio ( $^{92}\text{U}$ ).

O equipamento inicialmente foi preparado utilizando líquido para manter a temperatura do detector em aproximadamente  $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e a calibração da sua energia foram realizadas com a placa de alumínio. Para a quantificação do teor de enxofre e utilizando uma curva de calibração construída com cinco padrões com concentração de enxofre conhecidos de 0 a 3000 ppm (**Figura 4.9**).



**Figura 4.9** - Curva de calibração utilizada para a determinação enxofre do EDX-800

Para determinar o teor de enxofre da amostra de biodiesel, inicialmente, preparou-se a célula de amostragem com o filme de polipropileno preenchendo a mesma, com no mínimo de três quartos da capacidade da célula. Em seguida, a célula com amostra foi introduzida na cuba do equipamento para análise. O tempo de análise variou, em torno de 200 segundos por amostra.

A importância da determinação do teor de enxofre é que na combustão, o enxofre se converte nos óxidos ( $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ ) e, se os gases condensarem em superfícies frias ocorre uma corrosão forte pelos ácidos que se formam.

#### 4.2.10 Viscosidade Cinemática a 40°C

A viscosidade cinemática é o produto da medida de tempo de fluxo e pela constante de calibração do tubo viscosímetro. Seu controle visa garantir um funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustíveis, além de preservar as características de lubrificidade do biodiesel (ECPAR, 2008)

A determinação da viscosidade cinemática foi realizada para o óleo, biodiesel metílico e etílico de acordo com a norma ASTM D 445 e o equipamento

utilizado foi um viscosímetro da marca ISL, modelo TVB445 (**Figura 4.10**), utilizando um capilar do tipo Cannon Fenske com uma constante igual 0,03892 (mm<sup>2</sup>/s)/s, em banho térmico à 40 °C.



**Figura 4.10** - Viscosímetro Cinemático TVB445

A faixa de viscosidade cinemática coberta por pela Norma ASTM D445 é de 0.2 a 300000 mm<sup>2</sup>/s e todas as temperaturas.

Para realizar a análise de viscosidade cinemática, coloca-se cerca de 15 mL no capilar, e em seguida, o mesmo é colocado no banho cerca de 20 minutos, tempo suficiente para amostra alcançar a temperatura do teste. Depois se usa sucção para ajustar o nível superior da amostra para a posição da primeira marca-se do braço capilar e marca o tempo de escoamento até a segunda marca.

A viscosidade é calculada de acordo com a Equação 9:

$$v = c \cdot t \quad \text{(Equação 9)}$$

Onde:  $v$  é viscosidade cinemática, mm<sup>2</sup>/s;  $c$  é a constante do capilar, (mm<sup>2</sup>/s)/s; e  $t$  é o tempo em segundos.

O resultado da viscosidade cinemática deve ser reportado em mm<sup>2</sup>/s.

#### 4.2.11 Corrosividade ao Cobre

O teste para determinação da corrosividade ao cobre das amostras, foi realizado de acordo com a norma ASTM D130 em um equipamento da Herzog, equipado com banho capaz de manter a temperatura de  $50 \pm 1$  °C, suporte adequado na bomba de teste fica em posição vertical e imerso a uma profundidade de aproximadamente 100 mm. O termômetro indica a temperatura do banho no momento de realização do teste.

Para a realização dos ensaios, uma lâmina de cobre foi polida com lixa de carbureto de silício de 65  $\mu\text{m}$ , e em seguida foi lavada com n-hexano. Posteriormente, a lâmina foi removida com pinça de aço inoxidável do solvente de lavagem e polida novamente com uma lixa mais fina (124  $\mu\text{m}$ ). Após a lâmina ter obtido polimento uniforme e estar completamente limpa, a mesma foi imersa em cerca de 30 mL de amostra em um tubo de vidro, e colocada em uma bomba de teste inoxidável. A bomba teste fica submersa em um banho com temperatura constante de 50 °C, durante 3 horas.

No final deste período a lâmina foi retirada cuidadosamente do tubo, com o auxílio da pinça, de forma a evitar manchas e, em seguida foi lavada com o solvente de limpeza. Observa-se o resultado, comparando-se a lâmina teste com os padrões ASTM de Corrosão da Lâmina de Cobre.

#### 4.2.12 Resíduo de Carbono

O resíduo de carbono é definido como a parte remanescente da amostra após ser submetida a uma decomposição térmica. O valor do resíduo depende das condições de evaporação e pirólise e fornecer alguma indicação da tendência de formação de coque do material estudado.

A determinação do resíduo de carbono do biodiesel de algodão metílico e etílico foi realizada de acordo com a norma ASTM D4530, indicada pela Resolução da ANP N<sup>o</sup>7/2008 que estabelece um limite máximo de 0,05% m/m. O

equipamento utilizado foi um micro resíduo de carbono, modelo ACR-M3 e marca TANAKA Scientific (**Figura 4.11**).



**Figura 4.11** - Equipamento de determinação do Resíduo de Carbono

Inicialmente, foi determinada a massa dos recipientes de amostras a ser utilizados na análise com uma balança analítica de precisão de 0,1 mg. Durante a pesagem e enchimento deve-se manipular o recipiente da amostra com uma alça de metal, a fim de minimizar os erros de pesagem.

O porta-amostra, previamente tarado, foi preenchida com um volume de amostra de, aproximadamente, 1,5 g e colocado a amostra no equipamento com segurança a uma temperatura menor que 100 °C, em seguida foi realizada a purga com nitrogênio a 600 mL/min, por um tempo de aproximadamente 10 minutos. Então o fluxo do nitrogênio foi reduzido a 150 mL/min e o aquecimento iniciado a uma velocidade de 15°C/min até 500 °C e após a permanência por 15 minutos foi desligado e, o fluxo de nitrogênio aumentado para 600 mL/min.

O recipiente da amostra foi removido com um auxílio de uma alça de metal, quando a temperatura do forno estava abaixo de 250 °C (forno e fluxo de nitrogênio desligados) e colocado para esfriar em dessecador. A pesagem foi realizada a temperatura ambiente.

O cálculo do resíduo de carbono é realizado de acordo com Equação 10:

$$\text{Resíduo de Carbono (\%)} = \frac{m_R}{m} \cdot 100 \quad (\text{Equação 10})$$

Onde:  $m_r$  é a massa, em g, do resíduo de carbono (pesagem do recipiente da amostra após o teste menos a pesagem do recipiente vazio) e  $m$  é a massa, em g, da amostra.

#### 4.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

As caracterizações estruturais do óleo e biodiesel de algodão, metílico e etílico, foram realizadas através de janela de KBR (apropriadas para amostras líquidas), utilizando um Espectrômetro de Infravermelho Médio com Transformação de Fourier (FT-IR) da BOMEN, modelo ABB, série MB 104 na faixa 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  e com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  (**Figura 4.12**). As amostras foram diluídas na proporção de 1:10 em n-hexano.



**Figura 4.12** - Espectrômetro de Infravermelho Médio por Transformação de Fourier (FT-IR)

#### 4.4 CROMATOGRAFIA GASOSA

Através da análise de cromatografia gasosa foi possível determinar o teor de metanol, etanol e ésteres.

#### 4.4.1 Determinação de Metanol e Etanol

A análise para determinação de teor de metanol do etanol do biodiesel de algodão, de acordo com a NBR 15343, foi realizada por cromatografia gasosa (CG-FID), com injetor split, da marca THERMO, modelo TRACE CG ULTRA, acoplado com um amostrador automático (**Figura 4.13**). A coluna capilar utilizada foi de sílica fundida, com fase estacionário de 100% metil silicone e dimensões 30 m x 0,32 mm x 3 $\mu$ m.



**Figura 4.13** Equipamento de Cromatografia Gasosa utilizado para análise de biodiesel

As análises para construção da curva de calibração e da amostra de biodiesel foram realizadas com as condições de operação da **Tabela 4.1**.

**Tabela 4.1** - Condições de operação do cromatografo para análise de determinação de metanol e etanol

<b>Programação de Temperatura do Forno</b>		
Temperatura Inicial	50°C	por 6 minutos
Taxa de aquecimento 01	20 °C/min até 260°C	por 20 minutos
<b>Injetor</b>		
Temperatura	250 °C	
Vazão de Split	50mL/min	
<b>Detector</b>		
Tipo	Ionização de Chama	
Temperatura	260 °C	
Hidrogênio	35mL/min	
Nitrogênio	30mL/min	
Ar Sintético	350mL/min	
<b>Fluxo de Gás</b>		
Gás de araste	Hidrogênio	
Pressão de entrada	82,7kpa	
<b>Volume de Injeção</b>		
Volume	1,0 µL	1,5 min
Válvula de Reversão de Fluxo		

Foram utilizados para preparação dos quatro padrões, aplicadas na construção da curva de calibração, reagentes como: metanol; etanol; t-butanol (padrão interno); e butanol (solvente). Todos estes reagentes são de alta pureza. Os padrões têm concentração entre 0-1% para metanol e etanol.

As curvas de calibração construídas para determinação de metanol e etanol utiliza as equações a seguir:

$$R_A = \frac{A_c}{A_{PI}} \quad \text{(Equação 11)}$$



Onde:  $R_A$  é a relação entre a área do componente C e o padrão interno;  $A_C$  é área obtida do componente C;  $A_{PI}$  é área obtida do padrão interno (t-butanol);  $C$  é o componente de interesse, pode ser metanol ou etanol.

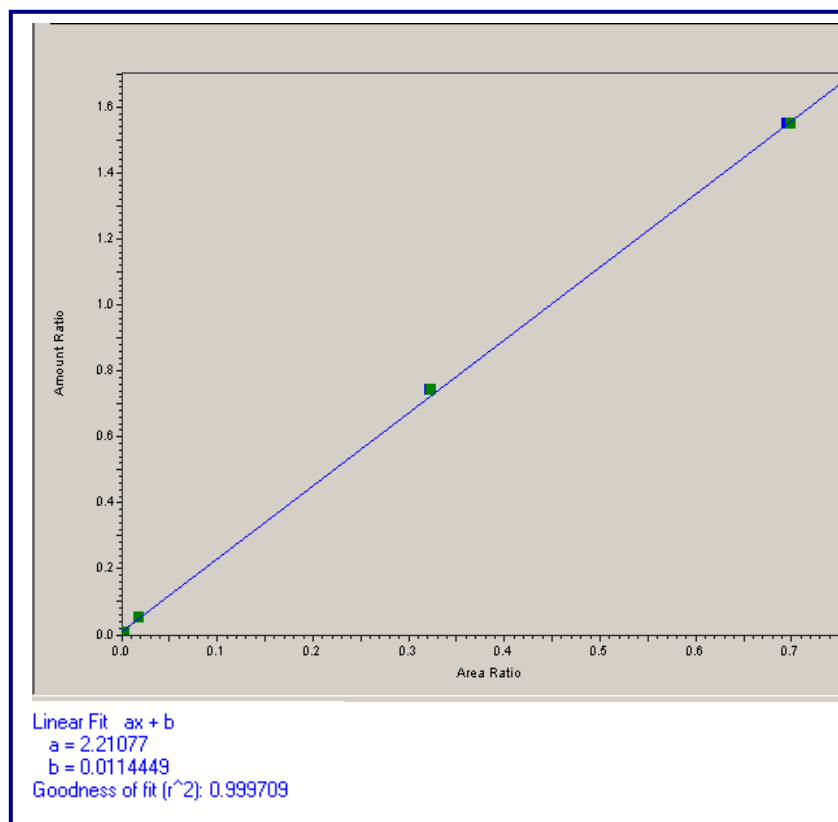
$$R_M = \frac{m_c}{m_{PI}} \quad (\text{Equação 12})$$

Onde:  $R_M$  é a relação entre a massa (g) do componente C e massa (g) padrão interno;  $m_C$  é massa (g) pesada do componente C;  $m_{PI}$  é massa (g) pesada do padrão interno (t-butanol);  $C$  – é o componente de interesse, pode ser metanol ou etanol.

A **Figura 4.14** mostra a curva de calibração para determinação da concentração Metanol com padronização interna foi construída utilizando equação 4.10.

$$R_M = (a_x \cdot R_A) + b_x \quad (\text{Equação 13})$$

Onde:  $R_M$  é a relação entre a massa (g) do componente C e massa (g) padrão interno;  $R_A$  é a relação entre a área do componente C e o padrão interno;  $a_x$  é o coeficiente de inclinação da reta; e  $b_x$  é o valor onde a reta cruza o eixo da ordenada.



**Figura 4.14** - Curva de calibração para determinação de metanol, construída pelo programa CROMSQUEST

#### 4.4.2 Teor de Ésteres

O teor de ésteres foi obtido de acordo com a norma EN 14103 por cromatografia gasosa (CG-FID), equipado com injetor split; da marca THERMO, modelo TRACE CG ULTRA, acoplado com um amostrador automático. A coluna capilar utilizada foi de polietileno glicol TR-WAX (Thermo), análise de compostos polares. O gás de arraste utilizado foi o hélio em uma vazão de  $1\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$  e o volume de injeção de amostra foi de  $1\ \mu\text{L}$ . A temperatura do detector FID é de  $250\ ^\circ\text{C}$ . A programação do forno para a realização da análises de teor de ésteres está apresentado na **Tabela 4.2**.

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

<b>Programação de Temperatura do Forno</b>		
Temperatura Inicial	150 °C	por 6 minutos
Taxa de aquecimento 01	10 °C/min até 210 °C	por 5 minutos
Taxa de aquecimento 02	5 °C/min até 240 °C	por 2 minutos

A solução de padrão interno foi preparada em uma concentração 2 mg/g de metil heptadecanoato (C17:0) em n-heptano.

Foram pesadas 0.05g da amostra no recipiente de análise, com o auxílio de uma balança analítica com precisão de 0,0001 g e 1 g da solução de padrão interno, numa proporção 5:100 (amostra e solução padrão).

No procedimento, foi utilizado o padrão FAME mix (C8-C24), o qual a relação de ésteres e o percentual relativos entre ele estão apresentado dos mesmo, na Tabela 4.3, para identificação dos picos referente aos ésteres posterior quantificação dos diferentes picos referêntes a ésteres. O padrão foi preparado na mesma proporção da amostra.

**Tabela 4.3** - Relação de ésteres e a concentração percentual relativa do padrão F.A.M.E (C8-C24)

<b>Ester Metílico</b>	<b>Concentração em massa (%)</b>
Ácido Cáprico/Caprílico (C8:0)	8,00
Ácido Decanóico (C10:0)	8,00
Ácido Dodecanóico (C12:0)	8,00
Ácido Mirístico (C14:0)	8,00
Ácido Palmítico (C16:0)	11,00
Ácido Palmitoléico (C16:1)	5,0
Ácido Esteárico (C18:0)	8,0
Ácido Óleico (C18:1)	5,0
Ácido Linoléico (C18:2)	5,0
Ácido Linolênico (C18:3)	5,0
Ácido Eicosanóico (C20:0)	8,0
Ácido Docosanóico (C22:0)	8,0
Ácido Docosanóico 13-cis (C22:1)	5,0
Ácido Tretracosanóico (C24:0)	8,0

A razão relativa entre as áreas na determinação de esteres é utilizada para a verificação da linearidade do detector.

#### 4.5 ADIÇÃO DE ANTIOXIDANTE NO BIODIESEL

Foi adicionado ao biodiesel de algodão de rota metílica e etílica os antioxidantes  $\alpha$ -tocoferol e BHT, nas concentrações de 200, 500, 1000, 1500 e 2000 ppm, utilizando uma balança analítica de precisão Mettler Toledo (0,0001 g), com a finalidade de estudar a eficiência dos mesmos.

#### 4.6 ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA E OXIDATIVA DO BIODIESEL DE ALGODÃO

##### 4.6.1 Termogravimetria (TG/DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise termogravimétrica (TG/DTG) foi realizada com intuito de estudar a estabilidade térmica e o processo de vaporização e decomposição do óleo de algodão e do biodiesel de algodão metílico e etílico. Já através da análise térmica diferencial é possível estudar as transições ou reações entálpicas (endotérmica e exotérmica) que ocorrem devido a mudança de fase com relação à temperatura.

As curvas TG e DTA foram obtidas simultaneamente em uma termobalança de marca TA Instruments (TGA-DTA), modelo SDT 2960, com a variação de temperatura de 30 a 600 °C e razão de aquecimento 20°C/min, sob atmosfera de ar sintético, com vazão de 110 mL/min. Para realizar a análise foi utilizado cadinho de alumina de aproximadamente 900 $\mu$ L e massa da amostra de aproximadamente 20 mg.

#### 4.6.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Através da análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) são obtidas informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (evolução de calor) ou mudança de capacidade calorífica, com relação ao material de referência.

As curvas DSC foram obtidas em um calorímetro, marca TA Instruments, modelo MDSC 2920 acoplado com a célula do DSC *standard*, através do método não isotérmico de análise, com razão de aquecimento de 20°C/min, em atmosfera de ar com fluxo de 110 mL/min no intervalo de 30 – 600 °C.

#### 4.6.3 Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão (P-DSC)

A análise de P-DSC foi realizada com intuito de estudar a estabilidade oxidativa a uma determinada temperatura e pressão. Através desta análise pode ser determinado o tempo de indução oxidativa (OIT).

As curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão (P-DSC) dinâmica foram obtidas em um calorímetro de marca TA Instruments, modelo MDSC 2920 acoplado com célula, DSC *Pressure Cell*, sob pressão 1400 KPa, em atmosfera de oxigênio (**Figura 4.15**). A rampa de aquecimento utilizada foi de 20°C/min até 600 °C. A análise foi realizada com um cadinho de alumina aberto e massa da amostra de aproximadamente 10 mg.



**Figura 4.15** - Equipamento de P-DSC (Laboratório de Biocombustíveis e Materiais - UFPB)

No método isotérmico, o calorímetro utilizado foi de marca NETZSCH, modelo DSC 204 HP acoplado com célula, DSC *Pressure Cell*, sob pressão 1400 KPa, em atmosfera de ar sintético. O teste é iniciado a 50 °C e em seguida submetido a uma razão de aquecimento de 20°C/min até 110°C, onde é mantido em isoterma até a total oxidação da amostra.

#### 4.6.4 Rancimat a 110°C

Para estudar a estabilidade oxidativa e determinar o período de indução do biodiesel de algodão aditivado com antioxidante natural e artificial em diversas concentrações. As amostras foram analisadas de acordo com método Rancimat segundo a Norma Europeia (EN 14112) utilizando o equipamento de marca METROHM, modelo Rancimat 843 (**Figura 4.16**).



**Figura 4.16** - Equipamento de Rancimat, modelo 843

As amostras de biodiesel foram analisadas sob aquecimento a uma temperatura de 110 °C e fluxo constante de ar 10L/h. O fator de correção da temperatura ( $\Delta T$ ) foi fixado em 0.9°C, conforme recomendado pela EN 14112. O volume da amostra utilizado é de 3,0 gramas. A medida é finalizada quando o sinal alcança os 100% da escala, usualmente ao alcançar 200  $\mu\text{S}$ .

Os produtos formados pela decomposição são arrastados por um fluxo de ar para dentro de uma célula de medição abastecida por água destilada. O tempo de indução é determinado pela medida da condutividade. A avaliação é completamente automática.

---

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão discutidos os resultados obtidos nas análises realizadas no trabalho para o biodiesel de algodão, obtido pela rota metílica e etílica através da reação de transesterificação. Todas as amostras de biodiesel, além do próprio óleo de algodão, foram caracterizadas. Foram adicionados aos biodieseis os seguintes antioxidantes  $\alpha$ -tocoferol (natural) e BHT (artificial), nas concentrações de 200, 500, 1000, 1500 e 2000 ppm, como intuito de estudar a eficiência dos mesmos, sobre as estabilidades térmicas e oxidativa, através das análises de Termogravimetria (TG/DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Calorimetria Exploratória Diferencial sob pressão (P-DSC) e Rancimat.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE ALGODÃO

A caracterização físico-química do óleo de algodão foi realizada com o objetivo de verificar se o mesmo possui boas condições para realização da reação de transesterificação. Foram realizadas as seguintes análises: índice de acidez; ácidos graxos livres; índice de saponificação; índice de iodo; massa específica; viscosidade cinemática; e teor de umidade. A média dos resultados obtidos nas análises realizadas em triplicata (**Tabela 5.1**), apresentou-se de acordo com os parâmetros permitidos pela literatura com Schwab e colaboradores (1987), para a realização da reação de transesterificação convencional.



**Tabela 5.1** - Propriedades físico-químicas do óleo de algodão

<b>Características</b>	<b>Unidade</b>	<b>Óleo de Algodão</b>
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,20
Ácidos Graxos livres	%	0,85
Índice de Saponificação	mg KOH/g	192,2
Índice de Iodo	g de iodo/100g	124,2
Massa Específica a 20°C	Kg/m <sup>3</sup>	919,3
Viscosidade Cinemática a 40° C	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	33,9
Teor de Umidade	% m/m	0,42

A reação de transesterificação é diretamente influenciada pelas propriedades físico-químicas do óleo. O valor do índice de acidez deve ser inferior a 1mg KOH/g do óleo (KNOTHE *et al.*, 2006). No entanto, outros autores citam que deve ser inferior a 4 mgKOH/g (RAMADHAS *et al.*, 2005 e SHARMA e SINGH, 2007).

A quantidade de ácidos graxos livres dos óleos também tem implicação direta na reação de transesterificação, para o rendimento máximo da reação o valor deve ser inferior a 0,5%.

O óleo de algodão em estudo apresentou valores de índice de acidez e teor de umidade (**Tabela 5.1**) inferior a 1mg KOH/g e 0,5% m/m, respectivamente. Logo, o mesmo favorece a um bom rendimento na reação de transesterificação, através dos métodos descritos na literatura.

O álcool utilizado na reação de transesterificação deve ser livre de umidade. Caso haja umidade, pode ocorrer a hidrólise dos ésteres alquílicos sintetizados a ácidos graxos livres (KNOTHE *et al.*, 2006).

A caracterização do óleo é muito importante, pois a transesterificação pode ser adaptada ao óleo, podendo ser utilizado outro tipo de álcool ou catalisador e quantidades diferentes dos mesmos. Ou, até mesmo, fatores como tempo de reação e temperatura. O óleo também pode receber um pré-tratamento.

## 5.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL DE ALGODÃO

Os B100's metílico e etílico de algodão foram obtidos através da reação de transesterificação e os rendimentos calculados foram de 97,7 e 87,9% respectivamente. O rendimento da reação de transesterificação por rota metílica é maior que por rota etílica, pois a separação entre os ésteres metílicos e a glicerina é mais fácil do que entre os ésteres etílicos, devido a uma maior polaridade e por possuírem uma cadeia mais curta, logo uma menor viscosidade, como pode verificando nos dados apresentados na **Tabela 5.2**.

A determinação da qualidade do combustível é um aspecto de grande importância para a comercialização do biodiesel e deve ser avaliada através da caracterização físico-química e são especificadas através de normas e portarias ou resoluções. Na **Tabela 5.2** está apresentada a caracterização físico-química do biodiesel de algodão metílico e etílico. Os biodieseis foram caracterizados por: aspecto; índice de acidez; índice de iodo; teor de umidade; glicerina total; massa específica; viscosidade cinemática; ponto de fulgor; enxofre total e resíduo de carbono. Todos os valores apresentados na tabela abaixo se encontram dentro das especificações estabelecidas pela Resolução ANP N°7/2008.

Tabela 5.2 Características físico-químicas do biodiesel de algodão obtido por rota metílica e etílica

Características	Método	Unidade	Biodiesel de Algodão		Especificações
			Metílica	Etílica	ANP
Aspecto	-	-	LII	LII	LII
Índice de Acidez, máx	-	mg/KOH g	0,21	0,45	0,5
Índice de Iodo	EN 14111	g/100g	117,7	116,4	Anotar
Teor de Umidade	-	%massa	0,45	0,24	-
Glicerina total, máx	NBR 15344	% massa	0,05	0,04	0,25
Massa Específica a 20°C	ASTM D 4052	Kg/m <sup>3</sup>	855,0	860,0	850-900
Viscosidade Cinemática a 40° C, máx	ASTM D 445	mm <sup>2</sup> /s	4,4	4,8	3,0 – 6,0
Ponto de Fulgor, mín	ASTM D 93	°C	168	178	100
Enxofre Total	ASTM D 4294	% massa	ND	ND	-
Resíduo de Carbono, máx	ASTM D 4530	% massa	0,02	0,01	0,05

LII – Límpido e Isento de Impureza

ND – Não Detectado

Os biodieseis obtidos, quando comparados com óleo de algodão, apresentam uma grande redução na viscosidade cinemática e uma diminuição na massa específica e índice de iodo.

A redução da viscosidade cinemática, após a reação de transesterificação do óleo vegetal, é muito importante, pois a viscosidade cinemática é um parâmetro que afeta a atomização do combustível no momento da injeção na câmara de combustão e, em última análise a formação de depósitos no motor. Quanto maior a viscosidade, maior a tendência do combustível em causar tais problemas.

Pode-se observar na **Tabela 5.2** que a massa específica, viscosidade cinemática e ponto de fulgor possuem valores ligeiramente maiores para o biodiesel de algodão obtido de rota etílica do que os da rota metílica, mas permanece dentro da especificação da ANP. Isso se deve ao aumento do tamanho da cadeia de carbono e a aumento do grau de saturação. Em geral, ésteres etílicos têm cadeias de carbono (número de átomos de carbono) um pouco maior que os ésteres metílicos.

Além do tamanho da cadeia e do grau de saturação, a configuração das duplas ligações (*cis* e *trans*) influencia a viscosidade. Configurações *cis* apresentam viscosidades inferiores à da configuração *trans*. Já a posição da dupla ligação e a presença de ramificação ligada aos ésteres tem pouca ou nenhuma influência.

O ponto de fulgor do biodiesel, se completamente isento de metanol ou etanol, é superior à temperatura ambiente, significando que o combustível não é inflamável nas condições normais ao ser transportado, manuseado e armazenado, servindo inclusive para ser utilizado em embarcações.

É importante que o biodiesel apresente um baixo teor de glicerol, pois a sua decomposição térmica forma uma substância altamente tóxica e cancerígena, a acroleína. Além, de ser um indicativo da boa purificação do biodiesel (KNOTHE, 2006).

Como os óleos vegetais e as gorduras de animais não possuem enxofre, o biodiesel é completamente isento desse elemento. Os produtos derivados do enxofre são bastante danosos ao meio ambiente, ao motor e seus pertences.

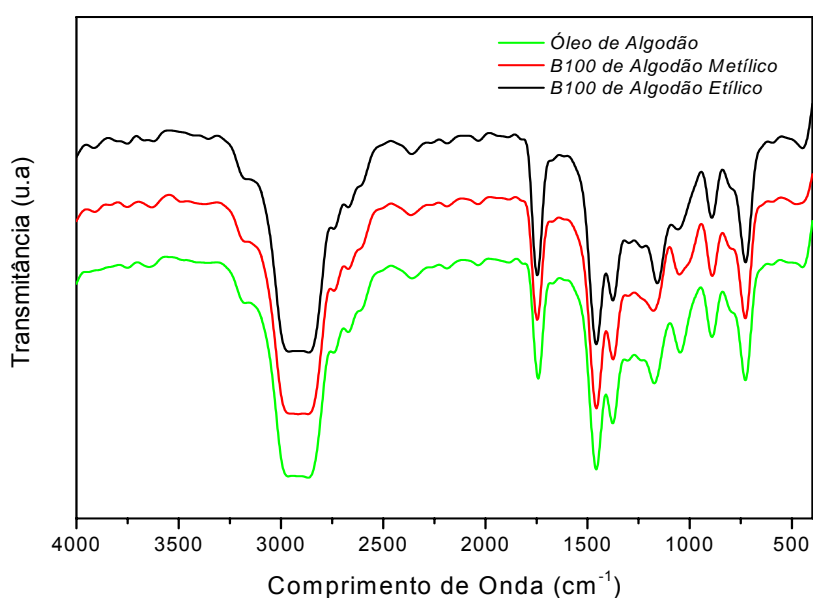
Sabe-se que o biodiesel é um combustível limpo, enquanto o diesel mineral, possuindo enxofre, danifica a flora, a fauna, o homem e o motor.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A caracterização estrutural do óleo de algodão e do B100 (metílico e etílico) foi realizada por espectroscopia na região do infravermelho com o objetivo de avaliar o processo de transesterificação do óleo de algodão.

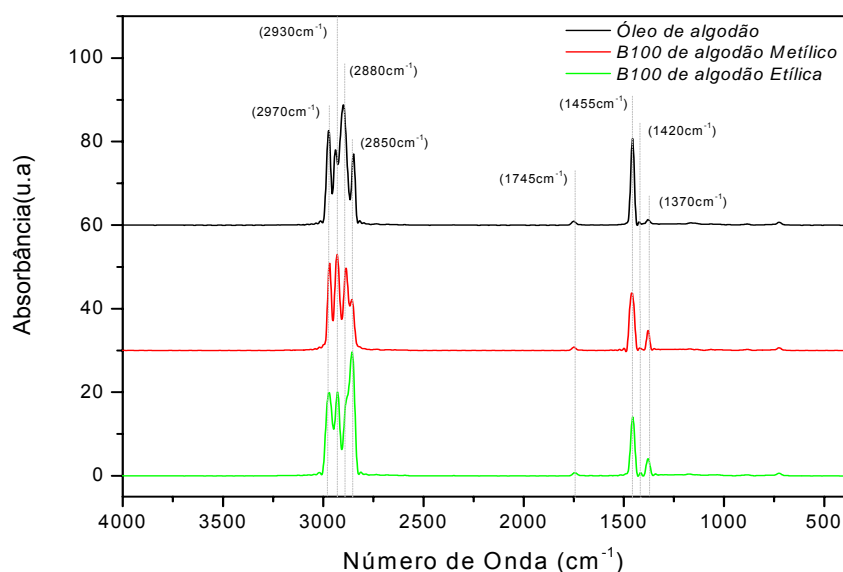
A espectroscopia no infravermelho mede a transição entre estados vibracionais, que ocorrem quando uma molécula absorve energia na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Os diferentes grupos funcionais e os seus tipos de ligações têm frequências e intensidades de absorção distintas no infravermelho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

Os espectros dos biodieseis metílico e etílico são semelhantes ao do óleo de algodão, devido à similaridade estrutural existente entre os triacilglicerídeos e os ésteres. Nos espectros da **Figura 5.1** verifica-se a presença das absorções entre  $2930 - 2856 \text{ cm}^{-1}$ , originadas da deformação axial da ligação H-C (saturado); absorção média axial de C-O em  $1170 \text{ cm}^{-1}$  referente ao grupo funcional dos ésteres (metílicos e etílicos); absorções fortes referentes à deformação axial da carbonila (C=O) dos ésteres em  $1745 \text{ cm}^{-1}$  e absorções próximas a  $720 \text{ cm}^{-1}$  atribuídas aos grupos metileno (-CH<sub>2</sub>-)<sub>n</sub>.



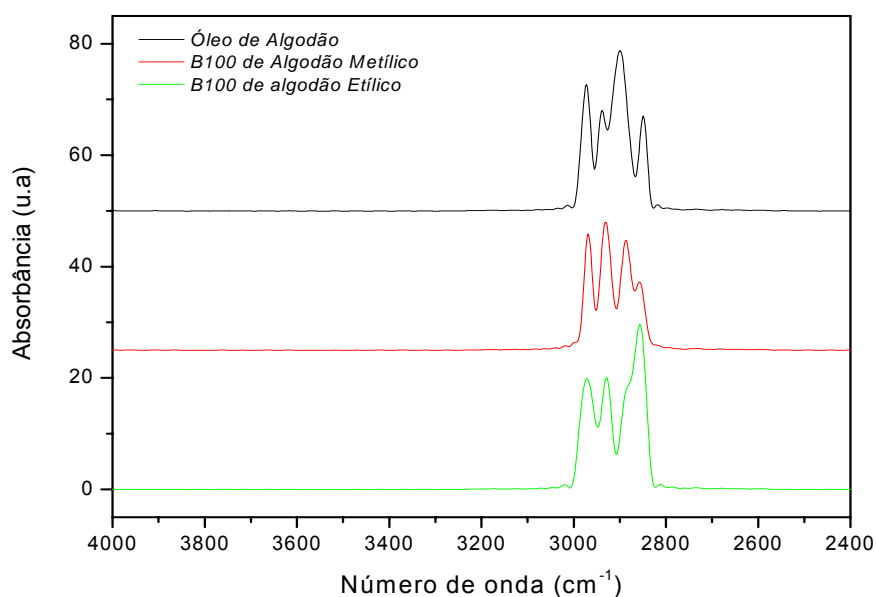
**Figura 5.1** - Espectros de FT-IR (Transmitância) do óleo de algodão, biodiesel de algodão metílico e etílico, na região de  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$

A **Figura 5.2** ilustra o espectro na região do infravermelho por absorbância do óleo de algodão e do biodiesel de algodão metílico e etílico.



**Figura 5.2** – Espectro de FT-IR (Absorbância) sobreposto do óleo de algodão, biodiesel de algodão metílico e etílico, na região de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$

Na **Figura 5.3**, observar as absorções entre 2930 - 2856  $\text{cm}^{-1}$ .

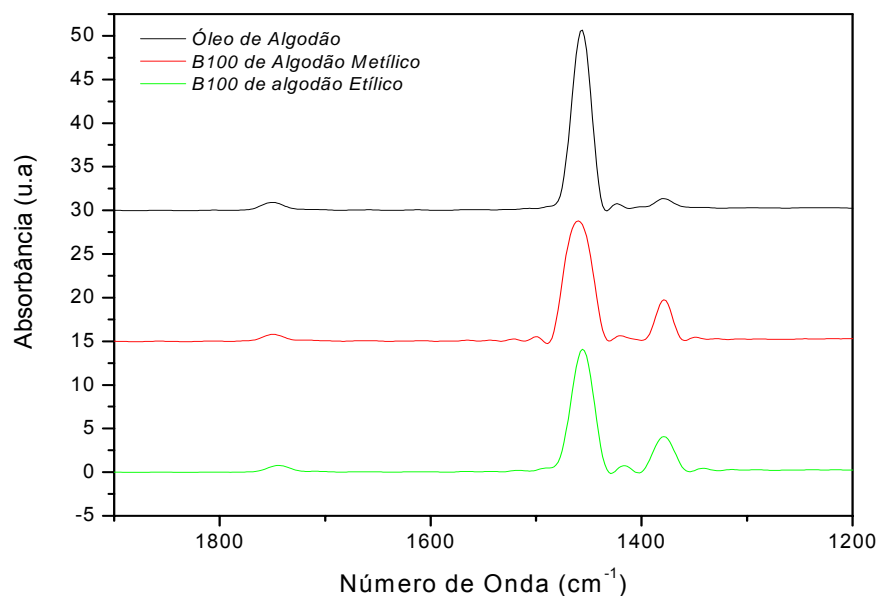


**Figura 5.3** - Espectro de FT-IR (Absorbância) sobreposto do óleo de algodão, biodiesel de algodão metílico e etílico, na região de 2400-4000  $\text{cm}^{-1}$

As absorções entre 2930 - 2856  $\text{cm}^{-1}$  originam-se da deformação axial de alcanos da ligação H-C (saturado) (SKOOG *et al.*, 2002). Com relação ao espectro do óleo, observamos para o biodiesel um aumento de intensidade em

2930  $\text{cm}^{-1}$ , referente a  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , e uma diminuição em 2880  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada a  $\text{CH}$ . Pode-se observar também na **Figura 5.3**, que o B100 etílico apresenta uma absorção bem maior em 2850  $\text{cm}^{-1}$  com relação ao B100 metílico.

As absorções entre 1300 e 1800  $\text{cm}^{-1}$ , podem ser observados com maior clareza na **Figura 5.4**.



**Figura 5.4** - Espectro de FT-IR (Absorbância) sobreposto do óleo de algodão, biodiesel de algodão metílico e etílico, na região de 1200-1600  $\text{cm}^{-1}$

A absorção em 1745  $\text{cm}^{-1}$  refere-se à deformação axial do grupo carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ). Esta absorção para o óleo e para Os biodieseis, referente aos triacilglicerídeos e ésteres, respectivamente. As absorções absorvidas em 1455, 1420 e 1370  $\text{cm}^{-1}$  são referente à deformação angular a  $\text{CH}_3$  e a  $\text{CH}_2$ . (SKOOG *et al.*, 2002). Na **Figura 5.4**, observamos uma pequena diminuição na intensidade da absorção em 1455  $\text{cm}^{-1}$  e um aumento em 1370  $\text{cm}^{-1}$ , quando se compara ao espectro do óleo e do B100 metílico e etílico.

Oliveira e colaboradores (2006) observaram absorção em 1741  $\text{cm}^{-1}$  em biodiesel obtido do óleo de soja, babaçu, dendê e óleo de soja utilizado em frituras e em blends com o diesel, através do espectro de FTIR (absorbância). Através da quantificação absorção em 1741  $\text{cm}^{-1}$  e construção de uma curva de

calibração, foi possível quantificar o teor de biodiesel no diesel, já que o diesel não apresenta absorção em  $1741\text{ cm}^{-1}$ .

A técnica de FTIR, também foi utilizada por Soares e colaboradores (2008) como intuito de desenvolver uma metodologia rápida e fácil para identificação de adulteração de biodiesel por óleos vegetais.

#### 5.4 CARACTERIZAÇÃO DO BODIESEL DE ALGODÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA

Utilizando a técnica de cromatografia gasosa é possível identificar e quantificar o teor de metanol, etanol e os ésteres metílicos e etílicos em biodiesel.

##### 5.4.1 Determinação de Metanol e Etanol no Biodiesel de Algodão

A especificação do biodiesel possui parâmetros rigorosos para a presença de álcool (metanol e/ou etanol). De acordo com a Resolução Técnica ANP N°1/2008 e ASTM D6751 o limite máximo permitido é de 0,2% m/m.

Os cromatogramas obtidos de acordo com a norma NBR 15343 do biodiesel de algodão metílico e etílico estão apresentados nas **Figuras 5.5** e **5.6**, respectivamente.



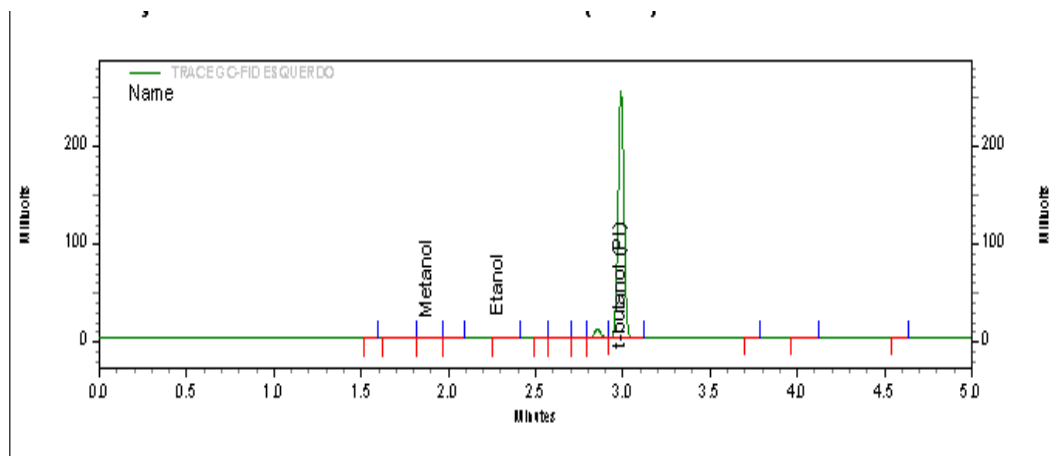


Figura 5.5 - Cromatograma de determinação de metanol e etanol do biodiesel de algodão metílico

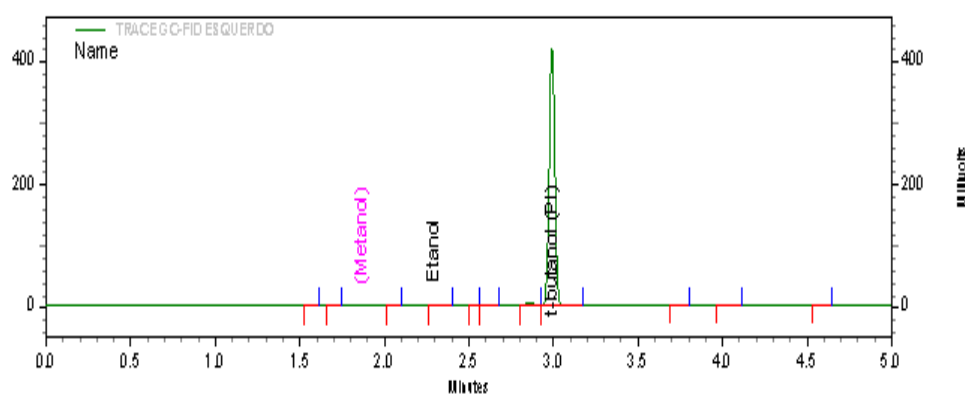


Figura 5.6 - Cromatograma de determinação de metanol e etanol do biodiesel de algodão etílico

Na **Tabela 5.3**, estão apresentados os resultados obtidos da quantificação do metanol e etanol, utilizando padrão interno (t-butanol). Os valores estão dentro do limite especificado pela ANP para a comercialização do B100.

**Tabela 5.3** - Dados obtidos na determinação de Metanol e Etanol do biodiesel de algodão metílico e etílico por cromatografia gasosa

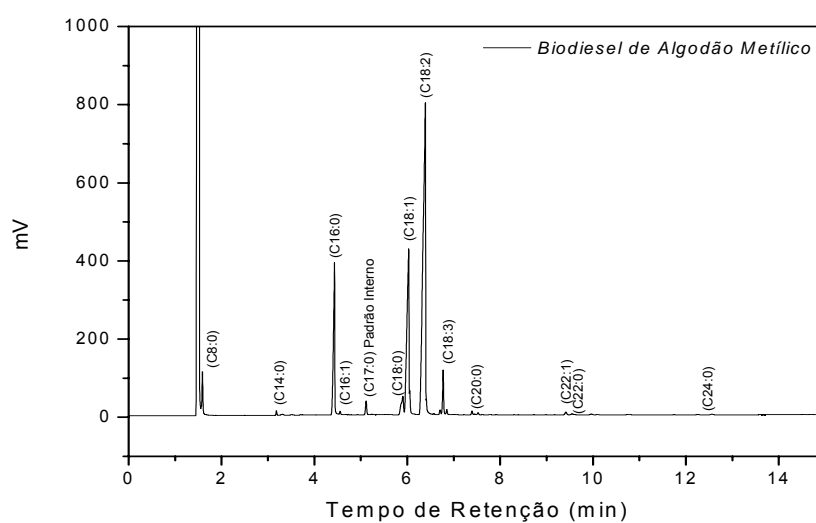
Características	Método	Unidade	Biodiesel de Algodão		Especificações ANP
			Metílico	Etílico	
Metanol	NBR	% massa	0,007	ND	-
Etanol	NBR	% massa	0,001	0,001	-
Metanol + Etanol, máx	NBR	% massa	0,008	0,001	0,2

ND – Não identificado

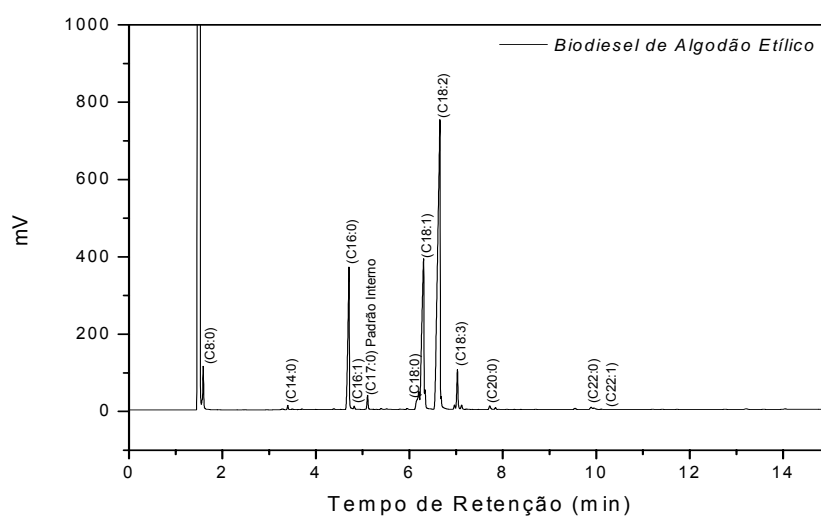
### 5.4.2 Determinação e Quantificação de Ésteres no Biodiesel de Algodão

A quantificação dos ésteres é importante, pois nos fornece informação da conversão dos ácidos graxos em ésteres (metílicos e/ou etílicos) através da reação de transesterificação.

As **Figuras 5.7** e **5.8** apresentam os cromatogramas dos biodieseis metílico (ésteres metílicos) e etílico (ésteres etílicos), respectivamente.



**Figura 5.7** - Cromatograma de determinação e quantificação de ésteres do biodiesel de algodão metílico



**Figura 5.8** - Cromatograma de determinação e quantificação de ésteres do biodiesel de algodão etílico

Os tempos de retenção e os percentuais relativos (%m/m) de cada um dos ésteres detectados através de cromatografia gasosa do B100 metílico e etílico estão apresentados na **Tabela 5.4**. Podemos observar (**Figuras 5.7 e 5.8**) que os tempos de retenção para os ésteres etílicos, se deslocam cerca de 20 segundos com relação aos ésteres metílicos.

De acordo com o Regulamento Técnico N°1/2008, o teor de ésteres do B100 deve ser no mínimo de 96,5%. Portanto Os biodieseis obtidos por rota metílica e etílica estão dentro das especificações da legislação vigente.

**Tabela 5.4** - Dados obtidos na determinação e quantificação do total de ésteres do biodiesel de algodão metílico e etílico por cromatografia gasosa

Ésteres	B100 Metílico		B100 Etílico	
	Tempo de retenção (min)	% m/m	Tempo de retenção (min)	% m/m
Ácido Mirístico (C14:0)	3.18	0,3	3.34	0,3
Ácido Palmítico (C16:0)	4.43	14,0	4.70	13,7
Ácido Palmitoléico (C16:1)	4.55	0,3	4.82	0,2
Ácido Estearico (C18:0)	5.90	2,8	6.20	2,8
Ácido Oléico (C18:1)	6.03	21,5	6.30	22,7
Ácido Linoléico (C18:2)	6.39	51,0	6.65	49,9
Ácido Linolênico (C18:3)	6.77	3,2	7.03	4,0
Ácido Eicosanóico (C20:0)	7.52	0,2	9.89	0,4
Ácido Docosanóico (C22:0)	9.41	0,3	7.72	0,6
Ácido Erucate (C22:1)	9.55	0,2	10.10	0,1
Ácido Tetracosanóico (C24:0)	12.56	0,2	13.21	0,1
Outros	-	4,0	-	3,1
Total de Éster	-	98,0	-	97,9

A composição inicial dos ésteres de ácidos graxos que compõe o biodiesel apresenta-se como um dos mais importantes fatores determinantes da estabilidade oxidativa do biodiesel (WAYNICK, 1985). Compostos insaturados são

significativamente mais susceptíveis à oxidação que os compostos saturados. Essa tendência à oxidação cresce na medida em que aumenta o grau de insaturação. Uma forma de avaliar este parâmetro é dada pelo índice de oxidação, definido como:

$$\text{Índice de oxidação} = \frac{[0,02(\% \text{oléico}) + (\% \text{linoléico}) + 2(\% \text{linolênico})]}{100} \quad (\text{Equação 14})$$

Através dos dados da **Tabela 5.4** e a **Equação 14** foi calculado o índice de oxidação. O valor do índice de oxidação para o B100 metílico e o B100 etílico é 0,578 e 0,584%, respectivamente. Os valores são praticamente idênticos, pois os biodieseis foram obtidos da mesma origem.

## 5.5 ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA E OXIDATIVA

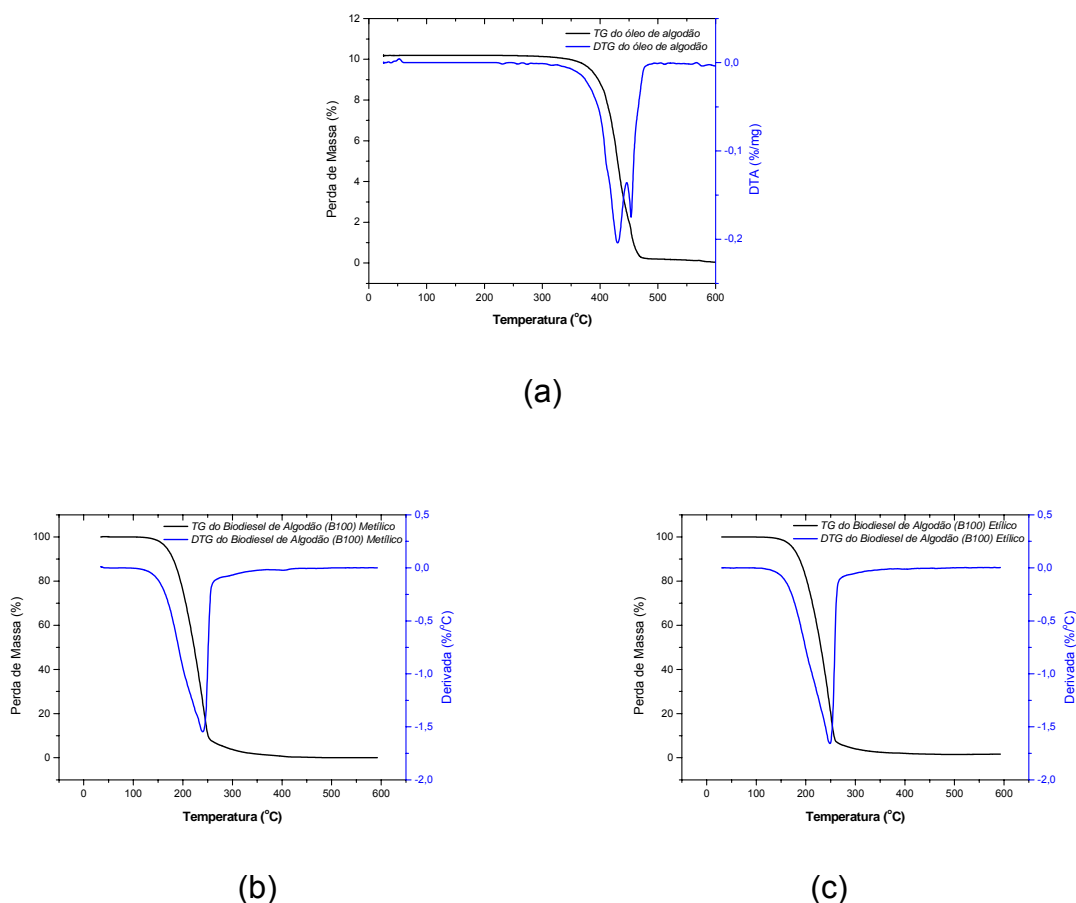
A estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão metílico e etílico aditivados com  $\alpha$ -tocoferol e BHT foram estudados através da Análise Termogravimétrica (TG/DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão (P-DSC) e Rancimat.

### 5.5.1 Termogravimetria (TG/DTG)

A análise termogravimétrica foi realizada com intuito de estudar o comportamento térmico.

### 5.5.1.1 Óleo de Algodão, Biodiesel Metílico e Etilico.

As curvas TG/DTG do óleo de algodão e dos biodieseis de algodão metílico e etílico obtidas a uma razão de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , em atmosfera de ar, apresentaram duas etapas de decomposição térmica, conforme podemos observar na **Figura 5.9**.



**Figura 5.9** - Curvas TG/DTG: (a) Óleo de algodão; (b) Biodiesel de algodão metílico e (c) Biodiesel de algodão etílico

Na **Tabela 5.5**, estão apresentados o intervalo de temperatura e percentual de perda de massa para cada etapa e também a massa residual.

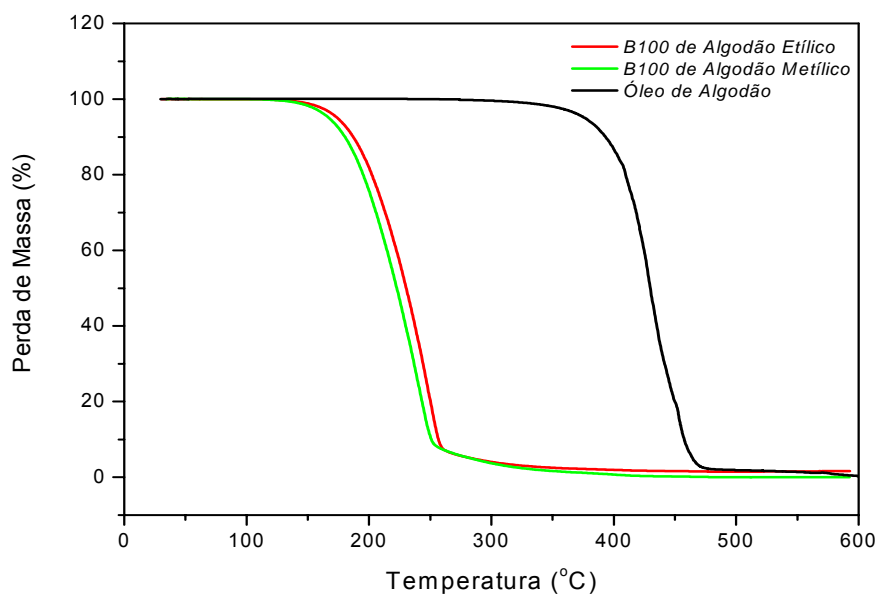
**Tabela 5.5** - Dados termogravimétricos do óleo de algodão, biodiesel de algodão rotas metílico e etílico.

<b>Amostra</b>	<b>Etapa</b>	<b>Intervalo de Temperatura (°C)</b>	<b>Perda de Massa (%)</b>	<b>Massa residual (%)</b>
Óleo de Algodão	1	304,5 - 435,9	61,2	
	2	435,9 - 493,5	36,8	2,0
Biodiesel de Algodão Metílico	1	118,8 - 263,5	93,0	
	2	263,5 – 248,3	5,2	1,8
Biodiesel de Algodão Etílico	1	128,5 – 248,9	93,1	
	2	248,9 – 336,5	3,9	3,0

O óleo de algodão apesar de apresentar dois estágios térmicos, assim como o B100 metílico e etílico, possui perfis de decomposição térmica bem diferente (**Figura 5.10**).

Para o óleo de algodão a primeira etapa apresenta uma perda de massa de 61,2% e uma temperatura inicial alta (304,5°C), provavelmente referente à volatilização/evaporação de ácidos graxos insaturados. A segunda etapa, com 36,8% de perda de massa, e ácidos graxos saturados de cadeia curta.

Os biodieseis de algodão metílico e etílico apresentaram duas etapas de perda de massa. Na primeira etapa, em torno de 93%, que pode ser atribuído à volatilização dos ésteres (metílicos e etílicos). As temperaturas iniciais da decomposição térmica observadas são bem inferiores do óleo. Os valores são de 118,8 e 128°C para o B100 metílico e etílico, respectivamente. Portanto, o B100 etílico tem uma maior estabilidade térmica do que o B100 metílico.



**Figura 5.10** - Curvas TG sobrepostas do óleo e dos biodieseis de algodão metílico e biodiesel de algodão etílico

A curva DTG auxilia na análise da curva TG, com determinação mais rápida e clara da temperatura inicial ( $t_i$ ), e final ( $t_f$ ) de reações sobrepostas, além de possibilitar a determinação da temperatura máxima da decomposição térmica ( $t_{m\acute{a}x}$ ).

As temperaturas de decomposição térmica máximas das principais etapas, obtidas pela análise das curvas de DTG (**Figura 5.9**) do óleo de algodão, biodiesel metílico e etílico estão apresentadas na **Tabela 5.6**.

**Tabela 5.6** - Dados da temperatura máxima de pico da decomposição térmica do óleo de algodão e do biodiesel de algodão metílico e etílico

Amostra	Etapa	Temperatura Máxima (°C)
Óleo de Algodão	1	430,0
	2	453,2
B100 Metílico	1	240,0
B100 Etílico	1	249,0

A temperatura máxima de decomposição térmica das primeiras etapas (**Tabela 5.6**) indica uma maior estabilidade térmica do B100 de algodão metílico do que o B100 de algodão etílico.

#### 5.5.1.2 Biodiesel de Algodão Metílico e Etílico aditivado com Antioxidante

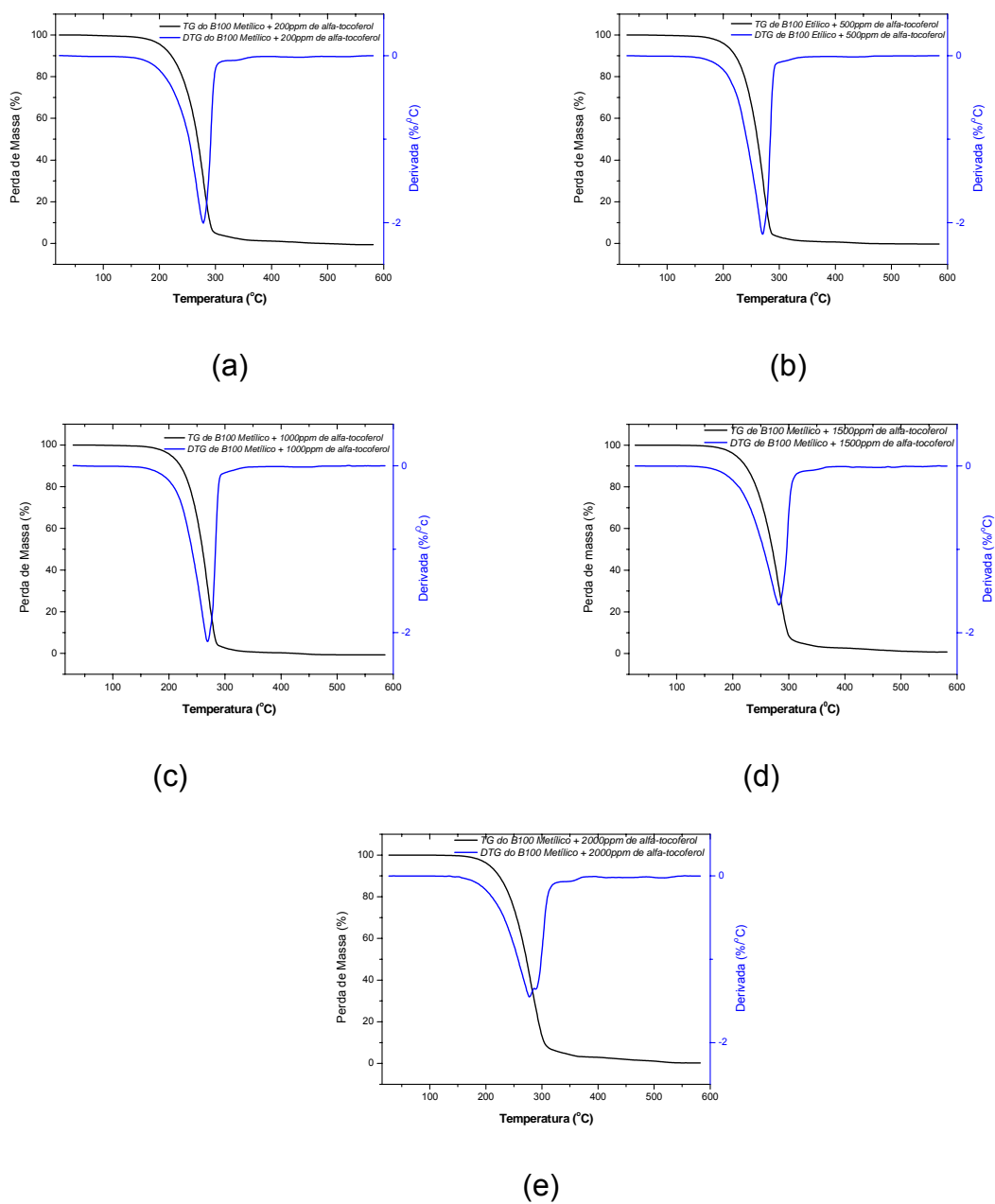
Ao biodiesel de algodão obtido por rota metílica ou etílica foram adicionadas os antioxidantes natural ( $\alpha$ -tocoferol) e antioxidante artificial (BHT), nas concentrações de 200, 500, 1000, 1500 e 2000 ppm, com intuito de estudar suas influências na estabilidade térmica do biocombustível.

##### a) $\alpha$ - Tocoferol

Através das curvas termogravimétricas (**Figura 5.11**) do biodiesel metílico, obtidas a uma razão de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , em atmosfera de ar, foi observado que a decomposição térmica acontece em duas etapas, com exceção do biodiesel de algodão da rota metílica aditivada com 2000 ppm de  $\alpha$ -tocoferol que apresenta três etapas de decomposição térmica. A primeira etapa tem a maior perda de massa e a última não ultrapassa os dois e meio por cento.

Só foi possível definir as três etapas de decomposição térmica do biodiesel metílico aditivada com 2000 ppm de  $\alpha$ -tocoferol com o auxílio da DTG (**Figura 5.11 (e)**). Na **Tabela 5.7**, estão apresentados o intervalo de temperatura e a perda de massa para cada evento térmico dos biodieseis metílicos e etílicos aditivados com  $\alpha$ -tocoferol.





**Figura 5.11** - Curvas TG/DTG do biodiesel de algodão metílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol: (a) B100 metílico + 200 ppm de  $\alpha$ -tocoferol; (b) B100 metílico + 500 ppm de  $\alpha$ -tocoferol; (c) B100 metílico + 1000 ppm de  $\alpha$ -tocoferol; (d) B100 metílico + 1500 ppm de  $\alpha$ -tocoferol; (e) B100 metílico + 2000 ppm de  $\alpha$ -tocoferol

**Tabela 5.7** - Dados termogravimétricos do biodiesel de algodão metílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol

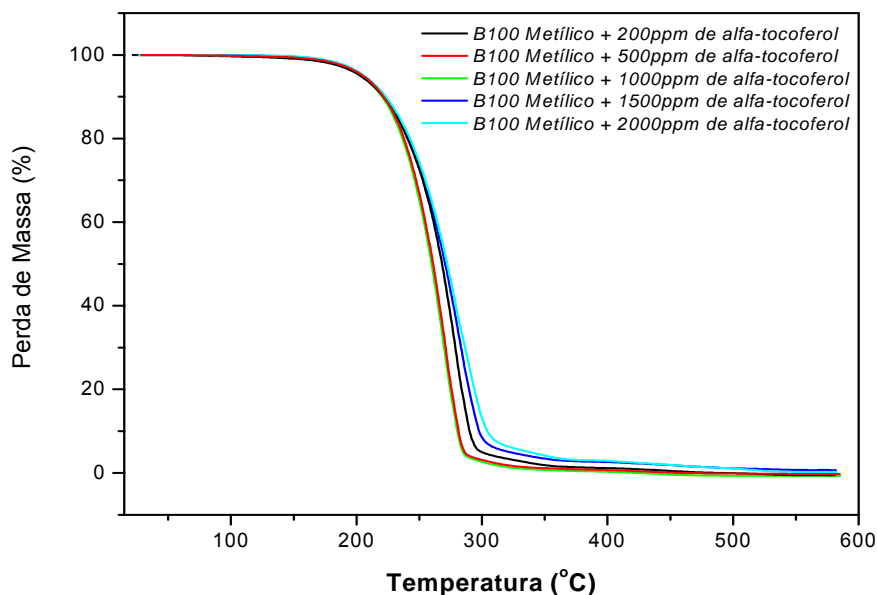
<b>Amostra</b>	<b>Etapa</b>	<b>Intervalo de Temperatura (°C)</b>	<b>Perda de Massa (%)</b>	<b>Massa Residual (%)</b>
B100 Metílico +	1	154,3 – 315,0	95,3	
200 ppm de $\alpha$ -tocoferol	2	315,0 – 379,0	2,4	2,3
B100 Metílico +	1	144,5 – 294,1	95,8	
500 ppm de $\alpha$ -tocoferol	2	294,1 – 341,4	2,4	1,8
B100 Metílico +	1	145,9 – 294,7	96,1	
1000 ppm de $\alpha$ -tocoferol	2	294,7 – 342,1	2,5	1,4
B100 Metílico +	1	148,0 – 316,4	94,1	
1500 ppm de $\alpha$ -tocoferol	2	316,4 – 380,3	2,7	3,2
B100 Metílico +	1	154,9 – 285,0	67,6	
2000 ppm de $\alpha$ -tocoferol	2	285,0 – 319,8	25,6	
	3	319,8 – 378,2	3,1	3,7

A primeira etapa de perda de massa está relacionada à volatilização e combustão dos ésteres metílicos e a segunda etapa, que ocorre em temperaturas mais altas, é referente à combustão dos polímeros formados durante o processo de oxidação do biodiesel. Para o B100 aditivado com 2000 ppm a primeira e segunda são referentes a volatilização dos ésteres e a terceira à combustão dos polímeros. As curvas TG e DTG do biodiesel de algodão metílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol, sobrepostas, estão apresentados na **Figura 5.12** e **5.13**. Todas apresentam o mesmo perfil de decomposição térmica, com exceção da alíquota de B100 metílico que foi aditivado com 2000 ppm do antioxidante ( $\alpha$ -tocoferol).

Para o biodiesel metílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol, através da análise das temperaturas iniciais (**Tabela 5.7**) de decomposição térmica indica a seguinte estabilidade térmica: B100 Metílico + 2000 ppm de  $\alpha$ -tocoferol > B100 Metílico + 200 ppm de  $\alpha$ -tocoferol > B100 Metílico + 1500 ppm de  $\alpha$ -tocoferol > B100 Metílico + 1000 ppm de  $\alpha$ -tocoferol > B100 Metílico + 500 ppm de  $\alpha$ -tocoferol.

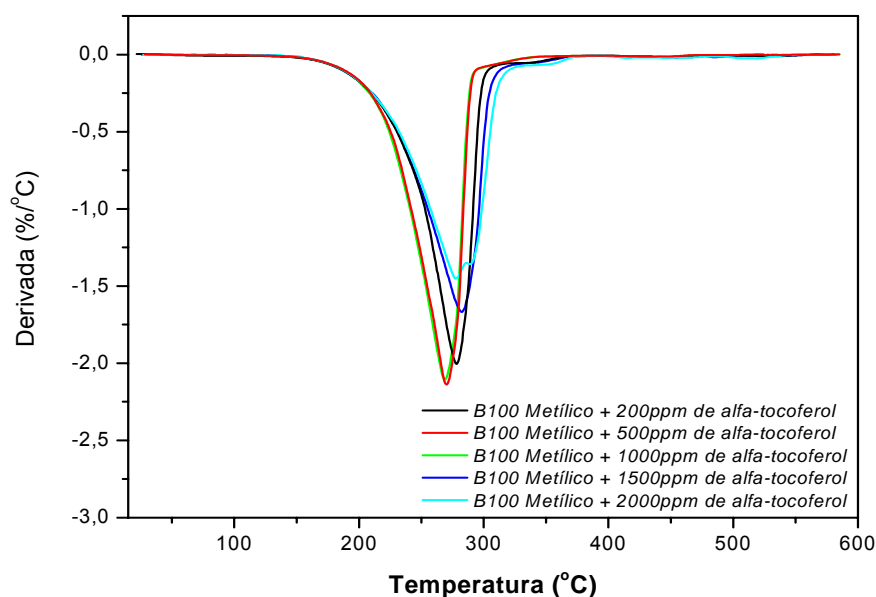
Observa-se que o aumento das concentrações de  $\alpha$ -tocoferol adicionadas ao biodiesel de algodão metílico não reflete no aumento linear da estabilidade

térmica, pois a alíquota que contem 500 ppm de  $\alpha$ -tocoferol é menos estável do que a com 200 ppm.



**Figura 5.12** Curvas TG sobreposta do biodiesel de algodão metílico aditivada com  $\alpha$ -tocoferol

Não há mudança pouco significativa na temperatura inicial, cerca de 10°C, (Figura 5.12) entre os metílicos aditivados com  $\alpha$ -tocoferol em todas as concentrações estudadas. Com relação aos perfis das curvas TG, também não há grande variação, com exceção do B100 de algodão metílico aditivado com 2000 ppm, que possui três etapas de decomposição térmica (Figura 5.13).



**Figura 5.13** - Curvas DTG sobreposta do Biodiesel rota metílico aditivada com  $\alpha$  - tocoferol

As temperaturas máximas da decomposição térmica da principal etapa estão apresentadas na **Tabela 5.8**.

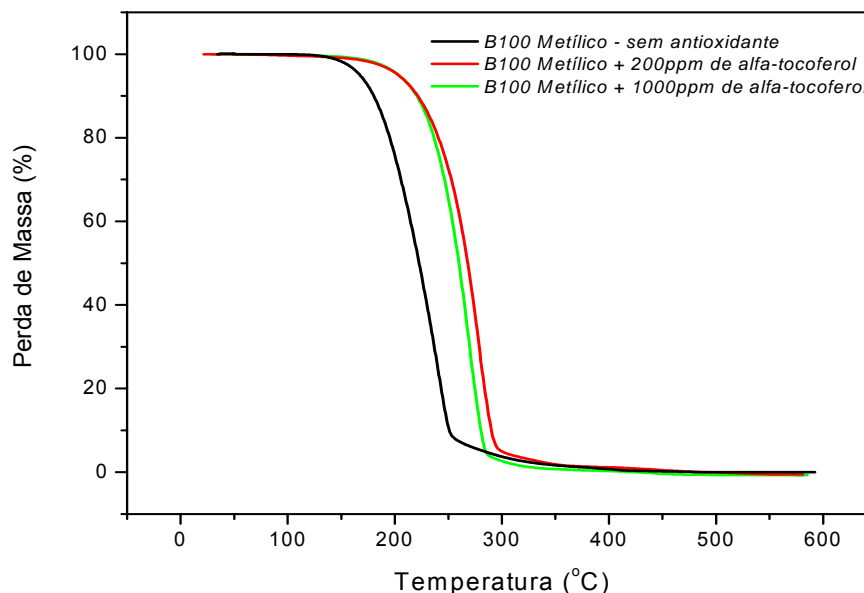
**Tabela 5.8** - Resultados da temperatura máxima da decomposição térmica do biodiesel de algodão metílico aditivado com  $\alpha$  - tocoferol

Amostra	Etapa	Temperatura Máxima (°C)
B100 Metílico + 200 ppm de $\alpha$ -tocoferol	1	278,0
B100 Metílico + 500 ppm de $\alpha$ -tocoferol	1	270,5
B100 Metílico + 1000 ppm de $\alpha$ -tocoferol	1	269,0
B100 Metílico + 1500 ppm de $\alpha$ -tocoferol	1	282,2
B100 Metílico + 2000 ppm de $\alpha$ -tocoferol	1	278,0
	2	290,0

A faixa de temperatura em que ocorre maior volatilização e/ou combustão do biodiesel metílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol fica entre 269 e 290 °C.

A adição de 1000 ppm, quantidade adicionada que apresentou o menor resultado para a estabilidade térmica, reflete um aumento da temperatura inicial

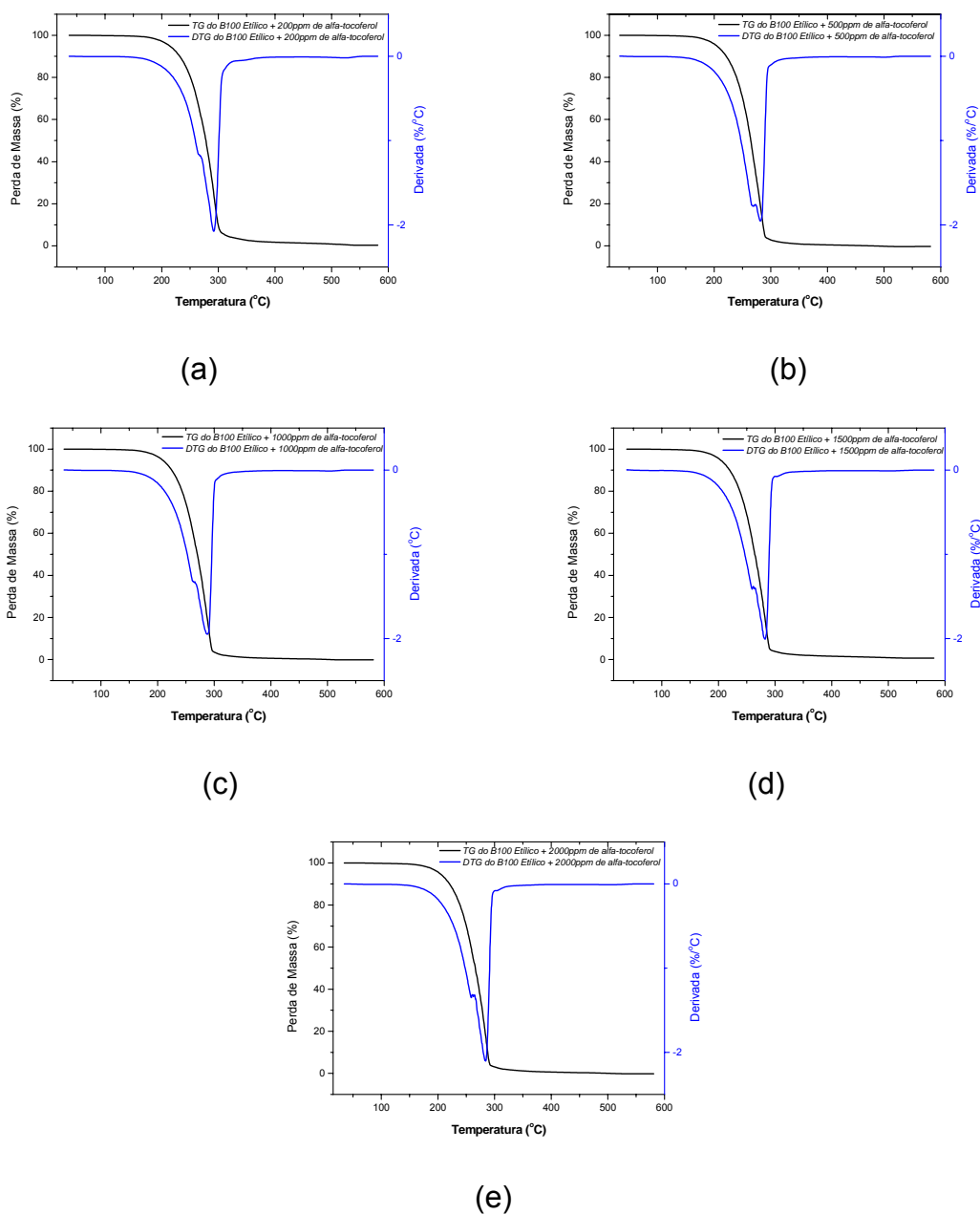
de decomposição térmica de 27°C. Já com relação à menor concentração estudada, 200 ppm, o aumento foi de 35,5°C. Podemos observar o efeito da adição do  $\alpha$ -tocoferol com relação ao B100 sem antioxidante na **Figura 5.14**.



**Figura 5.14** - Curvas TG sobreposta do B100 de algodão metílico (sem antioxidante), B100 de algodão metílico + 200 ppm de  $\alpha$ -tocoferol e B100 de algodão metílico + 1000 ppm de  $\alpha$ -tocoferol

Os perfis das curvas termogravimétricas (TG/DTG) do biodiesel de algodão etílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol, obtidas a uma razão de  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , em atmosfera de ar, está ilustrado na **Figura 5.15**. Todas apresentam três etapas de decomposição térmicas, sendo a primeira e a segunda etapa associada à volatilização e/ou combustão dos ésteres etílicos, principalmente o oléico (C18:1) e linoléico (C18:2), e a terceira etapa referente à combustão dos polímeros formados no processo de oxidação do biodiesel.

As alíquotas de biodieseis de algodão etílico foram aditivadas com  $\alpha$ -tocoferol, assim como a dos biodieseis de algodão metílico, nas mesmas concentrações. As curvas TG dos mesmos estão apresentadas na **Figura 5.15**.



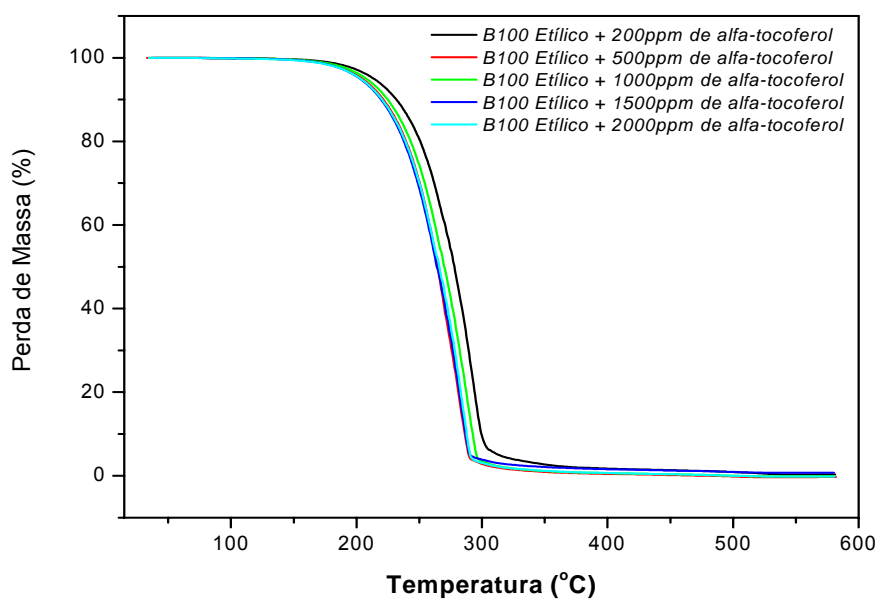
**Figura 5.15** - Curvas TG/DTG do biodiesel de algodão etílico aditivado  $\alpha$ -tocoferol: (a) B100 etílico + 200 ppm de  $\alpha$ -tocoferol; (b) B100 etílico + 500 ppm de  $\alpha$ -tocoferol; (c) B100 etílico + 1000 ppm de  $\alpha$ -tocoferol; (d) B100 etílico + 1500 ppm de  $\alpha$ -tocoferol; (e) B100 etílico + 2000 ppm de  $\alpha$ -tocoferol

Na **Tabela 5.9**, estão apresentados os dados termogravimétricos do biodiesel de algodão etílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol, com intervalo de temperatura, perda de massa e massa residual.

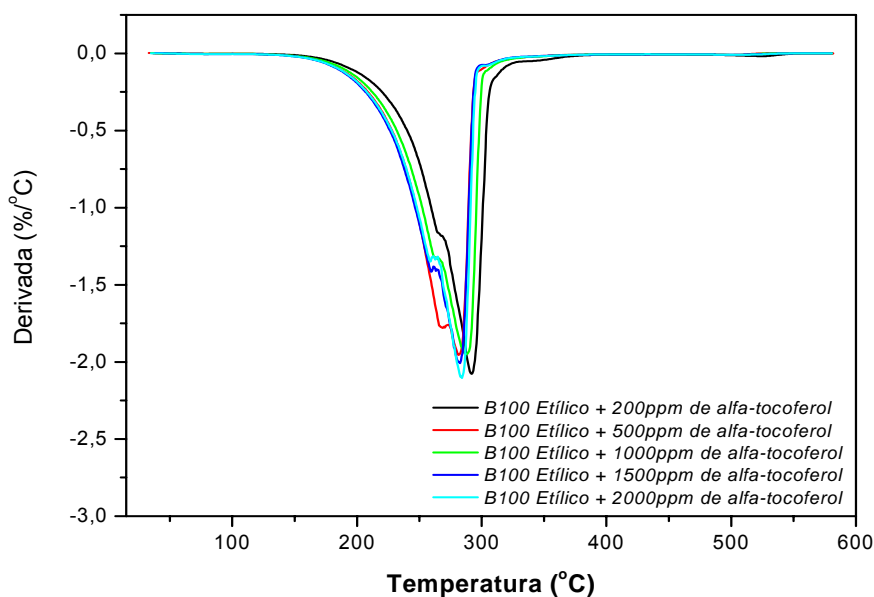
**Tabela 5.9** - Dados termogravimétricos do biodiesel de algodão etílico aditivado com  $\alpha$  - tocoferol

<b>Amostra</b>	<b>Etapas</b>	<b>Intervalo de Temperatura (°C)</b>	<b>Perda de Massa (%)</b>	<b>Massa Residual (%)</b>
B100 Etílico + 200 ppm de $\alpha$ -tocoferol	1	165,4 – 271,1	41,1	
	2	271,1 – 306,6	52,3	
	3	306,6 – 374,8	3,9	2,7
B100 Etílico + 500 ppm de $\alpha$ -tocoferol	1	147,3 – 273,2	65,9	
	2	273,2 – 296,2	30,2	
	3	26,2 – 348,3	2,4	1,5
B100 Etílico + 1000 ppm de $\alpha$ -tocoferol	1	157,1 – 264,2	42,6	
	2	264,2 – 399,0	53,0	
	3	299,0 -372,0	2,9	1,5
B100 Etílico + 1500 ppm de $\alpha$ -tocoferol	1	154,3 – 264,2	48,5	
	2	264,2 – 395,5	46,7	
	3	295,5 – 344,9	1,9	2,9
B100 Etílico + 2000 ppm de $\alpha$ - tocoferol	1	156,0 – 263,5	45,5	
	2	263,5 – 297,6	50,5	
	3	297,6 – 347,7	1,6	2,4

Observamos que a primeira etapa de decomposição térmica tem perda de massa entre 41,1 e 48,5 %m/m e a segunda etapa ente 46,7 e 53,0 %m/m, com exceção do B100 etílico + 500 ppm de  $\alpha$ -tocoferol que é de 65,9 e 30,2% m/m para primeira e segunda etapas, respectivamente. A terceira etapa de perda de massa não ultrapassa os 3%. As **Figuras 5.16 e 5.17** ilustram as curvas TG/DTG sobrepostas do biodiesel de algodão etílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol, respectivamente.



**Figura 5.16** Curvas TG sobrepostas do biodiesel de algodão etílico aditivada com  $\alpha$ -tocoferol



**Figura 5.17** - Curvas DTG sobrepostas do biodiesel de algodão etílico aditivada com  $\alpha$ -tocoferol

Na **Tabela 5.10**, estão apresentados os dados de temperatura máxima de decomposição térmica, obtidos através da curva DTG, das principais etapas para o biodiesel de algodão etílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol.



**Tabela 5.10** - Temperatura máxima da decomposição térmica do biodiesel de algodão etílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol

Amostra	Etapa	Temperatura Máxima (°C)
B100 Etílico + 200 ppm de $\alpha$ -tocoferol	1	267,0
	2	292,0
B100 Etílico + 500 ppm de $\alpha$ -tocoferol	1	267,0
	2	281,5
B100 Etílico + 1000 ppm de $\alpha$ -tocoferol	1	264,2
	2	287,8
B100 Etílico + 1500 ppm de $\alpha$ -tocoferol	1	262,0
	2	282,2
B100 Etílico + 2000 ppm de $\alpha$ -tocoferol	1	259,3
	2	283,7

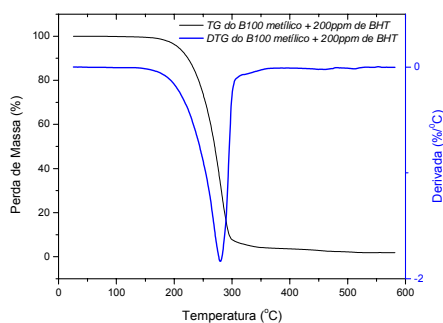
Para o biodiesel etílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol nas concentrações estudadas, a faixa de temperatura em que ocorre a maior perda de massa é entre 281,5 e 292,0 °C, referente a segunda etapa térmica.

A ordem da estabilidade térmica para o biodiesel etílico é: B100 metílico + 200 ppm de  $\alpha$ -tocoferol > B100 Metílico + 1000 ppm de  $\alpha$ -tocoferol  $\geq$  B100 metílico + 2000 ppm de  $\alpha$ -tocoferol > B100 Metílico + 1500 ppm de  $\alpha$ -tocoferol > B100 Metílico + 500 ppm de  $\alpha$ -tocoferol, de acordo com as temperaturas iniciais das curvas TG (**Tabela 5.9**) e as temperaturas máximas da primeira etapa da decomposição térmica da curva DTG (**Tabela 5.10**). Constata-se que, a presença de uma maior concentração de  $\alpha$ -tocoferol, não corresponde ao aumento da estabilidade térmica.

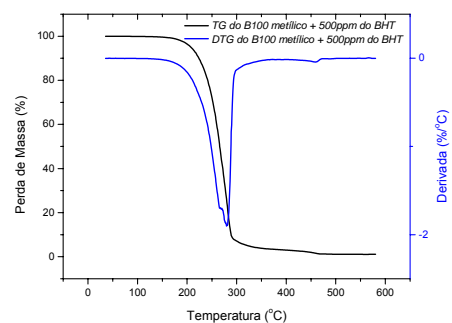
Com relação à ordem de estabilidade térmica o  $\alpha$ -tocoferol tem comportamento diferente para os biodiesel metílico e etílico.

b) *Terc-butil-hidroquinona (BHT)*

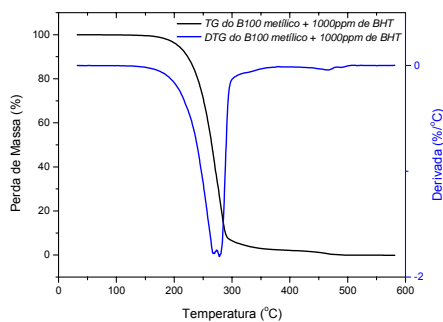
As curvas TG/DTG das alíquotas de B100 metílico, na qual foi adicionado antioxidante artificial (BHT) nas concentrações de 200, 500, 1000, 1500 e 200 ppm, estão na **Figura 5.18**.



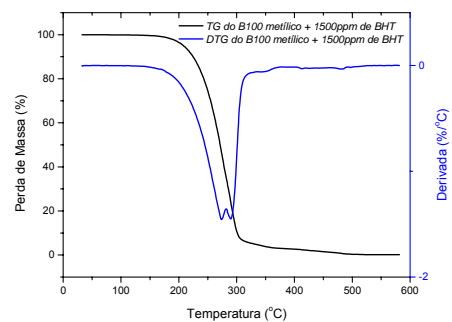
(a)



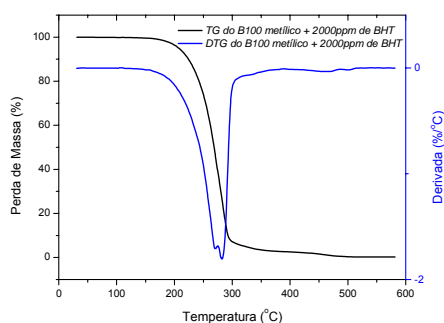
(b)



(c)



(d)



(e)

**Figura 5.18** - Curvas TG/DTG do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT: (a) B100 metílico + 200 ppm de BHT; (b) B100 metílico + 500 ppm de BHT; (c) B100 metílico + 1000 ppm de BHT; (d) B100 metílico + 1500 ppm de BHT; (e) B100 metílico + 2000 ppm de BHT

Os dados obtidos através da curva TG/DTG estão apresentados na **Tabela 5.11**. Os biodieseis metílicos apresentaram três etapas de decomposição térmica, com exceção da alíquota de B100 que foi adicionada 200 ppm. A primeira etapa, constituída da maior perda de massa, referente à volatilização e/ou evaporação dos ésteres de menor peso molecular, a segunda à volatilização e/ou evaporação dos ésteres de maior peso molecular e terceira etapa está associada à combustão e dos polímeros formados durante o processo de oxidação da amostra.

**Tabela 5.11** - Dados termogravimétricos do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT

Amostra	Etapas	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Massa Residual (%)
B100 Metílico + 200 ppm de BHT	1	152,3 – 307,3	92,7	
	2	307,3 – 360,9	2,3	5,0
B100 Metílico + 500 ppm de BHT	1	148,7 – 269,7	57,4	
	2	269,7 – 293,4	34,1	
	3	293,4 – 366,4	3,5	5,0
B100 Metílico + 1000 ppm de BHT	1	156,4 – 272,5	63,8	
	2	272,5 – 299,0	29,1	
	3	299,0 – 369,9	4,0	3,1
B100 Metílico + 1500 ppm de BHT	1	148,7 – 280,2	63,0	
	2	280,2 – 308,7	29,1	
	3	308,7 – 373,4	3,6	4,3
B100 Metílico + 2000 ppm de BHT	1	148,7 – 275,3	62,2	
	2	275,3 – 301,0	30,4	
	3	301,0 – 386,6	4,3	3,1

As temperaturas iniciais de decomposição térmica são muito semelhantes entre si, como apresentado na **Tabela 5.11**, assim como os perfis da curva TG e DTG (**Figura 5.19** e **5.20**). A segunda etapa de decomposição térmica só pode

ser observada através da DTG. O B100 metílico aditivado com 1000 ppm de BHT é o que apresenta maior temperatura de decomposição térmica inicial, apesar dos valores serem muito próximos.

Assim como os demais B100 aditivados, a primeira etapa de decomposição térmica é a que apresenta maior perda de massa.

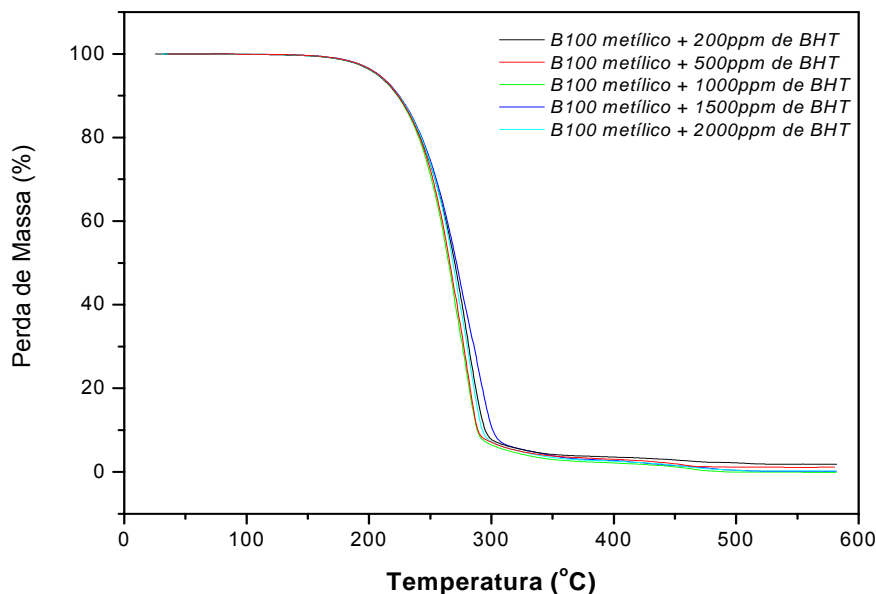


Figura 5.19 - Curvas TG sobrepostas do biodiesel de algodão aditivados com BHT

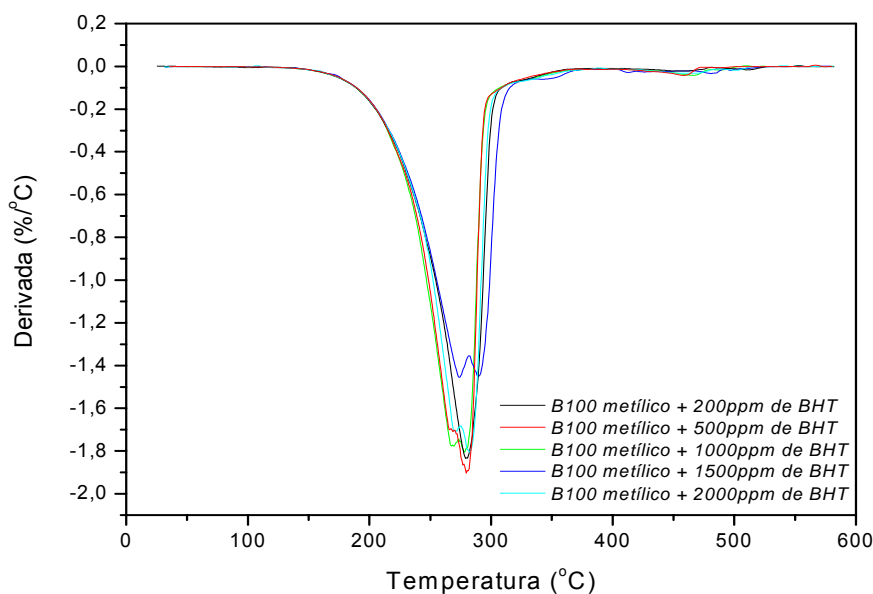


Figura 5.20 - Curvas DTG sobrepostas de biodiesel de algodão aditivadas com BHT

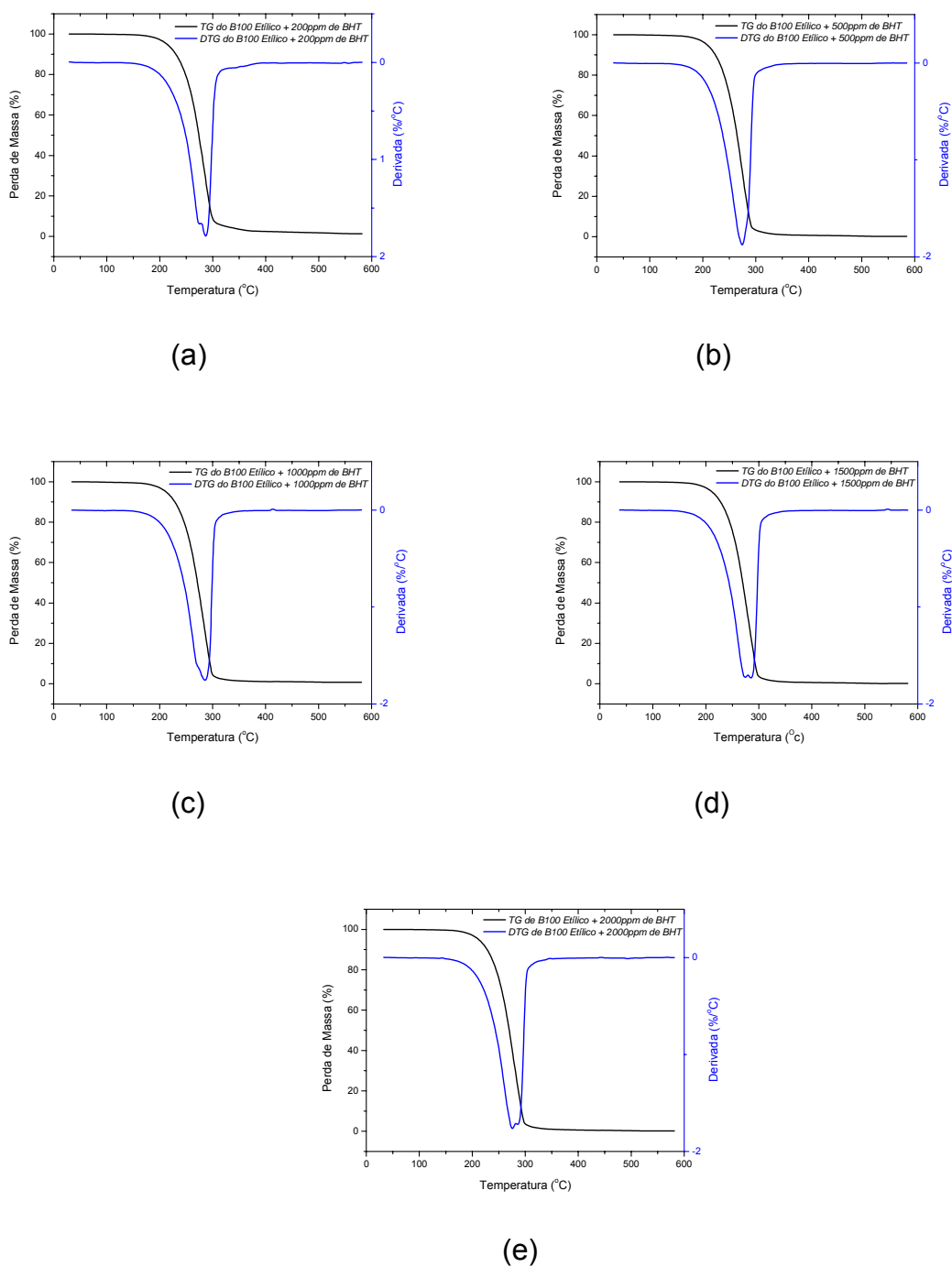
A **Tabela 5.12** apresenta os dados da temperatura máxima dos principais eventos de decomposição térmica, atribuídos à volatilização e/ou evaporação dos ésteres etílicos, obtidos através das curvas DTG. A maior temperatura de pico da decomposição térmica entre os biodieseis de algodão metílicos aditivados com BHT é 278,8°C, referente a alíquota aditivada com 200 ppm.

**Tabela 5.12** - Temperatura máxima da decomposição térmica do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT

Amostra	Etapa	Temperatura Máxima (°C)
B100 Metílico + 200 ppm de BHT	1	278,8
B100 Metílico + 500 ppm de BHT	1	267,7
	2	279,5
B100 Metílico + 1000 ppm de BHT	1	268,4
	2	278,8
B100 Metílico + 1500 ppm de BHT	1	273,2
	2	291,3
B100 Metílico + 2000 ppm de BHT	1	269,7
	2	283,0

As curvas TG/DTG dos biodieseis etílicos aditivados com BHT estão ilustrados na **Figura 5.21**. Todas apresentam três etapas de decomposição térmica, que só pode ser observado claramente com auxílio da DTG.

Os dados obtidos da curva DTG estão apresentados na **Tabela 5.13**.



**Figura 5.21** - Curvas TG/DTG do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT: (a) B100 etílico + 200 ppm de BHT; (b) B100 etílico + 500 ppm de BHT; (c) B100 etílico + 1000 ppm de BHT; (d) B100 etílico + 1500 ppm de BHT; (e) B100 etílico + 2000 ppm de BHT

**Tabela 5.13** - Dados da análise termogravimétrica do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT

<b>Amostra</b>	<b>Etapas</b>	<b>Intervalo de Temperatura (°C)</b>	<b>Perda de Massa (%)</b>	<b>Massa Residual (%)</b>
B100 Étílico + 200 ppm de BHT	1	146,6 - 278,1	57,9	
	2	278,0 - 319,8	36,5	
	3	319,8 - 386,6	2,8	2,8
B100 Étílico + 500 ppm de BHT	1	155,0 - 282,2	82,3	
	2	282,3 - 306,6	14,4	
	3	301,6 - 369,2	1,9	1,4
B100 Étílico + 1000 ppm de BHT	1	157,8 - 274,6	55,7	
	2	274,6 - 304,5	40,1	
	3	304,5 - 358,1	2,1	2,1
B100 Étílico + 1500 ppm de BHT	1	148,7 - 278,5	66,6	
	2	279,5 - 299,0	29,1	
	3	299,0 - 359,5	2,3	2,0
B100 Étílico + 2000 ppm de BHT	1	152,2 - 280,9	70,2	
	2	280,9 - 301,0	25,9	
	3	301,0 - 360,9	2,2	1,7

As **Figuras 5.22 e 5.23**, referente à curva TG e DTG sobreposta do B100 etílico aditivado com BHT, tem o mesmo perfil termogravimétrico e temperatura inicial de decomposição térmica são muito semelhantes, com uma variação máxima de, aproximadamente, 10°C. Assim como no B100 metílico, o que apresenta maior temperatura inicial de decomposição térmica é a alíquota aditivada com 1000 ppm, com um valor de 157,8 °C.

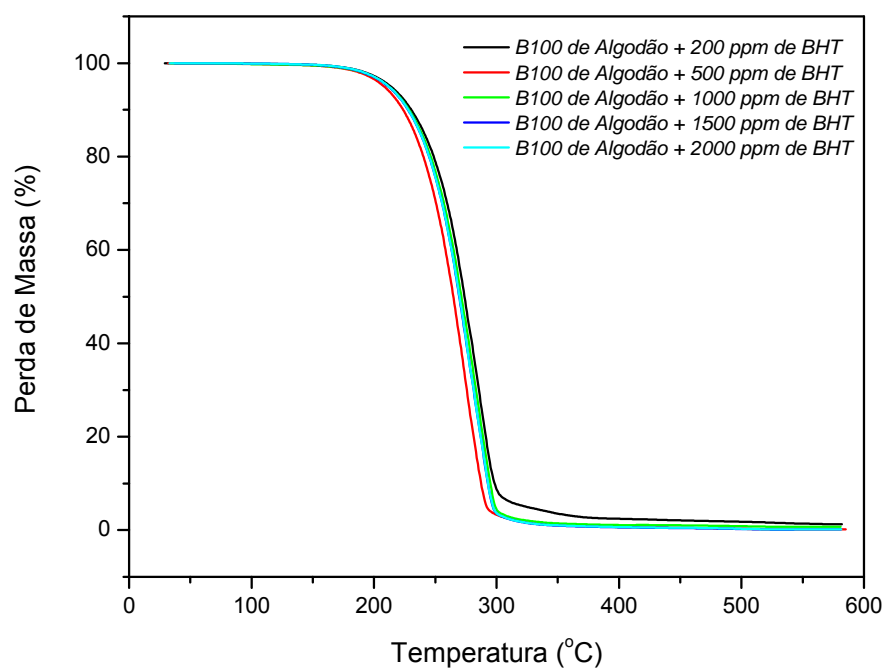


Figura 5.22 - Curvas TG sobrepostas do biodiesel de algodão etílico aditivada com BHT

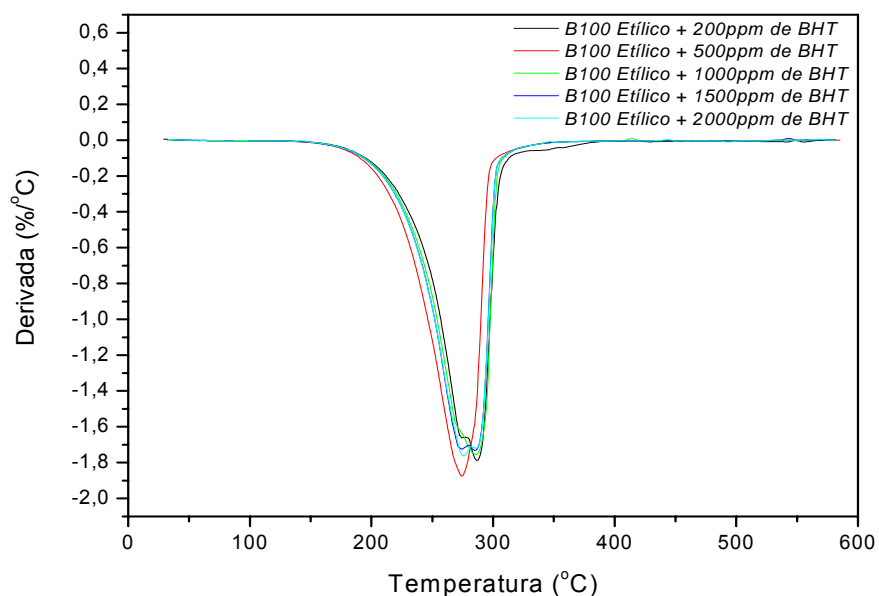


Figura 5.23 - Curvas TG sobrepostas do biodiesel de algodão etílico aditivada com BHT

Na **Tabela 5.4**, estão apresentados às temperaturas máximas das principais etapas de decomposição térmica, obtidos através da curva DTG. Assim

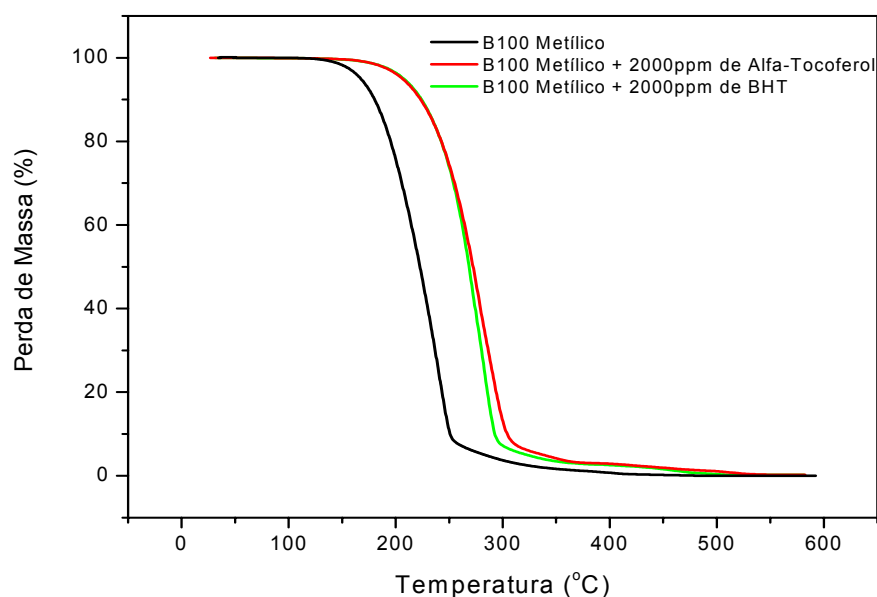


como as temperaturas iniciais e as máximas de decomposição térmica apresentam valores muito próximos entre si.

**Tabela 5.14** - Temperatura máxima da decomposição térmica do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT

Amostra	Etapa	Temperatura Máxima (°C)
B100 Etílico + 200 ppm de BHT	1	273,9
	2	286,4
B100 Etílico + 500 ppm de BHT	1	275,3
	2	285,0
B100 Etílico + 1000 ppm de BHT	1	273,2
	2	287,1
B100 Etílico + 1500 ppm de BHT	1	283,9
	2	284,4
B100 Etílico + 2000 ppm de BHT	1	276,0
	2	286,0

Quando comparados o comportamento  $\alpha$ -tocoferol com o BHT com relação à estabilidade térmica, foi observado um perfil e a temperatura iniciais de decomposição térmica semelhantes. Tanto o B100 aditivado com  $\alpha$ -tocoferol ou com BHT apresentaram aumento significativo na temperatura inicial, ou seja, um aumento na estabilidade térmica. Este comportamento pode ter observado na **Figura 5.24**. Este comportamento se repete para o biodiesel de rota metílica e etílica e para aditivação em todas as concentrações estudadas neste trabalho.



**Figura 5.24** - Curvas TG sobreposta do biodiesel de algodão metílico, biodiesel de algodão metílico + 2000 ppm de  $\alpha$ -tocoferol e biodiesel de algodão metílico + 2000 ppm de BHT

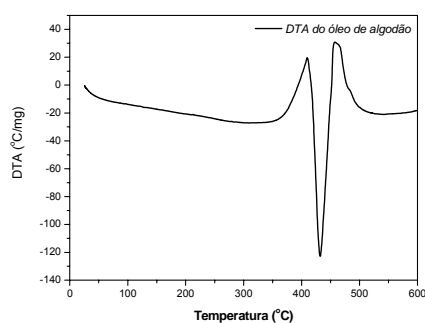
Todos os eventos térmicos estudados no item 5.5.1 foram avaliados não só com auxílio da DTG, mas também com DTA. As curvas sobrepostas de TG/DTG/DTA dos biodieseis metílicos e etílicos aditivados com  $\alpha$ -tocoferol e BHT, estão apresentadas no Apêndice 1.

### 5.5.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)

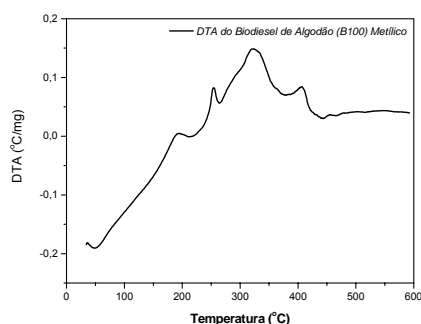
A Análise Térmica Diferencial foi realizada com intuito de estudar transições ou reações entálpicas (endotérmicas ou exotérmicas) do biodiesel, devido à mudança de fase, com relação à referência em função da temperatura.

### 5.5.2.1 Óleo de Algodão, Biodiesel de Algodão Metílico e Etilico

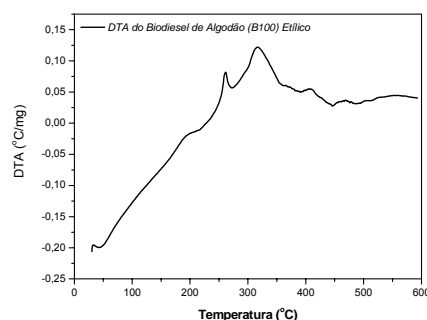
As curvas DTA foram todas obtidas em atmosfera oxidante (ar) a uma razão de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $600^{\circ}\text{C}$  do óleo de algodão e biodiesel de algodão metílico e etílico e estão apresentadas na **Figura 5.25**.



(a)



(b)



(c)

**Figura 5.25** - Curvas DTA: (a) Óleo de algodão; (b) Biodiesel de algodão metílico e (c) Biodiesel de algodão etílico

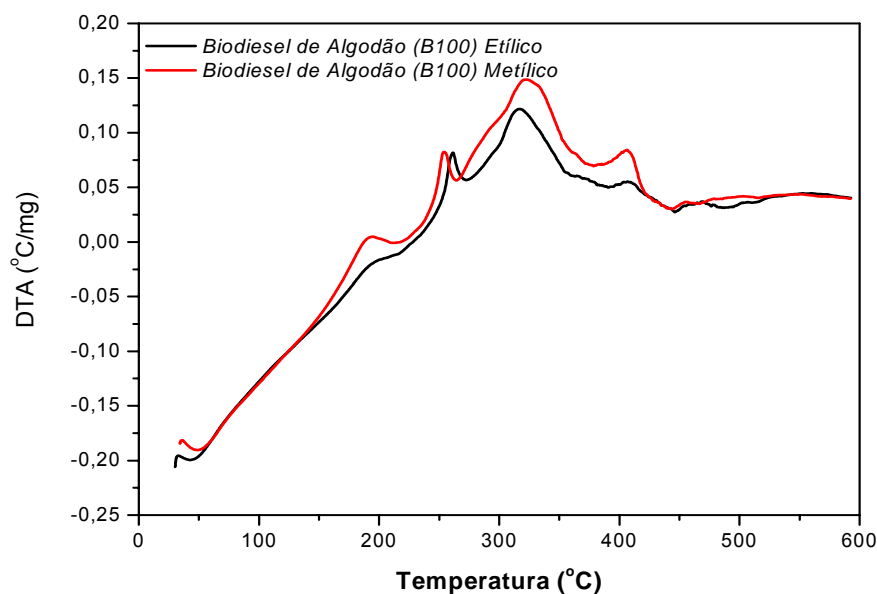
Através das curvas DTA foi possível estudar as transições endotérmicas e exotérmicas e obter valores de temperatura de pico (**Tabela 5.15**).

**Tabela 5.15** - Temperatura de pico das transições físico-químicas obtidas por DTA do óleo de algodão, biodiesel metílico e etílico

<b>Amostra</b>	<b>Transição</b>	<b>Temperatura de Pico (°C)</b>
Óleo de algodão	1 (endo)	354,5
	2 (endo)	431,9
	3 (endo)	508,6
Biodiesel de Algodão Metílico	1 (exo)	191,9
	2 (exo)	261,3
	3 (exo)	315,9
	4 (exo)	409,5
Biodiesel de Algodão Etílico	1 (exo)	188,6
	2 (exo)	253,7
	3 (exo)	321,3
	4 (exo)	406,9

Na curva DTA obtida para o óleo de algodão (**Figura 5.25(a)**) foram observadas três transições endotérmicas com temperatura de pico maiores que 350°C, que são atribuídas à volatilização e/ou combustão dos triacilglicerídeos.

Observa-se que os perfis das curvas DTA dos biodiesel metílico e etílico (**Figura 5.25(a) e (b)**) são diferentes do apresentado pelo óleo de algodão, pois apresenta quatro transições, sendo todas exotérmicas e a temperatura de pico do primeiro evento e de 191,9 e 188,6°C para o biodiesel metílico e etílico, respectivamente. As transições são atribuídas à provável evaporação e/ou combustão dos ésteres metílicos ou etílicos. Já os perfis das curvas de DTA dos biodiesel de algodão das rotas metílica e etílica são semelhantes, como na **Figura 5.26**, apenas o etílico apresenta para todos os eventos valores de temperatura de picos inferiores aos metílicos.



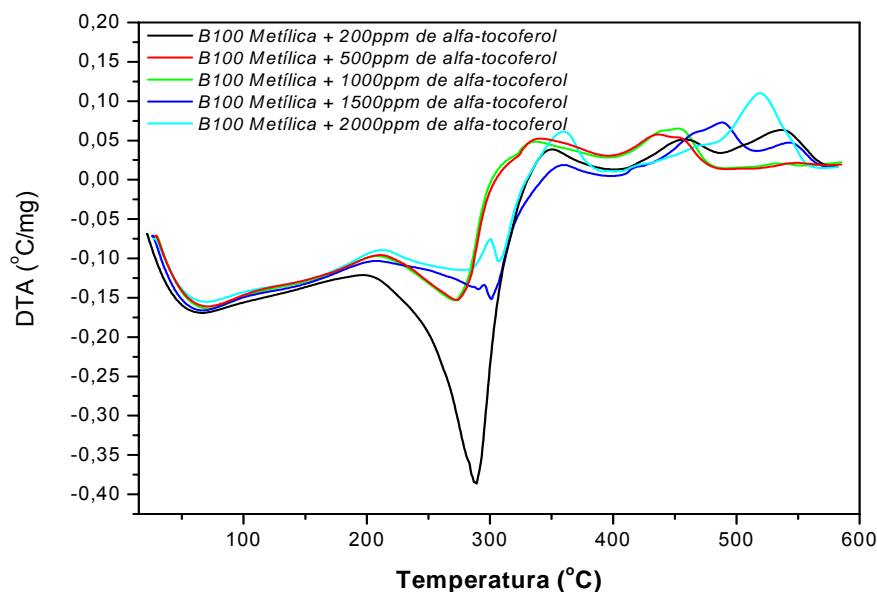
**Figura 5.26** - Curvas DTA sobreposta do biodiesel de algodão metílico e etílico

DANTAS e colaboradores (2007) observaram a temperatura de pico do primeiro evento para o biodiesel de milho (metílico) em torno de 190°C e atribuiu à evaporação e/ou combustão do éster metílico linolênico, pois seu ponto de ebulição é 192°C. A curva DTA em atmosfera de ar do biodiesel de milho, obtido por rota etílica, apresentou quatro transições exotérmicas. O segundo pico em 186°C foi atribuída à evaporação e/ou combustão do éster etílico linolênico, pois seu ponto de ebulição é 166°C.

#### 5.5.2.2 Biodiesel de Algodão aditivada como Antioxidante

##### a) $\alpha$ -Tocoferol

Na **Figura 5.27** estão apresentadas as curvas DTA (sobreposta) do biodiesel de algodão metílico aditivado por  $\alpha$ -tocoferol (antioxidante natural) nas concentrações de 200, 500, 1000, 1500 e 2000 ppm.



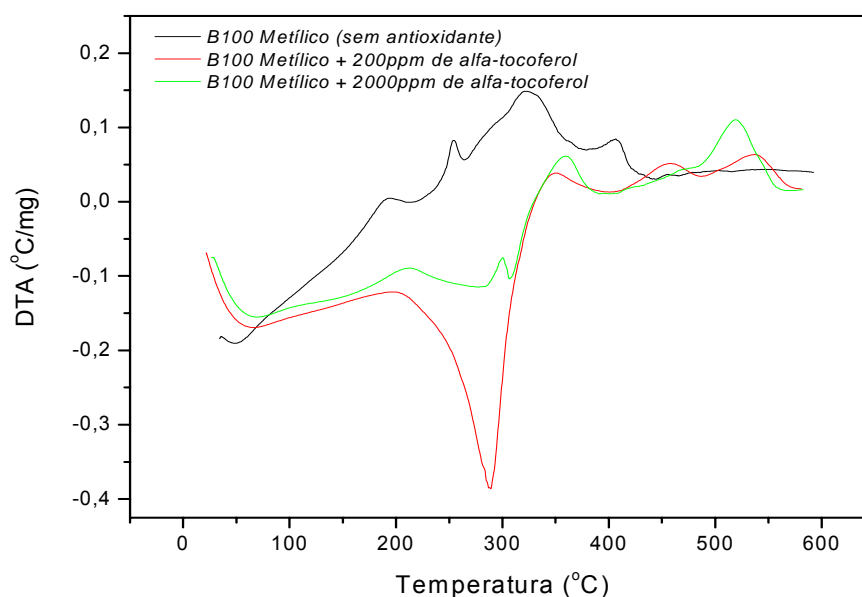
**Figura 5.27** - Curvas DTA sobreposta do biodiesel de algodão metílico com  $\alpha$ -tocoferol

Observando a **Figura 5.27**, verificamos que os biodiesel aditivados com 200, 500 e 1000 ppm apresentam perfil de curva semelhante, apresentando quatro transições, sendo a primeira endotérmica que pode ser atribuída à evaporação e a demais transições exotérmicas, provável combustão. Já o biodiesel aditivado com 1500 e 2000 ppm apresentam as duas primeiras transições como endotérmica de valores de temperatura de pico próximo.

As temperaturas de picos das transições do biodiesel metílico aditivado por  $\alpha$ -tocoferol, estão apresentados na **Tabela 5.16**.

**Tabela 5.16** - Temperatura de pico das transições físico-químicas obtidas por DTA do biodiesel de algodão metílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol

<b>Amostra</b>	<b>Transição</b>	<b>Temperatura de Pico (°C)</b>
B100 Metílico + 200 ppm de $\alpha$ -tocoferol.	1 (endo)	289,1
	2 (exo)	347,0
	3 (exo)	454,6
	4 (exo)	538,1
B100 Metílico + 500 ppm de $\alpha$ -tocoferol.	1 (endo)	274,6
	2 (exo)	337,1
	3 (exo)	438,4
	4 (exo)	547,6
B100 Metílico + 1000 ppm de $\alpha$ -tocoferol.	1 (endo)	273,0
	2 (exo)	346,3
	3 (exo)	453,4
	4 (exo)	531,9
B100 Metílico + 1500 ppm de $\alpha$ -tocoferol.	1 (endo)	289,6
	2 (endo)	301,7
	3 (exo)	355,1
	4 (exo)	487,2
	5 (exo)	544,62
B100 Metílico + 2000 ppm de $\alpha$ -tocoferol.	1 (endo)	283,7
	2 (endo)	308,8
	3 (exo)	358,8
	4 (exo)	519,9



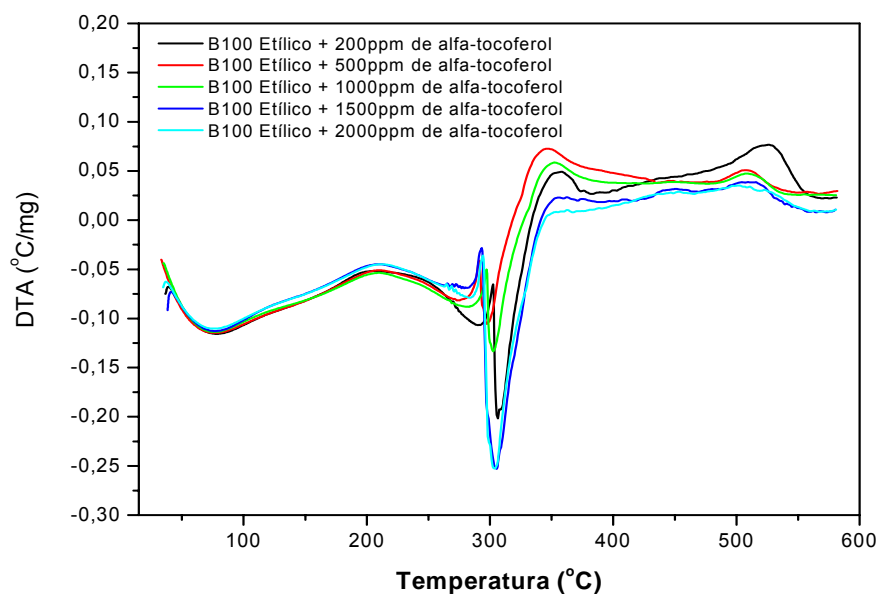
**Figura 5.28** - Curvas DTA sobrepostas do biodiesel de algodão metílico, sem antioxidante e com 200 e 2000 ppm de  $\alpha$ -tocoferol

Através da **Figura 5.28**, podemos observar a mudança de comportamento com a adição de  $\alpha$ -tocoferol. A principal mudança ocorre nas duas primeiras transições, ou seja, no processo de evaporação. Com a adição do antioxidante o primeiro processo que seria exotérmico (oxidação), passa a ser endotérmico (evaporação).

As temperaturas iniciais do primeiro processo de transição (endotérmico ou exotérmico) são 175,0, 203,4, 210,1, 211,5, 203,4, 209,5°C para o biodiesel de algodão metílico sem antioxidante, com 200 ppm, 500 ppm, 1000 ppm, 1500 ppm e 2000 ppm de  $\alpha$ -tocoferol, respectivamente. Podendo constatar, que ocorre uma diminuição na estabilidade, ou seja, um processo pró-oxidante, na adição de 1500 ppm e 2000 ppm de  $\alpha$ -tocoferol.

Na **Figura 5.29**, estão apresentados as curvas de DTA do biodiesel de algodão etílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol.





**Figura 5.29** - Curvas DTA sobreposta do biodiesel de algodão etílico com  $\alpha$ -tocoferol

Na **Figura 5.29**, observamos que com o aumento da concentração de  $\alpha$ -tocoferol, na primeira e segunda transição (endotérmica) ocorre um aumento de intensidade e uma diminuição da terceira e quarta transição (exotérmica) até a não constatação, o que acontece com o biodiesel de algodão etílico aditivado com 1500 ppm e 2000 ppm. Isso pode significar um melhor processo de queima deste combustível, seguida de uma redução da formação de resíduo.

As temperaturas de pico das transições observadas nas curvas DTA do biodiesel de algodão etílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol, estão apresentados na **Tabela 5.17**.

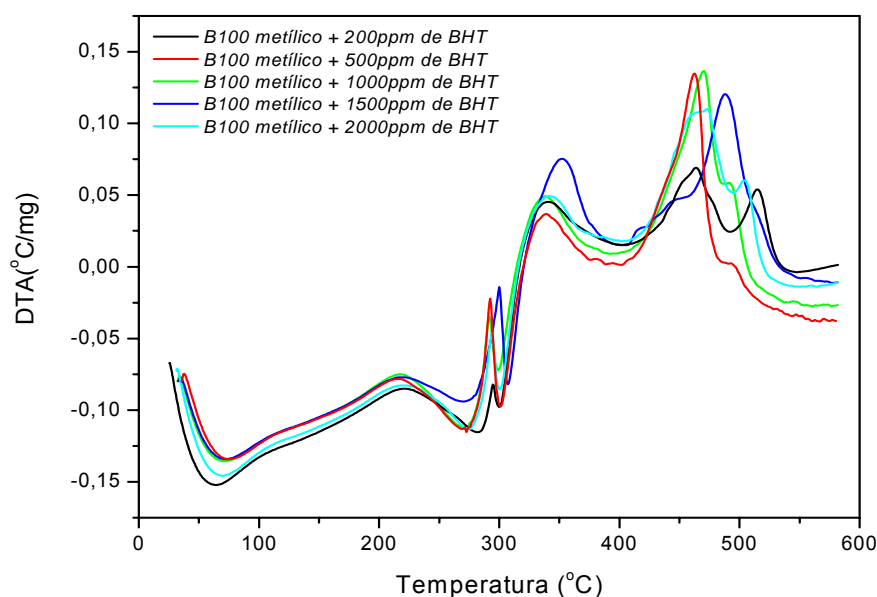
As temperaturas de pico da primeira transição, todas endotérmicas, apresentam valores próximos e não aumento com o aumento da concentração de  $\alpha$ -tocoferol.

**Tabela 5.17** - Temperatura de pico das transições físico-químicas obtidas por DTA do biodiesel de algodão etílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol

<b>Amostra</b>	<b>Transição</b>	<b>Temperatura de Pico (°C)</b>
B100 Etílico +	1 (endo)	289,9
200 ppm de $\alpha$ -tocoferol.	2 (endo)	306,5
	3 (exo)	351,2
	4 (exo)	526,2
B100 Etílico +	1 (endo)	273,1
500 ppm de $\alpha$ -tocoferol.	2 (endo)	299,8
	3 (exo)	341,2
	4 (exo)	508,5
B100 Etílico +	1 (endo)	282,1
1000 ppm de $\alpha$ -tocoferol.	2 (endo)	303,5
	3 (exo)	351,5
	4 (exo)	509,6
B100 Etílico +	1 (endo)	282,6
1500 ppm de $\alpha$ -tocoferol.	2 (endo)	305,7
B100 Etílico +	1 (endo)	284,3
2000 ppm de $\alpha$ -tocoferol.	2 (endo)	304,1

*b) BHT*

As curvas DTA obtidas do biodiesel de algodão metílico aditivados com BHT possuem perfis semelhantes e estão ilustrados na **Figura 5.30**.

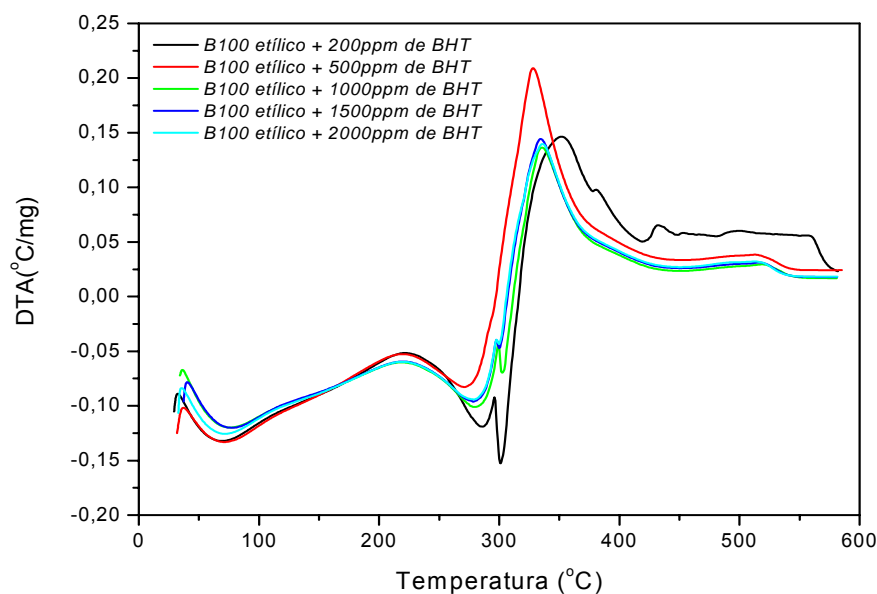


**Figura 5.30** - Curvas DTA sobreposta do biodiesel de algodão metílico com BHT.

As curvas DTA do biodiesel metílico aditivado com BHT apresentam cinco transições, sendo a primeira e a segunda transição é endotérmica, referente à volatilização e/ou evaporação, e as demais são exotérmicas, provavelmente referentes à combustão dos produtos formados. O biodiesel metílico aditivado com 1500 ppm de BHT é um exceção, possui apenas quatro transições, sendo a primeira e a segunda endotérmica e a terceira e quarta exotérmica. As temperaturas de picos apresentam valores próximos e estão apresentados na **Tabela 5.18**.

**Tabela 5.18** -Temperatura de pico das transições físico-químicas obtidas por DTA do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT

<b>Amostra</b>	<b>Transição</b>	<b>Temperatura de Pico (°C)</b>
B100 Metílico + 200 ppm de BHT	1 (endo)	281,8
	2 (endo)	301,3
	3 (exo)	340,0
	4 (exo)	463,5
	5 (exo)	515,8
B100 Metílico + 500 ppm de BHT	1 (endo)	272,8
	2 (endo)	302,1
	3 (exo)	538,3
	4 (exo)	462,7
	5 (exo)	496,4
B100 Metílico + 1000 ppm de BHT	1 (endo)	274,2
	2 (endo)	300,1
	3 (exo)	339,2
	4 (exo)	369,9
	5 (exo)	495,8
B100 Metílico + 1500 ppm de BHT	1 (endo)	277,9
	2 (endo)	307,8
	3 (exo)	354,0
	4 (exo)	488,4
B100 Metílico + 2000 ppm de BHT	1 (endo)	276,3
	2 (endo)	302,0
	3 (exo)	341,3
	4 (exo)	464,1
	5 (exo)	505,7



**Figura 5.31** - Curvas DTA sobreposta do biodiesel de algodão etílico com BHT

Para as alíquotas de biodiesel etílico aditivado com BHT (**Figura 5.31**), apresentam quatro transições, sendo a primeira endotérmica e as demais exotérmicas. Com exceção do biodiesel etílico aditivado com 500 ppm de BHT que apresenta três transições. A transição endotérmica indica volatilização e as várias transições exotérmicas indicam que ocorrem oxidação e formação de compostos mais estáveis termicamente.

Os valores da temperatura de pico das transições observadas pelas análises de DTA do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT estão apresentados na **Tabela 5.19**.

**Tabela 5.19** - Temperatura de pico das transições físico-químicas obtidas por DTA do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT

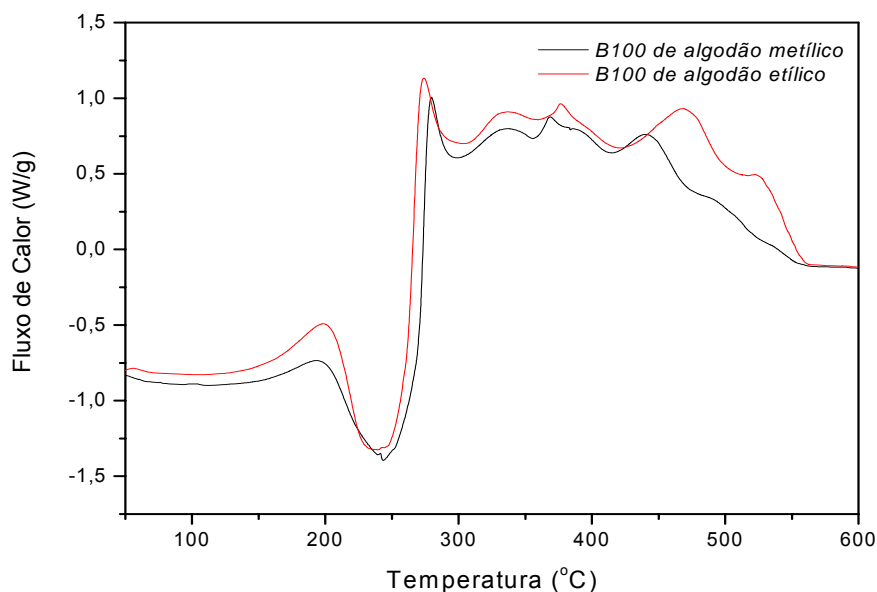
<b>Amostra</b>	<b>Transição</b>	<b>Temperatura de Pico (°C)</b>
B100 Etílico + 200 ppm de BHT	1 (endo)	284,0
	2 (endo)	302,5
	3 (exo)	350,8
	4 (exo)	431,2
B100 Etílico + 500 ppm de BHT	1 (endo)	280,9
	2 (exo)	327,9
	3 (exo)	514,8
B100 Etílico + 1000 ppm de BHT	1 (endo)	280,5
	2 (endo)	304,2
	3 (exo)	336,0
	4 (exo)	519,8
B100 Etílico + 1500 ppm de BHT	1 (endo)	278,3
	2 (endo)	302,7
	3 (exo)	335,3
	4 (exo)	517,6
B100 Etílico + 2000 ppm de BHT	1 (endo)	279,5
	2 (endo)	301,3
	3 (exo)	335,7
	4 (exo)	515,6

### 5.5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do biodiesel de algodão metílico ou etílico, aditivada com antioxidantes ( $\alpha$ -tocoferol e BHT) em concentrações variadas, foram realizadas com o objetivo de avaliar as variações nas transições físicas e/ou químicas ocorridas durante o processo de decomposição.

### 5.5.3.1 Biodiesel de Algodão Metílico e Eílico

Na **Figura 5.32** estão ilustradas as curvas DSC dos biodiesel de algodão metílico e eílico e os valores da temperatura de pico das principais transições observadas estão apresentados na **Tabela 5.20**.



**Figura 5.32** - Curvas DSC sobrepostas dos biodiesel de algodão metílico e eílico

A primeira transição observada é exotérmica referente à oxidação, a segunda é endotérmica e provavelmente está relacionada à volatilização e/ou evaporação. As demais transições exotérmicas são referentes à combustão de produtos formados de maior estabilidade térmica.

**Tabela 5.20** - Dados da curva DSC do biodiesel de algodão metílico e etílico

<b>Amostra</b>	<b>Transições</b>	<b>Temperatura de Pico (°C)</b>
B100 metílico	1 (exo)	198,3
	2 (endo)	239,1
	3 (exo)	274,0
B100 etílico	1 (exo)	193,2
	2 (endo)	243,5
	3 (exo)	379,5

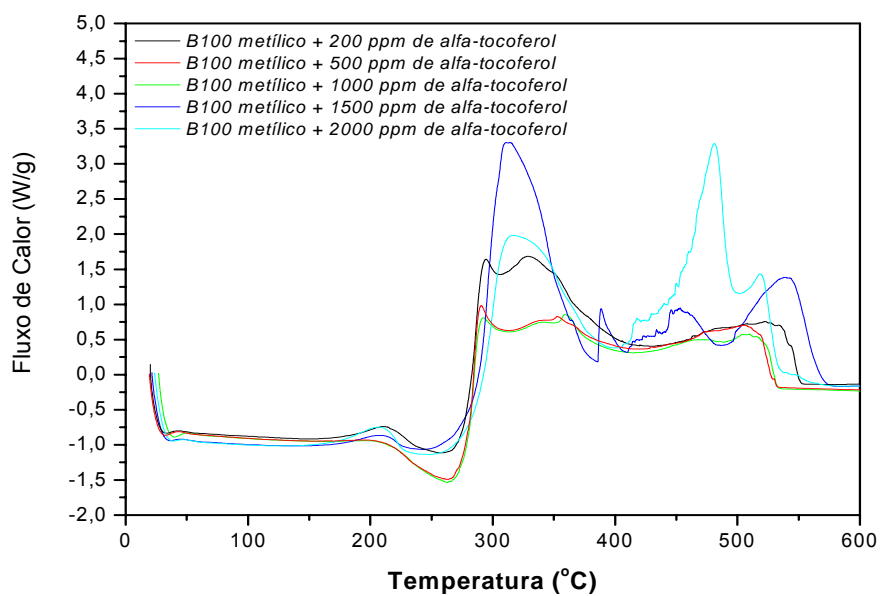
O valor de temperatura de pico da primeira transição é menor para o B100 etílico (193°C) do que o B100 metílico (198°C), o que indica uma menor estabilidade oxidativa.

#### 5.5.3.2 Biodiesel de Algodão Metílico e Etílico Aditivados com Antioxidante

##### a) *α-tocoferol*

Entre as alíquotas de B100 metílico aditivadas com *α-tocoferol*, o comportamento foi semelhante até 300°C. A uma grande variação no perfil da curva de DSC nas transições exotérmicas referentes à combustão dos produtos formação pelo processo de oxidação (**Figura 5.33**).





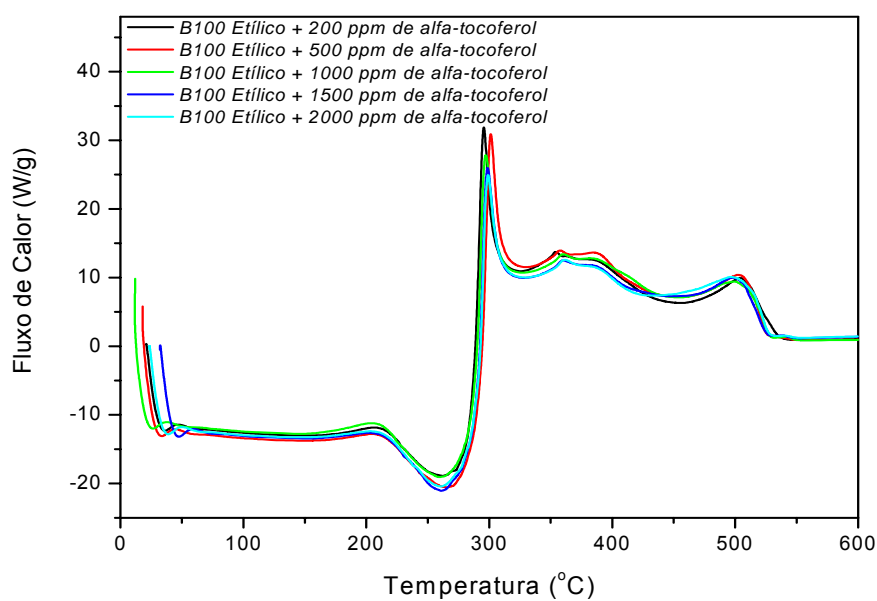
**Figura 5.33** - Curvas DSC sobreposta do biodiesel de algodão metílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol

As temperaturas de picos das principais transições observadas nas curvas DSC, para os biodieseis de algodão metílicos aditivados com  $\alpha$ -tocoferol estão apresentadas na **Tabela 5.21**.

**Tabela 5.21** - Dados da curva DSC do biodiesel de algodão metílico aditivado com  $\alpha$  - tocoferol

<b>Amostra</b>	<b>Transições</b>	<b>Pico de Temperatura (°C)</b>
B100 metílico	1 (exo)	213,1
+ 200 ppm de $\alpha$ - tocoferol	2 (endo)	256,7
	3 (exo)	294,4
B100 metílico	1 (exo)	192,1
+ 500 ppm de $\alpha$ - tocoferol	2 (endo)	263,8
	3 (exo)	352,1
B100 metílico	1 (exo)	196,8
+ 1000 ppm de $\alpha$ - tocoferol	2 (endo)	263,1
	3 (exo)	292,3
B100 metílico	1 (exo)	207,6
+ 1500 ppm de $\alpha$ - tocoferol	2 (endo)	242,1
	3 (exo)	311,1
B100 metílico	1 (exo)	206,7
+ 2000 ppm de $\alpha$ - tocoferol	2 (endo)	247,7
	3 (exo)	316,7

Foi observado na **Figura 5.34**, que todos os biodieseis aditivados com  $\alpha$ -tocoferol apresentam o mesmo perfil da curva DSC, independente da concentração do antioxidante adicionado. A variação da temperatura de pico das transições é muito pequena (**Tabela 5.22**).



**Figura 5.34** - Curvas DSC sobrepostas de biodiesel de algodão etílico com  $\alpha$  - tocoferol

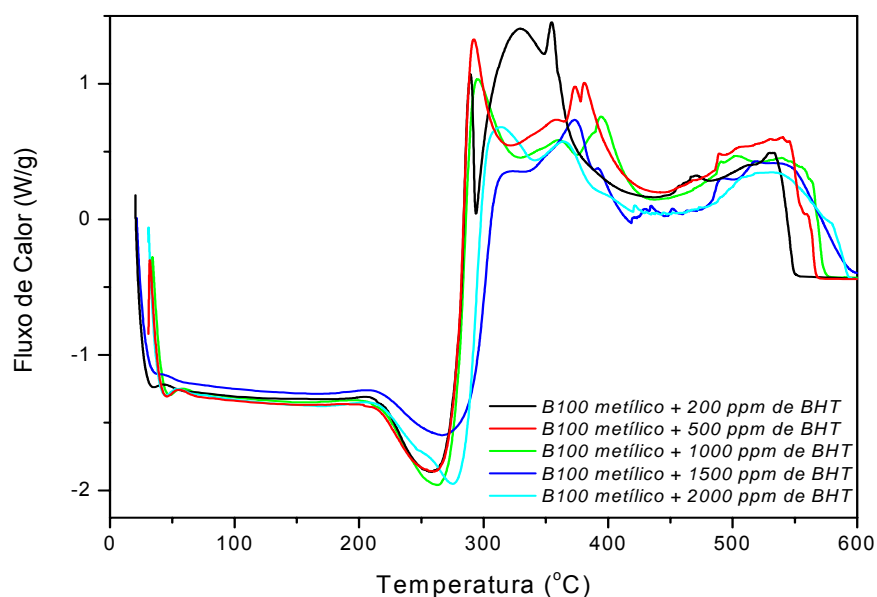
Quando comparamos o biodiesel metílico sem antioxidante com  $\alpha$  - tocoferol, observamos um aumento na temperatura da primeira transição de aproximadamente 5°C.

**Tabela 5.22** - Dados da análise DSC do biodiesel de algodão etílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol

<b>Amostra</b>	<b>Transições</b>	<b>Pico de Temperatura (°C)</b>
B100 etílico	1 (exo)	207,7
+ 200 ppm de $\alpha$ - tocoferol	2 (endo)	262,5
	3 (exo)	295,6
B100 etílico	1 (exo)	204,7
+ 500 ppm de $\alpha$ - tocoferol	2 (endo)	265,4
	3 (exo)	301,2
B100 etílico	1 (exo)	203,6
+ 1000 ppm de $\alpha$ - tocoferol	2 (endo)	259,7
	3 (exo)	297,1
B100 etílico	1 (exo)	200,9
+ 1500 ppm de $\alpha$ - tocoferol	2 (endo)	260,8
	3 (exo)	298,6
B100 etílico	1 (exo)	202,8
+ 2000 ppm de $\alpha$ - tocoferol	2 (endo)	261,6
	3 (exo)	299,0

*b) BHT*

As curvas DSC do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT estão apresentadas na **Figura 5.35** e os valores de temperatura de picos podem ser observados na **Tabela 5.23**.



**Figura 5.35** - Curvas DSC sobreposta do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT

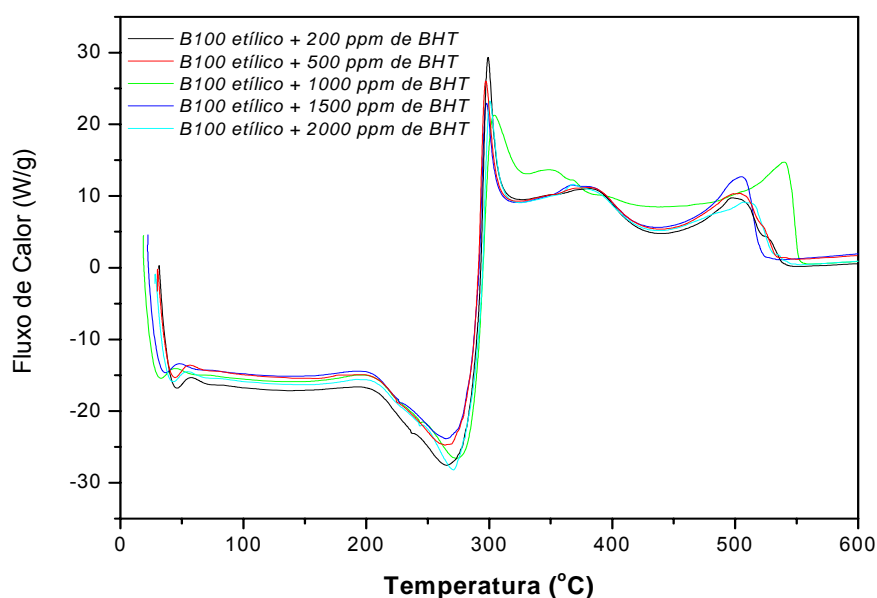
Todas as amostras de B100 metílicos aditivado com BHT apresentam dois principais eventos (transições), sendo a primeira endotérmica e as demais exotérmicas.

**Tabela 5.23** - Dados das curvas DSC do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT

Amostra	Transições	Temperatura de Pico (°C)
B100 metílico	1 (endo)	258,5
+ 200 ppm de BHT	2 (exo)	289,4
B100 metílico	1 (endo)	256,0
+ 500 ppm de BHT	2 (exo)	292,1
B100 metílico	1 (endo)	262,2
+ 1000 ppm de BHT	2 (exo)	295,1
B100 metílico	1 (endo)	266,5
+ 1500 ppm de BHT	2 (exo)	323,7
B100 metílico	1 (endo)	275,5
+ 2000 ppm de BHT	2 (exo)	313,7

Na **Figura 5.36** estão ilustrados as curvas DSC do B100 etílico aditivado com BHT. Os dados dos principais eventos das curvas DSC do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT estão apresentados na **Tabela 5.24**.

As alíquotas de B100 etílico aditivado com BHT têm comportamento semelhante ao B100 metílico.



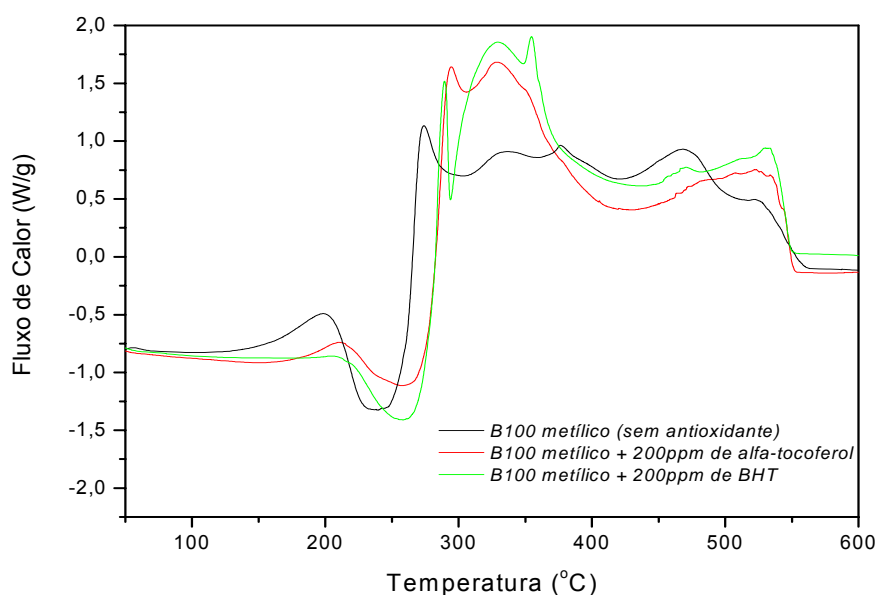
**Figura 5.36** - Curvas DSC sobrepostas do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT

**Tabela 5.24** - Dados das curvas DSC do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT

<b>Amostra</b>	<b>Transições</b>	<b>Pico de Temperatura (°C)</b>
B100 etílico	1 (endo)	265,5
+ 200 ppm de BHT	2 (exo)	299,0
B100 etílico	1 (endo)	263,9
+ 500 ppm de BHT	2 (exo)	297,2
B100 etílico	1 (endo)	272,8
+ 1000 ppm de BHT	2 (exo)	304,1
B100 etílico	1 (endo)	264,7
+ 1500 ppm de BHT	2 (exo)	297,7
B100 etílico	1 (endo)	270,9
+ 2000 ppm de BHT	2 (exo)	300,4

Na **Figura 5.37** observamos que a um aumento da temperatura inicial do primeiro evento, referente à oxidação, quando adicionado antioxidante, o que indica um aumento na estabilidade oxidativa. O biodiesel metílico aditivado com BHT apresenta uma grande diminuição na oxidação.

De acordo com as curvas DSC a ordem da estabilidade oxidativa é: B100 metílico (sem antioxidante) < B100 metílico + 200ppm de  $\alpha$ -tocoferol < biodiesel metílico + 200ppm de BHT.



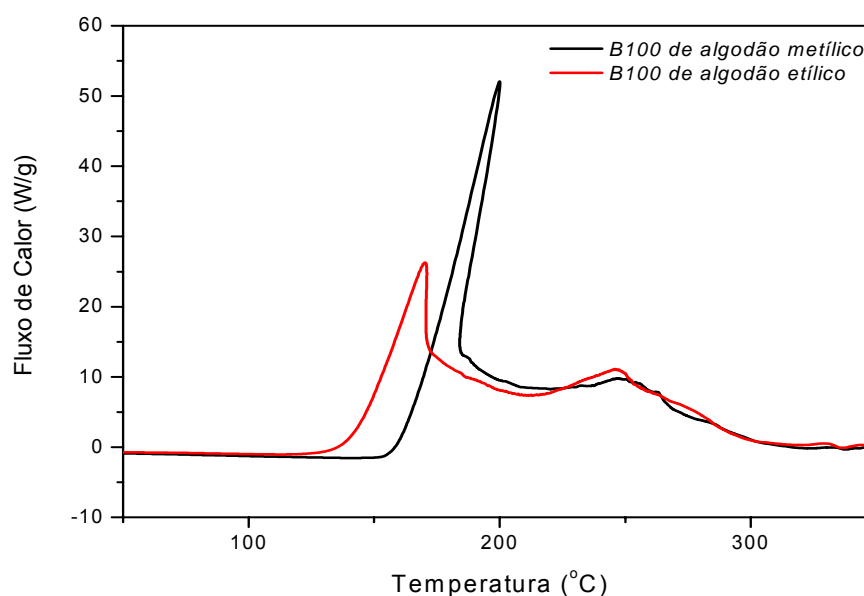
**Figura 5.37** - Curva DSC sobreposta do biodiesel metílico (sem antioxidante), biodiesel metílico + 200 ppm de  $\alpha$ -tocoferol e biodiesel metílico + 200 ppm de BHT

#### 5.5.4 Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão (P-DSC)

A análise de P-DSC foi realizada com o intuito de estudar a estabilidade oxidativa do biodiesel de algodão metílico e etílico, além de avaliar a eficiência dos antioxidantes ( $\alpha$ -tocoferol e BHT).

#### 5.5.4.1 Método Dinâmico

As curvas P-DSC foram obtidas a uma pressão de 1400 KPa a uma razão de aquecimento a  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $600^{\circ}\text{C}$ . Através da curva P-DSC dinâmica é possível obter dados como temperatura inicial (OT) e a temperatura de pico oxidativa. A **Figura 5.38** estão apresentados as curvas P-DSC do óleo de algodão e dos biodieseis de algodão metílicos e etílicos.



**Figura 5.38** - Curvas P-DSC sobrepostas do biodiesel de algodão metílico e etílico

Os dados obtidos da curva P-DSC, temperatura inicial e de pico de oxidação estão listadas na **Tabela 5.25**.



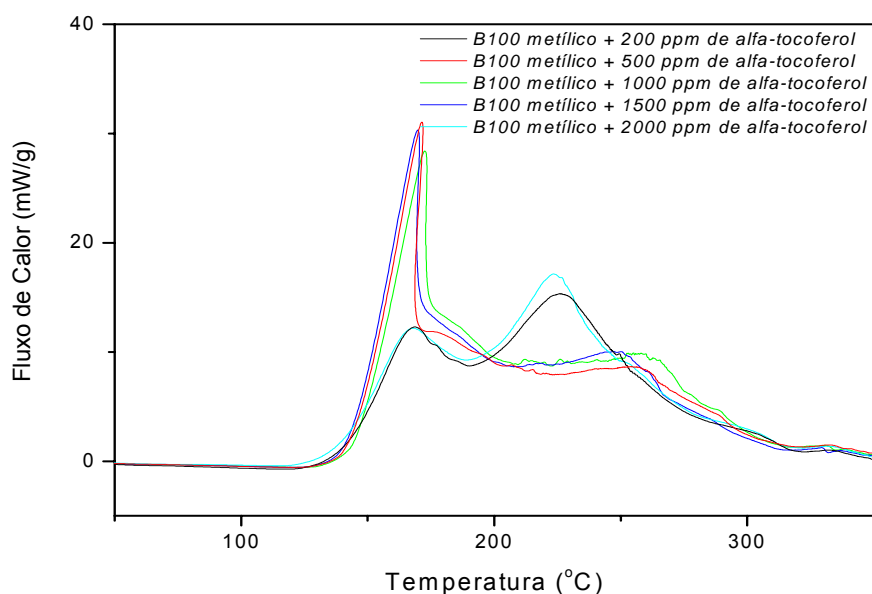
**Tabela 5.25** - Valores de OT e  $T_p$  obtidas pela análise de P-DSC através do método dinâmico do óleo de algodão, biodiesel de algodão metílico e etílico

Amostra	OT (°C)	$T_p$ (°C)
Óleo de algodão	176,8	28,03
B100 algodão metílico	163,9	200,0
B100 algodão etílico	141,9	170,9

De acordo com a **Figura 5.38** e a **Tabela 5.25**, o biodiesel de algodão metílico tem uma maior temperatura inicial de oxidação do que o biodiesel de algodão etílico. O óleo de algodão tem maior estabilidade oxidativa do que os biodieseis derivados deste mesmo óleo.

a)  $\alpha$  - Tocoferol

Na **Figura 5.39** estão apresentadas as curvas P-DSC do biodiesel de algodão metílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol e os dados obtidos da mesma estão na **Tabela 5.26**.



**Figura 5.39** - Curvas P-DSC sobrepostas do biodiesel de algodão metílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol

**Tabela 5.26** - Valores de OT e  $T_p$  obtidas pela análise de P-DSC através do método dinâmico do biodiesel de algodão metílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol

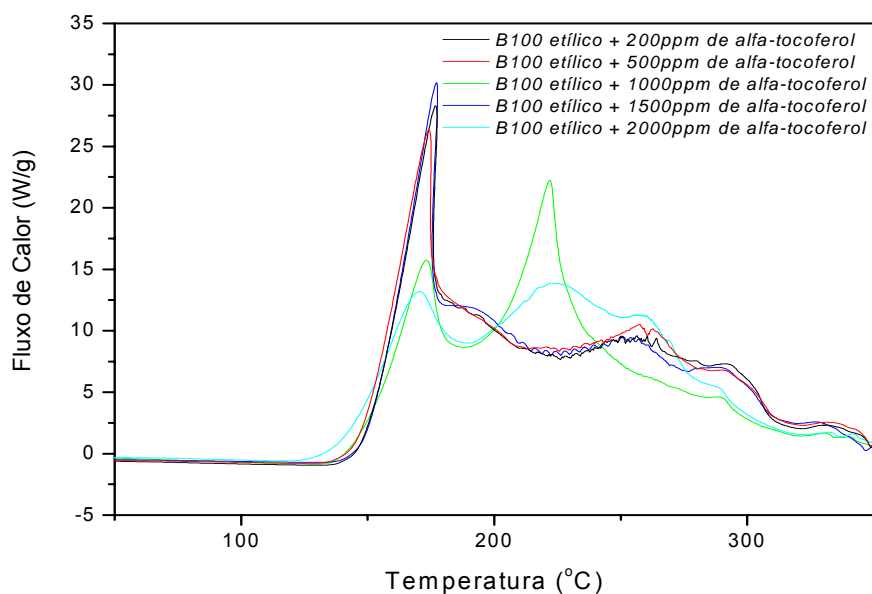
Amostra	OT (°C)	$T_p$ (°C)
B100 metílico + 200 ppm de $\alpha$ -tocoferol	141,1	168,8
B100 metílico + 500 ppm de $\alpha$ -tocoferol	145,5	171,4
B100 metílico + 1000 ppm de $\alpha$ -tocoferol	146,0	172,6
B100 metílico + 1500 ppm de $\alpha$ -tocoferol	143,6	169,8
B100 metílico + 2000 ppm de $\alpha$ -tocoferol	138,5	167,9

Foi observada através da curva P-DSC dinâmico que a adição de  $\alpha$ -tocoferol em biodiesel de algodão metílico nas concentrações estudadas reduz a temperatura inicial da oxidação e não há um comportamento linear com relação ao aumento de antioxidante em questão.

Autores como Cilard (1980) e Frankel (1996), relataram que  $\alpha$ -tocoferol pode atuar como antioxidante ou pró-oxidante dependendo do sistema testado, da concentração, do tempo de oxidação e do método usado para acompanhar a oxidação.

O biodiesel de algodão etílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol apresenta um comportamento semelhante ao do biodiesel de algodão metílico com relação a temperatura de início da oxidação.

As curvas P-DSC, método dinâmico, e os dados obtidos desta análise estão apresentados na **Figura 5.40** e a **Tabela 5.27**, respectivamente.



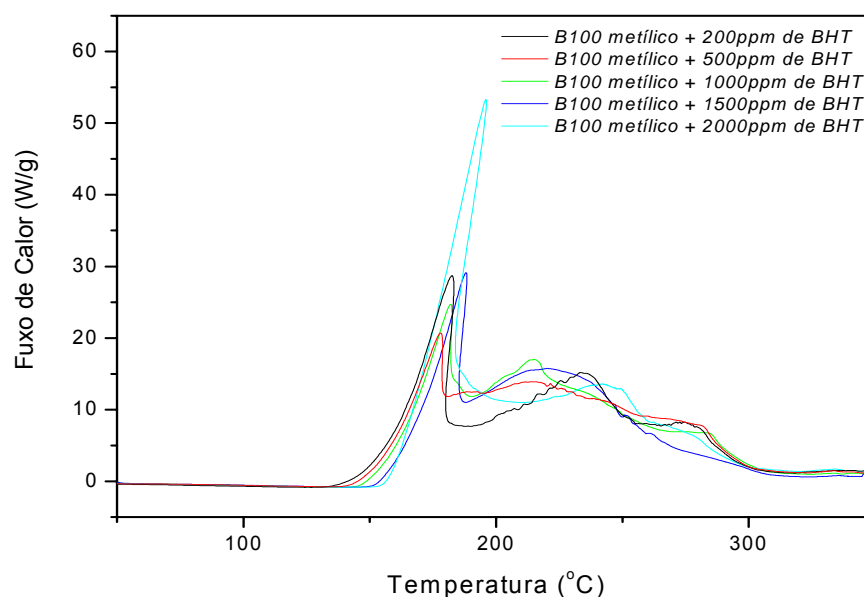
**Figura 5.40** - Curvas P-DSC sobrepostas do biodiesel de algodão etílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol

**Tabela 5.27** - Valores de OT e  $T_p$  obtidas pela análise de P-DSC através do método dinâmico do biodiesel de algodão etílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol

Amostra	OT (°C)	$T_p$ (°C)
B100 etílico + 200 ppm de $\alpha$ -tocoferol	150,5	176,8
B100 etílico + 500 ppm de $\alpha$ -tocoferol	148,0	174,2
B100 etílico + 1000 ppm de $\alpha$ -tocoferol	147,9	173,3
B100 etílico + 1500 ppm de $\alpha$ -tocoferol	151,1	177,2
B100 etílico + 2000 ppm de $\alpha$ -tocoferol	138,9	170,5

#### b) BHT

Na **Figura 5.41** estão apresentados as curvas P-DSC dinâmico do biodiesel metílico aditivado com BHT e os dados obtidos desta análise estão apresentados na **Tabela 5.28**.



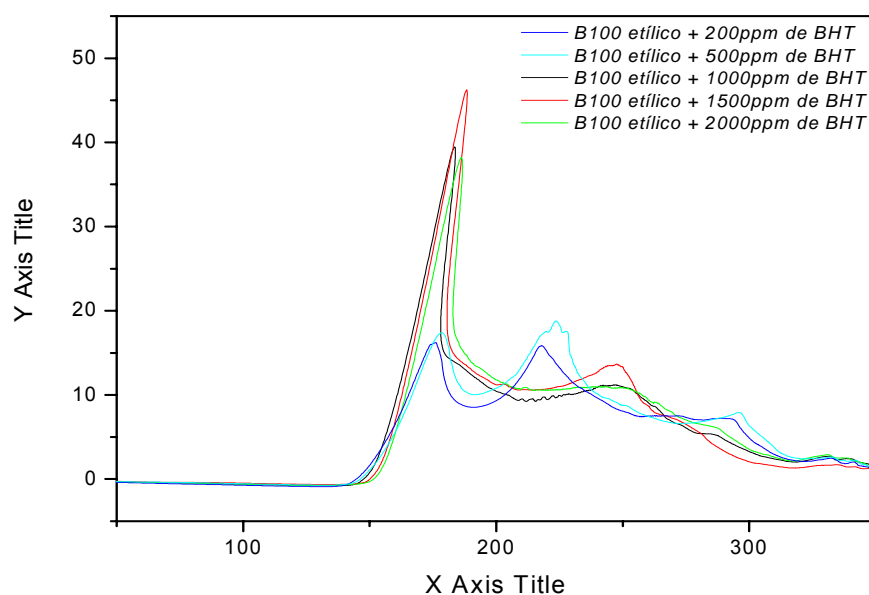
**Figura 5.41** - Curvas P-DSC sobrepostas do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT

**Tabela 5.28** - Valores de OT e  $T_p$  obtidas pela análise de P-DSC através do método dinâmico do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT

Amostra	OT (°C)	$T_p$ (°C)
B100 metílico + 200 ppm de BHT	152,2	182,6
B100 metílico + 500 ppm de BHT	154,5	178,6
B100 metílico + 1000 ppm de BHT	157,3	182,1
B100 metílico + 1500 ppm de BHT	161,2	188,2
B100 metílico + 2000 ppm de BHT	165,9	161,9

Os biodieseis de algodão metílico aditivado com BHT apresentam um comportamento linear com relação ao aumento de antioxidante em questão para a temperatura do início da oxidação, diferente do biodiesel aditivada  $\alpha$ -tocoferol.

Observado a **Figura 5.42** e a **Tabela 5.29**, verificamos que o biodiesel de algodão etílico apresenta o mesmo comportamento do biodiesel metílico aditivado com o mesmo antioxidante para a temperatura de início de oxidação.



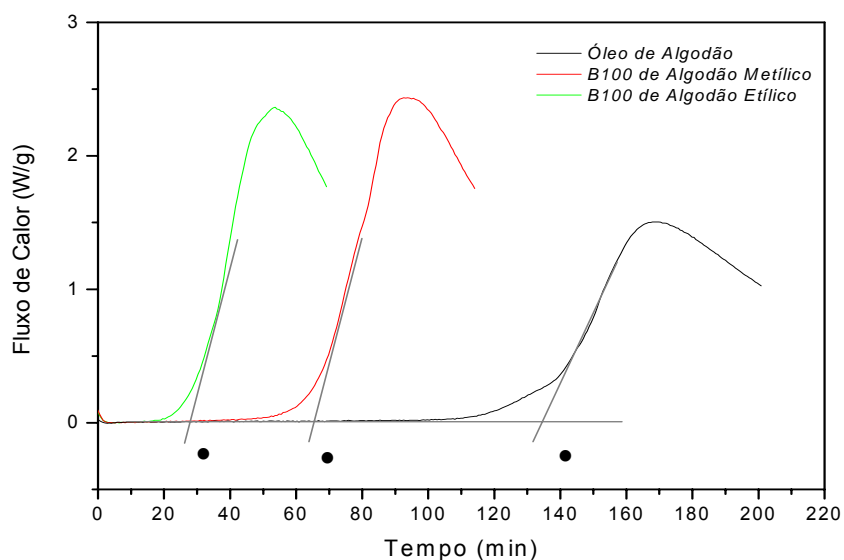
**Figura 5.42** - Curvas P-DSC sobrepostas do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT

**Tabela 5.29** - Valores de OT e  $T_p$  obtidas pela análise de P-DSC através do método dinâmico do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT

<b>Amostra</b>	<b>OT (°C)</b>	<b><math>T_p</math> (°C)</b>
B100 etílico + 200 ppm de BHT	150,2	175,2
B100 etílico + 500 ppm de BHT	153,0	178,5
B100 etílico + 1000 ppm de BHT	154,0	183,6
B100 etílico + 1500 ppm de BHT	156,1	188,3
B100 etílico + 2000 ppm de BHT	157,2	186,1

#### 5.5.4.1 Método Isotérmico

O método isotérmico foi utilizado com finalidade de determinar o tempo de indução oxidativa do B100 metílico e etílico, na temperatura de 110°C. A **Figura 4.39** mostra as curvas do P-DSC isotérmico do óleo de algodão, do biodiesel de algodão metílico e etílico.



**Figura 5.43** -Curvas P-DSC, método isotérmico, do óleo de algodão, biodiesel de algodão metílico e etílico

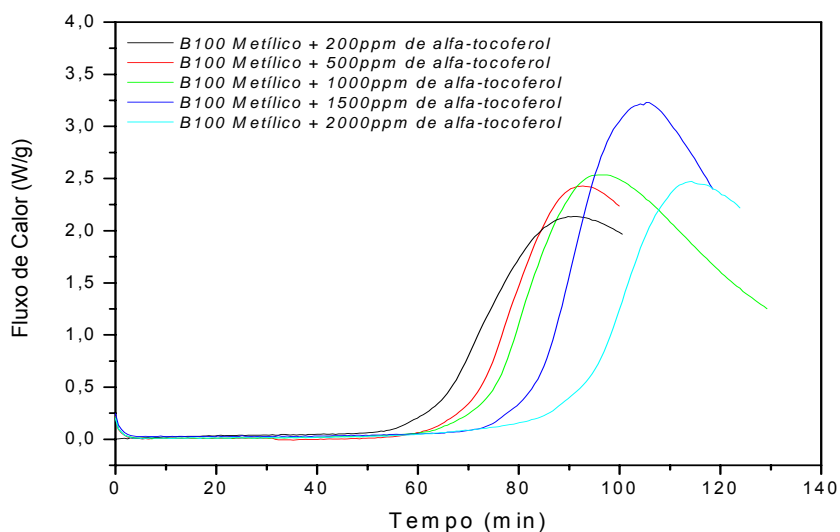
Através dos valores do tempo inicial de oxidação, que estão apresentados na **Tabela 5.30**, se confirma a maior estabilidade térmica do biodiesel obtido pela rota metílica, já determinada, pela curva DSC. No entanto, óleo de algodão tem maior estabilidade do os biodieseis derivados do mesmo.

**Tabela 5.30** - Valores de tempo inicial de oxidação obtida pela análise de P-DSC, método isotérmico, do biodiesel de algodão metílico e etílico

Amostra	OIT (min)
Óleo de Algodão	135,0
B100 de algodão metílico	65,0
B100 de algodão etílico	28,0

a)  $\alpha$ -tocoferol

Foram realizadas as análises de P-DSC, método isotérmico, para o biodiesel de algodão metílico aditivado com  $\alpha$ - tocoferol. O gráfico das curvas de P-DSC (**Figura 5.44**) e tabela com os valores de tempo inicial de oxidação – OIT (**Tabela 5.31**).



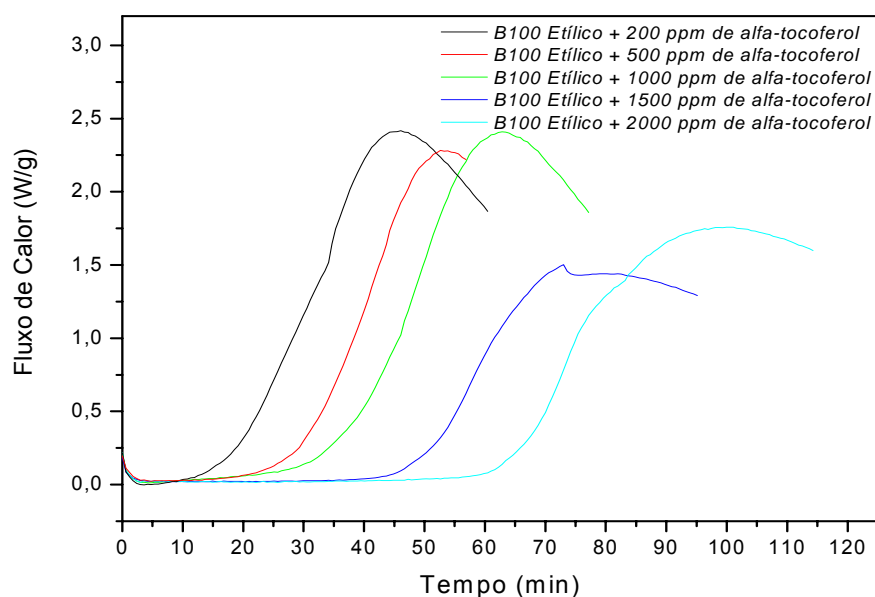
**Figura 5.44** - Curvas P-DSC, método isotérmico, do biodiesel de algodão metílico aditivado com  $\alpha$ - tocoferol

**Tabela 5.31** - Valores de tempo inicial de oxidação obtida pela análise de P-DSC, método isotérmico, do biodiesel de algodão metílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol

Amostra	OIT (min)
B100 metílico + 200 ppm de $\alpha$ -tocoferol	57,0
B100 metílico + 500 ppm de $\alpha$ -tocoferol	64,0
B100 metílico + 1000 ppm de $\alpha$ -tocoferol	70,0
B100 metílico + 1500 ppm de $\alpha$ -tocoferol	72,0
B100 metílico + 2000 ppm de $\alpha$ -tocoferol	80,0

Comparando com os dados apresentados na **Tabela 5.31** com o valor de OIT do biodiesel de algodão metílico, igual há 65 minutos. Portanto se observou um efeito pró-oxidante na adição de  $\alpha$ - tocoferol nas concentrações de 200 e 500ppm. Já o biodiesel de algodão metílico aditivado com 1000, 1500 e 2000ppm de  $\alpha$ - tocoferol apresenta um pequeno aumento da estabilidade oxidativa, de forma progressiva com o aumento da adição do antioxidante.

As curvas P-DSC, isotérmica, do biodiesel de algodão etílico aditivado por  $\alpha$ - tocoferol está apresentado na **Figura 5.45** e os dados na **Tabela 5.32**.



**Figura 5.45** - Curvas P-DSC, método isotérmico, do biodiesel de algodão etílico aditivado com  $\alpha$ - tocoferol

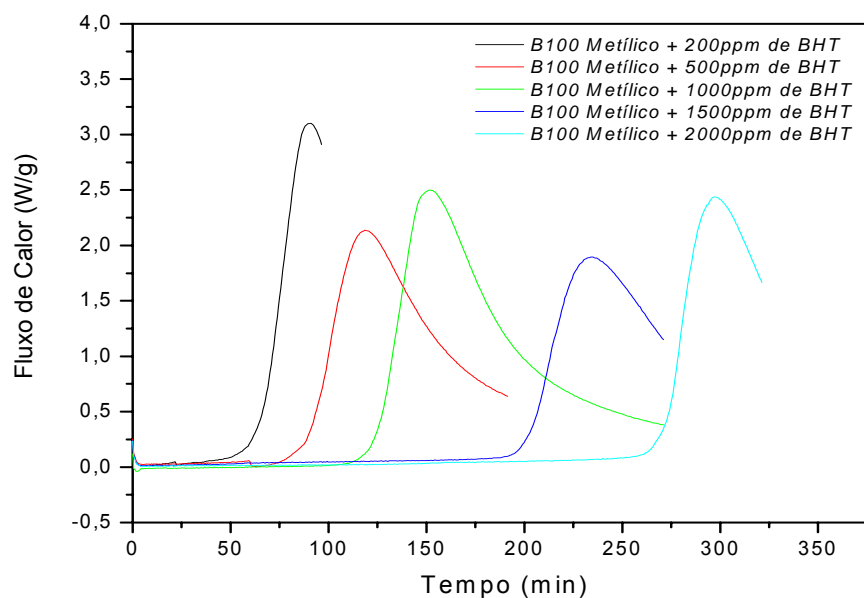
**Tabela 5.32** - Valores de tempo inicial de oxidação, obtidos pela análise de P-DSC, método isotérmico, do biodiesel de algodão etílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol

Amostra	OIT (min)
B100 etílico + 200 ppm de $\alpha$ -tocoferol	16,2
B100 etílico + 500 ppm de $\alpha$ -tocoferol	28,0
B100 etílico + 1000 ppm de $\alpha$ -tocoferol	35,0
B100 etílico + 1500 ppm de $\alpha$ -tocoferol	52,0
B100 etílico + 2000 ppm de $\alpha$ -tocoferol	62,0

A adição de 200 e 500ppm de  $\alpha$ - tocoferol no biodiesel de algodão etílico reduz a estabilidade oxidativa, ou seja, efeito pró-oxidante. Para o biodiesel de algodão etílico aditivado com 1000, 1500 e 2000ppm de  $\alpha$ - tocoferol apresenta um pequeno aumento da estabilidade oxidativa, de forma progressiva com o aumento da adição do antioxidante.

A **Figura 5.46** apresenta às curvas de P-DSC, método isotérmico, do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT. Os dados estão apresentados na **Tabela 5.53**.



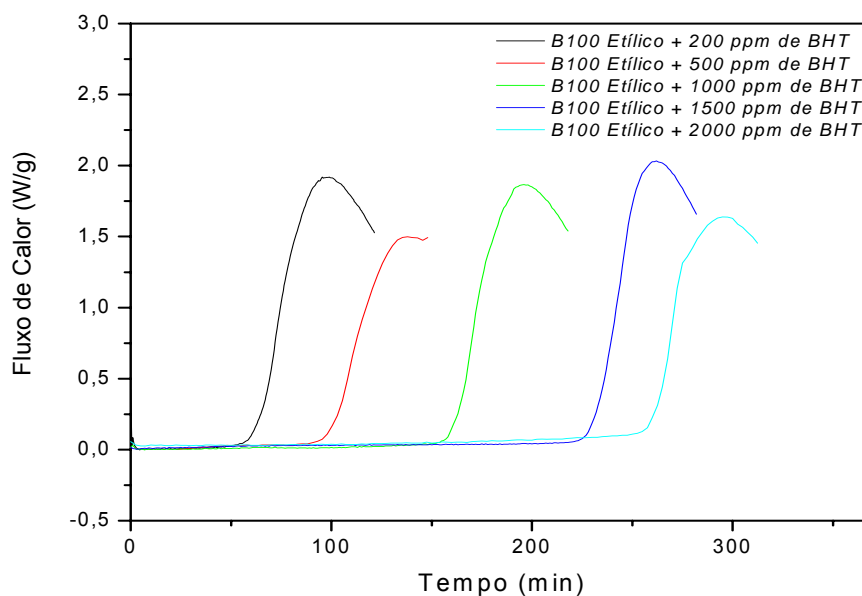


**Figura 5.46** - Curvas P-DSC, método isotérmico, do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT

**Tabela 5.33** - Valores de tempo inicial de oxidação, obtidos pela análise de P-DSC, método isotérmico, do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT

Amostra	OIT (min)
B100 metílico + 200 ppm de BHT	66,0
B100 metílico + 500 ppm de BHT	82,0
B100 metílico + 1000 ppm de BHT	122,0
B100 metílico + 1500 ppm de BHT	195
B100 metílico + 2000 ppm de BHT	260,5

Na **Figura 4.7** estão apresentados às curvas de P-DSC, método isotérmico, do biodiesel de algodão etílico e na Tabela 5.34 dados obtidos desta análise, OIT.



**Figura 5.47** - Curvas P-DSC, método isotérmico, do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT

**Tabela 5.34** - Valores de tempo inicial de oxidação, obtidos pela análise de P-DSC, método isotérmico, do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT

Amostra	OIT (min)
B100 etílico + 200 ppm de BHT	57,5
B100 etílico + 500 ppm de BHT	95,5
B100 etílico + 1000 ppm de BHT	156,0
B100 etílico + 1500 ppm de BHT	222,5
B100 etílico + 2000 ppm de BHT	257,5

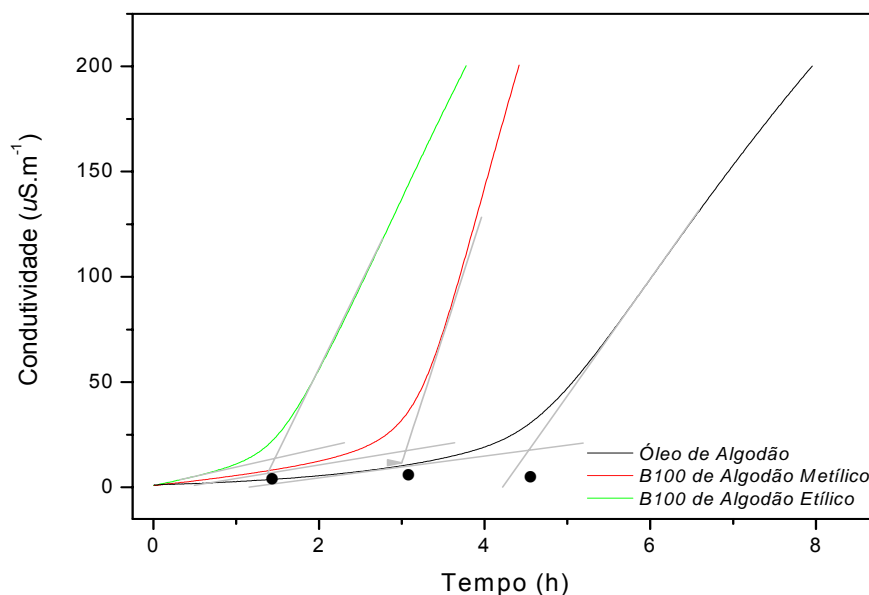
Todos os biodieseis aditivado com BHT apresentam um aumento do OIT, ou seja, um aumento da estabilidade oxidativa, e forma progressiva com o aumento da adição do antioxidante.

### 5.5.5 Rancimat

O teste de Rancimat foi realizado com intuito de estudar a estabilidade oxidativa, através da determinação do Período de Indução (PI) do biodiesel em estudo.

#### 5.5.5.1 Biodiesel de Algodão Metílico e Etílico

Na **Figura 5.48**, estão ilustradas as curvas do ensaio de estabilidade oxidativa obtida através do Rancimat para o biodiesel de algodão metílico e etílico. Um súbito incremento é observado na curva, onde é determinado o ponto de inflexão (PI). O rápido aumento da taxa de oxidação expressa pelo aumento de condutividade, é ocasionado pela formação de peróxido e de voláteis, quando a amostra é colocada em contato com fluxo de ar e submetida à temperatura de 110°C.



**Figura 5.48** -Curvas Rancimat (teste de estabilidade oxidativa) sobreposta do biodiesel de algodão metílico e etílico

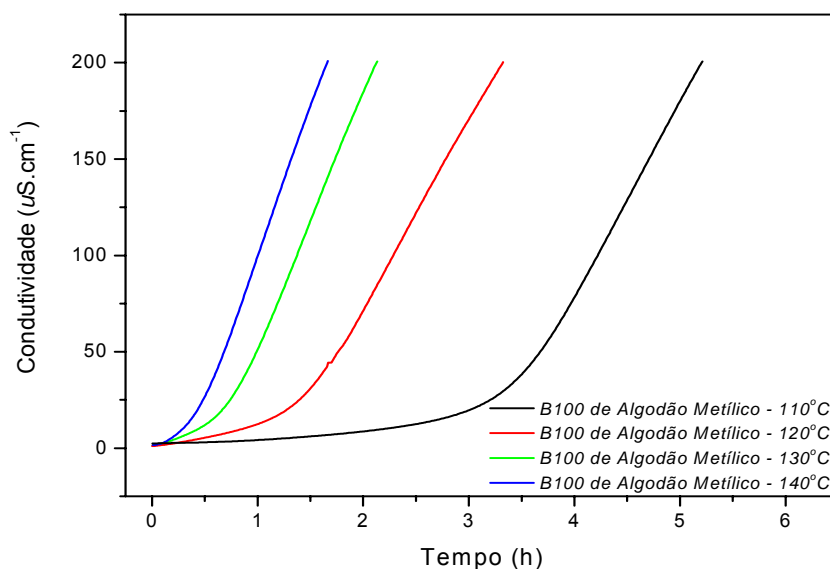
**Tabela 5.35** - Valores de período de indução obtidos pela análise de Rancimat do biodiesel de algodão metílico e etílico

Amostra	Período de Indução (h)
Óleo de algodão	4,6
B100 de algodão metílico	3,3
B100 de algodão etílico	1,5

Através da **Figura 5.48** e a **Tabela 5.35**, pode ser constatado que o biodiesel de algodão metílico tem maior estabilidade oxidativa do que o etílico, pois os ésteres metílicos têm uma cadeia carbônica e uma massa molecular menor com relação aos ésteres etílicos. O óleo de algodão tem uma maior estabilidade oxidativa do que os biodieseis derivados deste mesmo óleo.

Os biodieseis de algodão obtidos através das rotas metílica e etílica não estão dentro das especificações da ANP, de acordo com a Resolução ANP N°7/2008. O valor mínimo deveria ser de 6,0 horas. Logo, este produto não poderia ser comercializado sem antioxidante.

Foram realizados os testes de estabilidade oxidativa (Rancimat) em quatro temperaturas distintas, 110, 120, 130 e 140°C (**Figura 5.49**), a fim de estimar o período de armazenamento a temperatura ambiente, utilizando o método de extrapolação.

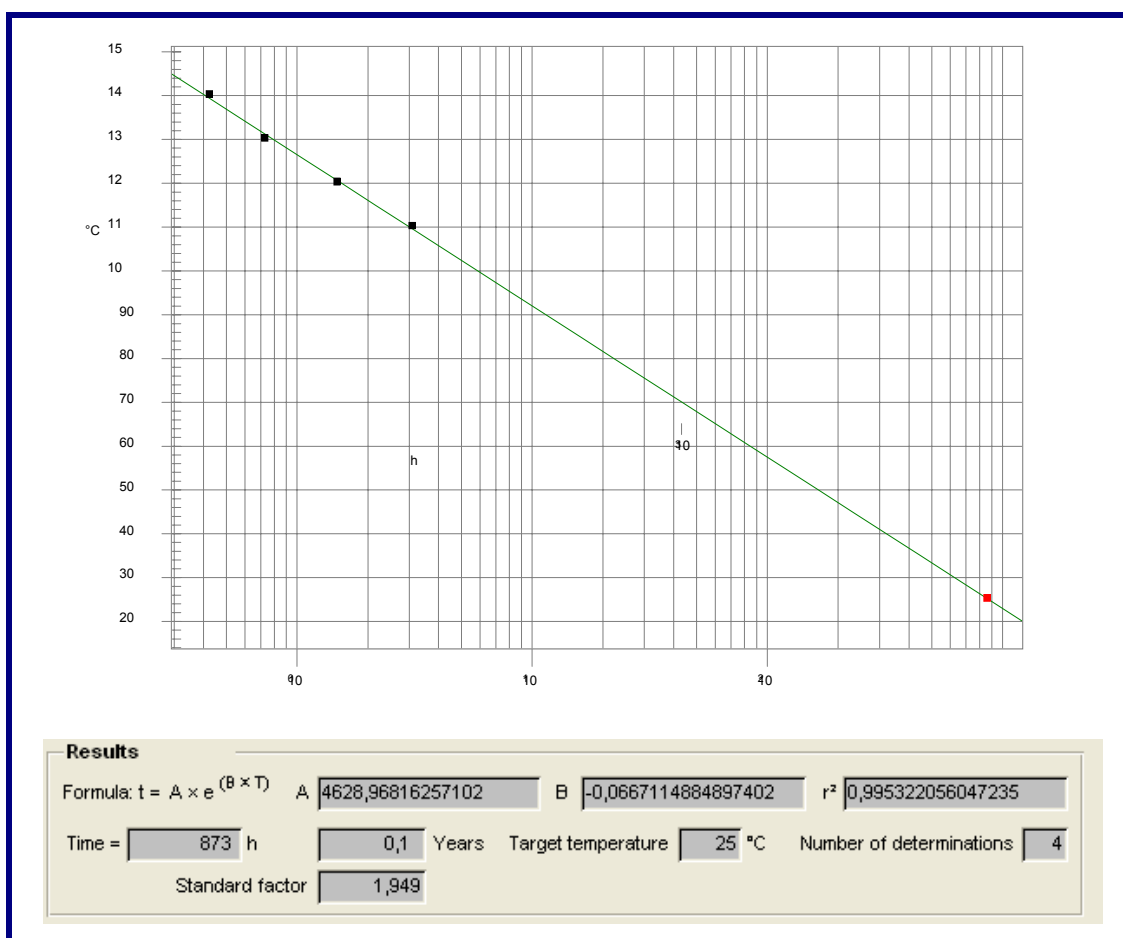


**Figura 5.49** - Curvas Rancimat do Biodiesel de Algodão Metílico às temperaturas de 110°C, 120°C, 130°C e 140°C

Na **Tabela 5.36**, estão apresentados os períodos de indução obtidos através da análise de Rancimat do biodiesel de algodão metílico nas temperaturas de 110, 120, 130 e 140°C. A **Figura 5.50**, mostra o gráfico e o cálculo da extrapolação para 25°C.

**Tabela 5.36** - Valores de período de indução obtidos pela análise de Rancimat do biodiesel de algodão metílico nas temperaturas de 110, 120, 130 e 140°C

Amostra	Período de Indução (h)
B100 de algodão metílico - 110°C	3,3
B100 de algodão metílico - 120°C	1,5
B100 de algodão metílico - 130°C	0,7
B100 de algodão metílico - 140°C	0,4

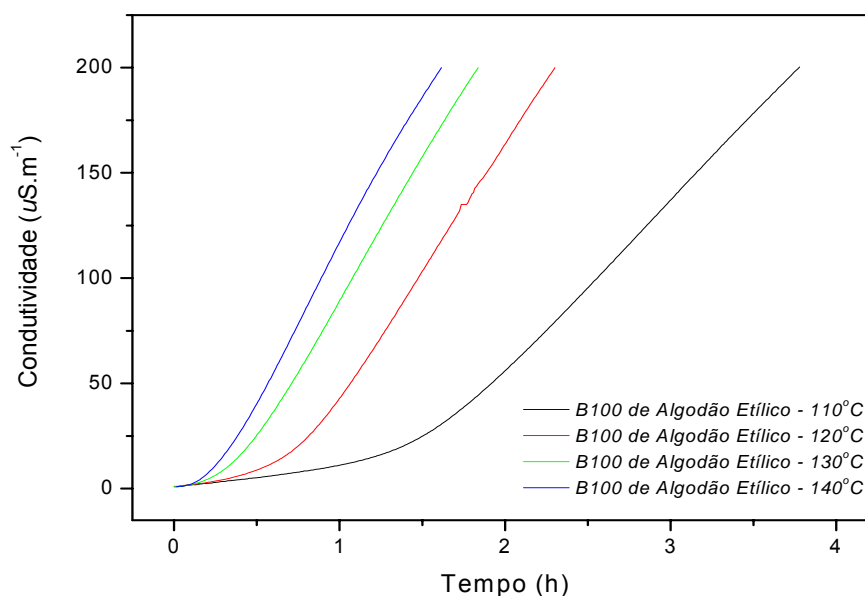


**Figura 5.50** - Gráfico da extrapolação (25°C) do biodiesel de algodão metílico

Foi utilizado para estimar o tempo máximo de estocagem à temperatura ambiente (25°C) o método matemático da extrapolação.

O biodiesel de algodão metílico, estocado a 25°C, teria um tempo máximo de estocagem em torno de 37 dias (0,1 ano). A partir deste período, o biodiesel poderá apresentar mudanças das propriedades físico-químicas, como aumento dos índices de acidez e viscosidade cinemática, resultando no processo de oxidação do produto.

Na **Figura 5.51** estão apresentadas as curvas de Rancimat para o biodiesel de algodão etílico na temperatura 110, 120, 130 e 140°C.



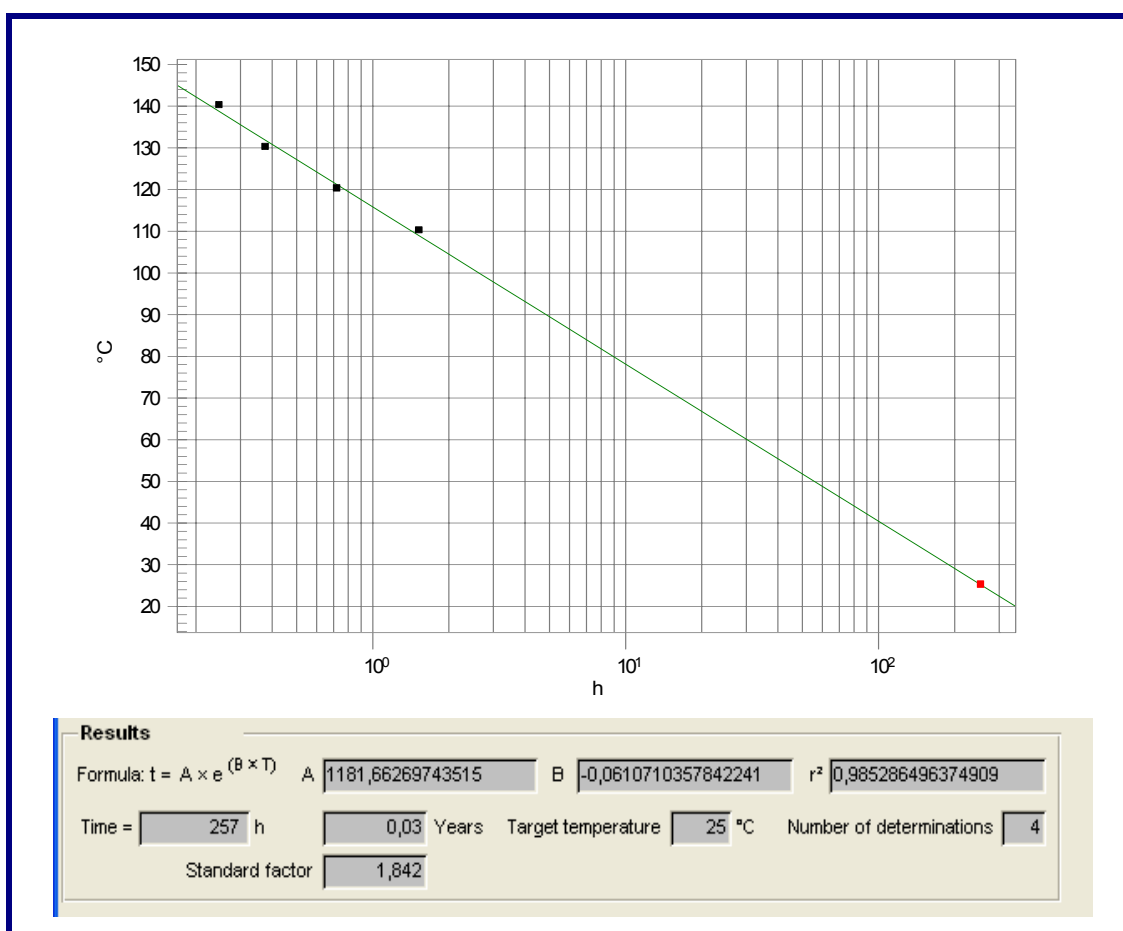
**Figura 5.51** - Curvas Rancimat do biodiesel de algodão etílico às temperaturas de 110, 120, 130 e 140°C

Os períodos de indução obtidos através da análise de Rancimat do biodiesel de algodão etílico em temperaturas distintas, estão apresentados na **Tabela 5.37**.

**Tabela 5.37** - Valores de período de indução obtidos pela análise de Rancimat do biodiesel de algodão etílico nas temperaturas de 110, 120, 130 e 140°C

Amostra	Período de Indução (h)
B100 de algodão etílico - 110°C	1,5
B100 de algodão etílico - 120°C	0,8
B100 de algodão etílico - 130°C	0,4
B100 de algodão etílico - 140°C	0,2

Podemos observa na **Figura 5.52**, o gráfico da extrapolação do biodiesel de algodão etílico para a temperatura ambiente (25°C).

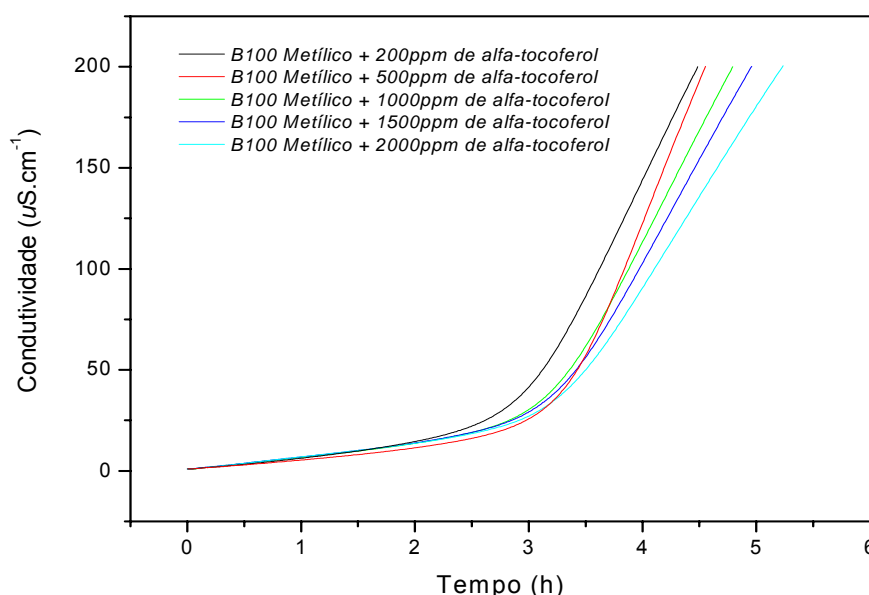


**Figura 5.52** - Gráfico da extrapolação (25°C) do biodiesel de algodão etílico

O biodiesel de algodão etílico, estocado a 25°C, teria uma tempo máximo de armazenamento, mantendo as mesmas propriedades físico-químicas, em torno de 11 dias (0,03 anos).

a)  $\alpha$  - Tocoferol

As amostras de biodiesel de algodão metílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol foram analisadas pelo teste de Rancimat, com intuito de avaliar o efeito da adição de  $\alpha$ -tocoferol na estabilidade oxidativa do biodiesel em estudo. Os valores de período de indução e as curvas Rancimat do biodiesel de algodão metílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol estão apresentados na **Tabela 5.38** e **Figura 5.53**, respectivamente.



**Figura 5.53** - Curvas Rancimat do biodiesel de algodão metílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol

O resultado do período de indução do biodiesel de algodão metílico sem antioxidante, apresentou um valor igual a 3,3 e quando comparamos com os valores do mesmo biodiesel aditivado com  $\alpha$ -tocoferol podemos observar que só houve uma pequena melhora na estabilidade oxidativa para os biodieseis aditivados com 1500 ppm e 2000 ppm  $\alpha$ -tocoferol, apresentando valores de 3,3 e 3,4, respectivamente.

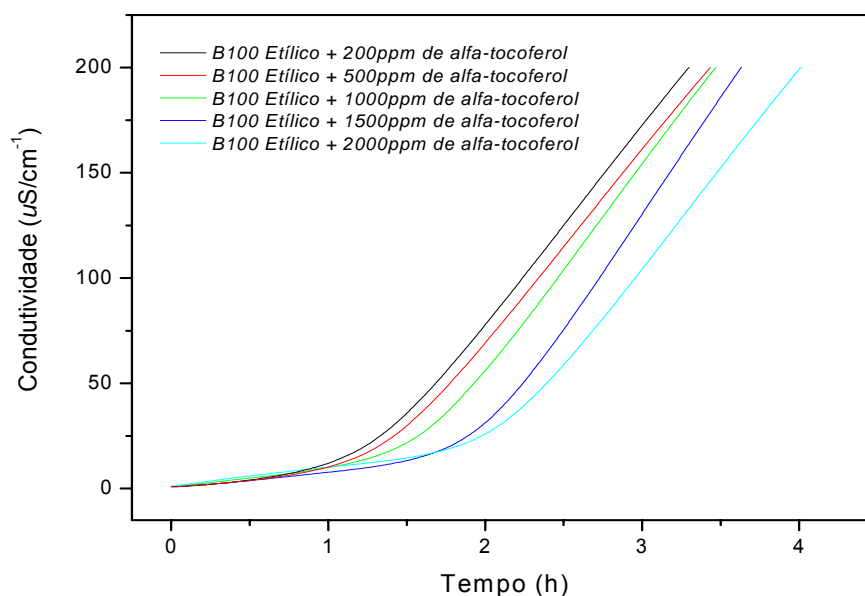
Para o biodiesel aditivado com  $\alpha$ -tocoferol nas concentrações de 200 ppm, 500ppm apresenta um efeito pró-oxidante e o aditivado com 1000 ppm apresentou o mesmo valor de período de indução.



**Tabela 5.38** Valores de período de indução obtidos pela análise de Rancimat do biodiesel de algodão metílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol

Amostra	Período de Indução (h)
B100 de algodão metílico + 200 ppm de $\alpha$ -tocoferol	3,0
B100 de algodão metílico + 500 ppm de $\alpha$ -tocoferol	3,2
B100 de algodão metílico + 1000 ppm de $\alpha$ -tocoferol	3,3
B100 de algodão metílico + 1500 ppm de $\alpha$ -tocoferol	3,3
B100 de algodão metílico + 2000 ppm de $\alpha$ -tocoferol	3,4

As curvas de Rancimat do biodiesel de algodão etílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol estão apresentados na **Figura 5.54** e os valores de período de indução na **Tabela 5.39**.



**Figura 5.54** - Curvas Rancimat do biodiesel de algodão etílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol

**Tabela 5.39** - Valores de período de indução obtidos pela análise de Rancimat do biodiesel de algodão etílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol

<b>Amostra</b>	<b>Período de Indução (h)</b>
B100 de algodão etílico + 200 ppm de $\alpha$ -tocoferol	1,3
B100 de algodão etílico + 500 ppm de $\alpha$ -tocoferol	1,5
B100 de algodão etílico + 1000 ppm de $\alpha$ -tocoferol	1,6
B100 de algodão etílico + 1500 ppm de $\alpha$ -tocoferol	2,0
B100 de algodão etílico + 2000 ppm de $\alpha$ -tocoferol	2,1

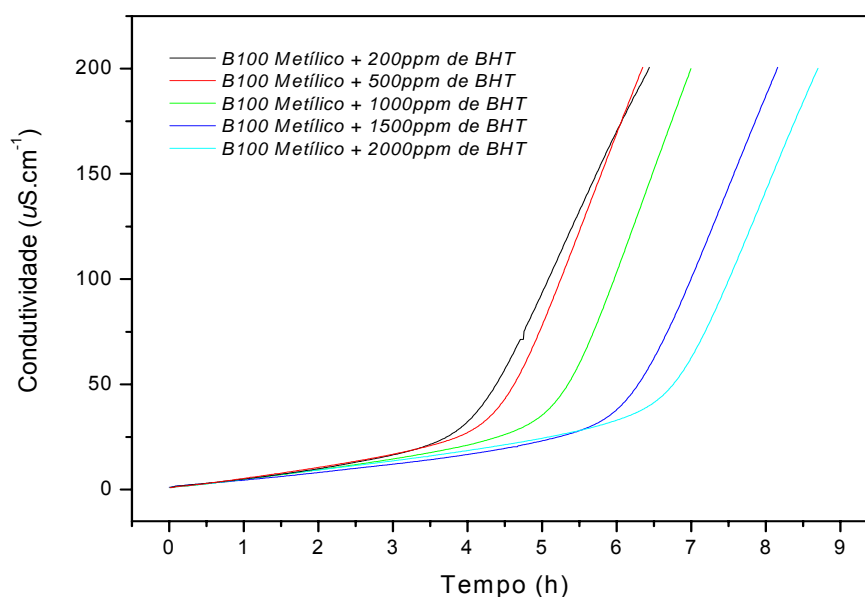
Os valores de período de indução do biodiesel de algodão etílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol quando comparados com o mesmo biodiesel sem antioxidante, apresenta uma melhora pequena de estabilidade oxidativa para os biodieseis aditivados com 1000, 1500 e 2000 ppm de  $\alpha$ -tocoferol.

O biodiesel de algodão etílico aditivado com 500 ppm de  $\alpha$ -tocoferol apresentou o mesmo valor de período de indução do mesmo biodiesel sem antioxidante. Já os aditivados com 200 ppm apresentou um efeito pró-oxidante.

Todos os biodieseis aditivados com  $\alpha$ -tocoferol continuaram fora da especificação estabelecida pelo Regulamento Técnico ANP N° 01/2008.

#### *b) BHT*

Estão apresentadas na **Figura 5.55** e **Tabela 5.40** as curvas Rancimat e período indução do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT, respectivamente.



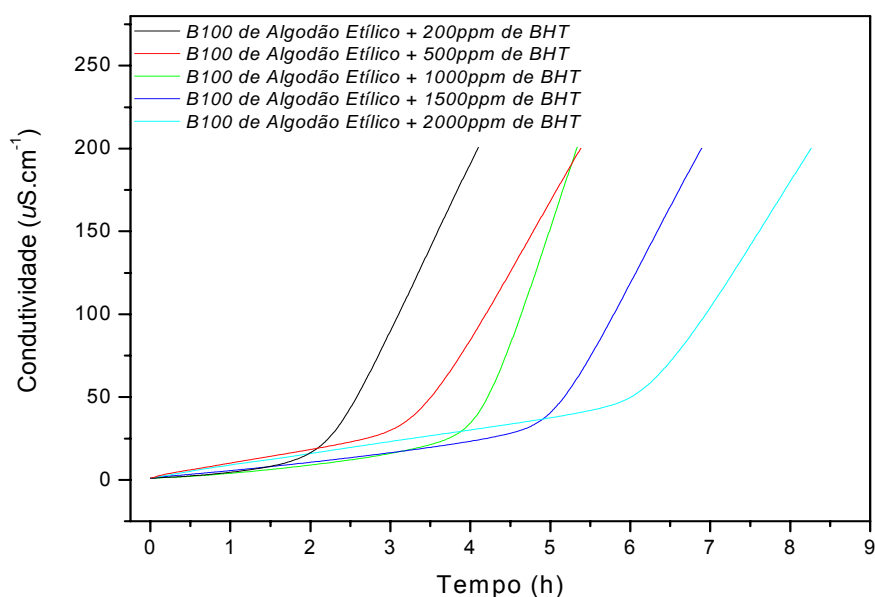
**Figura 5.55** - Curvas Rancimat do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT

**Tabela 5.40** - Valores de período de indução obtidos pela análise de Rancimat do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT

<b>Amostra</b>	<b>Período de Indução (h)</b>
B100 de algodão metílico + 200 ppm de BHT	4,1
B100 de algodão metílico + 500 ppm de BHT	4,5
B100 de algodão metílico + 1000 ppm de BHT	5,3
B100 de algodão metílico + 1500 ppm de BHT	6,2
B100 de algodão metílico + 2000 ppm de BHT	6,8

Os biodieseis de algodão metílico aditivados com 200, 500 e 1000ppm de BHT apresentam período de indução (PI) fora das especificações estabelecidas pela ANP (seis horas), atualmente. Já os biodieseis que foram aditivados com 1500ppm e 2000ppm de BHT apresentaram-se dentro das especificações.

As curvas Rancimat do biodiesel de algodão metílico aditivados com BHT estão apresentadas na **Figura 5.56**.



**Figura 5.56** - Curvas Rancimat do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT

Na **Tabela 5.41** estão apresentados os período de indução do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT.

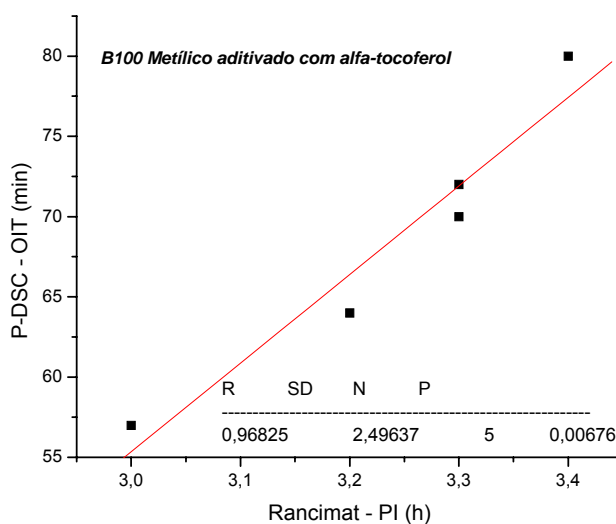
**Tabela 5.41** - Valores de período de indução obtidos pela análise de Rancimat do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT

<b>Amostra</b>	<b>Período de Indução (h)</b>
B100 de algodão etílico + 200 ppm de BHT	2,3
B100 de algodão etílico + 500 ppm de BHT	3,3
B100 de algodão etílico + 1000 ppm de BHT	4,1
B100 de algodão etílico + 1500 ppm de BHT	5,0
B100 de algodão etílico + 2000 ppm de BHT	6,3

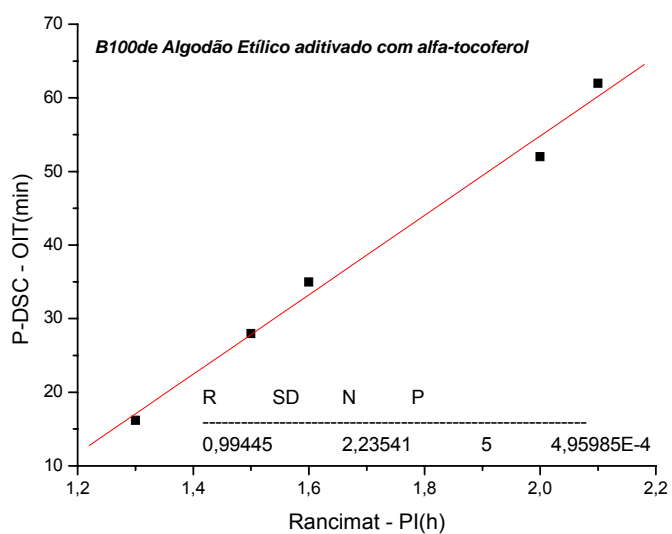
Os biodieseis de algodão etílico aditivado com 200 ppm, 500 ppm, 1000 ppm e 1500 ppm de BHT apresentaram PI fora das especificações estabelecidas pela ANP, de acordo com o Regulamento Técnico N° 1/2008. O biodiesel aditivado com 2000 ppm de BHT está dentro das especificações.

### 5.5.6 Estudo comparativo dos métodos Rancimat versus PDSC

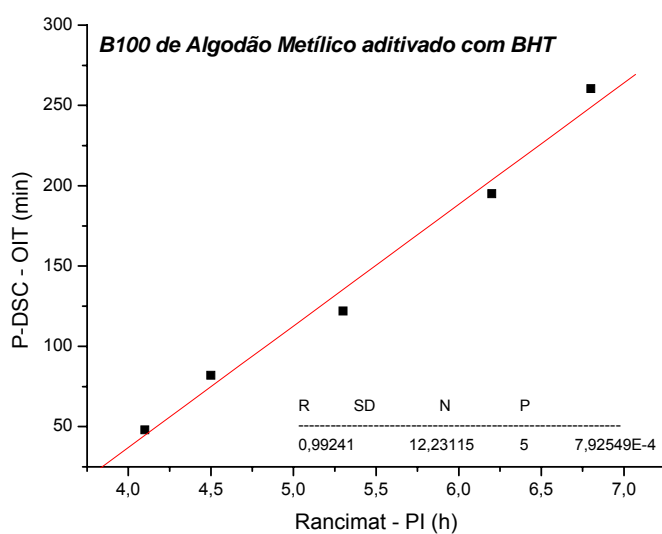
Um dos objetivos deste trabalho foi comparar a estabilidade oxidativa do biodiesel de algodão sem e com a adição dos antioxidantes ( $\alpha$ -tocoferol e BHT), pelo método P-DSC. Então, para melhor avaliar estes métodos foram construídos gráficos com os valores de período de indução fornecido pelo método de Rancimat, em minutos, versus os valores do tempo inicial de oxidação obtidos por P-DSC, em horas.



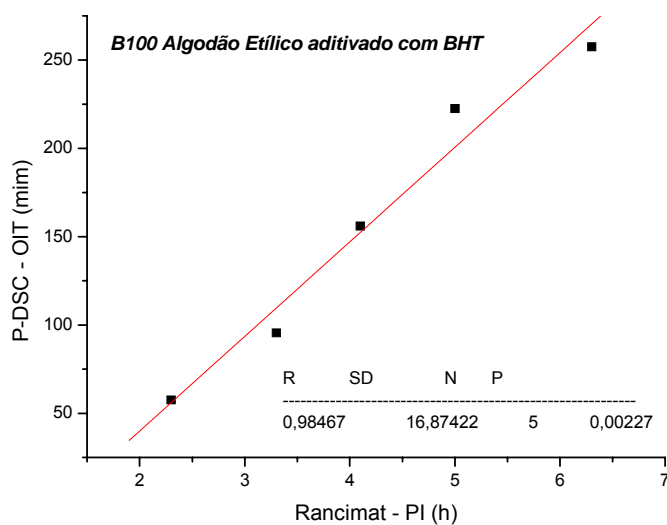
**Figura 5.57** - Gráfico do Rancimat versus P-DSC do biodiesel de algodão metílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol



**Figura 5.58** - Gráfico do Rancimat versus P-DSC do biodiesel de algodão etílico aditivado com  $\alpha$ -tocoferol



**Figura 5.59** - Gráfico do Rancimat versus P-DSC do biodiesel de algodão metílico aditivado com BHT



**Figura 5.60** - Gráfico do Rancimat versus P-DSC do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT

Para os gráficos demonstrados na **Figura 5.57, 5.58, 5.59 e 5. 60**, todos apresentam coeficiente de correlação linear maior que 0,96, portanto conclui-se que para o biodiesel de algodão o P-DSC oferece resultados que possuem uma excelente com o Rancimat.

A grande vantagem do P-DSC com relação ao Rancimat para a determinação da estabilidade oxidativa é a utilização de uma pequena quantidade de amostra e a redução do tempo de análise.

## 6 CONCLUSÕES

- ✓ O óleo de algodão se apresentou apto a obtenção de biodiesel, de acordo com a caracterização físico-química. O rendimento da obtenção do B100 metílico e etílico foi de 97,7 e 87,9%, respectivamente. Através da caracterização físico-química dos B100 metílico e etílico foi constatado que os mesmos estão dentro das especificações estabelecidas pela Resolução ANP N°7/2008;
- ✓ Os espectros de absorção no infravermelho médio do B100 metílico e etílico são semelhantes ao do óleo de algodão, devido à similaridade estrutural existente entre os triacilglicerídeos e os ésteres. E a absorção forte referente à deformação axial da carbonila (C=O) dos ésteres em  $1745\text{ cm}^{-1}$ ;
- ✓ Os espectros de absorção no infravermelho médio por absorvância permitem avaliar mais detalhadamente absorções como  $1745\text{ cm}^{-1}$ , que se refere à deformação axial do grupo carbonila (C=O) e  $1455$ ,  $1420$  e  $1370\text{ cm}^{-1}$  são referentes à deformação angular de  $\text{CH}_3$  e a  $\text{CH}_2$ ;
- ✓ Os B100 apresentam teor de metanol e etanol menor que 0,2% m/m, limite máximo permitido de acordo com o Regulamento Técnico N°1/2008;
- ✓ De acordo com o Regulamento Técnico N°1/2008, o teor de ésteres do B100 deve ser no mínimo de 96,5%. Portanto os B100 obtidos por rota metílica e etílica estão dentro das especificações da legislação vigente;
- ✓ O óleo de algodão, o B100 metílico e etílico apresentaram dois eventos térmicos, apesar de apresentar perfis de decomposição térmica diferentes. No entanto, as temperaturas iniciais da decomposição térmica observados para os B100 são bem inferiores ao do óleo. Em geral, o primeiro evento térmico está relacionado à volatilização e combustão dos ésteres metílicos e a segunda etapa, que ocorre em temperaturas mais altas, é referente à combustão dos polímeros formados durante o processo de oxidação do biodiesel;



- ✓ Para os B100 metílico e etílico, o aumento das concentrações de  $\alpha$ -tocoferol adicionadas ao biodiesel de algodão metílico não reflete no aumento linear da estabilidade térmica;
- ✓ Os perfis das curvas DTA do biodiesel metílico e etílico completamente diferente do apresentado pelo óleo de algodão, pois apresenta quatro transições, onde são todas exotérmicas para o biodiesel metílico e etílico. As transições são atribuídas à provável evaporação e/ou combustão dos ésteres metílicos e etílicos;
- ✓ A adição de  $\alpha$ -tocoferol e BHT modifica o perfil da curva DTA dos B100, passando a apresentar uma transição endotérmica bastante evidente;
- ✓ Nas curvas DSC, em geral, a primeira transição observada é exotérmica referente à oxidação, a segunda é endotérmica e provavelmente está relacionada à volatilização e/ou evaporação e as demais transições exotérmicas são referentes à combustão de produtos formados de maior estabilidade térmica para os B100, podendo ser ou não aditivado com  $\alpha$ -tocoferol ou BHT;
- ✓ Foi observado uma diminuição da temperatura inicial da primeira transição, referente à oxidação, quando adicionado o  $\alpha$ -tocoferol ou BHT;
- ✓ De acordo com as curvas DSC a ordem da estabilidade oxidativa é: B100 metílico (sem antioxidante) < B100 metílico + 200 ppm de  $\alpha$ -tocoferol < biodiesel metílico + 200 ppm de BHT.
- ✓ Quanto à temperatura de início de oxidação, obtida através do P-DSC dinâmico, podemos observar um comportamento linear com o aumento da adição do antioxidante BHT no biodiesel. Já o biodiesel aditivado com  $\alpha$ -tocoferol apresentam um comportamento linear;
- ✓ Através da técnica de P-DSC isotérmica se mostrou a maior estabilidade oxidativa do B100 metílico sobre o B100 etílico. Esse evento foi confirmado pelo teste de estabilidade oxidativa, já bem estabelecida, o Rancimat;
- ✓ Todos os biodieseis aditivados com BHT apresentaram um aumento do OIT, ou seja, um aumento da estabilidade oxidativa, de forma progressiva com o aumento da adição do antioxidante;

- ✓ Todos os biodiesel aditivados com  $\alpha$ -tocoferol, seja obtido através da rota metilica e etilica, apresentaram resultados do Período de Indução (estabilidade oxidativa) fora das especificações da ANP;
- ✓ A grande vantagem do P-DSC com relação ao Rancimat para a determinação da estabilidade oxidativa é a utilização de uma pequena quantidade de amostra e a redução do tempo de análise.

## REFERÊNCIA

AGÊNCIA Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. **Notícia - Diesel com 2% de biodiesel chega a todo país a partir de 1º de janeiro**, Brasília, 31/12/2007. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 08 jan de 2008.

\_\_\_\_\_. **Resolução da ANP N°42/2004**. Brasília: Diário Oficial da União, 2004.

\_\_\_\_\_. **Regulamento Técnico N° 04/2004**. Brasília: Diário Oficial da União, 2004.

ALBURQUERQUE, G. A. **Obtenção e Caracterização Físico-Química do Biodiesel de Canola (*Brassica Napus*)**. 2006.109 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós – Graduação em Química. Centro de Ciências Exatas da Natureza, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2006.

AMBIENTEBRASIL. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br>>. Acesso em: 25 jan de 2008.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY: Official and Tentative Methods (AOCS). 3.ed. Chicago: AOCS,1985. v.1

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D93**: Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester. West Conshohocken, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6751**: Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels. West Conshohocken, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 4294**: Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. West Conshohocken, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 445**: Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity). West Conshohocken, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 4530**: Standard Test Method for Determination of Carbon Residue (Micro Method). West Conshohocken, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 6584**: Standard Test Method for Determination of Free and Total Glycerine in biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography. West Conshohocken, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D664**: Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. West Conshohocken, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D130**: Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test. West Conshohocken, 2004.

AONDEVAMOS. Disponível em :  
<<http://www.aondevamos.eng.br/textos/texto09.htm>> . Acesso em: 03 nov de 2008.

AQUINO NETO, F. R. de; NUNES, D. da S. S. **Cromatografia : Princípio Básicos e Técnicas Afins**. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15342**: Biodiesel - Determinação de monoglicérides, diglicérides e ésteres totais em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa. Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15343**: Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa. Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15344**: Biodiesel - Determinação de glicerina total e do teor de triglicérides em biodiesel de mamona. Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14448**: Óleos lubrificantes e fluidos hidráulicos - Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica.. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14598**: Produtos de petróleo - Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens. Rio de Janeiro, 2007.

BAILEY, A. E. **Industrial Oil and Fat Products**. 5.ed. New York: John Wiley, 1996. v.3

BELTRÃO, N. E. M. **O Agronegócio do Algodão no Brasil**. Campina Grande: EMBRAPA, 1999. v. 1

BERGER, A.; ROTZOLL, G. Kinetics of NO Reduction by CO on Quartz Glass Surfaces. **Fuel**, v. 74, p. 452-455, 1995. Disponível em: <  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=GatewayURL&\\_method=citationSearch&\\_urlVersion=4&\\_origin=EXLIBMETA&\\_version=1&\\_uokey=B6V39-4B1YP45-2VR&md5=d7109216c05f7c60feb1ce10571b916d](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=GatewayURL&_method=citationSearch&_urlVersion=4&_origin=EXLIBMETA&_version=1&_uokey=B6V39-4B1YP45-2VR&md5=d7109216c05f7c60feb1ce10571b916d)> .  
Acesso em: 18 jan de 2009.

BERSET, C.; CUVELIER, M. E. Methods of Estimating the Degree of Lipid Oxidation and of Measuring Antioxidizing Power. **SCIENCES DES ALIMENTS**, v. 16, p. 219-245, 1996.

BIODIESELBR. **Notícias**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com>> Acesso em: 12 nov de 2008.

BIOMANIA. **Notícias**. Disponível em: <<http://www.biomania.com.br>>. Acesso em: 03 nov de 2006.

BOCCARDO, R. C. **Panorama atual do biodiesel**. 2004, 98f. Monografia de Especialização – Graduação de Economia, CFET-PR. Curitiba, 2004.

BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; LANZANI, A. Storage Stability of Biodiesel. **JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY**, v.72, n. 6, p. 699 - 702, 1995. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/u2874q662w46744v/>>. Acesso em : 10 jan de 2009. DOI: 10.1007/BF02635658.

BRASILBIO. **Oleaginosas e Fontes Alternativas**. Disponível em: <<http://brasilbio.blogspot.com>>. Acesso em: 19 out de 2008.

BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis: Techniques and applications**. London: Chapman e Hall, 1988.

BUCK, D. F. Antioxidants in Soya Oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.58, n. 3, p. 275-278, 1981. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/j23775rj757877q0/>>. Acesso em: 05 dez de 2008. DOI: 10.1007/BF02582356.

CAMPESTRE. **Especificações do óleo de Algodão**. Disponível em: <<http://www.campestre.com.br>> Acesso em: 06 nov 2008.

CARBONOBASIL. **Notícias**. Disponível em: <<http://www.carbonobrasil.com>>. Acesso em: 05 jan de 2008.

CHESTER, T. L.; PINKSTON, J. D. Supercritical Fluid and Unified Chromatography. **Analytical Chemistry Society**, v. 74 (16), p. 2801-2811, 2002. Disponível em: < Eficiência de antioxidantes em óleo de soja >. Acesso em: 30 nov de 2008. DOI: 10.1021/ac040088p.

CHU, Y-H.; HSU, H-F. Effects of Antioxidants on Peanut Oil Stability. **Food Chemistry**, v.66 (1) , p. 29 – 34, 1999. Disponível em: <[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6T6R-3W9KVVS-4&\\_user=10&\\_rdoc=1&\\_fmt=&\\_orig=search&\\_sort=d&\\_docanchor=&view=c&\\_searchStrId=1156767676&\\_rerunOrigin=google&\\_acct=C000050221&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=10&md5=bd782750e85ecf12e885730e3497d6f4](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6T6R-3W9KVVS-4&_user=10&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_searchStrId=1156767676&_rerunOrigin=google&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=bd782750e85ecf12e885730e3497d6f4)>. Acesso em: 04 jan de 2009. DOI: 10.1016/S0308-8146(98)00082-X .

CILLARD, J.; CILLARD, P.; CORMIER, M.; GIRRE, L.  $\alpha$ -Tocopherol - Prooxidant Effect in Aqueous Media: Increased Autoxidation Rate of Linoleic Acid. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.57, n. 8, p. 252–255, 1980.

Disponível em: < <http://www.springerlink.com/content/aw675328050667x6/> >.

Acesso em: 10 dez de 2008. DOI: 10.1007/BF02668254.

CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, H. J.; SOLEDADE, L. E. B.; FERNANDES, V. J.; SOUZA, A. G. Rheological behavior of castor oil biodiesel. **Energy & Fuel**, v. 19, n. 5, p. 2185, 2005. Disponível em:

<http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=17144023>. Acesso em: 20 nov de 2008.

\_\_\_\_\_; FERNANDES Jr. V. J.; ARAÚJO, A. S.; FARIAS, F. M.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Thermal and Oxidative Degradation of Castor Oil Biodiesel. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 3, p.1522-1527, 2007. Disponível em: <

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef0602224> >. Acesso em: 5 out de 2008.

DOI: 10.1021/ef0602224

COSGROVE, J. P.; CHURCH, D. F.; PRYOR, W. A. The Kinetics of the Autoxidation of Polyunsaturated Fatty-Acids. **Chemistry and Materials Science**, v. 22, n. 3, p. 299-304, 1987. Disponível em: <

<http://www.springerlink.com/content/5468347807q7w240/> >. Acesso em: 15 set de 2008. 10.1007/BF02533996.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo diesel através da Transesterificação de Óleo de Soja usado em Fritura. **Química Nova**, v. 23, p. 531, 2000. Disponível em : <

[http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2000/vol23n4/v23\\_n4\\_\(16\).pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2000/vol23n4/v23_n4_(16).pdf) >. Acesso em: 30 jul de 2008.

CROSS, D. G.; FISHER, H. F. Mechanism of Glutamate Dehydrogenase Reaction III. Binding of Ligands at Multiple Subsites and Resulting Kinetic Effects. **Journal of Biological Chemistry**, v. 245, p. 2612 - 2621, 1970.

Disponível em: < <http://www.jbc.org/content/245/10/2612.abstract> >. Acesso em: 12 jun 2008.

DANTAS, H. J. **Estudo termoanalítico cinético e reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão (*Gossypium hisutum*)**. 2006, 112 f. Dissertação ( Mestrado em Química) – Pós – Graduação em Química , Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2006.

DE MAN, J. M.; DE MAN, L. Automated AOM test for fat stability. **Journal. American Oil Chemists Society**, v. 61, n. 3, p. 534 - 536, 1984. Disponível em: < <http://www.springerlink.com/content/e6xg476392110363/> >. Acesso em: 20 maio 2008. DOI: 10.1007/BF02677024.

DOLLIMORE, D.; GAMLEN, G. A.; TAYLOR, T. J. Mass Spectrometric Evolved Gas Analysis: an Review. **Thermochimica Acta**, v.75, p. 59-69, 1984.

DU PLESSIS L. M.; DE VILLERS J.B.M.; VAN DER WALT W. H. Stability studies on Methyl and Ethyl fatty acid esters of sunflower oil. **Journal American Oil Chemistry Society**, v. 62, p.748-52, 1985. Disponível em: <[http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/19830601\\_gen-192.pdf](http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/19830601_gen-192.pdf)>. Acesso em: 30 ago 2008.

DUNN, R. O. Effect of Antioxidants on The Oxidative Stability of Methyl Soyate (Biodiesel). **Fuel Processing Technology**, v.86, p.1071 -1085, 2005. Disponível em: <[http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/20050101\\_gen-376.pdf](http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/20050101_gen-376.pdf)>. Acesso em: 21 fev. 2008.

EN STANDARDS. **EN 14112**: Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). 2003.

EN STANDARDS. **EN 14103**: Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. 2003.

EN STANDARDS. **EN 14110**: Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of methanol content. 2003.

EN STANDARDS. **EN 14111**: Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of iodine value. 2003.

EN STANDARDS. **EN 14115**: Textiles. Burning behaviour of materials for marquees, large tents and related products. Ease of ignition. 2002.

ENERGIASRENOVÁVEIS. **Informativo**. Disponível em: <<http://www.energiasrenovaveis.com>> Acesso em: 04 nov 2008.

FARME, E. H.; BLOOMFIELD, G. G.; SUNDRALINGAM, S.; SUTTON, D. A. **Trans. Faraday Soc.** v. 38, p.348, 1942.

FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters. **Scientia Agrícola**, v. 62, n. 3, p. 291-295, 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/sa/v62n3/a14v62n3.pdf>> . Acesso em: 14 ago 2008.

FOLHAONLINE. **Notícia**. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br>>. Acesso em: 03 nov 2008.

FRANKEL, E.N. Antioxidants in lipid foods and their impact on food quality **FOOD CHEMISTRY**, v.57, p. 51-55, 1996. Disponível em: <<http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=3245160>> Acesso em 24 set.2008.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification Kinetics of Soybean Oil. **JAACS**, v. 63, p. 1375-1380, 1986. Disponível em: < [http://140.112.23.95/ccyu/Process\\_Des\\_Project/Problem\\_2008/%E5%8F%83%E8%80%83%E6%96%87%E7%8D%BB/1986\\_Freedman\\_Transesterification%20kinetics%20of%20soybean%20oil.pdf](http://140.112.23.95/ccyu/Process_Des_Project/Problem_2008/%E5%8F%83%E8%80%83%E6%96%87%E7%8D%BB/1986_Freedman_Transesterification%20kinetics%20of%20soybean%20oil.pdf) >. Acesso em: 15 set. 2008.

\_\_\_\_\_; PRYDE, E. H.; MOUTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of The American oil Chemists' Society**. v. 61, n. 10 p.1638-1643, 1984. Disponível em: < <http://www.springerlink.com/content/j51u664727t523h3/> > . Acesso em: 23 fev. 2008.

GALVÃO, L. P. F de C. **Avaliação termoanalítica da estabilidade oxidativa do biodiesel de Mamona**. 2006, 107 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas da Natureza, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2006.

GAMLIN, C.D.; DUTTA, N.K.; ROY CHOUDHURYA, N.; KEHOEB, D.; MATISONS, J. Evaluation of kinetic parameters of thermal and oxidative decomposition of base oils by conventional, isothermal and modulated TGA, and pressure DSC. **Thermochimica Acta**, v. 392 - 393, p. 357–369, 2002.

Disponível em: < [http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6THV-45FSS9S-6&\\_user=10&\\_rdoc=1&\\_fmt=&\\_orig=search&\\_sort=d&\\_docanchor=&view=c&\\_searchStrId=1156809549&\\_rerunOrigin=google&\\_acct=C000050221&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=10&md5=9f4e2113149d66a7f36216cdf8992f41](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6THV-45FSS9S-6&_user=10&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_searchStrId=1156809549&_rerunOrigin=google&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=9f4e2113149d66a7f36216cdf8992f41) > . Acesso em : 16 nov 2008. DOI:10.1016/S0040-6031(02)00121-1 .

GATEAU, P.; GUIBET, J.C.; HILLION, G. Use of Vegetable-Oils and Their Trans-Esterification Products as Diesel Fuels. **Revue de L'institut Français Du Pétrole**, v.40, n. 4, p. 509-528, 1985. Disponível em: < [http://www.editionstechnip.com/Sources/Liste\\_lfpFiche.asp?Cle=40040509&Ann ee=1985](http://www.editionstechnip.com/Sources/Liste_lfpFiche.asp?Cle=40040509&Ann ee=1985) >. Acesso em: 02 out 2008.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C. dos; AMARAL, B. A. Biodiesel de Soja: Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica. **Química Nova**, v.30, n. 5 p.1369 - 1373, 2007. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n5/a53v30n5.pdf> >. Acesso em: 05 nov 2008.

HADORN, H.; ZURCHER, K. Zurbestimmung der oxydationsstabilitat von olen und fetten. **Deutsche Ledensmittel Rundschau**, v. 70, p. 57-65, 1974.

HAINES, P. J. **Thermal Methods of Analysis**,. Blackie Academic & Professional 1995.

HATEKEAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal analysis**. Japan: John Willey & Sons 1994.



JORGE, N.; GONÇALVES, L. A. G. **Boletim SBCTA**, v. 32, p.40, 1998.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P., **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

KUSDIANA D.; SAKA S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. **Bioresour Technology**, v. 91, n. 3, p. 289 – 95, 2004. Disponível em: < [http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6V24-49KH0NW-3&\\_user=10&\\_rdoc=1&\\_fmt=&\\_orig=search&\\_sort=d&\\_docanchor=&view=c&\\_searchStrId=1156821480&\\_rerunOrigin=google&\\_acct=C000050221&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=10&md5=89e4f67377bd0f2306706c28b96294b2](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V24-49KH0NW-3&_user=10&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_searchStrId=1156821480&_rerunOrigin=google&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=89e4f67377bd0f2306706c28b96294b2) > . Acesso em 01 set 2008. DOI:10.1016/S0960-8524(03)00201-3 .

LEI N° 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005. **Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira**. Disponível em: <<http://www.planalto.gov.br>> Acesso em: 19 out 2008.

LIMA, J. R DE O.; DA SILVA, B. R.; DA SILVA, C. C. M.; DOS SANTOS, L. S. S.; SANTOS, J. R.; RIBEIRO, J.; MOURA, E. M.; MOURA, V. C. R.; Biodiesel de babaçu (ORBIGNYA SP) obtido por via Etanólica. **Química Nova**, v. 30, n. 3 p. 600-603, 2007. Disponível em: < [http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422007000300019&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422007000300019&script=sci_arttext) >. Acesso em: 03 dez 2008. DOI: 10.1590/S0100-40422007000300019

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros. Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro, LTC, 2001.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresour Technology** v.70, n. 1 p.1-15, 1999. Disponível em: < <http://www.ingentaconnect.com/content/els/09608524/1999/00000070/00000001/art00025> > .Acesso em: 08 jan de 2009.

MAHAJAN, S.; KONAR, S. K.; BOOCOOCK, D. G. B. Determining the acid Number of Biodiesel. **JAACS**, v. 83, n. 6, 2006. Disponível em: < <http://www.springerlink.com/content/nt4m7x0w742q7151/> >. Acesso em: 07 ago 2008. DOI: 10.1007/s11746-006-1241-8.

MCCORMICK, R.L.; RATCLIFF, M.; MOENS, L.; LAWRENCE, R. Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 651–657, 2007. Disponível em: < [http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TG3-4N6FNW6-3&\\_user=10&\\_rdoc=1&\\_fmt=&\\_orig=search&\\_sort=d&\\_docanchor=&view=c&\\_searchStrId=1156879762&\\_rerunOrigin=google&\\_acct=C000050221&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=10&md5=f56bc74cb13a3ff65c5a7cfa34cc127e](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TG3-4N6FNW6-3&_user=10&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_searchStrId=1156879762&_rerunOrigin=google&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=f56bc74cb13a3ff65c5a7cfa34cc127e) > . Acesso em: 17 out 2008. DOI: 10.1016/j.fuproc.2007.01.006 .

MEDIDA PROVISÓRIA Nº 214, DE 13 DE SETEMBRO DE 2004. Disponível em: < <http://www.camara.gov.br>. Acesso em 18 ago 2008.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable. And Sustainable. Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006. Disponível em: < [http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6VMY-4DXT416-1&\\_user=10&\\_rdoc=1&\\_fmt=&\\_orig=search&\\_sort=d&\\_docanchor=&view=c&\\_searchStrId=1156881662&\\_rerunOrigin=google&\\_acct=C000050221&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=10&md5=05c65dd2d01f8db4a976744eafc957a0](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6VMY-4DXT416-1&_user=10&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_searchStrId=1156881662&_rerunOrigin=google&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=05c65dd2d01f8db4a976744eafc957a0) > . Acesso em : 03 jul 2008. DOI:10.1016/j.rser.2004.09.002

MINISTÉRIO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA. Disponível em: <<http://agenciact.mct.gov.br/index.php/content/view/43160.html>> Acesso em: 25 fev de 2007.

MIYASHITA, K.; TAKAGI, T. Study on the Oxidative Rate and Prooxidant Activity of Free Fatty Acids. **JAOCs**, v. 63, n. 10, p. 1380-1384, 1986. Disponível em: < <http://www.springerlink.com/content/k238057146925823/> >. Acesso em: 26 nov 2008. DOI: 10.1007/BF02679607.

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. de. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: Editora , 2002.

MÜHLEN, C. V.; LANÇAS, F. M. CROMATOLOGRAFIA UNIFICADA. **Química Nova**, v. 27, n. 4 p. 747-753, 2004. Disponível em: < <http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2004/vol27n5/13-RV03078.pdf> >. Acesso em: 15 dez 2008.

MUKAI, K.; MORIMOTO, H.; Kikuchi, S.; NAGAOKA, S. Kinetic study of free-radical-scavenging action of biological hydroquinones (reduced forms of ubiquinone, vitamin K and tocopherol quinone) in solution. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)**, v. 1157, p. 313-317, 1993. Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8323961> >. Acesso em: 14 nov 2008.

NAMIKI, M. Antioxidants/antimutagens in Food. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.29 p. 273, 1990. Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/2257080> > . Acesso em: 12 dez 2008.

OLIVEIRA, J. S.; MONTALVÃO, R.; DAHER, L.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C. Determination of methyl Ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies. **Talanta**, v. 69, p. 1278 – 1284, 2006. Disponível em: < [http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6THP-4J7H412-1&\\_user=10&\\_rdoc=1&\\_fmt=&\\_orig=search&\\_sort=d&\\_docanchor=&view=c&\\_searchStrId=1156890901&\\_rerunOrigin=google&\\_acct=C000050221&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=10&md5=3229fd7ac629527dfba03d67f81e85da](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6THP-4J7H412-1&_user=10&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_searchStrId=1156890901&_rerunOrigin=google&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=3229fd7ac629527dfba03d67f81e85da) > .

Acesso em: 04 ago 2008. doi:10.1016/j.talanta.2006.01.002 .

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 2003.

LIMA, P. C. R. . **O Biodiesel e a Inclusão Social**. Brasília:LCT 2004.

PINHÃOMANSO. Disponível em:<<http://www.pinhaomanso.com.br>>, Acesso em: 25 fev 2007.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B. Biodiesel: an Review. **Journal Brazilian Chemistry Society**, v. 16, p.1313, 2005.

PLANK, C.; LORBEER, E. Simultaneous Determination of glycerol, and mono-, di- and triglycerides in vegetable oil methyl ester by capillary gas chromatography. **Journal of Chromatography**. V. 697, p. 461-468, 1995. Disponível em: <[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TG8-4007C41-5G&\\_user=10&\\_rdoc=1&\\_fmt=&\\_orig=search&\\_sort=d&\\_docanchor=&view=c&\\_searchStrId=1156893205&\\_rerunOrigin=google&\\_acct=C000050221&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=10&md5=eb625f6ce8f4f6cb462f54b9e15defee](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TG8-4007C41-5G&_user=10&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_searchStrId=1156893205&_rerunOrigin=google&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=eb625f6ce8f4f6cb462f54b9e15defee)> . Acesso em: 14 out 2008. DOI:10.1016/0021-9673(94)00867-9

PORTARIA Nº 255, DE 15 DE SETEMBRO DE 2003. Estabelece a especificação do biodiesel puro a ser adicionado ao óleo diesel automotivo para testes em frotas cativas ou para uso em processo industrial específico nos termos da Portaria ANP nº 240, de 25 ago de 2003. Disponível em:< <http://www.anp.gov.br> >. Acesso em: 19 out 2008.

PRATES, C. P. T.; PIEROBON, C. E.; Costa, R. C. Formação de Mercado de Biodiesel no Brasil. Rio de Janeiro: **BNDS Setorial**, 2007.

RAFECAS, M.; GUARDIOLA, F.; ILLERA M.; CODONY, R.; BOATELLA, J. Liquid chromatographic determination of phenolic antioxidants in bakery products. **Journal of Chromatography**, v. 822, p.305-309, 1998.

RAMADHAS A.S.; JAYARAJ S.; MURALEEDHARAN C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. **Fuel**, v. 84, p. 335-40, 2005. Disponível em: <[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6V3B-4DNR858-4&\\_user=10&\\_rdoc=1&\\_fmt=&\\_orig=search&\\_sort=d&\\_docanchor=&view=c&\\_searchStrId=1156894296&\\_rerunOrigin=google&\\_acct=C000050221&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=10&md5=d54766bcd88950a512c17118a29c0078](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V3B-4DNR858-4&_user=10&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_searchStrId=1156894296&_rerunOrigin=google&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=d54766bcd88950a512c17118a29c0078)> . Acesso em: 03 maio 2008. DOI: 10.1016/j.fuel.2004.09.016 .

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes Utilizados em Óleos, Gorduras e Alimentos Gordurosos. **Química Nova**, Vol. 29, p.755-760, 2006. Disponível em: < [http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422006000400023&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422006000400023&script=sci_arttext) > . Acesso em: 17 abr 2008. DOI:

10.1590/S0100-40422006000400023.

REVISTAANALYTICA. Disponível em: <[www.revistaanalytica.com.br](http://www.revistaanalytica.com.br)>. Acesso em: 10 nov 2008.

REVISTABIODIESEL. Disponível em: <<http://www.revistabiodiesel.com.br/por-dentro-do-biodiesel/10.html>>. Acesso em: 19 out 2008.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Synthesis of Biodiesel: a Contextualized Experiment Proposal for the General Chemistry Laboratory. **Química Nova**, v.30, p.0100-4042, 2007.

RUDNIK, E.; SZCZUNCINSKA, A.; GAWARDIAK, H.; SZULC, A.; WINIARSKA, A. Comparative Studies of Oxidative Stability of Linseed Oil. **Thermochemica Acta**, v.370, p.135-140, 2001. Disponível em : <<http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=940075>>. Acesso em: 26 fev 2008.

SAHOO, P.K.; DAS, L.M.; BABU, M.K.G.; NAIK, S.N. Biodiesel Development from High Acid Value Polanga Seed Oil and Performance Evaluation in a CI Engine. **Fuel**, v. 86, p.48–54, 2007. Disponível em: <[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6V3B-4KTN8VK-3&\\_user=10&\\_rdoc=1&\\_fmt=&\\_orig=search&\\_sort=d&\\_docanchor=&view=c&\\_searchStrId=1156908024&\\_rerunOrigin=google&\\_acct=C000050221&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=10&md5=29e029fccddbbae3732c3d65e71044b83](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V3B-4KTN8VK-3&_user=10&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_searchStrId=1156908024&_rerunOrigin=google&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=29e029fccddbbae3732c3d65e71044b83)>. Acesso em: 04 dez de 2007. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.07.025

SARIN, R.; SHARMA, M.; SINHARAY, S.; MALHOTRA R. K. Jatropha-Palm Biodiesel Blends: an optimum mix for Asia. **Fuel**, v.86, p.1365–71, 2007. Disponível em: <[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6V3B-4MP5JHJ-1&\\_user=10&\\_rdoc=1&\\_fmt=&\\_orig=search&\\_sort=d&\\_docanchor=&view=c&\\_searchStrId=1156910393&\\_rerunOrigin=google&\\_acct=C000050221&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=10&md5=609d5454e7b54a89e72baba5a9c612a3](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V3B-4MP5JHJ-1&_user=10&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_searchStrId=1156910393&_rerunOrigin=google&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=609d5454e7b54a89e72baba5a9c612a3)>. Acesso em: 28 mai 2008. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.11.040 .

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. R. The Petrochemical Industry in the Next Century: How to Replace Petroleum as Raw Material. **Química Nova**, v. 1, n.2, p 102-108, 2001.

\_\_\_\_\_; SERCHELI, R. and VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.9, n.3, p.199-210, 1998. ISSN 0103-5053

SCHWAB, A.W.; DYKSTRA, G. J.; SELKE, E.; SORENSON, S. C.; PRYDE, E. H. Catalytic conversion of used oil to hydrocarbon fuels in a fractionating pyrolysis reactor. **Journal American Oil Chemistry Society**. v. 65, p. 1781 - 1792, 1988.

SHARMA Y.C. SINGH B. Development of biodiesel from karanja, a tree found in

rural India. **Fuel**, v. 87, n. 8-9, p. 1740-1742 2008. Disponível em: < [http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6V3B-4PHJPFY-1&\\_user=10&\\_rdoc=1&\\_fmt=&\\_orig=search&\\_sort=d&\\_docanchor=&view=c&\\_searchStrId=1156916666&\\_rerunOrigin=google&\\_acct=C000050221&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=10&md5=c4b71097d896d969dd79b99a4589b715](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V3B-4PHJPFY-1&_user=10&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_searchStrId=1156916666&_rerunOrigin=google&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=c4b71097d896d969dd79b99a4589b715) >. Acesso em: 25 jul 2008. DOI: 10.1016/j.fuel.2007.08.001.

SHARMA Y.C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in Development and Characterization of Biodiesel: A review. **Fuel**, v.87, p. 2355–2373, 2008.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**. v. 22, p. 94, 1999.

SILVERSTAIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos Orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

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

SOARES, I.P.; REZENDE, R.; CASTRO, E. V. R.; Fortes, I. C. P. Multivariate Calibration by Variable selection for Blaends of Raw Soybean Oil/Biodiesel from Different Sources Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) spectra Data. **Energy & Fuel**. v. 22, p. 2079-2083, 2008. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef700531n> >. Acesso em: 04 fev 2009.

SOAREZ, P. A. Z. E.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º Aniversário do Biodiesel em 2007: Evolução Histórica e Situação Atual no Brasil. **Química nova**, v. 30, p. 2068-2071, 2007.

SOLOMONS, T. W. **Química orgânica**. 7. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC 2002.

SOUZA, A. G.; DANTA, H. J.; SILVA, M. C. D.; SANTOS, I. M. G.; FERNANDES Jr., V. J.; SINFRÔNIO, F. S. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; NOVÁK, C. Thermal And Kinetic Evaluation Of Cotton Oil Biodiesel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 90, n. 3, p. 945–949, 2007. Disponível em: < <http://www.springerlink.com/content/p5787202g557j188/> > . Acesso em: 17 jan 2009.

SRIVASTAVA, P. K.; VERMA, M. Methyl Ester of Karanja Oil as an Alternative Renewable Source Energy. **Fuel**. v. 87, n. 8-9, p.1673-1677, 2008. Disponível em: < [http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6V3B-4PPFS4R-1&\\_user=10&\\_rdoc=1&\\_fmt=&\\_orig=search&\\_sort=d&\\_docanchor=&view=c&\\_searchStrId=1156922504&\\_rerunOrigin=google&\\_acct=C000050221&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=10&md5=bb7f0699c0496411393f2d4fbe14086b](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V3B-4PPFS4R-1&_user=10&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_searchStrId=1156922504&_rerunOrigin=google&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=bb7f0699c0496411393f2d4fbe14086b) > . Acesso em: 06 jan 2009. DOI: 10.1016/j.fuel.2007.08.018.

Stability of Biodiesel – Used as a fuel for diesel engines and heating systems. Summary Report. Austria: Published by BLT Wiesel burg, 2003.

STAVINOHA, L. L.; HOWELL S.; SAE Spec. **Alternative Fuels, Society of Automotive Engineer**, p. 70-83, 1999.

SZEKELY, G.; NEBULONI, M.; ZERILLI, L. F. Thermal Analysis-Mass Spectrometry Coupling and its Applications. **Thermochemica Acta**, v. 196, p. 511-532, 1992.

TAN, C. P.; CHE MAN, Y.B.; SELAMAT, J. E. T.; YUSOFF, M. S. A. Comparative Studies of Vegetable Stability of Edible Oils by Differential Scanning Calorimetry and Oxidative Stability Index Method. **Food Chemistry**, v.85, p. 385-389, 2002.

TAN, C.P.; CHE MAN, Y.B.; SELAMAT, J.; YUSOFF, M.S.A. Comparative Studies of Oxidative Stability of Edible Oils By Differential Scanning Calorimetry and Oxidative Stability Index Method. **Food Chemistry**, v.76, p. 385-389, 2002.

TOLEDO, M. C. F.; ESTEVES, W.; HARTMANN, E. M. Eficiência de antioxidantes em óleo de soja **Ciências Tecnologia Alimentos**, v. 5, p.1, 1985.

TYSON, K. S.; BOZELL, J.; WALLACE, R.; PETERSEN, E.; MOENS, L. Biomass Oil Analysis: Research Needs and Recommendations. In: \_\_\_\_\_. **National Renewable Energy Laboratory**. Colorado: Golden, 2004.

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

WAWRZYNIAK, R.; WASIAK, W.; FRACKOWIAK, M. Determination of methyl Esters in Diesel Oils by Gas Chromatography – validation of the Method. **Chem. Pap.**, v. 59(6b), p. 449-452, 2005. Disponível em: < <http://www.chemicalpapers.com/papers/596ba449.pdf> >. Acesso em: 22 fev 2008.

WEISS, M.; ROSBERG, R.; SONNTAG, NOV. New applications for fatty-acids and derivatives. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 56 p. A849-A853, 1979.

WIKIPEDIA. **Óleo de Algodão**. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Algod%C3%A3o>> . Acesso em: 04 nov de 2006.

WAYNICK, J. A. Characterization of Biodiesel Oxidation and Oxidation Products. **Technical Literature Review – National Renewable Energy Laboratory (NREL)/TP- 540-39096**, 2005. Disponível em: < > . Acesso em: 20 jul 2008.

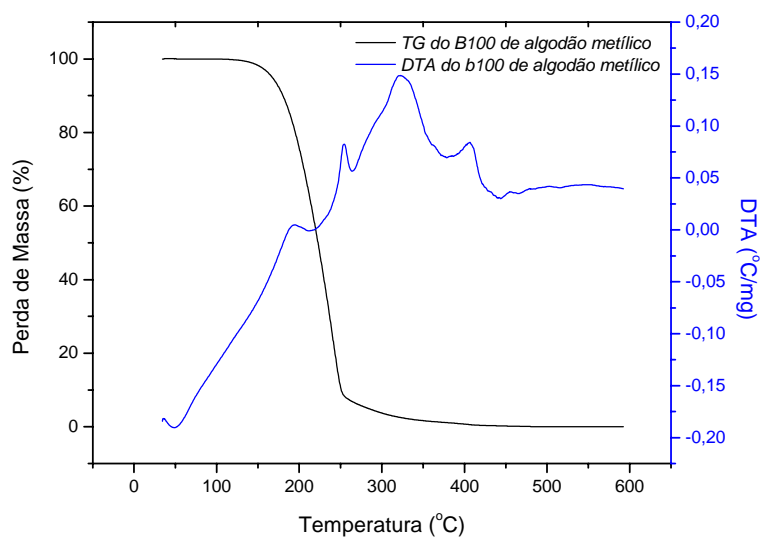
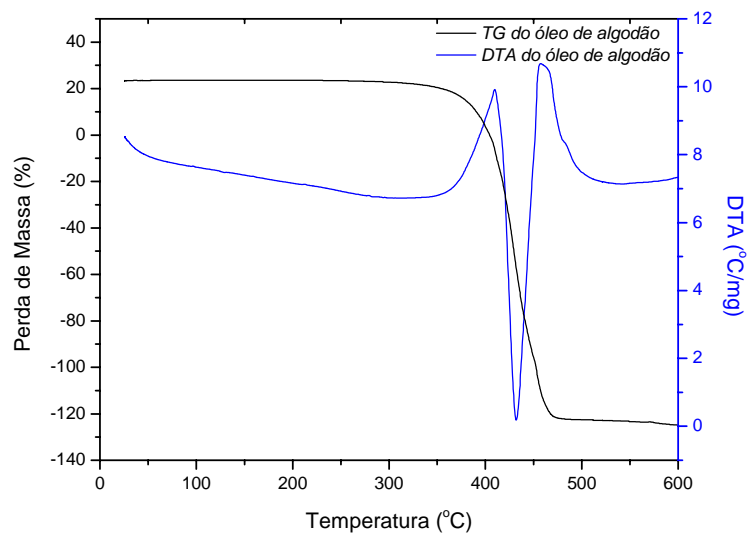
SCHWAB, A. W.; BAGBY, M. O.; FREEDMAN B. Preparation and Properties of

Diesel Fuels from Vegetable Oils. **Fuel**, v. 66, p. 1372 - 1378, 1987. Disponível em: < [http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6V3B-498MC5Y-JD&\\_user=10&\\_rdoc=1&\\_fmt=&\\_orig=search&\\_sort=d&\\_docanchor=&view=c&\\_searchStrId=1156900840&\\_rerunOrigin=google&\\_acct=C000050221&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=10&md5=dc7fd4aa7189d31db46c22c42ec208a5](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V3B-498MC5Y-JD&_user=10&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_searchStrId=1156900840&_rerunOrigin=google&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=dc7fd4aa7189d31db46c22c42ec208a5) >. Acesso em: 10 jun 2008.

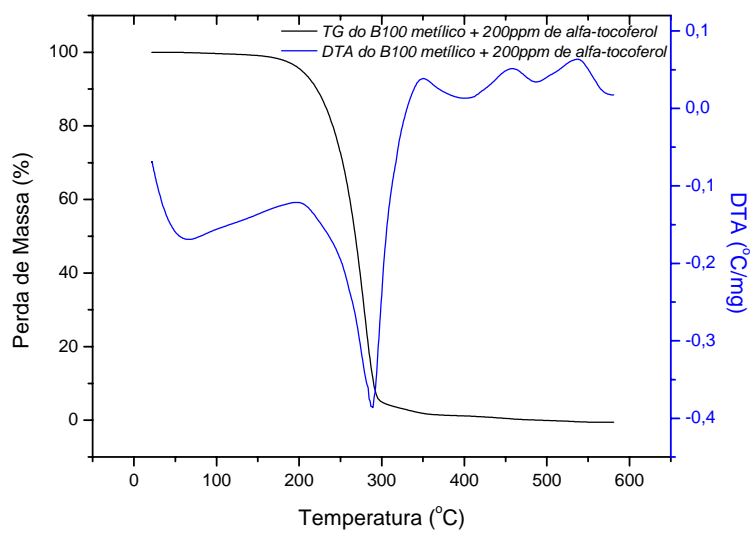
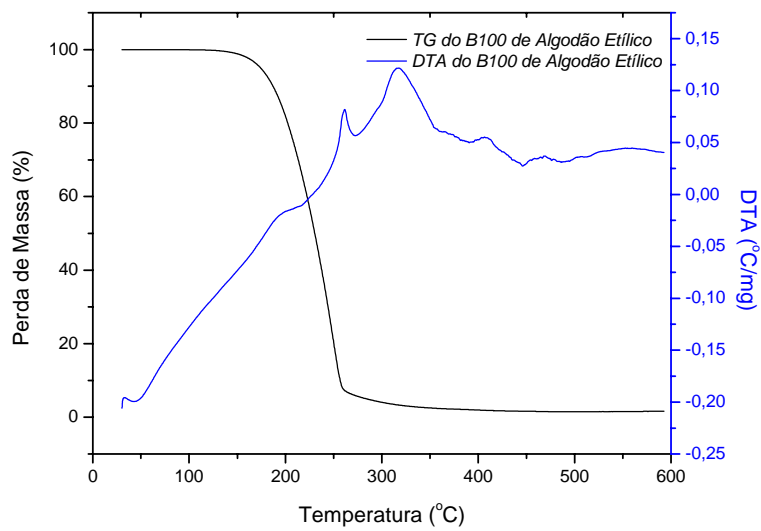
CONKERTON, E.J.;ORY, R.L. Peanut proteins as food supplements; a compositional study of selected Virginia and Spanishpeanuts. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.53, n.12, p.754-756, 1976.

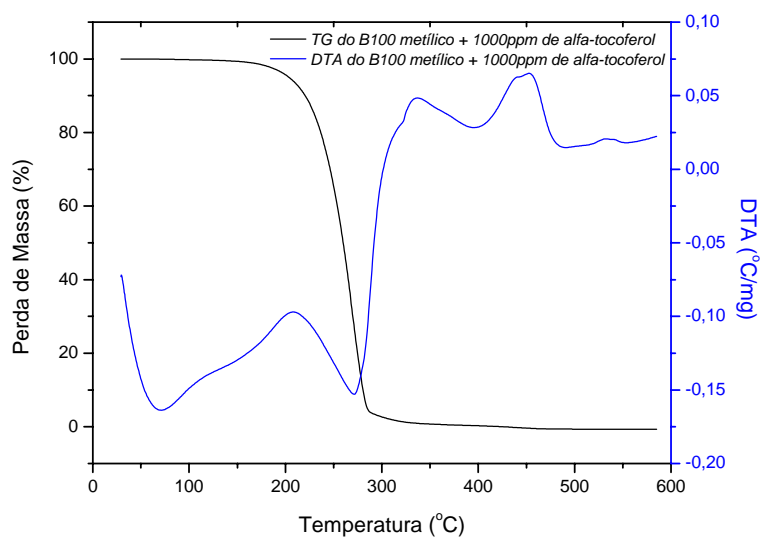
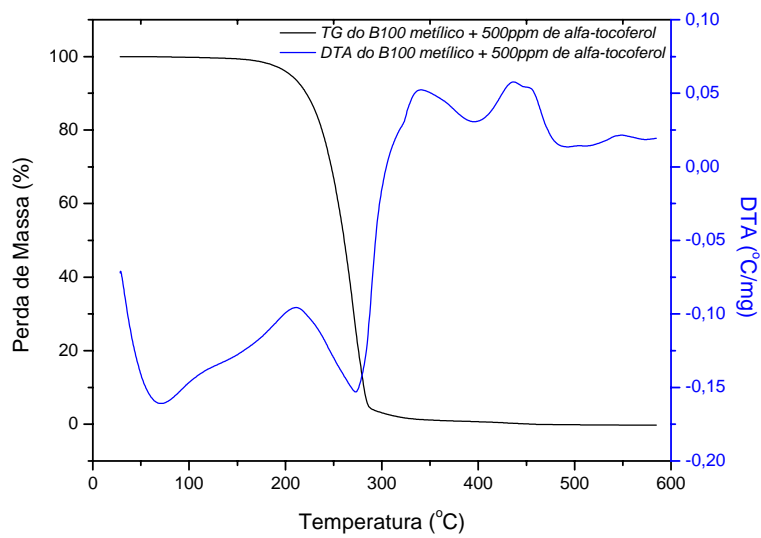
RESOLUÇÃO ANP Nº 42, DE 24.11.2004 – DOU 9.12.2004 – RETIFICADA DOU 19.4.2005. Disponível em:< <http://www.anp.gov.br> >. Acesso em: 18 out 2008.

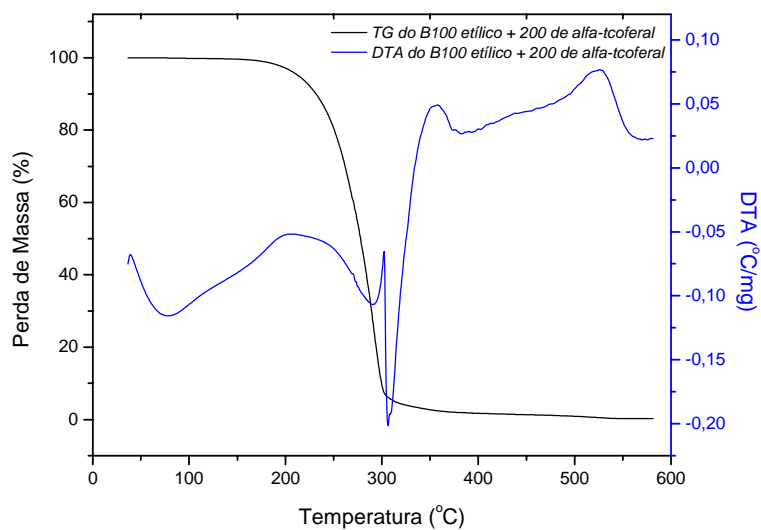
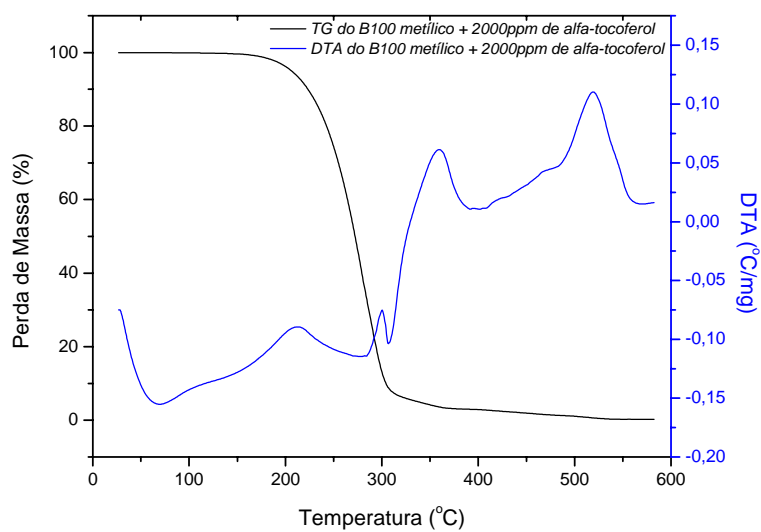
## APÊNDICE A – Gráficos sobrepostos TG/DTA

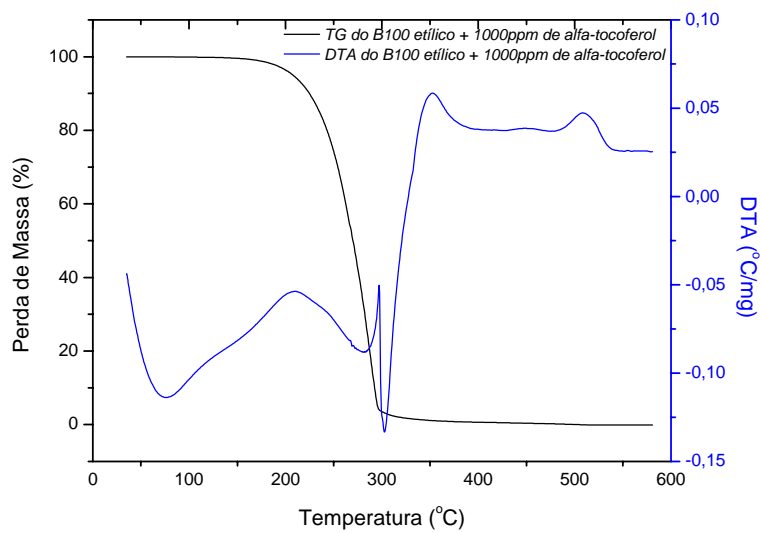
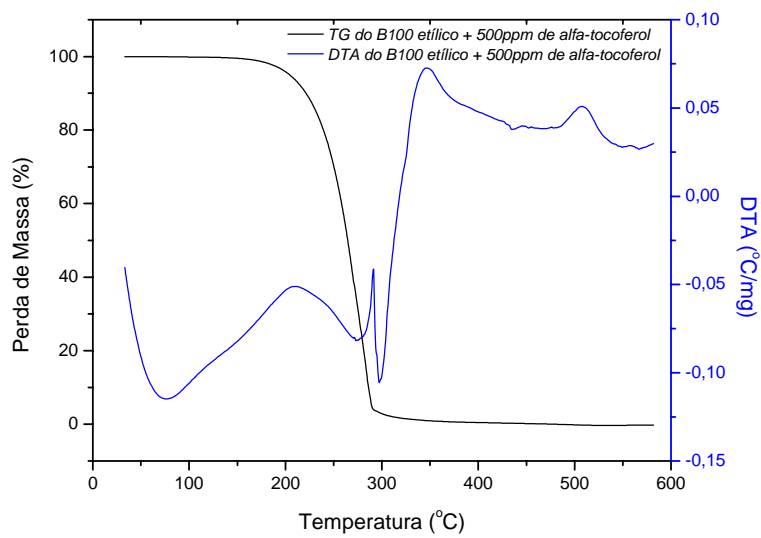


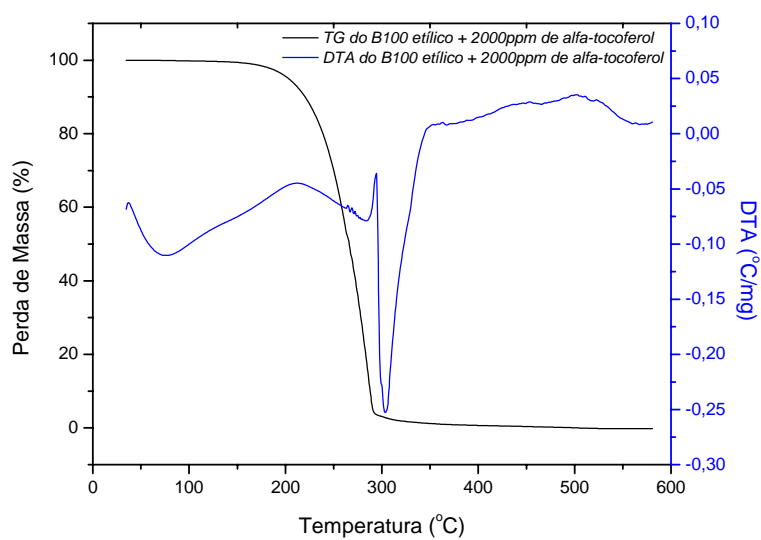
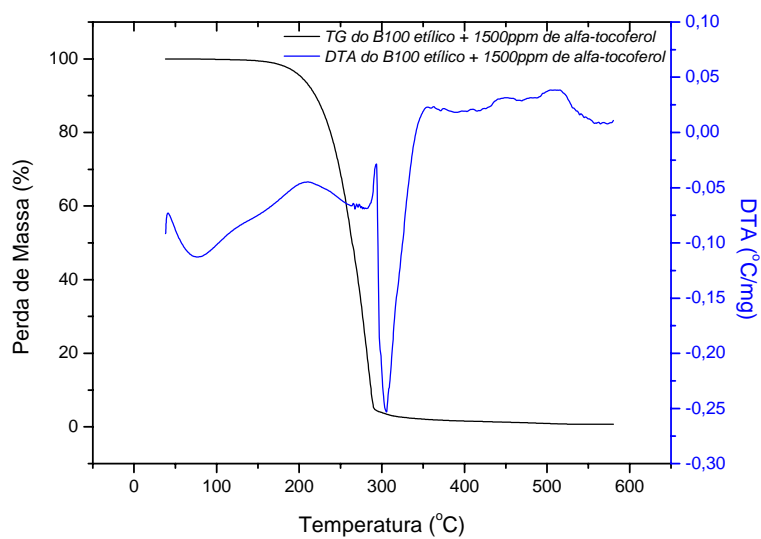


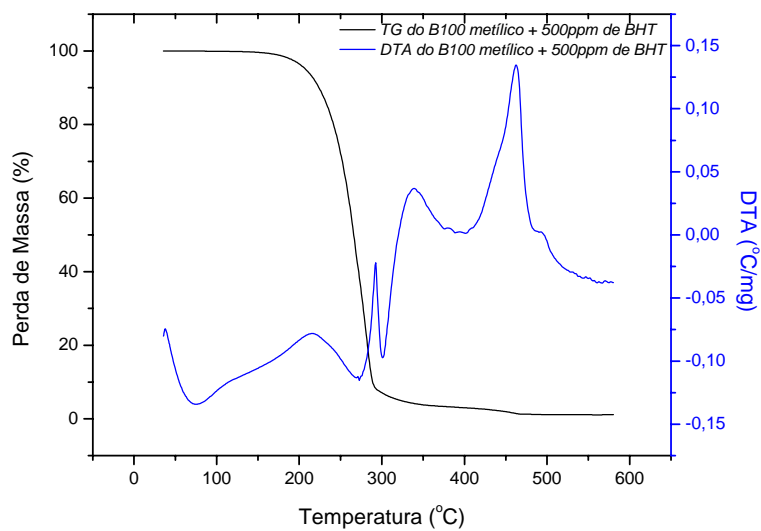
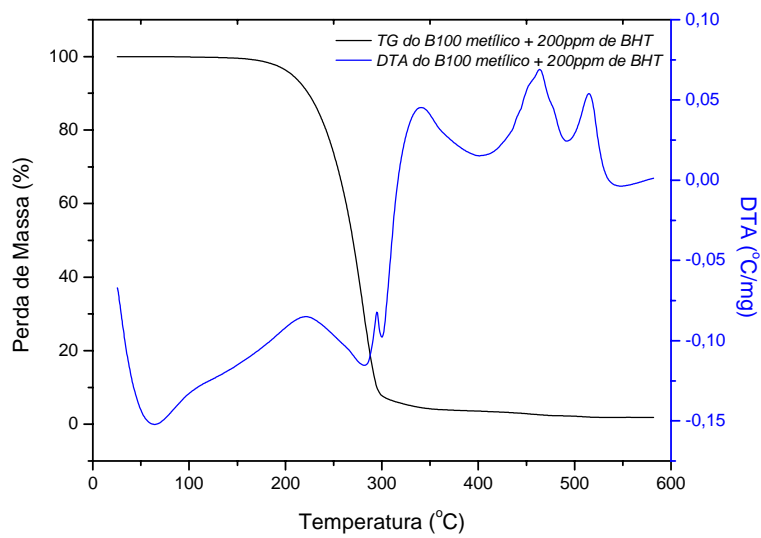


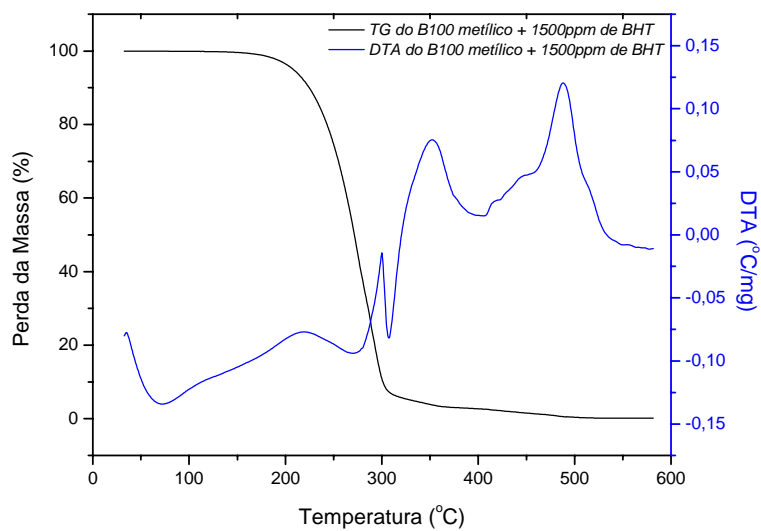
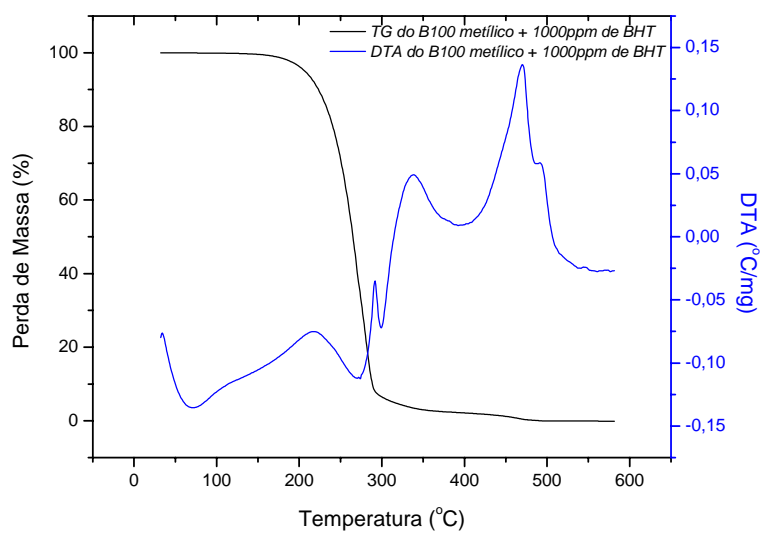


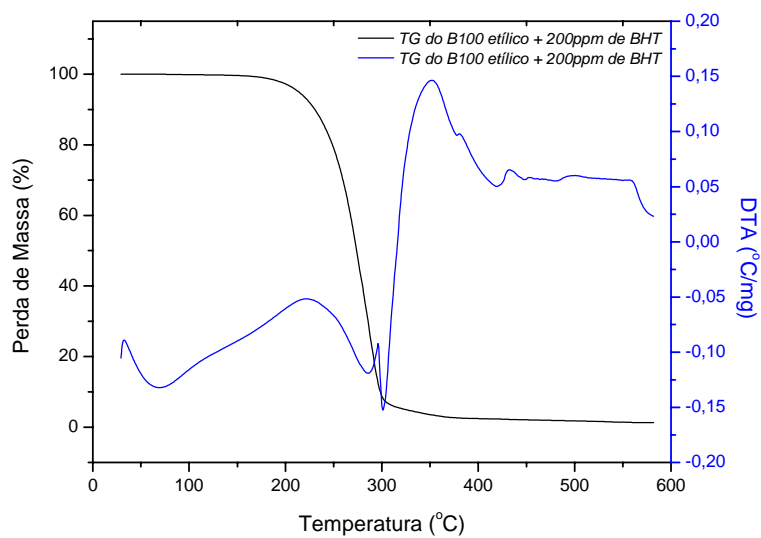
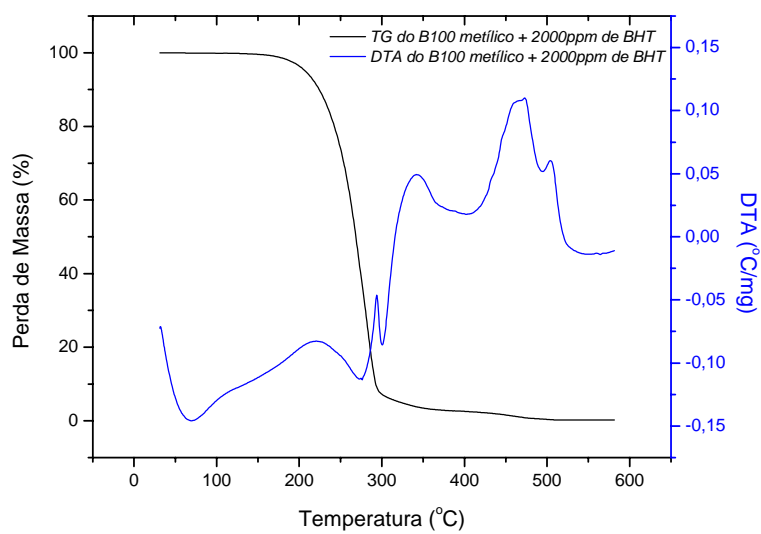




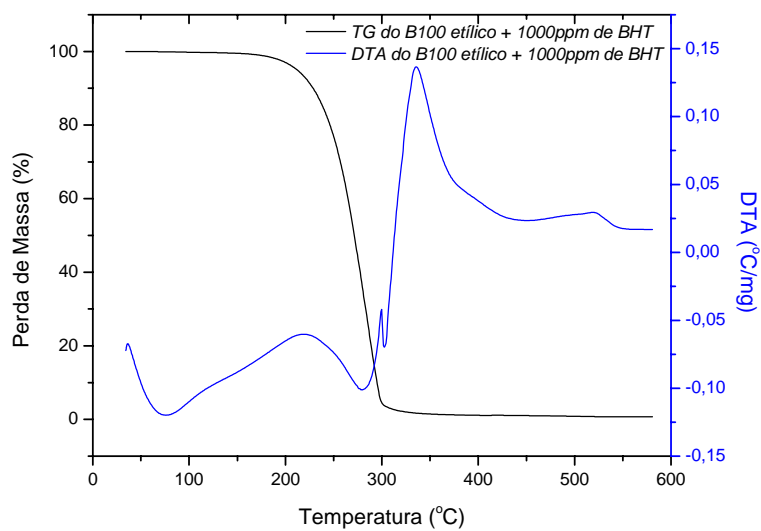
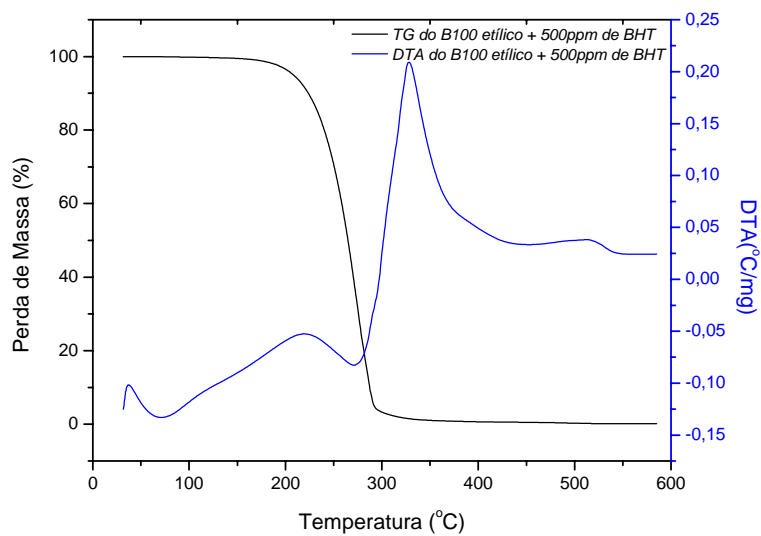


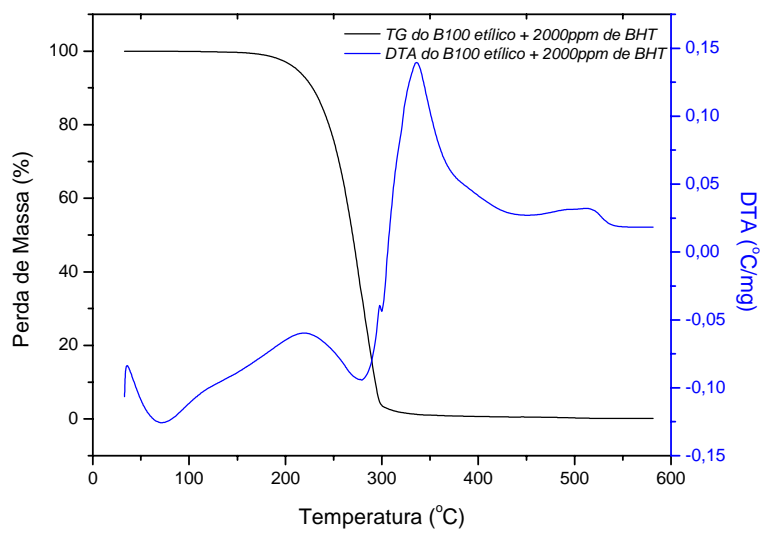
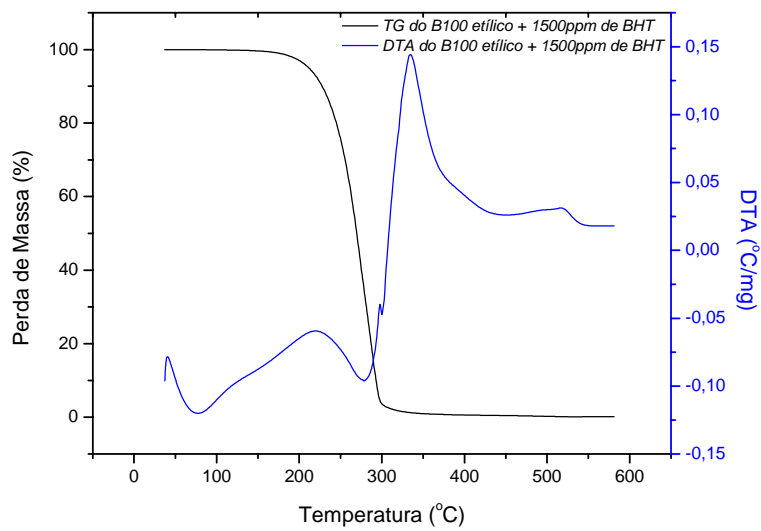


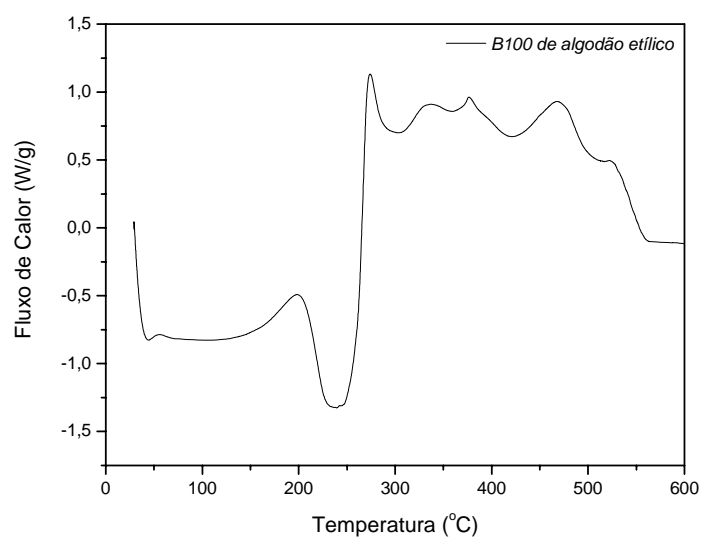
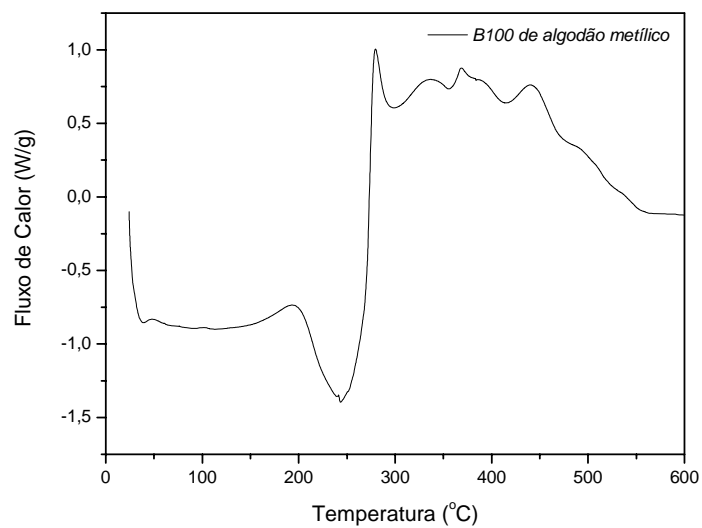


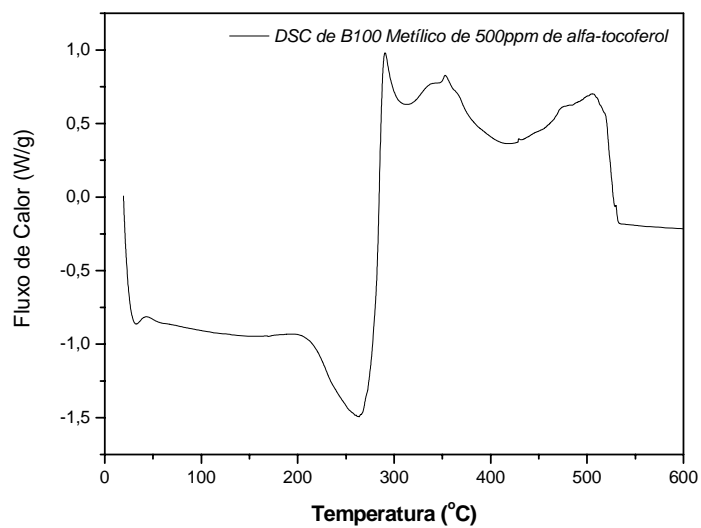
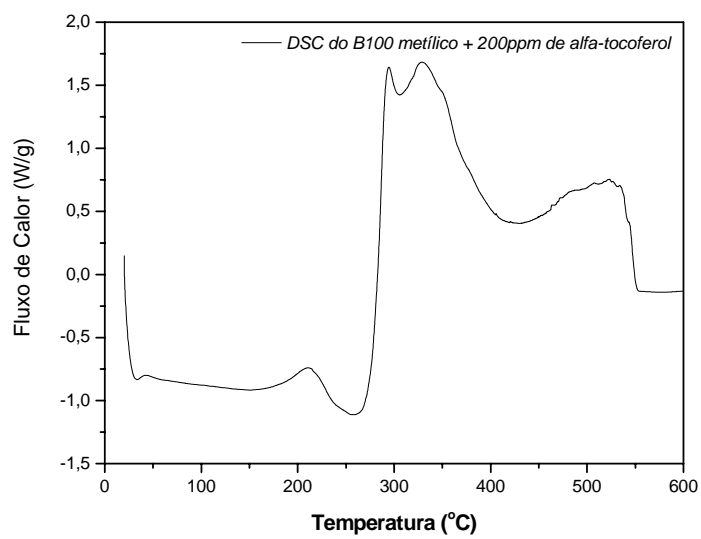


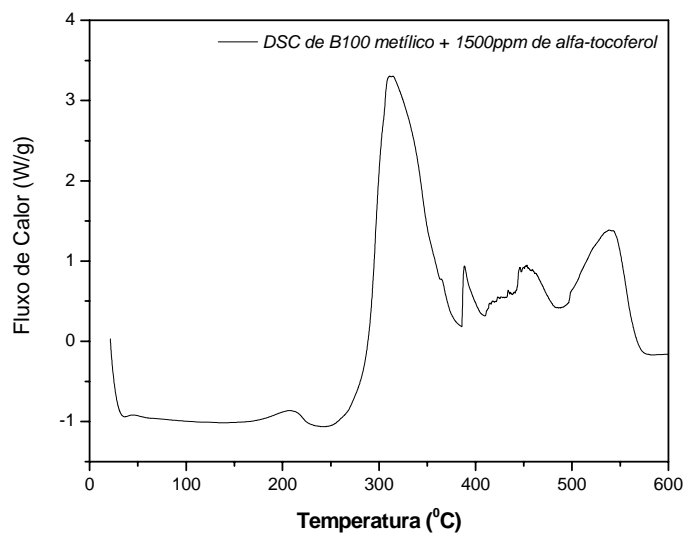
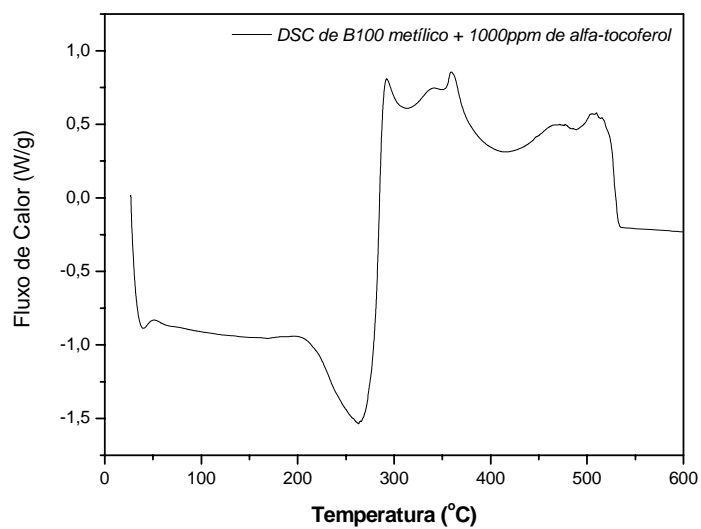


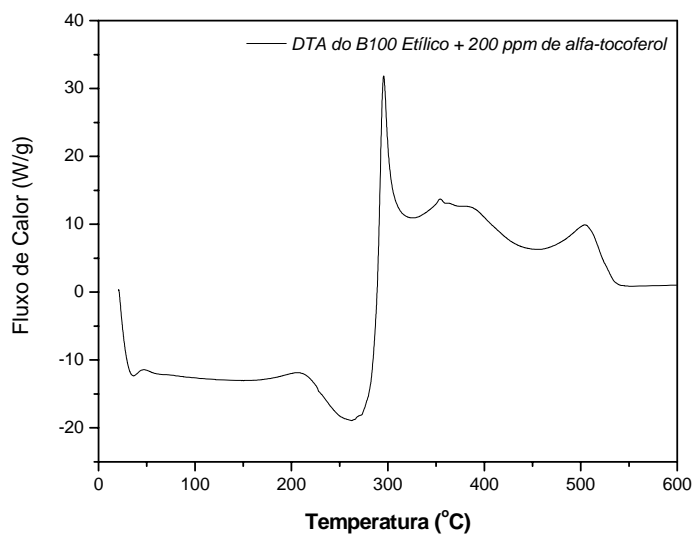
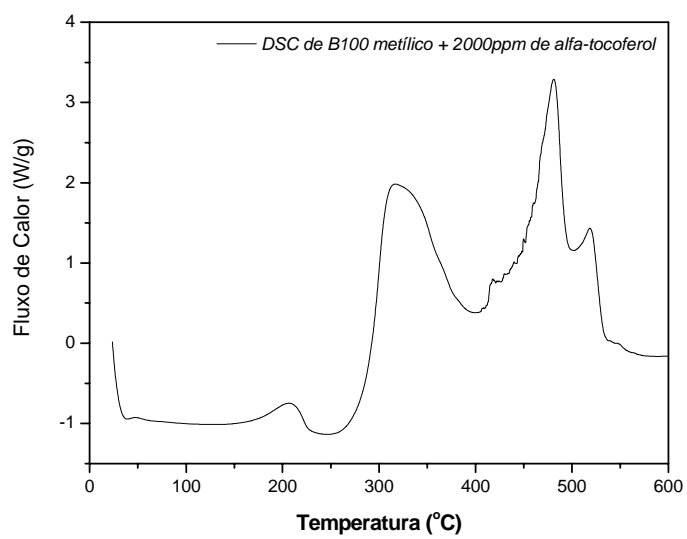


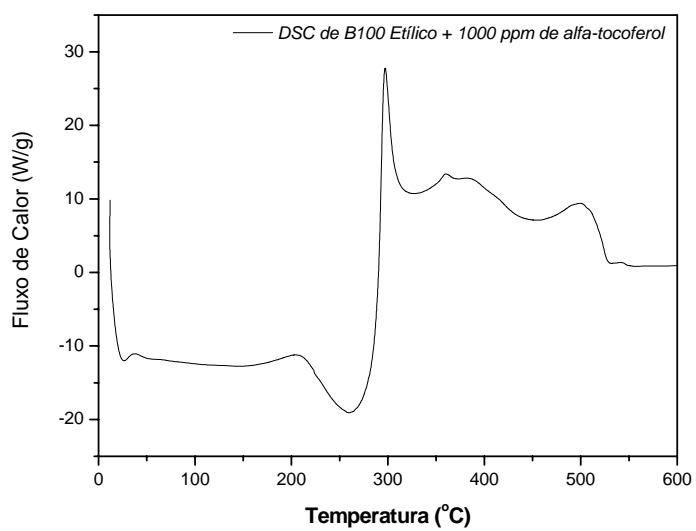
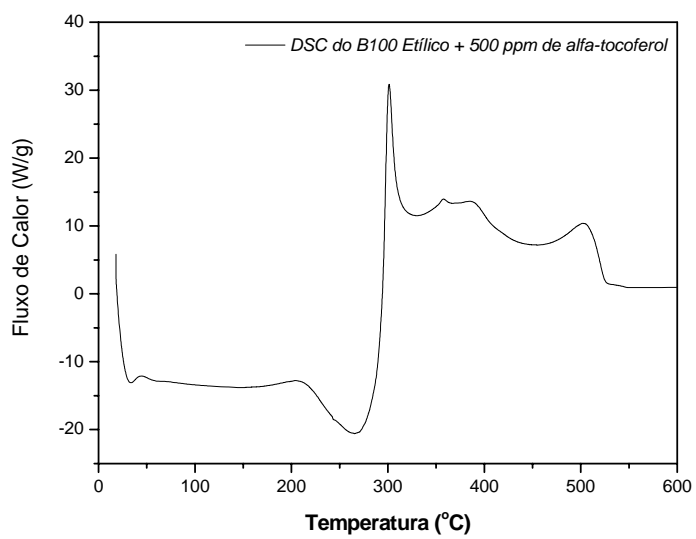


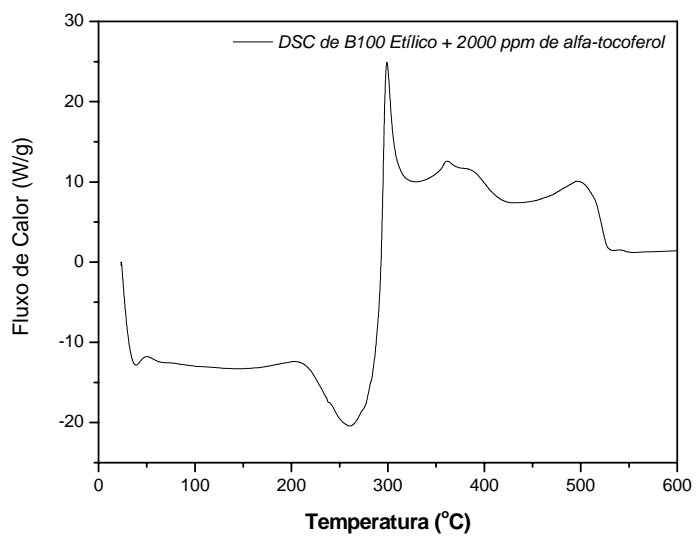
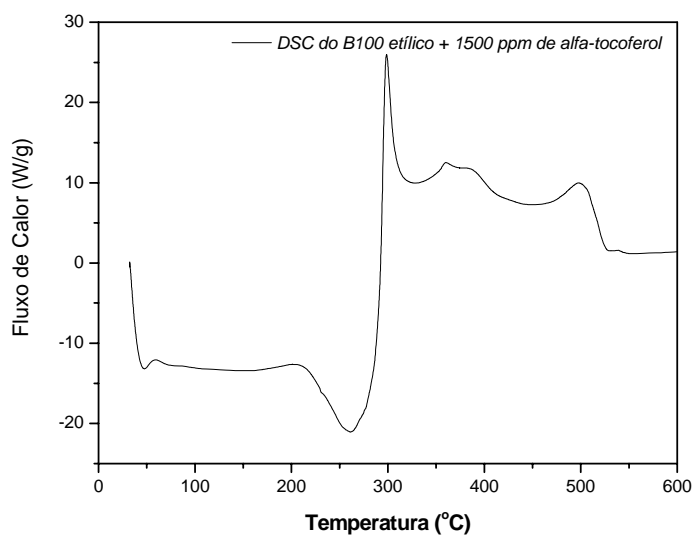
**APÊNDICE B - Gráficos DSC**



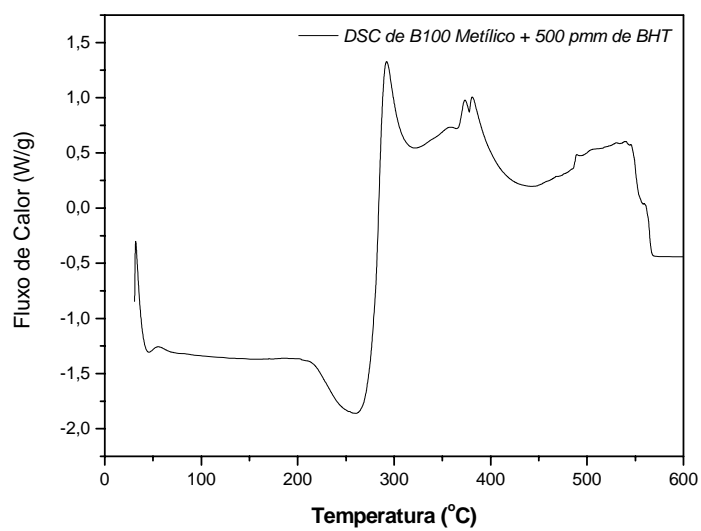
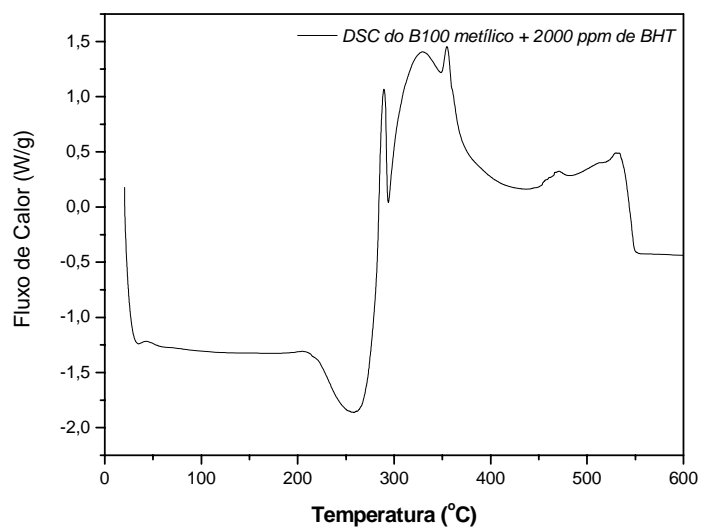


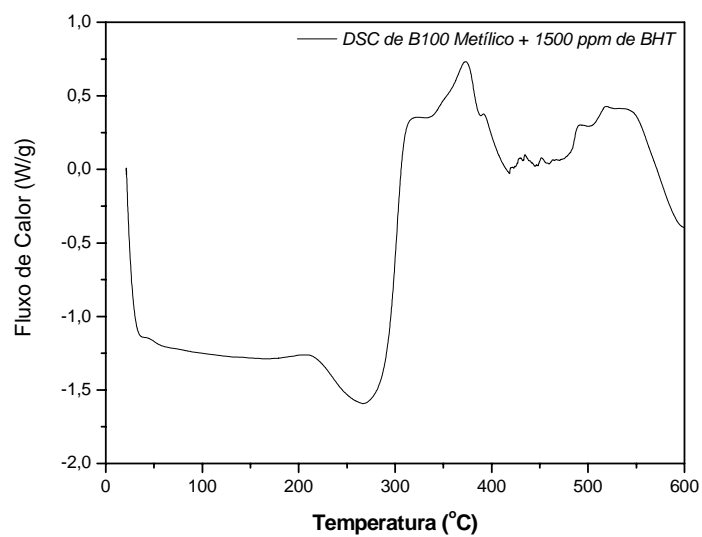
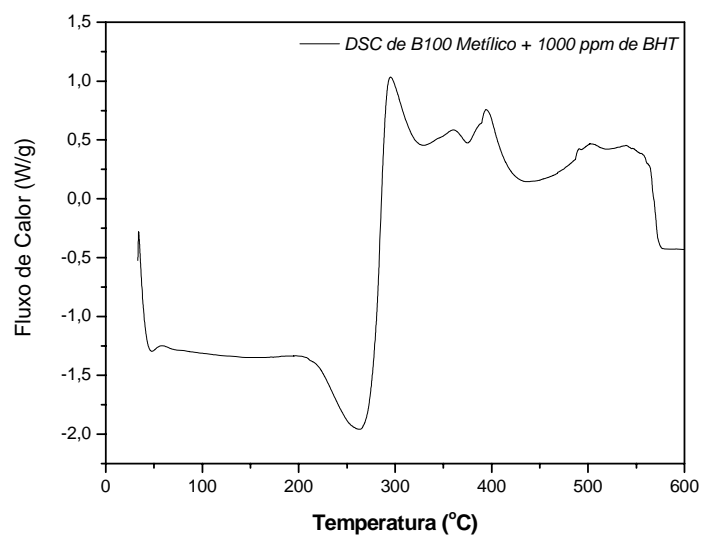


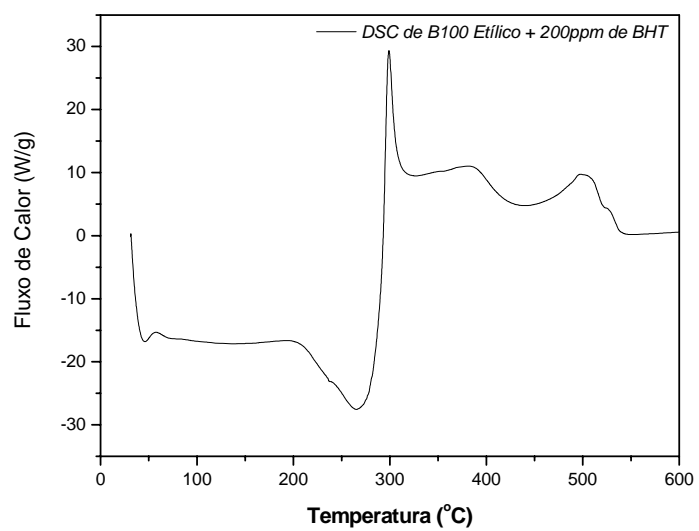
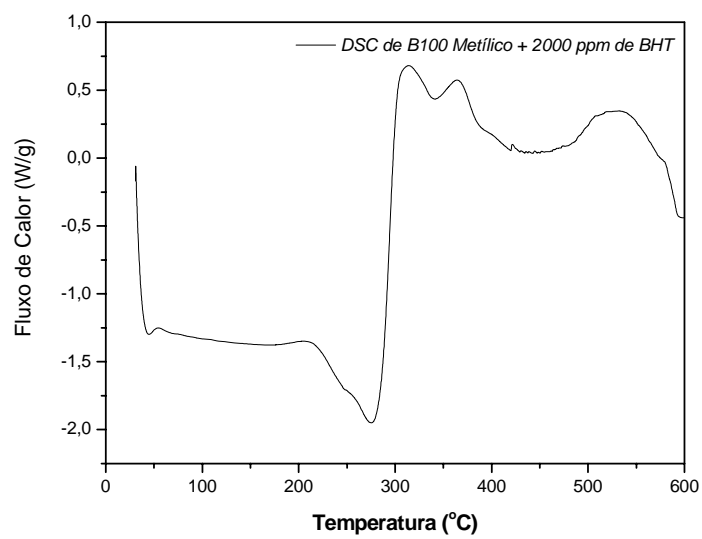


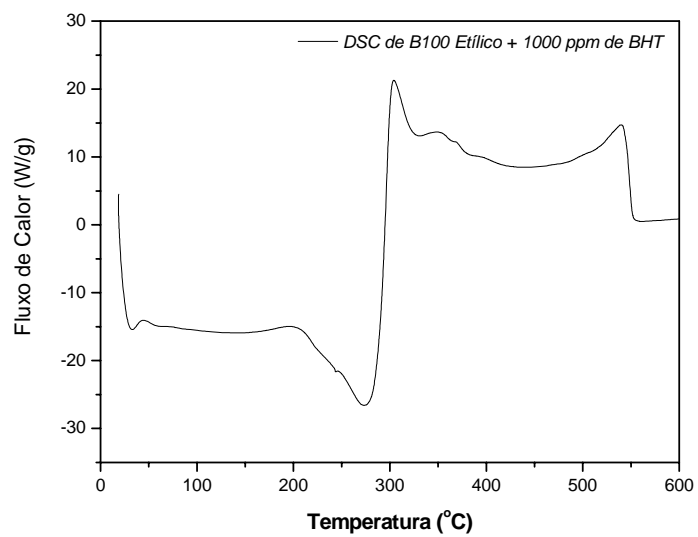
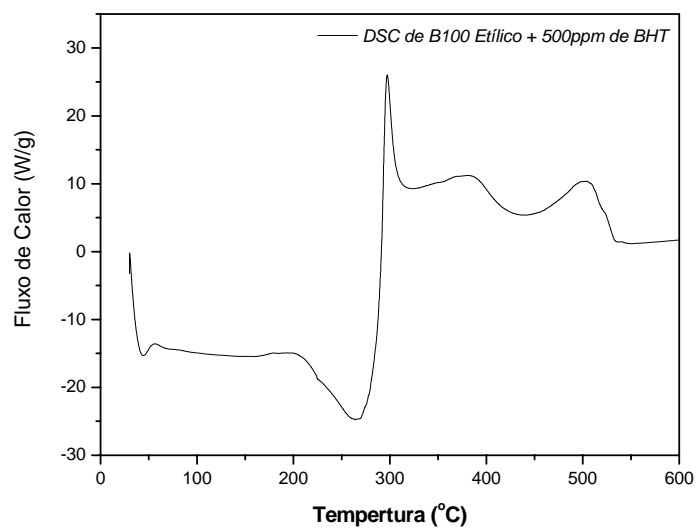


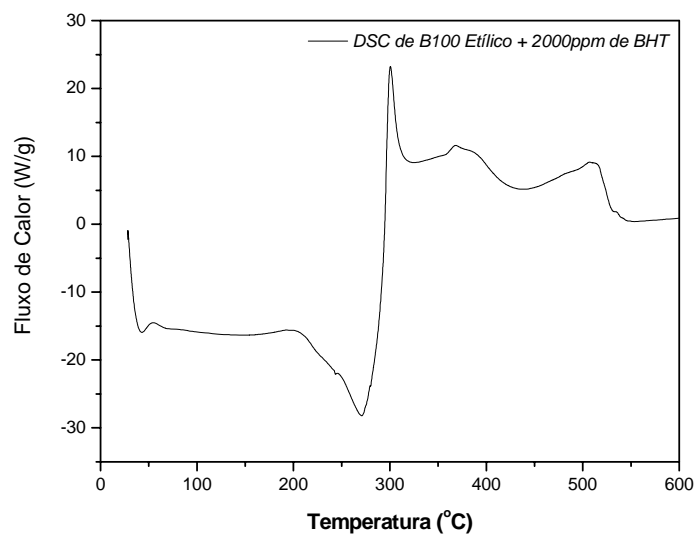
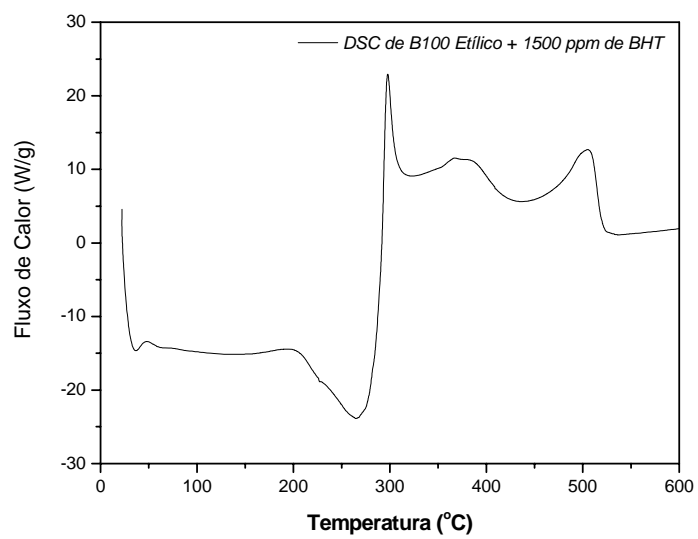




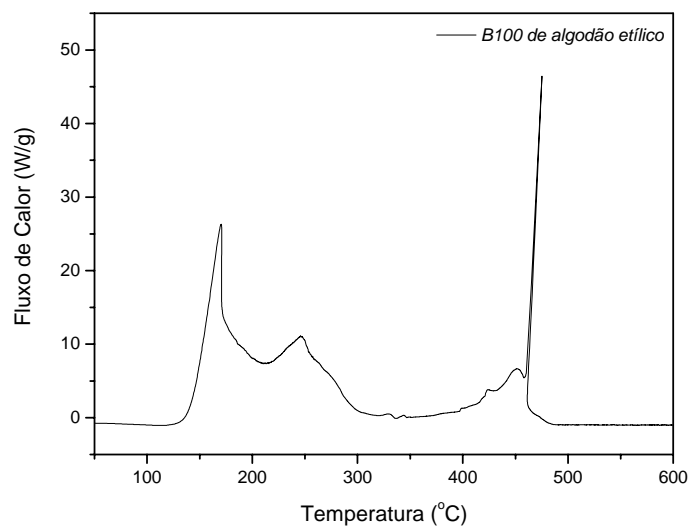
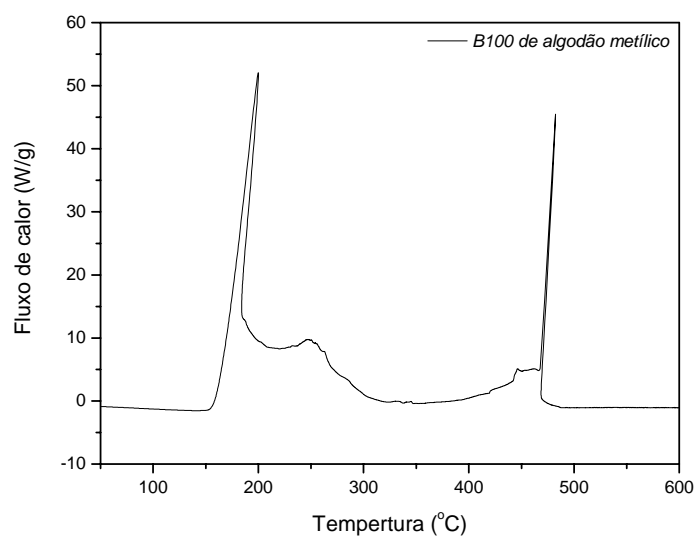


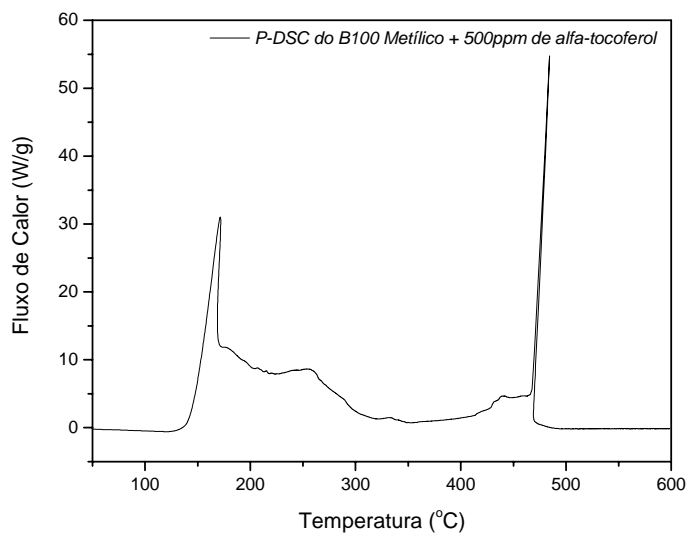
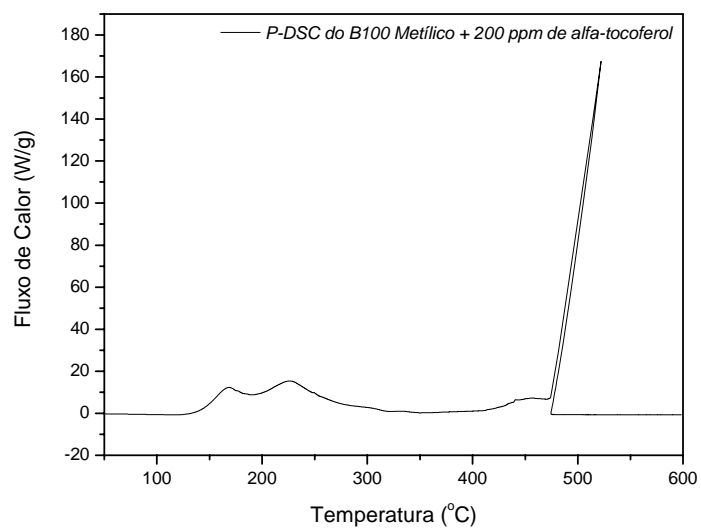


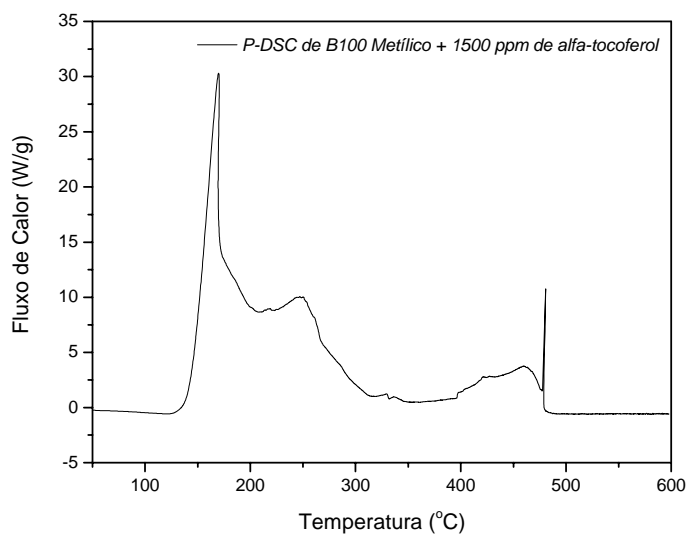
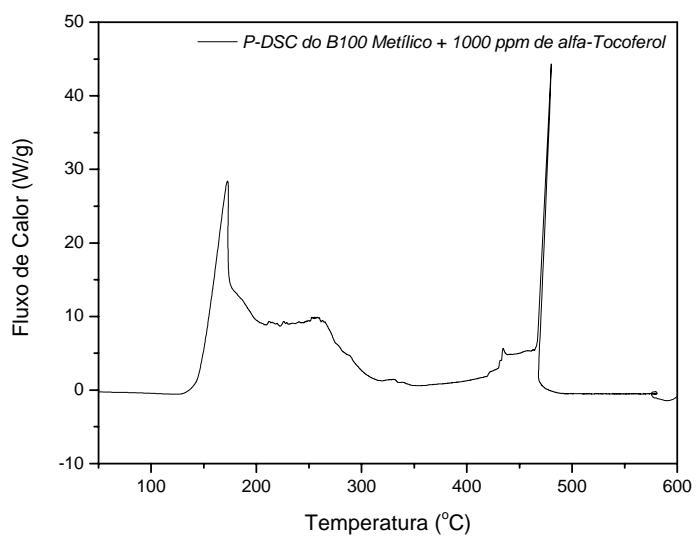




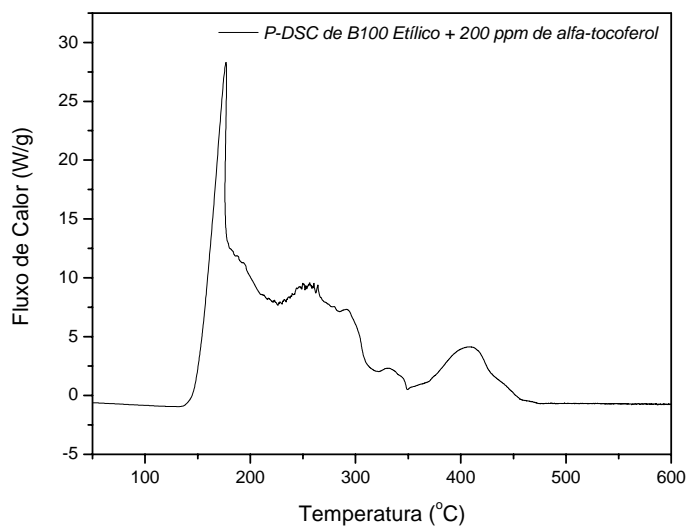
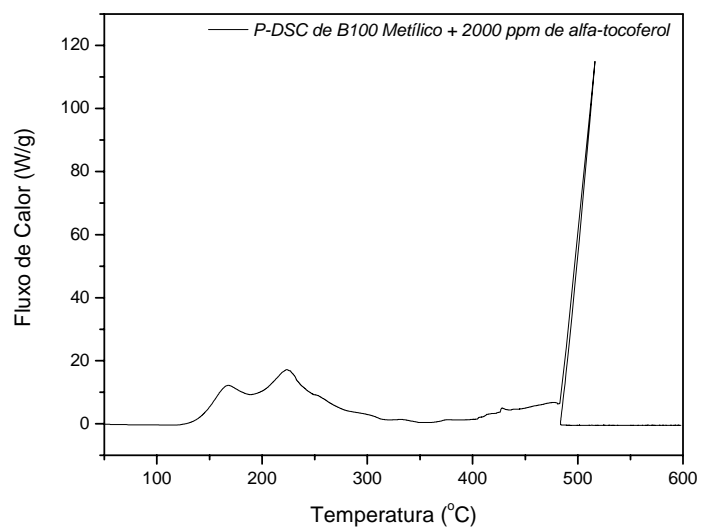
## APÊNDICE C - Gráficos P-DSC (Dinâmico)

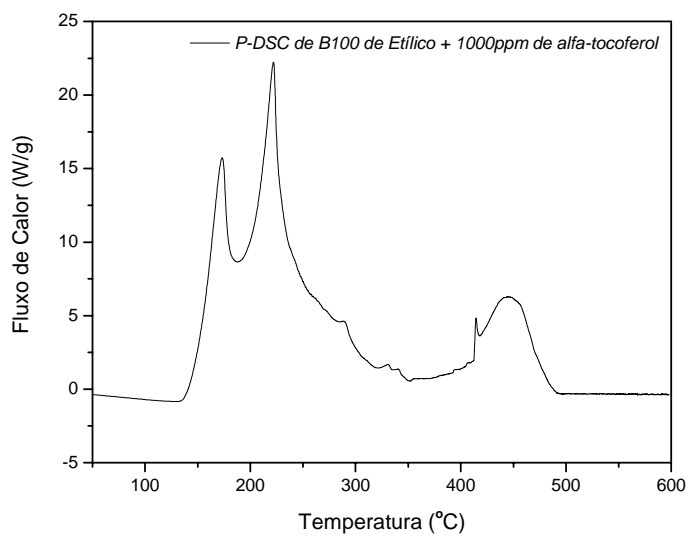
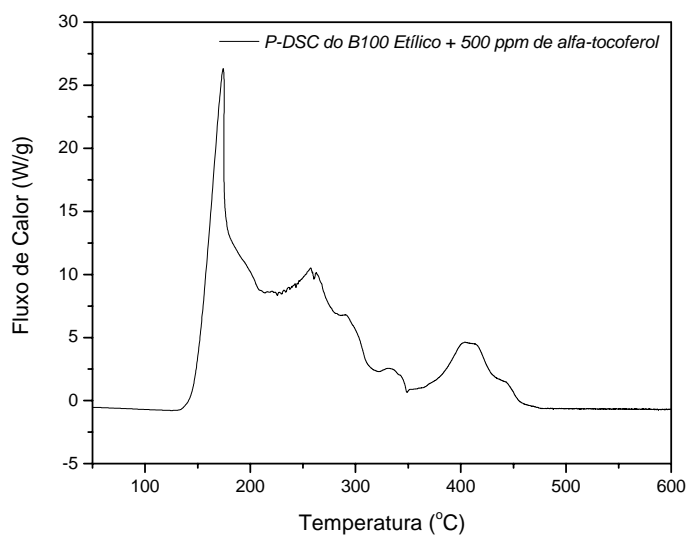


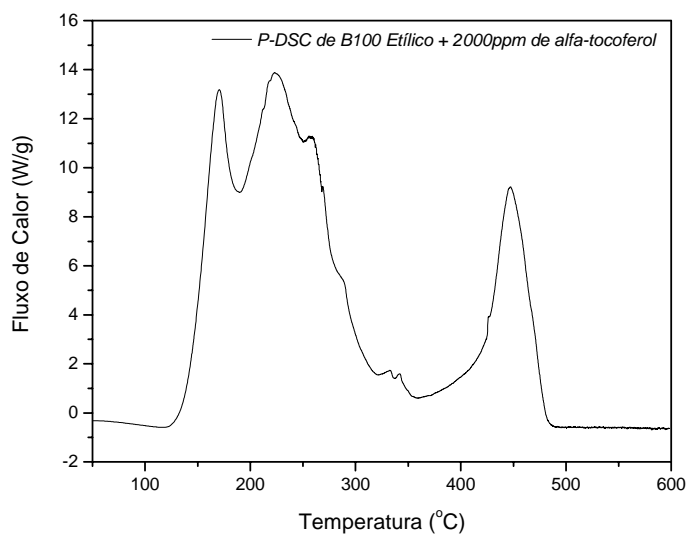
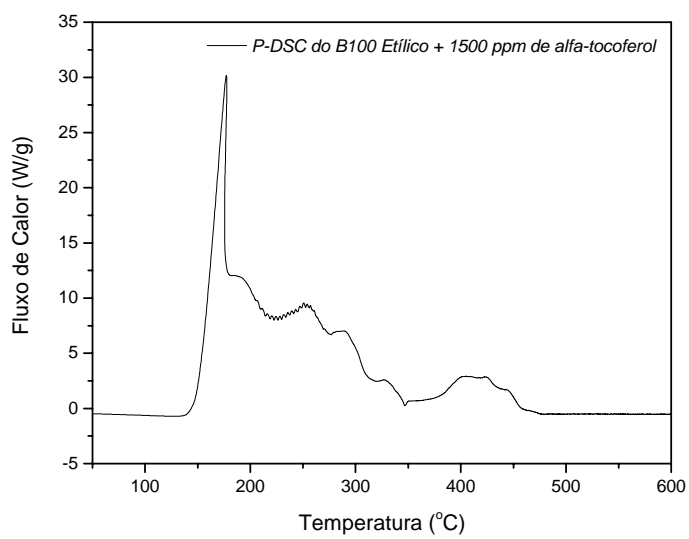


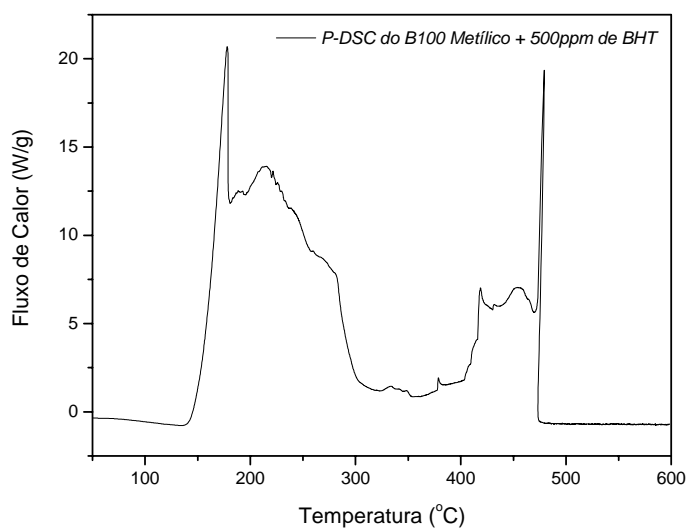
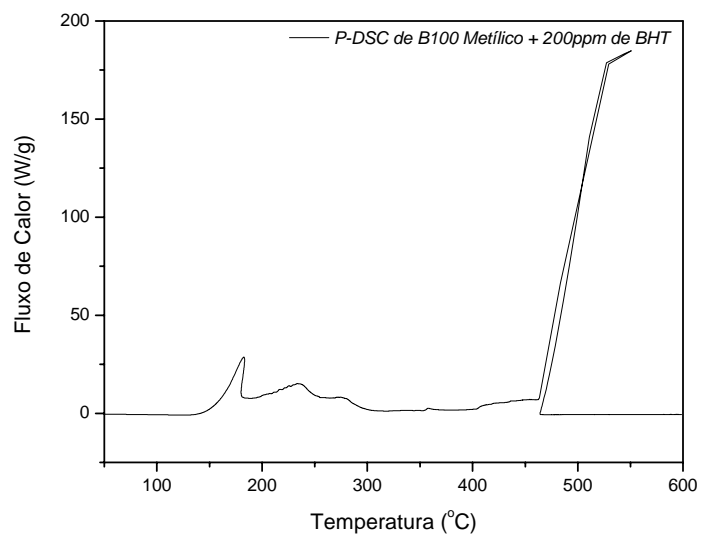


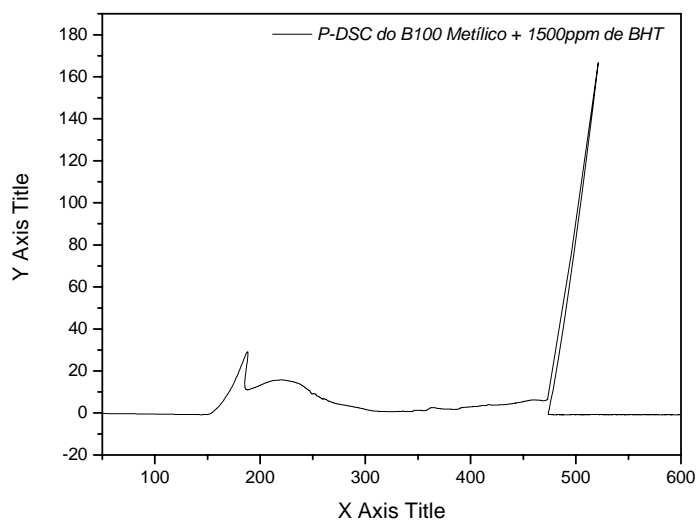
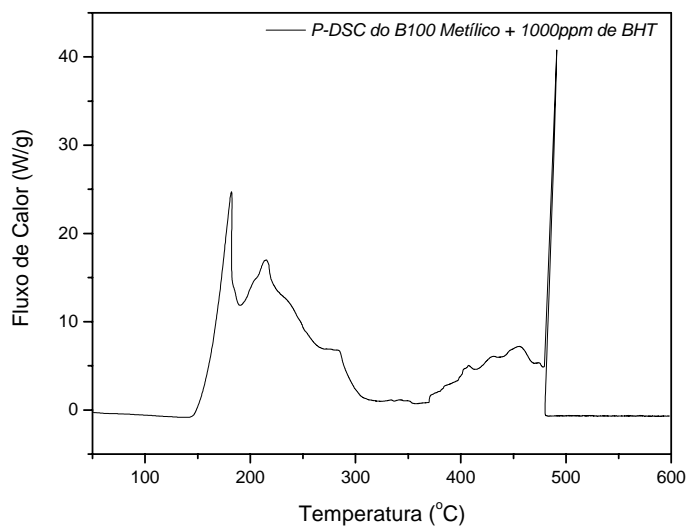


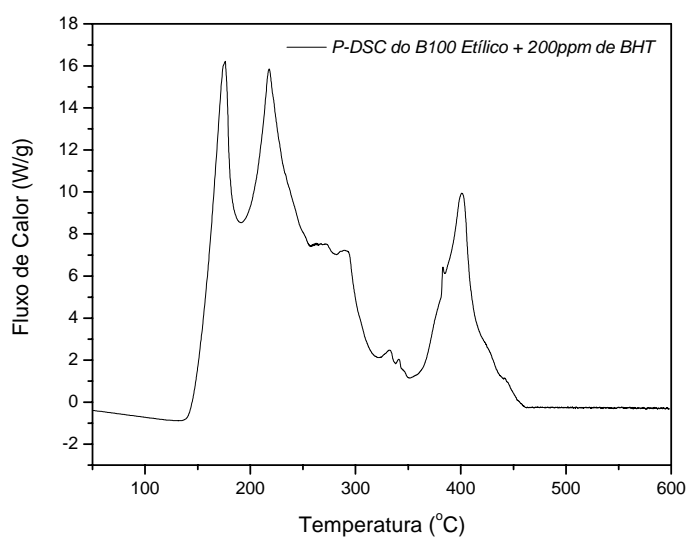
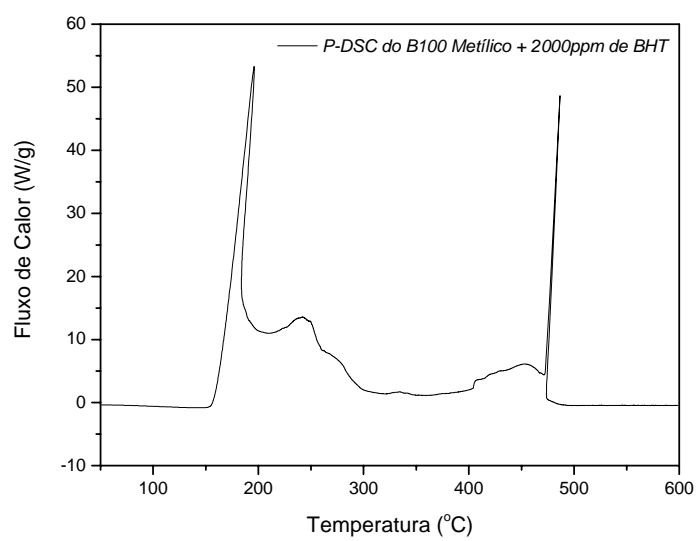


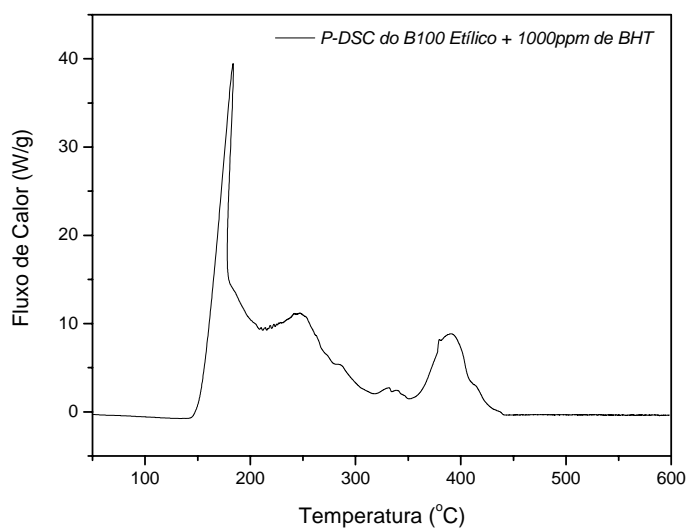
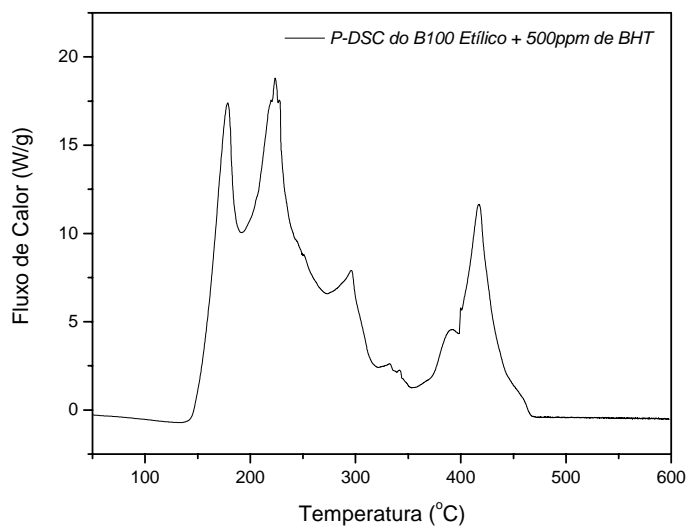


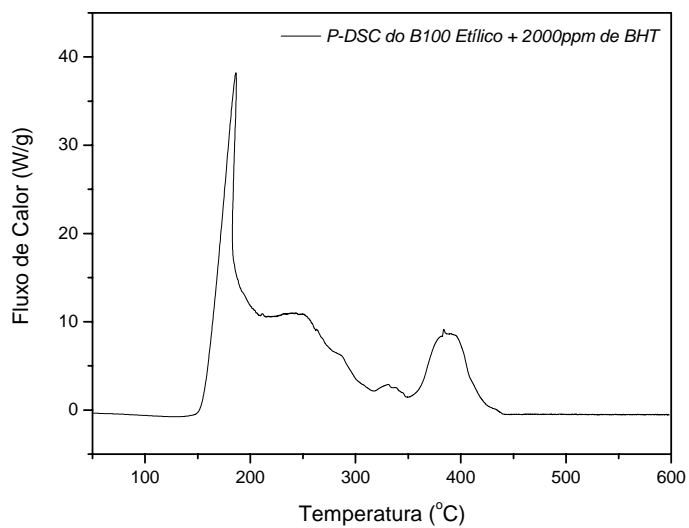
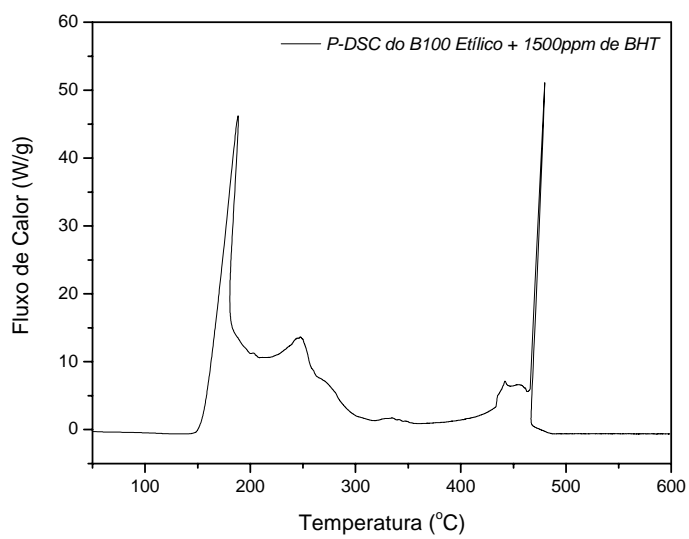














---

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

---

RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008

---

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

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

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

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

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

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

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

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

**(Nota)**

**Art. 2º** Para efeitos desta Resolução, define-se:

I – biodiesel – B100 – combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução;

II – mistura óleo diesel/ biodiesel – BX – combustível comercial composto de (100-X)% em volume de óleo diesel, conforme especificação da ANP, e X% em volume do biodiesel, que deverá atender à regulamentação vigente;

III – mistura autorizada óleo diesel/ biodiesel – combustível composto de biodiesel e óleo diesel em proporção definida quando da autorização concedida para uso experimental ou para uso específico conforme legislação específica;

IV – produtor de biodiesel – pessoa jurídica autorizada pela ANP para a produção de biodiesel.

V – distribuidor – pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura óleo diesel/ biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos;

VI – batelada – quantidade segregada de produto em um único tanque que possa ser caracterizada por um "Certificado da Qualidade".

**Art.3º** O biodiesel só poderá ser comercializado pelos Produtores, Importadores e Exportadores de biodiesel. Distribuidores e Refinarias autorizadas pela ANP.

§ 1º Somente os Distribuidores e as Refinarias autorizados pela ANP poderão proceder mistura óleo diesel/ biodiesel para efetivar sua comercialização.

§ 2º É vedada a comercialização do biodiesel diretamente de produtores, importadores ou exportadores a revendedores.

**Art. 4º** Os Produtores e Importadores de biodiesel deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 2 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha, de 1 (um) litro, referente à batelada do produto comercializado, armazenado em embalagem apropriada de 1 (um) litro de capacidade, fechada com batoque e tampa plástica com lacre, que deixe evidências em caso de violação, mantida em local protegido de luminosidade e acompanhada de Certificado da Qualidade.

§ 1º O Certificado da Qualidade deverá indicar a data de produção, as matérias-primas utilizadas para obtenção do biodiesel, suas respectivas proporções e observar todos os itens da especificação constante do Regulamento Técnico, bem como ser firmado pelo responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas, com a indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 2º O produto somente poderá ser liberado para a comercialização após a sua certificação, com a emissão do respectivo Certificado da Qualidade, que deverá acompanhar o produto.

§ 3º Após a data de análise de controle de qualidade da amostra, constante do Certificado da Qualidade, se o produto não for comercializado no prazo máximo de 1 (um) mês, deverá ser novamente analisada a massa específica a 20°C. Caso a diferença encontrada com relação à massa específica a 20°C do Certificado da Qualidade seja inferior a 3,0 kg/m<sup>3</sup>, deverão ser novamente avaliadas o teor de água, o índice de acidez e a estabilidade à oxidação a 110°C. Caso a diferença seja superior a 3,0 kg/m<sup>3</sup>, deverá ser realizada a recertificação completa segundo esta Resolução.

§ 4º As análises constantes do Certificado da Qualidade só poderão ser realizadas em laboratório próprio do produtor ou contratado, os quais deverão ser cadastrados pela ANP conforme Resolução ANP nº [31](#) de 21 de outubro de 2008.

**(Nota)**

§ 5º (Revogado).

**(Nota)**

§ 6º No caso de certificação do biodiesel utilizando laboratório próprio e contratado, o Produtor deverá emitir Certificado da Qualidade único, agrupando todos os resultados que tenha recebido do laboratório cadastrado pela ANP. Esse Certificado deverá indicar o laboratório responsável por cada ensaio.

§ 7º A amostra-testemunha e seu Certificado da Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária, pelo prazo mínimo de 2 meses e 12 meses, respectivamente.

§ 8º Os Produtores deverão enviar à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês, os dados de qualidade constantes dos Certificados da Qualidade, emitidos no mês anterior, com a devida indicação do material graxo e álcool usados para a produção do biodiesel certificado.

§ 9º Os Produtores deverão enviar à ANP, até 15 (quinze) dias após o final de cada trimestre civil, os resultados de uma análise completa (considerando todas as características e métodos da especificação) de uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre correspondente e, em caso de nesse período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar um número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

§ 10. Os dados de qualidade mencionados nos parágrafos oitavo e nono deste artigo deverão ser encaminhados, em formato eletrônico, seguindo os modelos disponíveis no sítio da ANP, para o endereço: [cerbiodiesel@anp.gov.br](mailto:cerbiodiesel@anp.gov.br).

§ 11. A ANP poderá cancelar o cadastro de laboratório indicado pelo Produtor, quando da detecção de não-conformidade quanto ao processo de certificação de biodiesel.

**Art. 5º** A documentação fiscal, referente às operações de comercialização e de transferência de biodiesel realizadas pelos Produtores e Importadores de biodiesel, deverá ser acompanhada de cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico.

Parágrafo único. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverão estar indicados, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.

**Art. 6º** A ANP poderá, a qualquer tempo, submeter os Produtores e Importadores de biodiesel, bem como os laboratórios contratados à inspeção técnica de qualidade sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução, bem como coletar amostra de biodiesel para análise em laboratórios contratados.

§ 1º Esta inspeção técnica poderá ser executada diretamente pela ANP com apoio de entidade contratada ou órgão competente sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto na qualidade e confiabilidade das atividades de que trata esta Resolução.

§ 2º O produtor ou laboratório cadastrado na ANP ficará obrigado a apresentar documentação comprobatória das atividades envolvidas no controle de qualidade do biodiesel, caso seja solicitado.

**Art. 7º** É proibida adição ao biodiesel de: corante em qualquer etapa e quaisquer substâncias que alterem a qualidade do biodiesel na etapa de distribuição.

**Art. 8º** A adição de aditivos ao biodiesel na fase de produção deve ser informada no Certificado da Qualidade, cabendo classificar o tipo.

**Art. 9º** O não atendimento ao estabelecido na presente Resolução sujeita os infratores às sanções administrativas previstas na Lei nº [9.847](#), de 26 de outubro de 1999, alterada pela Lei nº [11.097](#), de 13 de janeiro de 2005, e no Decreto nº [2.953](#), de 28 de janeiro de 1999, sem prejuízo das penalidades de natureza civil e penal.

**Art. 10.** Os casos não contemplados nesta Resolução serão analisados pela Diretoria da ANP.

**Art. 11.** Fica concedido, aos produtores e importadores de biodiesel, o prazo máximo de até 30 de junho de 2008 para atendimento ao disposto no Regulamento Técnico anexo a esta Resolução, período no qual poderão ainda atender à especificação constante da Resolução ANP nº [42](#), de 24 de novembro 2004.

**Art. 12.** Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União.

**Art. 13.** Fica revogada a Resolução ANP nº [42](#), de 24 de novembro 2004, observados os termos do art. 11 desta Resolução.

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

ANEXO

## REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 1/2008

### 1. Objetivo

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

### 2. Normas Aplicáveis

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

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

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

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

#### 2.1. Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos – Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da massa específica,

	densidade relativa e °API – Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo – Determinação da corrosividade – método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo – Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15341	Biodiesel – Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15342	Biodiesel – Determinação de monoglicerídeos, diglicerídeos e ésteres totais em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15343	Biodiesel – Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel – Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel de mamona
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica

## 2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D445	Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D613	Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D664	Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
ASTM D874	Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D1298	Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer
ASTM D4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D4530	Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D4951	Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ASTM D5453	Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D6304	Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fisher Titration
ASTM D6371	Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels

ASTM D6584	Determination of Free and Total Glycerine in biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography
ASTM D6890	Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber

### 2.3. Métodos EN/ ISO

MÉTODO	TÍTULO
EN 116	Determination of Cold Filter Plugging Point
EN ISO 2160	Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test
EN 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 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	-

			-	-	EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5)	6584 (10)	-  EN 14105 (10)  EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5)	6584 (10)	-  EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5)  15344 (5)	6584 (10)	-  -  EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de lodo (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 **b** 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.