

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 termoanalítica da eficiência de antioxidantes
na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona

Luzia Patrícia Fernandes de Carvalho Galvão

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, novembro de 2007

LUZIA PATRÍCIA FERNANDES DE CARVALHO GALVÃO

AVALIAÇÃO TERMOANALÍTICA DA
EFICIÊNCIA DE ANTIOXIDANTES NA
ESTABILIDADE OXIDATIVA DO
BIODIESEL DE MAMONA

Dissertação submetida ao
Programa de Pós-graduação em
Química da Universidade
Federal do Rio Grande do
Norte, como requisito para a
obtenção do título de mestre em
Química.

Mestranda: Luzia Patrícia Fernandes de Carvalho Galvão

Orientador: Prof. Dr. Valter José Fernandes Júnior

Natal-RN

2007

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial Especializada do Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Galvão, Luzia Patrícia Fernandes de Carvalho.

Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona / Luzia Patrícia Fernandes de Carvalho Galvão. – Natal, 2007.

159 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Valter José Fernandes Júnior.

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

1. Biodiesel - Dissertação. 2. Estabilidade oxidativa - Dissertação. 3. Antioxidantes - Dissertação. 4. Indução oxidativa - Dissertação. 5. Termogravimetria - Dissertação. I. Fernandes Júnior, Valter José.

RN/UF/BSE-CCET

CDU: 665.75

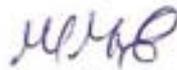
LUZIA PATRÍCIA FERNANDES DE CARVALHO GALVÃO

**AVALIAÇÃO TERMOANALÍTICA DA EFICIÊNCIA DE ANTIOXIDANTES NA
ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE MAMONA**

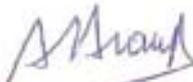
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 19/11/2007

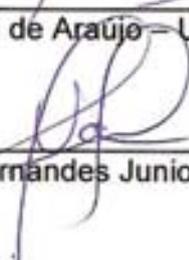
Comissão Examinadora:



Prof. Dra. Marta Maria da Conceição – UFCG/Cuité-PB



Prof. Dr. Antonio Souza de Araújo – UFRN



Prof. Dr. Valter José Fernandes Junior – UFRN (orientador)

**Dedico este trabalho aos meus pais, Joel e Lourdes,
que sempre me apoiaram em tudo na minha vida. Amo vocês!!!**

Agradecimentos

Ao nosso bom Deus, por sua infinita sabedoria e bondade, proporcionou-me paciência, sabedoria e amor durante toda minha vida.

Ao professor Dr. Valter José Fernandes Júnior pelos seus valiosos ensinamentos e orientação na trajetória desta dissertação, e sobre tudo por seu carisma e simplicidade.

Aos professores Dr. Antônio Souza de Araújo, Dr. José Melo de Carvalho, pelo apoio durante a realização deste trabalho e pelo companheirismo.

Ao professor Dr. Antonio Gouveia de Souza por conceder a realização da parte pratica no seu laboratório de pesquisa, seu carisma e apoio.

Ao professor Nývák Csaba da Universidade de Budapest, pela dedicação em ajuda-me nas interpretações dos resultados, e sobre tudo pelo seu carisma e simplicidade.

Aos professores do programa de mestrado em química – PPGQ da UFRN- que sem dúvida contribuíram significativamente para meu aprimoramento profissional.

Aos colegas do Laboratório de Catálise e Petroquímica e do Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes da UFRN pelo apoio, companheirismo, amizade e dedicação durante o desenvolvimento do trabalho. Esses colegas são: Stevie, Marcela, Edjane, Hellyda, Amanda, Marcílio, Késia, Joana, Solange, Ricardo, Aline, Geraldo, Thiago, Regina, Camila, Clóvis, Lívia, André, Irani e todos estagiários no LCL.

Aos colegas do Laboratório de Combustíveis e Materias da UFPB, pelo apoio, companheirismo e não medirem esforços para auxiliar-me na realização das análises. Esses colegas são: Roberlúcia, Aline, Manoel, Geuza e Prof. Dr^a. Marta Maria da Conceição, e principalmente, Raul pela sua amizade, apoio e auxílio na realização das minhas análises.

Aos meus colegas da pós-graduação pelo companheirismo e carinho.

Minha família que em todos os momentos de alegrias e tristezas me proporcionaram confiança, calma, amor e carinho para que eu pudesse concluir meu mestrado.

Muito Obrigada!!!!!!!!!!

“Procure ser uma pessoa de valor, em vez de procurar ser uma pessoa de sucesso.
O sucesso é consequência”.

Albert Einstein.

Resumo

O biodiesel é definido como o derivado mono-álquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores ciclo diesel. O biodiesel é susceptível à oxidação quando exposto ao ar e este processo de oxidação afeta a qualidade do combustível, principalmente em decorrência de longos períodos de armazenamento. Em função disso, a estabilidade à oxidação tem sido foco de inúmeras pesquisas, pois afeta diretamente os produtores de combustíveis, distribuidores e usuários. Um das possibilidades de aumentar a resistência do biodiesel à autooxidação é o tratamento com inibidores de oxidação. Os antioxidantes podem ser utilizados como possíveis inibidores dos efeitos da oxidação sobre a viscosidade cinemática e o índice de acidez do biodiesel, aumentando assim estabilidade oxidativa. Este trabalho teve objetivo de examinar a eficiência dos antioxidantes, α -tocoferol e o hidróxi-tolueno butilado (BHT), adicionado no biodiesel metílico de mamona, através da Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão (P-DSC), Termogravimetria (TG) e PetroOXY. Os resultados obtidos mostraram que o uso do antioxidante BHT, na concentração de 2000ppm, aumentou a resistência à oxidação do biodiesel e tempo de indução oxidativa (OIT), revelando-se um melhor resultado como antioxidante do que o α -tocoferol. Na análise termogravimétrica, observou-se que o biodiesel apresentou uma temperatura de decomposição inicial menor que a do óleo, demonstrando ser mais volátil, aproximando-se do diesel e se caracterizando com combustível alternativo. As análises reológicas indicaram que cada amostra do biodiesel comportou-se como fluido newtoniano.

Palavras-chave: Biodiesel. Estabilidade oxidativa. Antioxidantes. Tempo de indução oxidativa. Termogravimetria. PetroOXY.

Abstract

The biodiesel is defined as the mono-alkyl ester derived from long-chain fatty acids, from renewable sources such as vegetable oils or animal fat, whose use is associated with the replacement of fossil fuels in diesel engine cycle. The biodiesel is susceptible to oxidation when exposed to air and this process of oxidation affects the quality of fuel, mainly due to long periods of storage. Because of this, the oxidation stability has been the focus of numerous researches since it directly affects the producers, distributors and users of fuel. One of the possibilities to increase the resistance of biodiesel is the autoxidation treatment with inhibitors of oxidation. The antioxidants can be used as potential inhibitors of the effects of oxidation on the kinematic viscosity and the index of acidity of biodiesel, thereby increasing oxidative stability. This work aims to examine the efficiency of antioxidants, α -tocopherol and butylated hydroxy-toluene (BHT), added the biodiesel content of remembrance through Pressurized-Differential Scanning Calorimetry (P-DSC), Thermogravimetry (TG) and Petrology. The results showed that the use of antioxidant BHT, at the concentration of 2000ppm, increased resistance to oxidation of the biodiesel and oxidative induction time (OIT), which is a better result as antioxidant than the α -tocopherol. With the thermogravimetric analysis, it was observed that the biodiesel presented an initial decomposition temperature of lower tendency than that of oil, demonstrating to be more volatile, bearing great similarity to the diesel and being characterized as an alternative fuel. The rheological analysis indicated that each sample of biodiesel behaved as a Newtonian fluid.

Keywords: Biodiesel. Oxidative stability. Antioxidants. Oxidative induction time. Thermogravimetry. PetroOXY.

Lista de Figuras

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

Figura 2.1 Esquema de funcionamento do efeito estufa	29
Figura 2.2 Reservas provadas de petróleo, segundo regiões geográficas – 2003 (bilhões barris)	31
Figura 2.3 Ciclo do motor Diesel	34
Figura 2.4 Fontes de biodiesel de acordo com as várias regiões brasileiras.....	36
Figura 2.5 Acúmulo de borras no interior do motor e depósito de carvão no bico injetor, observadas com o uso de óleo bruto de girassol	37
Figura 2.6 Constituição estrutural do óleo de mamona	39
Figura 2.7 Ciclo do carbono.....	42
Figura 2.8 Modelo ilustrativo da reação geral de transesterificação.....	43
Figura 2.9 Esquema da reação de transesterificação em passos	44
Figura 2.10 Esquema geral do mecanismo da auto-oxidação. RH - ácido graxo insaturado; R* - radical livre; ROO*- radical peróxido e ROOH – hidroperóxido.	47
Figura 2.11 Mecanismo de ação para os antioxidantes primários. ROO* e R*- radicais livres; AH-antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo e A* - radical inerte	49
Figura 2.12 A estrutura dos tocoferóis. Sendo α -tocoferol: R1 = R2 = R3 = CH3; α -tocoferol: R1 = R3 = CH3, R2 = H; α -tocoferol: R1 = H, R2 = R3 = CH3; α - tocoferol: R1 = R2 = H, R3 = CH3.....	50
Figura 2.13 Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos.....	51
Figura 2.14 Modelo de placas paralelas utilizadas por Newton para explicar a viscosidade de um líquido	53
Figura 2.15 Representação gráfica do comportamento de um fluido newtoniano.....	55
Figura 2.16 Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de fluidos pseudoplásticos.....	56
Figura 2.17 Diferentes tipos de comportamento de fluidos	58
Figura 2.18 Módulos principais de um sistema TG.....	64
Figura 2.19 Esquema do forno de uma termobalança.....	64
Figura 2.20 Curva típica de uma análise térmica diferencial. (a) Variação da	

capacidade calorífica, (b) Reação exotérmica e (c) Reação endotérmica	67
Figura 2.21 Curvas de DTA e DSC	69
Figura 2.22 Curva típica para determinação do OIT.....	72
Figura 2.23 Curva de correlação do Rancimat versus PetroOXY.....	74
Figura 2.24. Comparação em diferentes espécies de biodiesel na temperatura de rampa de 120°C e 700kPa de pressão	75
Figura 2.25 Processo de partição de uma amostra por cromatografia	76
Figura 2.26 Preenchimento de FE líquida em uma coluna cromatográfica	77
Figura 3.27 Absorção ou partição do analito em uma FE líquida	77
Figura 3. 28 Adsorção do analito em uma FE sólida	77
Figura 3. 29 Esquema do funcionamento de um cromatógrafo a gás	78
Figura 2.30 Cromograma do biodiesel de mamona	79
Figura 2. 31 Estrutura do Ricinoleato de metila (~90%).	79

Capítulo 3 – Procedimento Experimental

Figura 3.1 Reação de saponificação dos glicerídeos	82
Figura 3.2 Mistura do óleo com a solução de 3% hidróxido de sódio.....	82
Figura 3.3 Separação do óleo emulsionado [A] e o glicerol [B]	83
Figura 3.4 Processo de lavagem do óleo de mamona	84
Figura 3.5 Óleo de Mamona puro após o processo de neutralização	84
Figura 3.6 Reator utilizado no processo da reação de transesterificação	85
Figura 3.7 Separação do biodiesel de mamona [A] e da glicerina [B]	86
Figura 3.8 Biodiesel metílico após de retirar a glicerina	86
Figura 3.9 Processo de lavagem do biodiesel metílico.....	87
Figura 3.10 Fluxograma geral da produção do biodiesel de mamona.....	88
Figura 3.11 Analisador utilizado para verificar a presença de enxofre por fluorescência por raios-X.....	91
Figura 3.12 Curva de calibração dos padrões para analisar o teor de enxofre em biodiesel	92
Figura 3.13 Viscosímetro utilizado de acordo com a norma ASTM 445	95
Figura 3.14 Densímetro digital para determinar a densidade do biodiesel.....	96
Figura 3.15 Termobalança utilizada nas análises termogravimétricas do óleo de	

mamona e do seu biodiesel correspondente.....	98
Figura 3.16 PetroOXY utilizado para determinação do período de indução das amostras de biodiesel de mamona.....	100
Figura 3.17 Cromatografo a gás (CG-FID)	100
Figura 3.18 Curva de calibração do teor de metanol em biodiesel	101

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

Figura 4.1 Espectro do infravermelho do óleo de mamona e do biodiesel metílico....	105
Figura 4.2 (A) Espectro do NIR de 780 a 2500nm do óleo de mamona e do biodiesel metílico. (B) Espectro detalhado na região de 2200 a 2500nm.....	107
Figura 4.3 Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para o biodiesel puro, biodiesel com 2000ppm de α -tocoferol e biodiesel com 2000ppm de BHT	109
Figura 4.4 Curvas TG/DTG do óleo de mamona na razão de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar	111
Figura 4.5 Curvas TG/DTG do óleo de mamona na razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar.....	111
Figura 4.6 Curvas TG/DTG do óleo de mamona na razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar.....	112
Figura 4.7 Curvas TG/DTG do biodiesel metílico na razão de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar	113
Figura 4.8 Curvas TG/DTG do biodiesel metílico na razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar.....	114
Figura 4.9 Curvas TG/DTG do biodiesel metílico na razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar.....	114
Figura 4.10 Curvas do biodiesel puro, biodiesel com 2000ppm de α -tocoferol e biodiesel com 2000ppm de BHT por P-DSC através do método dinâmico	117
Figura 4.11 Curvas do biodiesel puro, biodiesel com 2000ppm de α -tocoferol e biodiesel com 2000ppm de BHT pelo método dinâmico do P-DSC	119
Figura 4.12 Tempos de indução do biodiesel de mamona determinado pelo PetroOXY	120
Figura 4.13 Curvas TG do biodiesel puro, biodiesel com 2000ppm de α -tocoferol e biodiesel com 2000ppm de BHT, na razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em	

atmosfera de ar	122
Figura 4.14 Curvas DTG do biodiesel puro, biodiesel com 2000ppm de α -tocoferol e biodiesel com 2000ppm de BHT, na razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar	123
Figura 4.15 Cromatogramas dos padrões na faixa de concentração entre 0,5-0,001%	125
Figura 4.16 Cromatograma do biodiesel metilico de mamona.....	125

Lista de Tabelas

Capítulo 2 – Revisão da Bibliográfica

Tabela 2.1 Principais Técnicas da Análise Térmica.....	60
Tabela 2.2 Principais áreas e aplicações do P-DSC.....	71

Capítulo 3 – Procedimento Experimental

Tabela 3.1 Parâmetros de neutralização do óleo.....	81
--	----

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

Tabela 4.1 Características físico-químicas do óleo de mamona.....	103
Tabela 4.2 Parâmetros físico-químicos do biodiesel de mamona pela rota metílica...	104
Tabela 4.3 Valores das viscosidades do biodiesel metílico de mamona puro e com antioxidantes, α -tocoferol e BHT	110
Tabela 4.4 Intervalo de temperatura e correspondentes perdas de massa das TG/DTG na razão de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	112
Tabela 4.5 Intervalo de temperatura e correspondentes perdas de massa das TG/DTG na razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	113
Tabela 4.6 Intervalo de temperatura e correspondentes perdas de massa das TG/DTG na razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	113
Tabela 4.7 Intervalo de temperatura e correspondentes perdas de massa das TG/DTG na razão de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	115
Tabela 4.8 Intervalo de temperatura e correspondentes perdas de massa das TG/DTG na razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	115
Tabela 4.9 Intervalo de temperatura e correspondentes perdas de massa das TG/DTG na razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	115
Tabela 4.10 Valores das análises por P-DSC através do método dinâmico, das amostras de biodiesel em atmosfera de ar na razão de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	118
Tabela 4.11 Valores de OT e T_p por P-DSC através do método dinâmico, para as amostras de biodiesel de mamona.....	118
Tabela 4.12 Determinação do tempo de indução oxidativa (OIT) das amostras de biodiesel por P-DSC, através do método isotérmico	120

Tabela 4.13 Estabilidade Oxidativa do biodiesel analisados por PetroOXY	121
Tabela 4.14 Temperatura inicial e correspondentes perdas de massa das TG/DTG das amostras de biodiesel, na razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	124

Lista de Abreviaturas

ANP – Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis.
MP – Medida Provisória.
ONU - Organização das Nações Unidas.
MMA - Ministério do Meio Ambiente.
ASTM - American Society for Testing and Materials.
CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento.
IA – Índice de Acidez.
IP - Índice de peróxidos.
BHT - 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol.
BHA - Butil hidroxianisol.
TBHQ - *Tert*-butil hidroquinona.
PG - Propil galato.
IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada.
TG – Termogravimetria.
DTG – Termogravimetria Derivada.
DTA – Análise Térmica Diferencial.
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial.
P-DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão.
TG-CG - Termogravimetria-Cromatografia Gasosa.
TG-MS - Termogravimetria-Espectrometria de Massa.
TG-CG-MS - Termogravimetria-Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massa.
OIT - Tempo de Indução Oxidativa.
CG – Cromatografia Gasosa.
FE – Fase Estacionária.
FM - Fase Móvel.
AOCS - American Oil Chemists Society.
ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas.
AGI – Ácidos Graxos Livres.
IS - Índice de saponificação.
GL – Glicerina Livre.

GT – Glicerina Total.

FT-IR - Infravermelho médio por transformada de Fourier.

NIR - Infravermelho Próximo.

CG-FID - Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama.

Lista de Símbolos

η – Viscosidade.

τ - Tensão de cisalhamento.

γ - taxa de cisalhamento.

k – Constante de Velocidade de Decomposição Térmica.

m – Índice de Potência.

t_0 - Tempo da primeira exposição ao oxigênio.

t_i – Tempo inicial da oxidação.

B100 – Biodiesel Puro.

ν - Viscosidade cinemática.

C - Constante capilar do viscosímetro.

OT – Temperatura Inicial.

T_p – Temperatura máxima do pico.

Sumário

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 Biodiesel no Mundo	23
1.2 Biodiesel no Brasil	24
1.3 Estabilidade e Oxidação do Biodiesel	24
1.4 Objetivos	25
1.4.1 Objetivo Geral.....	25
1.4.2 Objetivos Específicos	25
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1 Aspectos Ambientais – Efeito Estufa	28
2.2 Situação Energética Mundial	30
2.3 Óleo Diesel	31
2.3.1 A Combustão Diesel.....	33
2.4 Energias Renováveis	34
2.4.1 Óleos Vegetais como Fonte Alternativa de Combustível	36
2.5 Óleo de Mamona	38
2.5.1 Aspectos Gerais	38
2.5.2 O Biodiesel de Mamona	40
2.6 O Biodiesel como Alternativa para a Matriz Energética Nacional	40
2.6.1 Processo de Produção do Biodiesel	42
2.6.2 Reação de Transesterificação	43
2.7 Especificação do Biodiesel	45
2.8 Estabilidade a Oxidação do Biodiesel	46
2.8.1 Antioxidante.....	49
2.8.1.1 <i>Antioxidantes Naturais</i>	50
2.8.1.2 <i>Antioxidantes Sintéticos</i>	51
2.9 Reologia	52
2.9.1 Fluidos Newtonianos	54
2.9.2 Fluidos Não-Newtonianos	55

2.9.3 Fluidos Reológicos Independentes do Tempo	55
2.9.3.1 Fluidos de Comportamento Reológico Pseudoplástico	55
2.9.3.2 Fluidos de Comportamento Reológico Dilatante	56
2.9.3.3 Fluidos de Comportamento Reológico Plástico	57
2.10 Análise Térmica	58
2.10.1 Definição	58
2.10.2 Técnicas Termoanalíticas.....	59
2.10.3 Termogravimetria (TG).....	61
2.10.4 Termogravimetria Derivada (DTG)	65
2.10.5 Análise Térmica Diferencial (DTA)	66
2.10.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	68
2.10.7 Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (P-DSC)	70
2.10.7.1 Tempo de Indução Oxidativa (OIT)	72
2.11 Período de Indução do Biodiesel.....	73
2.12 Determinação de Monoglicerídeos, Diglicerídeos e Ésteres Totais em Biodiesel de Mamona por Cromatografia Gasosa.....	75
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	81
3.1 Obtenção do Biodiesel.....	81
3.1.1 Neutralização do Óleo Vegetal.....	81
3.1.2 Rota Metílica	84
3.2 Caracterização Físico-Química.....	88
3.2.1 Índice de Acidez	89
3.2.2 Ácidos Graxos Livres.....	90
3.2.3 Índice de Saponificação	90
3.2.4 Teor de Enxofre.....	91
3.2.5 Glicerina Livre.....	93
3.2.6 Glicerina Total	93
3.2.7 Teor de Umidade.....	94
3.2.8 Viscosidade Cinemática	94
3.2.9 Densidade	95
3.2.10 Ponto de Fulgor.....	96
3.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	97

3.4 Análise Reológica	97
3.5 Estudo Térmico	98
3.6 Aditivação do Biodiesel	98
3.7 Estudo da Estabilidade Térmica e Oxidativa do Biodiesel de Mamona	99
3.7.1 Termogravimetria	99
3.7.2 Calorimetria Exploratória Diferencial Sob Pressão (P-Dsc).....	99
3.7.3 Método do Período de Indução – PetroOXY.....	99
3.8 Determinação do Teor de Metanol em Biodiesel de Mamona	100
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	103
4.1 Caracterização do Óleo de Mamona	103
4.2 Obtenção do Biodiesel	104
4.2.1 Biodiesel Rota Metílica	104
4.3 Análise Espectroscópica na Região do Infravermelho	105
4.4 Reologia	108
4.5 Análise Termogravimétrica (TG) Do Óleo e do Biodiesel de Mamona	110
4.6 Estudo da Estabilidade Térmica e Oxidativa do Biodiesel de Mamona	116
4.6.1 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão (P-DSC)	116
4.6.1.1 <i>Método Dinâmico</i>	116
4.6.1.2 <i>Método Isotérmico</i>	119
4.6.2 Análise do Período de Indução pelo Método Petrooxy.....	120
4.6.3 Análise Termogravimétrica.....	121
4.7 Determinação do Teor de Metanol em Biodiesel de Mamona	124
5. CONCLUSÕES	126
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130
APÊNDICE A - Portaria nº 310, de 27 de dezembro de 2001	138
APÊNDICE B - Resolução ANP nº 42, de 24.11.2004	146

Capítulo 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

Para superar o desafio de atender a crescente demanda por energia de forma sustentável, causando o menor impacto possível ao ambiente, é necessário buscar alternativas energéticas que possam substituir os combustíveis fósseis, mesmo que parcialmente. O limite ao uso do petróleo não vai se dar pelo esgotamento da fonte, mas pela redução da capacidade ambiental do planeta de absorver os gases oriundos de sua combustão.

Considerando os impactos ambientais provocados pelo uso de combustíveis fósseis – sendo o mais complexo deles o aquecimento global produzido pela intensificação do efeito estufa, provocado pelas emissões do CO₂ -, cabe ressaltar a necessidade de formulação de uma política energética para o setor de transporte que promova sua maior eficiência e reduza a dependência do petróleo e das emissões de poluentes atmosféricos. É de extrema relevância diversificar a matriz energética para o mundo (SCIENTIFIC AMERICAN; 2006).

Nesse contexto, os óleos vegetais aparecem como alternativa renovável de combustível para competir com o óleo diesel utilizado em motores de ignição por compressão. As vantagens do óleo vegetal como combustível em relação ao diesel são: líquido natural, renovável, alto valor energético, baixo conteúdo de enxofre, baixo conteúdo aromático e biodegradável (FANGRUI; HANNA, 1999).

Apesar de ser favorável do ponto de vista energético, a utilização direta de óleos vegetais em motores a diesel é muito problemática. Estudos efetuados com diversos óleos vegetais mostraram que a sua combustão direta conduz a uma série de problemas, tais como: excessivos depósitos de carbono no motor; a obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores; a diluição parcial do combustível no lubrificante; o comprometimento da durabilidade do motor e um aumento considerável em seus custos de manutenção. As causas destes problemas foram atribuídas à polimerização dos triglicerídeos, através das suas ligações duplas, que conduzem à formação de depósitos. Assim como a baixa volatilidade e à alta viscosidade é a razão principal por que os óleos vegetais ou gorduras são transesterificados a biodiesel, pois a alta viscosidade conduz a problemas na atomização do combustível (KNOTH; STEIDLEY, 2005).

A diferença nas propriedades entre o diesel e dos óleos vegetais resulta, principalmente, da diversidade molecular entre esses dois grupos de substâncias. O diesel é constituído de hidrocarbonetos com número médio de carbonos em torno de quatorze. Os óleos vegetais são triésteres da glicerina, ou seja, produtos naturais da condensação da glicerina com ácidos graxos, cujas cadeias laterais de ácidos graxos têm números de carbonos variando entre dez e dezoito, com valor médio de quatorze a dezoito para os tipos de óleos mais abundantes. Além da presença do grupamento funcional do tipo de éster, os óleos vegetais possuem peso molecular cerca de três vezes maior que o diesel [RAMOS et al., 2000].

A utilização do biocombustível vem apresentando um potencial promissor no mundo inteiro, sendo um mercado que cresce aceleradamente devido a sua enorme contribuição ao meio ambiente e como fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo, apresentando algumas características que representam vantagens sobre os combustíveis oriundos de fonte fóssil, tais como: ausência de enxofre e de compostos aromáticos, alto número de cetano, teor médio de oxigênio, maior ponto de fulgor, menor emissão de partículas (HC, CO e CO₂), baixa toxicidade, além de ser biodegradável e biorenovável (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

O biodiesel é uma evolução na tentativa de substituição do óleo diesel por biomassa, iniciada pelo aproveitamento de óleos vegetais *“in natura”*. De acordo com a resolução 42/2004 da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), o biodiesel é definido como: *“Combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos oriundos de óleos vegetais ou gorduras animais, designado B100, observando atendimento ao Regulamento Técnico ANP n° 4/2004”*.

Em setembro de 2004, o governo deu o primeiro passo para regularizar o biodiesel. O combustível já havia sido incluído na Medida Provisória (MP) 214, Lei do Petróleo, 1997. Segundo esta MP, *“biodiesel é um combustível renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que pode substituir parcial, ou totalmente, o óleo diesel de origem fóssil”*.

Uma das grandes vantagens do biodiesel é a sua adaptabilidade aos motores do ciclo diesel, pois enquanto o uso de outros combustíveis limpos, como o gás natural ou biogás, requer adaptação dos motores, a combustão do biodiesel pode

dispensá-la, configurando-se em uma alternativa técnica capaz de atender toda a frota já existente movida a óleo diesel.

Do ponto de vista econômico, a viabilidade do biodiesel está relacionada com o estabelecimento de um equilíbrio favorável na balança comercial brasileira, visto que o diesel é derivado de petróleo mais consumido no Brasil, e que a fração crescente desse produto vem sendo importada anualmente (NOGUEIRA E PIKMAN, 2002). Em termos ambientais, a adoção do biodiesel, mesmo que de forma progressiva, ou seja, em adições de 2 a 5% no diesel de petróleo, resultará em uma redução significativa no padrão de emissões de matérias particulados, óxidos de enxofre e gases que contribuem para o efeito estufa. No aspecto social, destaca-se a possibilidade de ampliação da área plantada e de geração de trabalho e renda no meio rural.

1.1 Biodiesel no Mundo

Através de parcerias com a iniciativa privada e centros de pesquisas, países, como Argentina, Estados Unidos, Alemanha, França, entre outros, já vem produzindo o biodiesel em escala comercial e testando a viabilidade desse novo combustível em veículos de passeio, transporte público e geração de eletricidade.

A Alemanha é a maior produtora de biodiesel do mundo, com capacidade de 1 milhão de toneladas anuais. O país é ainda responsável por mais da metade da produção europeia de combustíveis e conta com centenas de postos que vendem o biodiesel puro (B100), com plena garantia dos fabricantes de veículos. O produto também é mais barato do que o óleo diesel, já que há completa isenção dos tributos em toda a cadeia produtiva desse biocombustível.

A França é o segundo maior produtor, com capacidade de 460 mil toneladas anuais. O principal motivo para optar por este combustível é melhorar as emissões dos motores, em especial através da eliminação das mercaptanas, substâncias ricas em enxofre, extremamente danosas à saúde dos animais e das plantas.

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. Os argentinos iniciaram o programa de biodiesel com o estabelecimento dos padrões para o combustível através da Resolução 129/2001. O Decreto Governamental 1.396 de novembro de 2001 isenta de impostos por 10 anos toda a cadeia produtiva do biodiesel (CARBONO BRASIL, 2007).

1.2 Biodiesel no Brasil

Devido ter uma grande extensão territorial e a seu clima tropical propício à plantação de sementes oleaginosas, o Brasil é um país com grande potencial para exploração de biomassa para fins alimentício, químico e energético. Além disso, já possui um considerável acúmulo de pesquisas na área de produção de matéria prima, esmagamento das oleaginosas e produção do biodiesel, desenvolvidas por universidades, centros de pesquisas e empresas privadas.

Estudos divulgados pela National Biodiesel Board, afirmam que o Brasil tem condições de liderar a produção mundial de biodiesel, promovendo a substituição de 60% da demanda mundial de óleo diesel mineral. Para o Brasil, além de reduzir a dependência em relação ao petróleo, a produção do biocombustível fortalece o agronegócio e cria um novo mercado para óleos vegetais. O presidente do Brasil, Luís Inácio Lula da Silva, definiu a inauguração do programa brasileiro de biodiesel, chamado "Plantando Combustível", como uma nova matriz energética com ganhos sociais, já que o programa é inicialmente sustentado pela produção de oleaginosas por pequenos agricultores, muitos de regiões pobres do país.

1.3 Estabilidade e Oxidação do Biodiesel

Com a elevação da demanda do biodiesel e de sua capacidade de produção, crescente atenção tem sido dada aos 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 de combustíveis, distribuidores e usuários (STAVINOHA; HOWELL, 1999).

Os óleos combustíveis derivados do petróleo são estáveis à temperatura de destilação, mesmo na presença de excesso de oxigênio. Ao contrário, nos óleos vegetais que contêm triacilgliceróis de estrutura predominantemente insaturada, reações de oxidação podem ser observadas até à temperatura ambiente e o aquecimento a temperaturas próximas a 250°C ocasiona reações complementares de decomposição térmica, cujos resultados podem inclusive levar à formação de compostos poliméricos mediante reações de condensação.

Compostos orgânicos insaturados significativamente mais sujeitos à oxidação do que compostos saturados. Com respeito a ácidos graxos de cadeia longa, ésteres poliinsaturados são aproximadamente duas vezes mais suscetíveis à oxidação que os ésteres monoinsaturados.

O tratamento do biodiesel com inibidores de oxidação é uma estratégia promissora porque facilita o uso dos tanques de armazenamento e dos sistemas de manuseio já existentes, sem necessitar atualizações e/ou redesenho da infraestrutura específica.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem o objetivo geral de estudar o efeito de agentes potencialmente antioxidantes, tais como, α -tocoferol (antioxidante natural) e BHT - butil-hidroxi-tolueno (antioxidante sintético) sobre a estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel (B100).

1.4.2 Objetivos Específicos

- ✓ Obter biodiesel de mamona através da rota metílica;
- ✓ Determinar as propriedades físico-químicas do biodiesel de mamona;
- ✓ Estudar a ação dos antioxidantes sobre a degradação do biodiesel originado do óleo de mamona.

-
- ✓ Caracterizar o biodiesel de mamona, utilizando a técnica de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.
 - ✓ Compreender o comportamento reológico do biodiesel de mamona da rota metílica, como também, desse na presença dos antioxidantes trabalhados.
 - ✓ Promover uma avaliação da estabilidade térmica do biodiesel utilizando a termogravimetria (TG).
 - ✓ Promover uma avaliação oxidativa das amostras de biodiesel aditivadas ou não com os antioxidantes, α -tocoferol e BHT, pelo método P-DSC e PetroOXY.
 - ✓ Determinação do teor de metanol no biodiesel metílico de mamona por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-FID).

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aspectos Ambientais – Efeito Estufa

Em meados da década de 80, as questões relativas a mudanças climáticas, aquecimento global e efeito estufa passaram a ocupar lugar de destaque no rol das ameaças ambientais que mais colocavam em risco a integridade do planeta. Desde então, a cada ano, evidências científicas cada vez mais fortes indicam que são as atividades humanas “ações antropogênicas”, decorrentes do modelo de produção em vigor, os fatores mais decisivos para o agravamento da situação ambiental (BARAL; GUHA, 2004)

O efeito estufa é um dos principais riscos ambientais que o nosso planeta enfrenta e que está intimamente associado ao consumo de energias fósseis. Vários gases que existem naturalmente na atmosfera, quando emitidos em excesso, intensificam o efeito estufa. Os gases metano (CH₄), óxido nitroso (NO₂), ozônio (O₃), hidrofluorcarbonos (HFCs) e dióxido de carbono (CO₂), atualmente, são os que mais contribuem para o incremento do problema. Devido ao aumento da concentração desses gases, o efeito estufa vem se agravando e trazendo consigo a elevação da temperatura média global do planeta. A média da temperatura da superfície terrestre sofreu um acréscimo de 0,6 °C no século XX (figura 2.1). Conseqüências drásticas são esperadas com esse aquecimento, como a fusão das calotas polares, aumento do nível médio dos oceanos, propagação de doenças tropicais, migração e extinção da biodiversidade. Esses efeitos, provocados por um possível aumento da temperatura média da Terra, tem levado a comunidade científica e os governos a tomarem providências que evitem essa catástrofe (BANNAYAN *et al.*, 2005; BAIRD, 2002).



Figura 2.1 Esquema de funcionamento do efeito estufa.

A concentração atmosférica do dióxido de carbono, metano e outros gases de efeito estufa vem aumentando vertiginosamente durante os últimos cem anos. Dessa forma, uma atenção especial tem sido dedicada a esses gases, uma vez que o volume de suas emissões para a atmosfera representa algo em torno de 55% do total das emissões e o tempo de sua permanência é de pelo menos 10 décadas (BAIRD, 2002; CARCAILLET *et al.*, 2002).

O CO₂ distribuído na atmosfera age como a cobertura de uma estufa sobre o planeta, permitindo a passagem da radiação solar, mas evitando a liberação da radiação infravermelha emitida pela Terra.

O dióxido de carbono representa em torno de 0,03% do volume atmosférico da Terra. Entretanto, nos últimos anos, devido à destruição de florestas tropicais e, principalmente, a combustão de combustíveis fósseis (petróleo, gás e carvão), a concentração desse gás na atmosfera tem aumentado cerca de 0,4% ao ano, potencializando, assim, o aquecimento global (efeito estufa), além da poluição do ar e a degradação dos ecossistemas (RAGHUVANSHI; CHANDRA; RAGHAV, 2006; WIHERSAARI, 2005; SILVEIRA; CARVALHO; VILLELA, 2005).

Um dos principais problemas do uso de combustíveis fósseis no século XXI diz respeito às emissões de CO₂ resultantes de sua combustão. Desde a revolução industrial, a taxa de emissão de CO₂ sobe em relação direta com o crescimento do

uso de energia comercial, já que grande parte desta tem como fonte o emprego de combustíveis fósseis (BAIRD, 2002).

A preocupação com o meio ambiente levou os países da Organização das Nações Unidas (ONU) a assinarem um acordo que estipulasse o controle sobre as intervenções humanas no clima. Dessa forma, surgiu o Protocolo de Kyoto, o qual estabelece metas de controle dos gases causadores do efeito estufa (CEOTTO, 2005), que são os principais responsáveis pelo aumento de gases nocivos à atmosfera. O Protocolo obriga 39 países desenvolvidos a deixar, no período de 2008 a 2012, a emissão de dióxido de carbono e outros gases nocivos 5,2% menor do que o índice global registrado em 1990. Entretanto, caso seja impossível atingir as metas impostas e, afim de não comprometer a economia desses países, o protocolo estabelece a possibilidade de compra de “créditos de carbono” em outras nações que possuam projetos de Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL). Nesse contexto, o Brasil surge como um mercado bastante promissor, em virtude de sua alta demanda de fontes renováveis.

2.2 Situação Energética Mundial

As reservas mundiais de petróleo totalizam 1.147,80 bilhões de barris (figura 2.2) e o consumo anual deste combustível fóssil está estimado em 80 milhões de barris /dia, chega-se à conclusão que as reservas mundiais de petróleo se esgotarão por volta do ano de 2046. Além disso, é importante ressaltar que nesse 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 outra parte, é de se prever que antes do esgotamento das reservas o preço do petróleo ficará tão elevado que, sua utilização como combustível não seria mais interessante, denotando uma necessidade da obtenção de alternativas de recursos energéticos que permitam a substituição do petróleo.

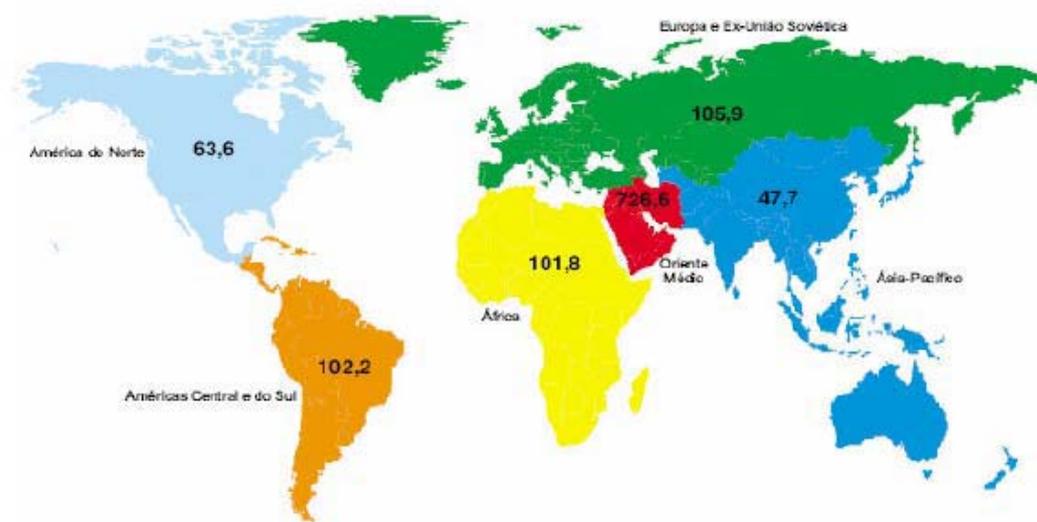


Figura 2.2 Reservas provadas de petróleo, segundo regiões geográficas – 2003 (bilhões barris).

Fonte: ANP (2005).

Assim inúmeras pesquisas sugerem a utilização de biomassa para fins energéticos, principalmente para fins de uso como combustíveis. É importante ressaltar que biomassa são todos os organismos biológicos que podem ser aproveitados como fontes de energia: a cana-de-açúcar, o eucalipto, a beterraba (dos quais se extrai álcool), o biogás (produzido pela biodegradação anaeróbica existente no lixo e dejetos orgânicos), lenha e carvão vegetal, alguns óleos vegetais (amendoim, soja, dendê, mamona), etc. (RAMOS et al, 2003).

Estudos já apontam que, a utilização da biomassa para fins energéticos, vem tendo uma participação crescente perante matriz energética mundial, levando a estimativa de que até o ano de 2050 deverá dobrar o uso mundial de biomassa disponível (FISCHER, 2001). Uma alternativa que apresenta crescente interesse é a utilização de combustíveis obtidos da agricultura (etanol, biodiesel, etc.).

2.3 Óleo Diesel

Óleo diesel é um combustível derivado do petróleo constituído de uma mistura complexa de hidrocarbonetos. Produzido a partir do refino do petróleo, o óleo diesel é formulado através da mistura de diversas correntes como gasóleos, nafta pesada,

diesel leve e diesel pesado, provenientes das diversas etapas de processamento do petróleo bruto.

A composição em hidrocarbonetos do óleo diesel é muito variável, envolvendo moléculas de 9 a 20 átomos de carbono que podem ser classificadas em quatro categorias: parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos. A predominância de um ou de outro tipo depende do petróleo que originou o combustível e, ainda, do processamento e tratamento a que foi submetido na refinaria. Além disso, a distribuição dos hidrocarbonetos está intrinsecamente relacionada às propriedades físico-químicas que conferem ao óleo diesel propriedades combustíveis. Assim, a relação carbono/hidrogênio, fundamental na combustão, é bastante variável, sendo maior nos hidrocarbonetos aromáticos e menor nos parafínicos. Propriedades como densidade, faixa de destilação, poder calorífico, viscosidade, ponto de fluidez e número de cetano são influenciadas por variações na composição química do óleo diesel (PETROBRÁS..., 2006).

O óleo diesel é utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressão (motores do ciclo diesel) empregados nas mais diversas aplicações, tais como: automóveis, ônibus, caminhões, pequenas embarcações marítimas, máquinas de grande porte, locomotivas, navios e aplicações estacionárias (geradores elétricos, por exemplo). Em função dos tipos de aplicações, o óleo diesel apresenta características e cuidados diferenciados.

De acordo com sua aplicação, são especificados quatro tipos básicos de óleo diesel, os quais estão divididos em duas categorias: óleo diesel automotivo e óleo diesel marítimo. Na classe do óleo diesel automotivo está inserido o diesel tipo B e o tipo D, cujas características são ajustáveis às necessidades ambientais e dos usuários. A diferença fundamental entre o óleo diesel tipo B e o tipo D é o teor máximo de enxofre presente em suas composições químicas.

O óleo diesel tipo B é caracterizado por possuir um teor de enxofre de, no máximo, 0,35%, enquanto o diesel D apresenta um limite máximo de 0,2% em enxofre. Devido às crescentes preocupações com o meio ambiente, um regulamento técnico do Ministério do Meio Ambiente (MMA) prevê que as regiões metropolitanas sejam abastecidas somente com o óleo diesel tipo D (diesel metropolitano), visto que o seu teor de enxofre é menor quando comparado como diesel B. Por outro lado, o diesel tipo B é mais usado nas regiões do interior do Brasil. Desta forma, a adoção

de tal medida contribui para a melhoria da qualidade do ar em áreas de maior concentração populacional. Para evitar que o diesel B (interior) seja utilizado em regiões metropolitanas, a Portaria 310 da Agência Nacional do Petróleo (ANP) vincula a adição de 20ppm de um corante vermelho que não acarreta alterações em suas especificações técnicas, bem como no seu custo.

O óleo diesel marítimo difere do óleo diesel automotivo apenas pela necessidade de se especificar o seu ponto de fulgor, ou seja, a menor temperatura que o combustível vaporiza em quantidade suficiente para formar com o ar uma mistura explosiva, quando em presença de uma fonte de ignição. Para o óleo diesel marítimo, o ponto de fulgor é fixado em um valor mínimo de 60°C, enquanto que o ponto de fulgor do diesel automotivo é de 38°C, no mínimo (PETROBRÁS..., 2006).

A redução em consumo e melhoria da qualidade do óleo diesel tem sido o enfoque de inúmeros pesquisadores, motivados pelo crescimento da demanda nos setores elétricos e de transportes em todo mundo (BOUAID *et al.*, 2005). No Brasil, o consumo de petróleo é avaliado pelo consumo de óleo diesel, que corresponde em torno de $40 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{ano}$, sendo praticamente o dobro do consumo de gasolina ($23 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{ano}$) (MENEZES *et al.*, 2006; FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

2.3.1 A Combustão Diesel

O princípio de funcionamento dos motores diesel difere significativamente dos motores de ignição por centelha, que são dominantes nas aplicações em carros de passeio no mercado dos Estados Unidos. No motor de ignição por centelha, o combustível e o ar são dosados em proporção quimicamente corretas, formando a mistura estequiométrica que é introduzida no interior do cilindro, comprimida e então ignitada pela centelha. A potência do motor é controlada pela quantidade de mistura que entra no cilindro, utilizando-se uma válvula reguladora de fluxo, chamada de acelerador. No motor diesel, também conhecido como motor de ignição por compressão, apenas o ar entra no cilindro através do coletor de admissão. Este ar é comprimido em altas temperaturas e pressão, quando então o combustível finamente vaporizado é pulverizado em alta velocidade no ar. Quando em contato com o ar em altas temperaturas, o combustível vaporiza-se rapidamente e, ao misturar-se com o ar, reações químicas espontâneas resultam na ignição espontânea

ou auto-ignição (figura 2.3). Não há necessidade da vela de ignição, entretanto, alguns motores diesel são equipados com velas de aquecimento para proporcionar melhor partida sob baixas temperaturas.

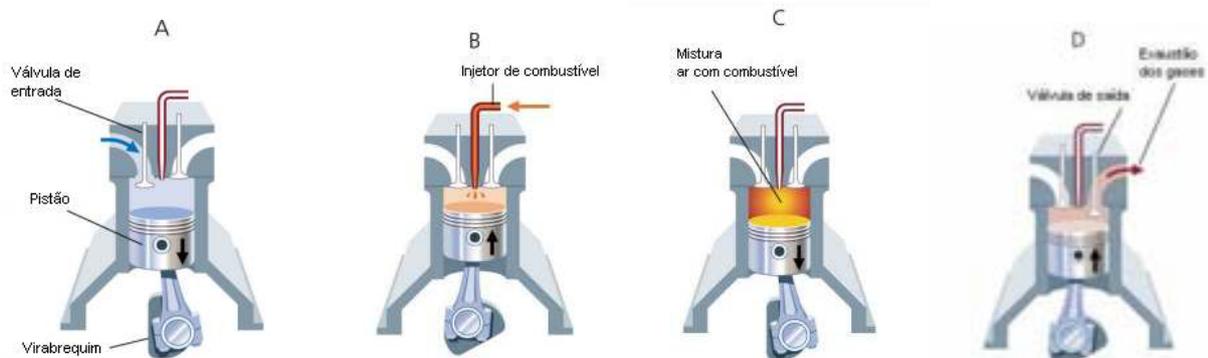


Figura 2.3 Ciclo do motor Diesel.

Fonte: Geocities (2006).

2.4 Energias Renováveis

A maior parte de toda energia consumida no mundo deriva do petróleo, do carvão e do gás natural, que correspondem a, aproximadamente, 80% de toda energia primária consumida. Essas fontes, além de serem limitadas e com previsão de esgotamento no futuro, provocam sérios efeitos negativos ao meio ambiente, intensificando, assim, a busca por fontes de energias renováveis (FERRARI OLIVEIRA; SCABIO, 2005; GOLDEMBERG, 2004).

As energias provenientes de fontes renováveis são hoje uma alternativa promissora frente às energias oriundas de fontes fósseis, por permitirem um fornecimento de energia sustentável, um menor impacto ambiental (menor quantidade de enxofre e nitrogênio) e uma redução na dependência de combustíveis fósseis (DORIAN; FRANSSEN; SIMBECK, 2005; WIHERSAARI, 2005; MCKENDRY, 2002a; BAIRD, 2002; PETERSON *et al.*, 1991).

A presença de fontes renováveis na matriz energética do Brasil é bastante significativa, principalmente a hidroeletricidade e a biomassa, onde essa última representa a principal alternativa de substituição frente ao petróleo (BAIRD, 2002).

A biomassa tem atraído muita atenção nestas últimas décadas por se tratar de uma fonte de energia renovável e por seu uso sustentado não provocar danos ao

meio ambiente. Dentre as fontes de biomassa consideradas adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, os óleos vegetais têm sido priorizados por representarem alternativa para a geração descentralizada de energia, atuando como forte apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida (infra-estrutura) em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas aos problemas econômicos e sócio-ambientais de difícil solução (RAMOS et al., 2003). A conversão de biomassa em energia envolve, basicamente, dois processos tecnológicos: termoquímico e bioquímico/biológico (MCKENDRY, 2002a). A conversão termoquímica envolve os processos de combustão, pirólise, gaseificação e liquefação, enquanto que a biológica relaciona os processos de digestão (produção de bio-gás, mistura de metano e dióxido de carbono) e fermentação (produção de etanol) (MCKENDRY, 2002b).

O Brasil, pela sua grandiosa extensão territorial e pelas vantajosas condições de clima e solo, é o país que oferece como poucos no mundo, para a exploração da biomassa com fins alimentícios, químicos e energéticos. No caso do biodiesel, têm-se oleaginosas que são matérias-primas de superior qualidade para a obtenção do produto, a exemplo da mamona, dendê, soja, babaçu, girassol, entre outras espécies da flora nacional (figura 2.4). A escolha da matéria-prima para a produção de biodiesel depende largamente de fatores geográficos.



Figura 2.4 Fontes de biodiesel de acordo com as várias regiões brasileiras.

Fonte: GUARIEIRO et al., 2005.

Assim, o uso de biocombustíveis no país, com ênfase no biodiesel, além de constituir uma importante opção para a diminuição da dependência dos derivados de petróleo com ganhos ambientais, representa um novo mercado para diversas culturas oleaginosas. O biodiesel certamente será um importante produto para exportação, além de seu consumo interno.

2.4.1 Óleos Vegetais como Fonte Alternativa de Combustível

A utilização de óleos vegetais in natura como combustíveis alternativos tem sido alvo de diversos estudos nas últimas décadas (NAG; BHATTACHARYA, 1995; PIYAPORN; JEYASHOKE; KANIT, 1996). No entanto, esses estudos demonstraram a existência de algumas desvantagens no uso direto de óleos virgens: (a) a ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor; (b) a obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores; (c) a diluição parcial do combustível no lubrificante; (d) o comprometimento da durabilidade do motor; e (e) um aumento considerável em seus

custos de manutenção (figura 2.5). Outros autores (GOERING; FRY, 1984; KOBMEHL; HEINRICH, 1998) demonstraram que a alta viscosidade e a baixa volatilidade dos óleos vegetais in natura podem provocar sérios problemas ao bom funcionamento de motores do ciclo Diesel.



Figura 2.5 Acúmulo de borras no interior do motor e depósito de carvão no bico injetor, observadas com o uso de óleo bruto de girassol.

Fonte: Centro APTA de Engenharia e Automação.

Pelas razões expostas acima, a utilização de óleos vegetais in natura como combustível alternativo ao diesel está condicionada a adaptações especiais dos motores, a fim de resolver as desconformidades advindas do seu emprego direto.

Dentre os problemas que geralmente aparecem após longos períodos de utilização, destacam-se a formação de gomas e de depósitos de carbono por combustão incompleta no motor, a diminuição da eficiência de lubrificação do óleo pela ocorrência de reações de polimerização (no caso de óleos poli-insaturados) e a atomização ineficiente e/ou entupimento dos sistemas de injeção, decorrente da alta viscosidade, baixa volatilidade, caráter poli-insaturado dos triglicerídeos e do teor de ácidos graxos livres que algumas matérias graxas possam apresentar (MA; HANNA, 1999).

Para resolver as desconformidades descritas acima, houve um considerável investimento na adaptação dos motores para que o uso de óleos vegetais in natura pudesse ser viabilizado, particularmente na produção de energia elétrica em geradores movidos por motores estacionários de grande porte. Nesses casos, o regime de operação do motor é constante e isso facilita o ajuste dos parâmetros para garantir uma combustão eficiente do óleo vegetal, podendo ser utilizada, inclusive, uma etapa de pré-aquecimento (pré-câmaras) para diminuir sua viscosidade e facilitar a sua injeção na câmara de combustão. No entanto, para motores em que o regime de funcionamento é variável (por exemplo, no setor de transportes), foi necessário desenvolver uma metodologia de transformação química do óleo mediante a qual suas propriedades se tornam mais adequadas ao uso como combustível. Assim, em meados da década de 70, surgiram as primeiras propostas de modificação de óleos vegetais através do processo químico de transesterificação, cujos objetivos eram os de melhorar a sua qualidade de ignição, reduzir o seu ponto de fluidez e ajustar os seus índices de viscosidade e de densidade específica (MITTELBACH et al., 1983; STOURNAS; LOIS;SERDARI, 1995; MA ; HANNA, 1999).

Deste modo, um biocombustível renovável, denominado biodiesel, pode ser produzido com propriedades bastante compatíveis às do diesel convencional.

2.5 Óleo de Mamona

2.5.1 Aspectos Gerais

A mamona (*Ricinus communis* L.) é uma planta especial, originária de clima tropical, possivelmente da Etiópia, África, com elevada capacidade de resistência a seca, xerófila, heliófila e com potencial de produção de mais de 10,00 t de bagas (sementes) / hectare. O óleo da mamona é singular na natureza, possuindo propriedades químicas e físicas únicas, por ter um ácido graxo peculiar, o ricinoleico, que tem mais oxigênio do que os demais, devido a ter uma hidroxila (OH) no carbono 12, além de ter uma dupla ligação estrategicamente posicionada no carbono 9 de sua cadeia de 18 carbonos. Estas particularidades permitem que o óleo da mamona seja o mais denso e viscoso de todos os óleos. O óleo da

mamoneira é o único glicerídico que a natureza fez que é solúvel em álcool. Ele tem 30 % a mais de lubricidade do que os demais óleos, podendo substituir o enxofre, em 100 %, no diesel mineral, sendo assim um óleo especial e com mercado garantido no mundo moderno. Ao ser transformado em biodiesel, comporta-se como combustível e comburente, e é muito menos poluidor da atmosfera, do que o diesel, mineral derivado diretamente do petróleo.

A semente de mamona é constituída de 75% de amêndoa e 25% de casca, em termos médios. A quantidade de óleo extraída das sementes está compreendida entre 40-60%, sendo o componente principal de sua estrutura o ácido ricinoleico (12-hidroxi-9-octadecenóico), que representa aproximadamente 90% da constituição química total (HOSAMANI *et al.*, 2004; KOUTROUBAS *et al.*, 1999). Esse ácido possui ligação insaturada e pertence ao grupo dos hidroxiácidos. Além disso, se caracteriza por uma alta massa molar e baixo ponto de fusão. A quantidade total de ácidos graxos insaturados, incluindo o ricinoleico, responde por cerca de 97% ou mais. Ácidos graxos saturados são encontrados nas sementes na concentração de 2,3 a 3,6% (MORENO & CORDOBA, 1997). A constituição química do óleo de mamona compreende outros ácidos graxos em menor porcentagem, dentre eles: linoleico (4,2%), oléico (3,0%), esteárico (1%), palmítico (1%), dihidroesteárico (0,7%), linolênico (0,3%) e eicosanóico (0,3%), como evidenciado na figura 2.6 (OGUNNIYI, 2005).

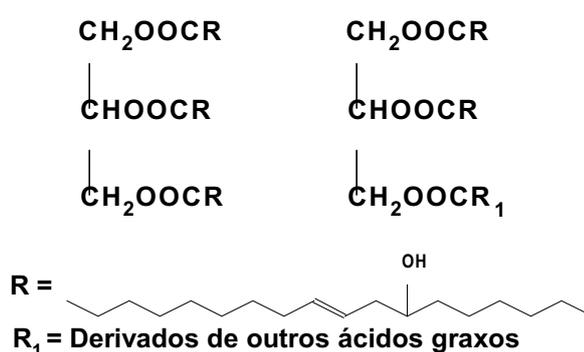


Figura 2.6 Constituição estrutural do óleo de mamona.

2.5.2. Biodiesel de Mamona

A mamona (*Ricinus communis* L.) é uma das culturas eleitas pelos programas federal e estadual para fornecer matéria-prima para a produção do biodiesel, um biocombustível renovável e menos poluente que o seu concorrente fóssil, o diesel (AMORIM, 2005). A mamoneira é importante devido à sua tolerância à seca, tornando-se uma cultura viável para a região semi-árida do Brasil, onde há poucas alternativas agrícolas. No entanto, seu cultivo não é exclusivo do semi-árido, sendo também plantada com excelentes resultados em diversas regiões do país. O Brasil é atualmente o terceiro país produtor de mamona e tem potencial para aumentar rapidamente sua participação nesse mercado, pois dispõe de áreas aptas, tecnologia e experiência no cultivo, que já teve grande importância para a economia nacional (EMBRAPA, 2006).

As áreas de plantio de mamona no Brasil estão sendo ampliadas de forma rápida para atender à demanda por biodiesel, um mercado em expansão em todo o mundo e que tem potencial para trazer importantes benefícios para o país: geração de renda no meio rural, redução da emissão de gás carbônico causador do Efeito Estufa, diminuição da poluição do ar nas cidades e fortalecimento da economia nacional (EMBRAPA, 2006).

Conforme os dados da Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB, a produção de mamona na safra 2004/05 cresceu 50,7%, chegando a 161,7 mil toneladas. No Nordeste, o aumento foi de 47,5%, atingindo 154,1 mil toneladas. O programa do governo já envolve 100 mil famílias assentadas e a meta é atrair mais 200 mil famílias até 2008, com plantio de 400 mil hectares (CONAB, 2006).

2.6 O Biodiesel como Alternativa para a Matriz Energética Nacional

Por definição, biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo que pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados para cocção de alimentos (fritura). Quimicamente, é definido como éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzido, juntamente com a glicerina, através da reação de triacilgliceróis (ou triglicerídeos) com etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido ou

básico (ZAGONEL; RAMOS, 2001; RAMOS, 1999, 2003). Embora essa tenha sido a definição mais amplamente aceita desde os primeiros trabalhos relacionados ao tema, alguns autores preferem generalizar o termo e associá-lo a qualquer tipo de ação que promova a substituição do diesel por um combustível de menor impacto ambiental, como seria o caso dos usos de: (a) óleos vegetais in natura quer puro ou em mistura; (b) bioóleos, produzidos pela conversão catalítica de óleos vegetais (pirólise); e (c) microemulsões, que envolvem a injeção simultânea de dois ou mais combustíveis, geralmente imiscíveis (MA; HANNA, 1999). Portanto, é importante frisar que biodiesel deve ser tão somente definido como o produto da transesterificação de óleos vegetais que atende aos parâmetros fixados pelas normas ASTM D6751 (AMERICAN ..., 2003), DIN 14214 (DEUTSCHES..., 2003) ou ANP 255 (ANP, 2003), que estabelece a base das especificações que serão exigidas para que esse produto seja aceito no mercado brasileiro.

A lei que regulamenta o biodiesel no Brasil é a Lei nº 11097, de janeiro de 2005, onde estão especificadas todas as regras para produção e comercialização de biodiesel.

Enquanto produto, o biodiesel tem todas as características necessárias para substituir o óleo diesel, com a vantagem de ser virtualmente livre de enxofre e de compostos orgânicos nocivos ao ser humano. Além de ser uma fonte de energia renovável, é biodegradável e não tóxico (HAAS et al., 2001; BAGLEY et al. 1998). Seu caráter renovável está apoiado no fato de serem suas matérias primas oriundas de práticas agrícolas, ou seja, de fontes renováveis, ao contrário dos derivados de petróleo. Por outro lado, todo o gás carbônico emitido na queima do combustível é capturado pelas plantas. Sua produção é segura não causando risco ao meio ambiente e sua utilização diminui a emissão de gases causadores de efeito estufa.

O biodiesel é facilmente produzido e armazenado. Devido ao pequeno risco de explosão, é facilmente transportado. Além disso, no processo da transesterificação resulta como subproduto a glicerina, sendo seu aproveitamento outro aspecto importante na viabilização do processo da produção do biodiesel, fazendo com que ele se torne competitivo no mercado de combustíveis (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005). Por outro lado, a glicerina pode ser utilizada na indústria de cosméticos na forma de sabonetes, cremes, xampus, hidratantes e produtos de limpeza, dentre outros.

O combustível alternativo permite o estabelecimento de um ciclo de carbono, onde o CO_2 é absorvido pela planta, ela faz a fotossíntese, uma parte da energia excedente é armazenada na forma de óleo, o óleo é extraído, utilizado para a produção do biodiesel e após a combustão do biodiesel, o CO_2 é produzido novamente (figura 2.7).

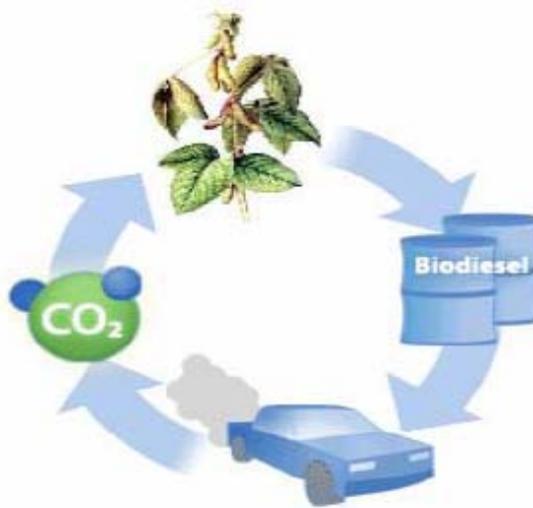


Figura 2.7 Ciclo do carbono.

Fonte: vibesproject.

2.6.1 Processo de Produção do Biodiesel

Na preparação da matéria prima para a sua transformação em biodiesel visa-se criar as melhores condições para a reação de transesterificação, para se alcançar a maior taxa de conversão possível. Inicialmente, a matéria prima deve apresentar o mínimo de umidade e de acidez possíveis. Isso pode ser realizado através dos processos de lavagem com solução de hidróxido de sódio ou potássio, seguida de uma secagem ou desumidificação. Esses processos variam de acordo com as características de cada produto.

Após a reação de transesterificação, que converte triacilglicerol em ésteres (biodiesel), a massa reacional final é constituída de duas fases, separáveis por decantação ou ainda por centrifugação.

A fase mais pesada é composta por glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados do álcool, de água e de impurezas inerentes à matéria prima. 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.

Após a separação das fases, a glicerina bruta e a fase do éster (biodiesel) são submetidas a um processo de destilação que retira o excesso de álcool.

A purificação dos ésteres ocorre pelo processo de lavagem e desumidificação, resultando em um produto conhecido como biodiesel, que deve seguir as especificações estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

2.6.2 Reação de Transesterificação

A transesterificação (também chamada de alcoólise) é uma reação de óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool, geralmente de cadeia curta, na presença de um catalisador adequado, para a formação de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol como subproduto (NDIAYE *et al.*, 2006; ABREU *et al.*, 2004; SRIVASTAVA; PRASAD, 2000). A reação de transesterificação é apresentada na figura 2.8.

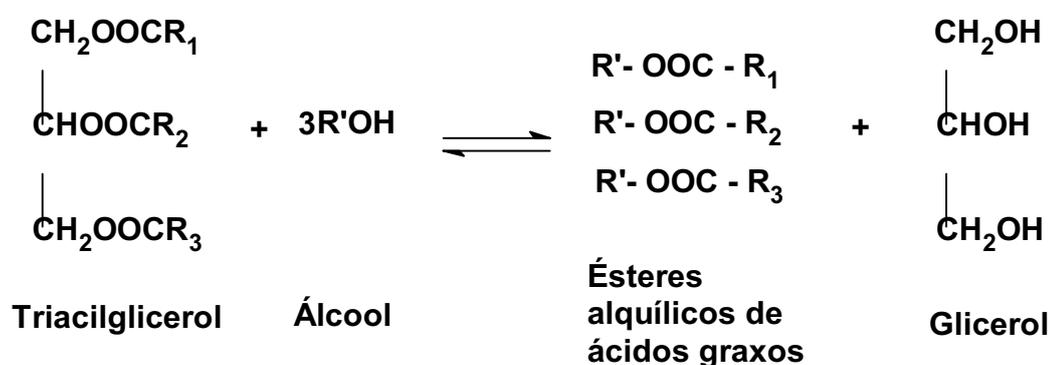


Figura 2.8 Modelo ilustrativo da reação geral de transesterificação.

A reação de transesterificação é conduzida por três reações consecutivas e reversíveis, onde os diglicerídeos e monoglicerídeos constituem os produtos intermediários (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006a; DEMIRBAS, 2005; VICENTE; ARACIL; MARTÍNEZ, 2004; FUKUDA; KONDO; NODA, 2001), como ilustrado na figura 2.9, mostra a reação de transesterificação aplicada à obtenção do biodiesel na rota metílica, (utilizando o metanol).

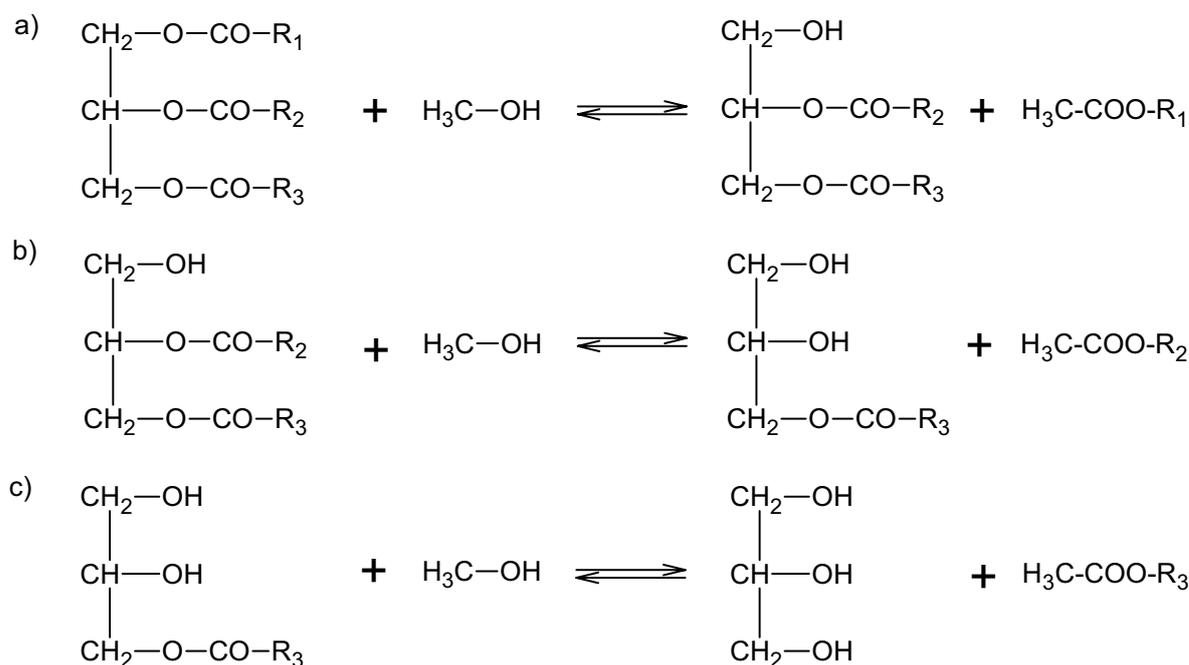


Figura 2.9 Esquema da reação de transesterificação em passos.

As etapas da reação são reversíveis, por isso, uma quantidade maior de álcool é utilizada, na qual favorece o deslocamento da reação para direita (formação de produtos), sendo considerada de 1º ordem, enquanto que no sentido inverso, 2º ordem (MEHER; DHARMAGADDA; NAIK, 2006).

A literatura aponta que a reação de transesterificação sofre os efeitos das variações causadas pelo tipo de álcool, pelas proporções necessárias de álcool, por diferentes catalisadores, pela quantidade de catalisador, pela agitação da mistura, pela temperatura e pelo tempo de duração da reação. Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico, porém, ela ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino do que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos. Os catalisadores mais eficientes para esse propósito são KOH e NaOH.

É importante referir que, apenas os álcoois simples, tais como, o metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico, devem ser utilizados especialmente na transesterificação. Dentre esses, o metanol e o etanol são os mais utilizados, a

utilização de metanol na transesterificação sob o ponto de vista técnico e econômico, é muito mais vantajosa que a reação via etanol.

De fato, o metanol é mais barato que o etanol isento de água e possui uma cadeia mais curta e uma maior polaridade. Esta última propriedade torna mais fácil a separação entre o éster 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 à separação da glicerina será difícil (NATIONAL BIODIESEL BOARD, 1998)

Vale salientar que, no Brasil, atualmente, uma vantagem da rota etílica é a oferta desse álcool, de forma disseminada em todo o território nacional. Assim, os custos diferenciais de fretes, para o abastecimento de etanol versus abastecimento de metanol, em certas situações, possam influenciar numa decisão. Realmente, o uso do etanol leva vantagem sobre o uso do metanol, quando este álcool é obtido de derivados do petróleo. No entanto, é importante considerar que o metanol pode ser produzido a partir da biomassa, quando esta suposta vantagem ecológica pode desaparecer.

2.7 Especificação do Biodiesel

O biodiesel constitui na atualidade uma das mais importantes alternativas para os combustíveis derivados do petróleo. Em função dessa importância e da futura regulamentação para sua utilização no país, o estabelecimento de padrões de qualidade para o biodiesel é uma das maiores preocupações do governo brasileiro. Assegurar um combustível de qualidade sob qualquer situação, garantir os direitos dos consumidores e preservar o meio ambiente são os focos principais de tal preocupação.

As especificações das normas visam aos dois grupos de cuidados: os que pertencem ao que se denomina “padrão de identidade” e ao que se denomina “padrão de qualidade”. As normas que se direcionam para o padrão de qualidade

dizem respeito ao uso do produto e as do padrão de identidade indicam se o produto esta ou não adulterado.

A especificação do biodiesel no Brasil ficou a cargo da Agência Nacional do Petróleo. Até o momento, foram editadas duas portarias sobre o biodiesel: a portaria nº 240, que trata do uso de combustíveis não especificados, ou seja, aqueles cujas características não estão definidas por dispositivos legais expedidos pela ANP; e a portaria nº 255, que trata da especificação técnica do biodiesel puro a ser adicionado ao óleo diesel automotivo para testes em frotas cativas ou para uso em processo industrial específico. O assunto ainda necessita de modelo detalhado sobre a regulação da produção, da comercialização e do uso do biodiesel (ANP, 2006).

Nos EUA, a American Society for Testing and Materials (ASTM) especifica as características mínimas para o biodiesel. As normas de combustíveis são os valores mínimos aceitáveis; para o diesel, a norma ASTM é a D975. Em dezembro de 2001, ASTM aprovou a norma para biodiesel, a qual cobre o biodiesel puro. O biodiesel puro é autorizado caso a caso com os fabricantes de motores.

A especificação brasileira é similar à européia e à americana, com alguma flexibilização para atender às características de matérias-primas nacionais. Esta especificação editada em portaria pela ANP é considerada adequada para evitar alguns problemas, inclusive observados na Europa. A especificação européia determina expressamente o uso de metanol para produção de biodiesel. A especificação brasileira, como a americana, não restringe o uso de álcool etílico. O ponto essencial é que a mistura de biodiesel com diesel atenda a especificação do diesel, principalmente quanto às exigências do sistema de injeção, do motor, do sistema de filtragem e de exaustão (BIODIESEL BR, 2006).

2.8 Estabilidade à Oxidação do Biodiesel

O biodiesel é susceptível à oxidação quando se encontra exposto ao ar e este processo de oxidação afeta a qualidade do combustível. Em função disso a estabilidade à oxidação tem sido foco de inúmeras pesquisas.

O biodiesel também é potencialmente susceptível à degradação hidrolítica, causada pela presença de água. Este é um fator de grande importância de avaliação de combustível, embora a presença de substâncias, tais como, mono- e diglicerídeos

(intermediários da reação de transesterificação) ou glicerol, possam influenciá-lo fortemente, dadas as suas capacidades de emulsificar em contato com a água (PUCKETT et al., 1948).

As razões para a auto-oxidação do biodiesel estão relacionadas à presença de ligações duplas nas cadeias de várias substâncias graxas. A auto-oxidação de substâncias graxas insaturadas procede a diferentes velocidades, dependendo do número e da posição das ligações duplas (FREEDMAN; BAGBY, 1989). As posições CH₂-alílicas, em relação às duplas ligações presentes nas cadeias dos ácidos graxos, são aquelas efetivamente susceptíveis à oxidação. As posições *bis*-alílicas em ácidos graxos poliinsaturados de ocorrência natural, tais como os ácidos linoléicos e linolênico que são mais propícios à auto-oxidação do que as posições meramente alílicas.

O mecanismo da auto-oxidação, esquematizado na figura 2.10, é tradicionalmente descrito como uma reação em cadeia constituída por três distintas etapas: iniciação, propagação e terminação.

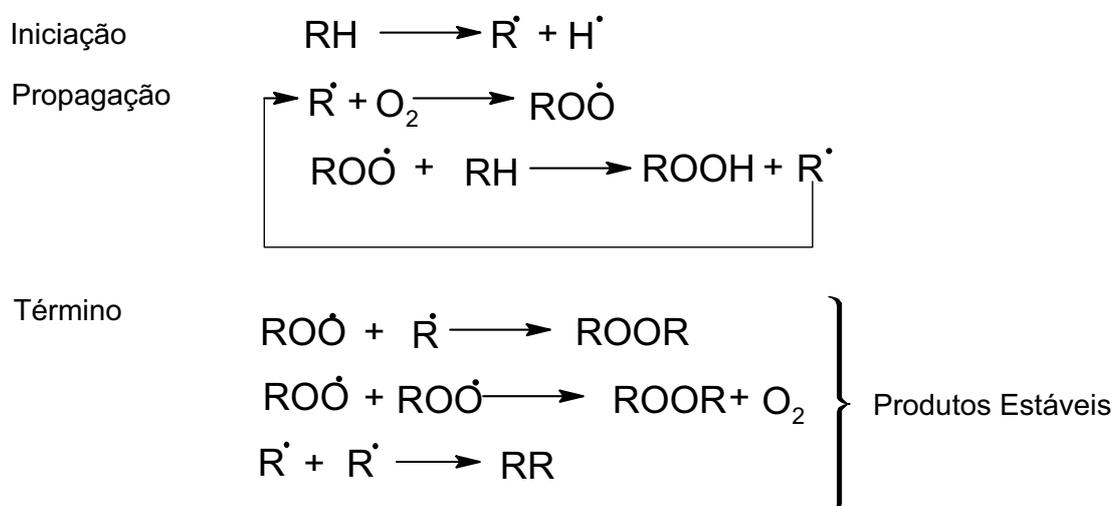


Figura 2.10 Esquema geral do mecanismo da auto-oxidação. RH - ácido graxo insaturado; R[•] - radical livre; ROO[•] - radical peróxido e ROOH - hidroperóxido.

Iniciação – Ocorre à formação dos radicais livres do ácido graxo devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico na molécula do ácido graxo, em condições favorecidas por luz e calor.

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 da reação, resultando em um processo autocatalítico autocatalítico.

Término – Dois radicais combinam-se, com a formação de produtos estáveis (produtos secundários de oxidação) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis) (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999).

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

A estabilidade à oxidação afeta a qualidade do biodiesel principalmente em decorrência de longos períodos de armazenamento. A presença de ar, luz, ou a presença de metais bem como de temperaturas elevadas, facilitam o processo de oxidação. Vários métodos, incluindo de via úmida como o índice de acidez (IA), o índice de peróxidos (IP) e a calorimetria diferencial de varredura sob pressão (P-DSC) têm sido aplicados em estudos de oxidação do biodiesel.

O IP é o método menos adequado para o monitoramento da estabilidade à oxidação por tender a aumentar e depois decrescer, devido ao avanço dos processos oxidativos e à formação de produtos secundários de oxidação (KNOTHE et al., 2006). O IA representa uma boa alternativa como parâmetro para o monitoramento da qualidade do biodiesel durante o armazenamento (KNOTHE; MATHEAUS; RYAN, 2003). A P-DSC também pode ser utilizada para determinar a estabilidade à oxidação do biodiesel, com e sem a presença de antioxidantes.

2.8.1 Antioxidante

Os antioxidantes podem ser classificados em primários, sinergistas, removedores de oxigênio, biológicos, agentes quelantes e antioxidantes mistos (RAMALHO; JORGE,2006).

Os antioxidantes 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. A figura 2.11 apresenta o mecanismo de ação (Frankel; 1980).

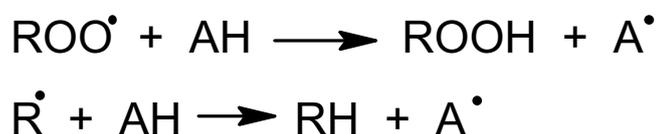


Figura 2.11 Mecanismo de ação para os antioxidantes primários. ROO^\bullet e R^\bullet - radicais livres; AH – antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo e A^\bullet - radical inerte.

O átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é abstraído pelos radicais livres R^\bullet e ROO^\bullet com maior facilidade que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Assim formam-se espécies inativas para a reação em cadeia e um radical inerte (A^\bullet) procedente do antioxidante. Este radical, estabilizado por ressonância, não tem a capacidade de iniciar ou propagar as reações oxidativas.

Os antioxidantes principais e mais conhecidos deste grupo são os 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. Estes últimos também podem ser classificados como antioxidantes biológicos (NAMIKI; 1990).

Os sinergistas são substâncias com pouca ou nenhuma atividade antioxidante. Os removedores de oxigênio são compostos que atuam capturando o oxigênio presente no meio, através de reações químicas estáveis tornando-os, conseqüentemente, indisponíveis para atuarem como propagadores da autoxidação. Os antioxidantes biológicos podem remover oxigênio ou compostos altamente reativos de um sistema alimentício. Os agentes quelantes/seqüestrantes

complexam íons metálicos, principalmente cobre e ferro, que catalisam a oxidação lipídica.

2.8.1.1 Antioxidantes Naturais

Óleos vegetais usualmente contêm antioxidantes de ocorrência natural como os tocoferóis. Antioxidantes naturais foram deliberadamente adicionados ao biodiesel para avaliar os seus respectivos comportamentos sobre a oxidação.

O tocoferol, por ser um dos melhores antioxidantes naturais é amplamente aplicado como meio para inibir a oxidação dos óleos e gorduras, prevenindo a oxidação dos ácidos graxos insaturados (GONÇALVES; 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: α , β , γ , δ (figura 2.12). A atividade antioxidante dos tocoferóis é principalmente devida à capacidade de doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres lipídicos interrompendo a propagação em cadeia.

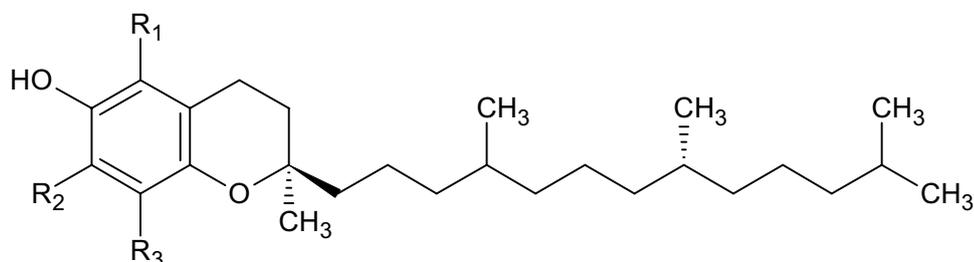


Figura 2.12 A estrutura dos tocoferóis. Sendo α -tocoferol: $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3$; β -tocoferol: $R_1 = R_3 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$; γ -tocoferol: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = R_3 = \text{CH}_3$; δ -tocoferol: $R_1 = R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{CH}_3$.

O α -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.

2.8.1.2 Antioxidantes Sintéticos

Além destes antioxidantes naturais, também existe uma variedade de antioxidantes sintéticos. Muitos deles são fenóis substituídos como o butil hidroxitolueno (BHT; 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol), butil hidroxianisol [BHA; (3)-*t*-butil-4-hidroxianisol], *tert*-butil hidroquinona (TBHQ; 2-*tert*-butil-hidroquinona), pirogalol (1,2,3-trihidroxibenzeno) e propil galato (PG; éster propílico do ácido 3,4,5-trihidroxibenzóico). Estes antioxidantes sintéticos também foram estudados em relação aos seus efeitos sobre a estabilidade do biodiesel (KNOTHE et al., 2006).

A estrutura fenólica destes compostos (figura 3.13) permite a doação de um próton a um radical livre, regenerando, assim, a molécula do acilglicerol e interrompendo o mecanismo de oxidação por radicais livres. Dessa maneira, os derivados fenólicos transformam-se em radicais livres. Entretanto, estes radicais podem se estabilizar sem promover ou propagar reações de oxidação (BUCK, 1981).

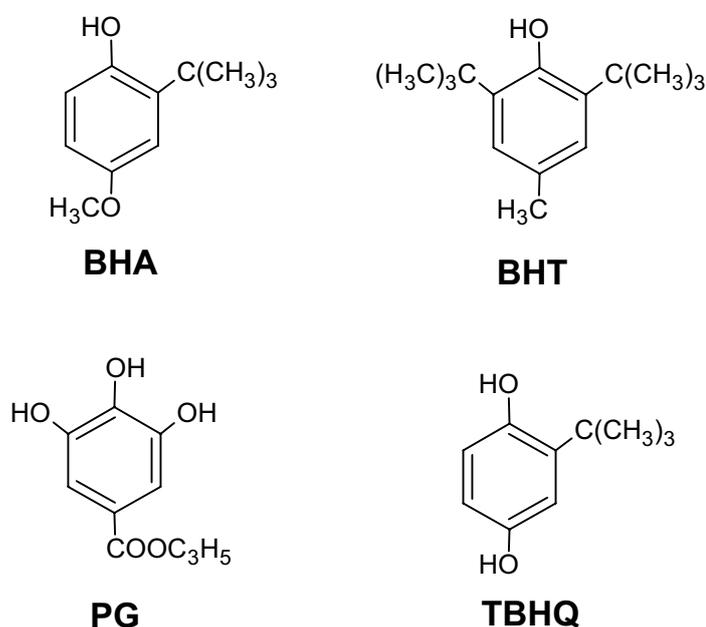


Figura 2.13 Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos.

BHA é um antioxidante mais efetivo 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. Apresenta pouca estabilidade frente a elevadas temperaturas, mas é particularmente efetivo no

controle de oxidação de ácidos graxos de cadeia curta, como aqueles contidos em óleo de coco e palma (BAILEY; 1986).

BHT tem propriedades similares ao BHA, porém, enquanto o BHA é um sinergista para propilgalatos, o BHT não é. O BHA e o BHT são sinergistas entre si. O BHA age como seqüestrante de radicais peróxidos, enquanto o BHT age como sinergista, ou regenerador de radicais BHA.

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

TBHQ é um pó cristalino branco e brilhoso, moderadamente solúvel em óleos e gorduras e 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 à 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; JORGE, 2006).

2.9 Reologia

A Reologia é a ciência associada à deformação e ao fluxo da matéria (TABILO-MUNIZAGA; BARBOSA-CÁNOVAS, 2005), sendo um ramo da física relacionada com a mecânica dos corpos deformáveis, envolvendo fenômenos de elasticidade, plasticidade e viscosidade (FERREIRA et al, 2005). Portanto, é a ciência que estuda como a matéria se deforma ou escoar, quando está submetida a esforços originados por forças externas, estando inteiramente ligada à estabilidade física do material (TABILO-MUNIZAGA ; BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

O comportamento de fluxo e as propriedades reológicas de soluções, suspensões e misturas têm grande influência no processamento de produção e estabilidade desses produtos. A avaliação e controle destas propriedades são requisitos essenciais para a seleção de um material em determinadas aplicações industriais (TABILO-MUNIZAGA; BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

Isaac Newton, em 1687, definiu a viscosidade de um fluido como a resistência ao deslizamento de suas moléculas devido à fricção interna e, quanto maior o grau

de fricção interna de um fluido, maior é a sua viscosidade (AVRAMOV, 2005). Em sua abordagem matemática, Newton utilizou o modelo de duas placas de áreas A , separadas por uma distância h , movimentadas através da aplicação de uma força F , como mostra a figura 2.14.

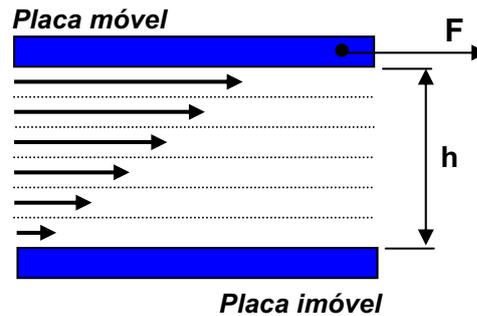


Figura 2.14 Modelo de placas paralelas utilizadas por Newton para explicar a viscosidade de um líquido.

De acordo com esse modelo, a força requerida por unidade de área (F/A) para manter uma diferença de velocidade entre as placas (dv/dx) é diretamente proporcional ao gradiente de velocidade através do líquido. Assim, o coeficiente de proporcionalidade é igual à viscosidade (η). A força por unidade de área é conhecida como tensão de cisalhamento (τ) e o gradiente de velocidade como taxa de cisalhamento (γ), como mostrado nas equações 2.1 e 2.2 (FERREIRA et al, 2005; TABILO-MUNIZAGA; BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

$$\frac{F}{A} = \frac{\eta \, dv}{dx} \quad (\text{Equação 2.1})$$

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (\text{Equação 2.2})$$

Substituindo (F/A) por (τ) e (dv/dx) por (γ), tem-se a equação de Newton (equação 2.2) para a viscosidade de um fluido.

Em óleos vegetais, a viscosidade aumenta com o comprimento da cadeia do triacilglicerol e decresce com a quantidade de insaturações presentes. Suas

propriedades reológicas dependem de muitos fatores, incluindo a temperatura, taxa de cisalhamento, concentração, tempo, pressão, propriedades químicas, aditivos e catalisadores, além de estarem diretamente relacionadas à dimensão e à orientação das moléculas. Propriedades físicas (incluindo a viscosidade) está sendo o enfoque de muitos pesquisadores que buscam desenvolver novos modelos de sistemas capazes de substituírem os combustíveis fósseis. A viscosidade, por exemplo, é um importante parâmetro para avaliação da qualidade do combustível, por refletir diretamente na qualidade da combustão, assim como no desgaste do motor (TATE et al., 2006; WAN NIK et al., 2005; GOODRUM; GELLER; ADAMS, 2003).

Como vimos, a viscosidade que é uma medida da resistência da vazão de um líquido associada à fricção ou atrito interno de uma parte do fluido que escoa sobre outra, afeta a atomização do combustível no momento de sua injeção na câmara de combustão e na formação de depósitos do motor. Quanto maior a viscosidade, maior a tendência do combustível em causar tais problemas.

2.9.1 Fluidos Newtonianos

Os fluidos podem ser classificados em newtonianos e não-newtonianos. Os fluidos são chamados de newtonianos quando a viscosidade somente é influenciada pela temperatura e pressão. No escoamento desses fluidos, em regime laminar, existe uma proporcionalidade entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento, obtendo-se um valor único e absoluto de viscosidade, visto que a razão entre esses dois parâmetros (tensão cisalhante e taxa de cisalhamento), é constante, logo, a relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento é linear, como mostrado na figura 2.15.

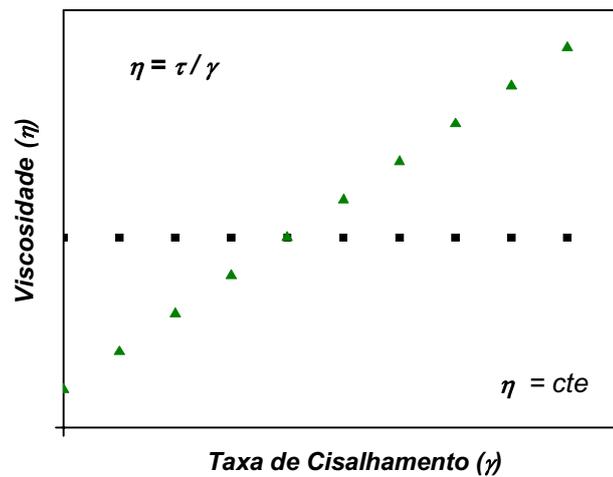


Figura 2.15 Representação gráfica do comportamento de um fluido newtoniano

2.9.2 Fluidos Não-Newtonianos

Quando o fluido não apresenta uma relação entre taxa e tensão de cisalhamento que não é constante é denominado de não newtoniano, isso com as condições de temperatura e pressão constantes e o escoamento laminar. Esses fluidos são classificados conforme o aspecto da curva de fluxo, onde sua viscosidade não é única e varia com a magnitude da taxa de cisalhamento (FERREIRA *et al.*, 2005).

Os fluidos Não-Newtonianos apresentam dois tipos de fenômenos que os diferem dos sistemas Newtonianos: fenômenos independentes do tempo (estado estacionário) e os dependentes do tempo (FERREIRA *et al.*, 2005).

2.9.3 Fluidos Reológicos Independentes do Tempo

2.9.3.1 Fluidos De Comportamento Reológico Pseudoplástico

Muitos fluidos exibem um comportamento pseudoplástico, ou seja, apresentam um decréscimo acentuado de viscosidade quando a taxa de cisalhamento é aumentada. Esse tipo de fluido apresenta duas regiões com tendência à viscosidade constante, como mostra a figura 2.16.

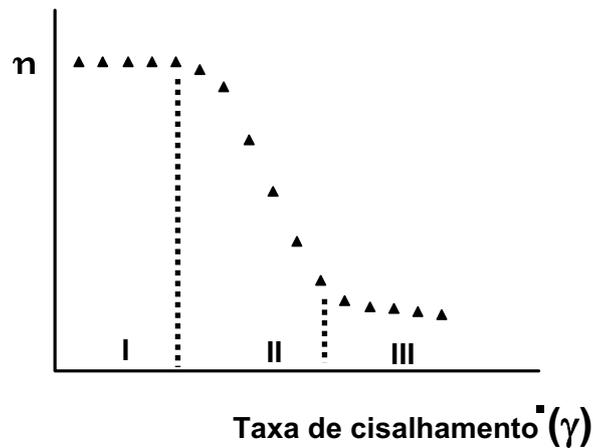


Figura 2.16 Curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de fluidos pseudoplásticos.

De acordo com a figura 2.16, no intervalo I, em baixas taxas de cisalhamento, o fluido possui um comportamento similar ao modelo newtoniano, apresentando uma viscosidade definida, independente da taxa de cisalhamento, dessa forma, o movimento browniano mantém todas as moléculas e/ou partículas ao acaso, independentemente dos efeitos inerciais de orientação por cisalhamento. No intervalo II, a viscosidade decresce exponencialmente, visto que a força de cisalhamento supera as forças do movimento browniano, de modo que a taxa de cisalhamento induz uma orientação das partículas e /ou moléculas. No intervalo III, em altas taxas de cisalhamento, o estado de quase perfeita orientação já foi alcançado, e o fluido tende a um valor de viscosidade constante e definido, novamente. Dessa forma, este fenômeno é explicado através da orientação das moléculas com o aumento da velocidade de cisalhamento, de modo que a resistência ao deslizamento torna-se cada vez menor, chegando ao caso extremo de se aproximar do comportamento quase newtoniano (AVRAMOV, 2005).

2.9.3.2 Fluidos de Comportamento Reológico Dilatante

Ao contrário dos fluidos pseudoplásticos, os fluidos dilatantes apresentam um comportamento de viscosidade crescente com o acréscimo da taxa de cisalhamento. Esse comportamento é verificado em suspensões altamente concentradas ou

viscosas, em materiais constituídos de partículas irregulares, que não se arranjam e nem se orientam facilmente (FERREIRA *et al.*, 2005).

Os materiais com comportamento dilatante e pseudoplástico não necessitam de uma tensão inicial para fluir, porém a viscosidade varia com a velocidade de cisalhamento. Nestes casos, a viscosidade é denominada de aparente, pois depende de uma série de condições prévias.

2.9.3.3 Fluidos de Comportamento Reológico Plástico

Outro tipo de fluido não-newtoniano são os fluidos plásticos. Esses fluidos necessitam de uma tensão finita, conhecida como tensão de escoamento, para que ocorra movimento das partículas. Esse tipo de comportamento é característico de suspensões pseudo-homogêneas de partículas finas ou ultrafinas. O valor da tensão de escoamento denota a transição entre o comportamento de um sólido e um líquido. Uma das principais aplicações desse parâmetro tem sido no projeto e monitoramento do transporte de suspensões através de bombeamento, onde se deseja um valor da tensão de escoamento que possibilite o transporte de suspensões sem a ocorrência de sedimentação de partículas e, em caso de uma eventual parada do sistema, não ocorra a sedimentação imediata das partículas (FERREIRA *et al.*, 2005). A figura 2.17 ilustra os diferentes tipos de comportamento de fluidos.

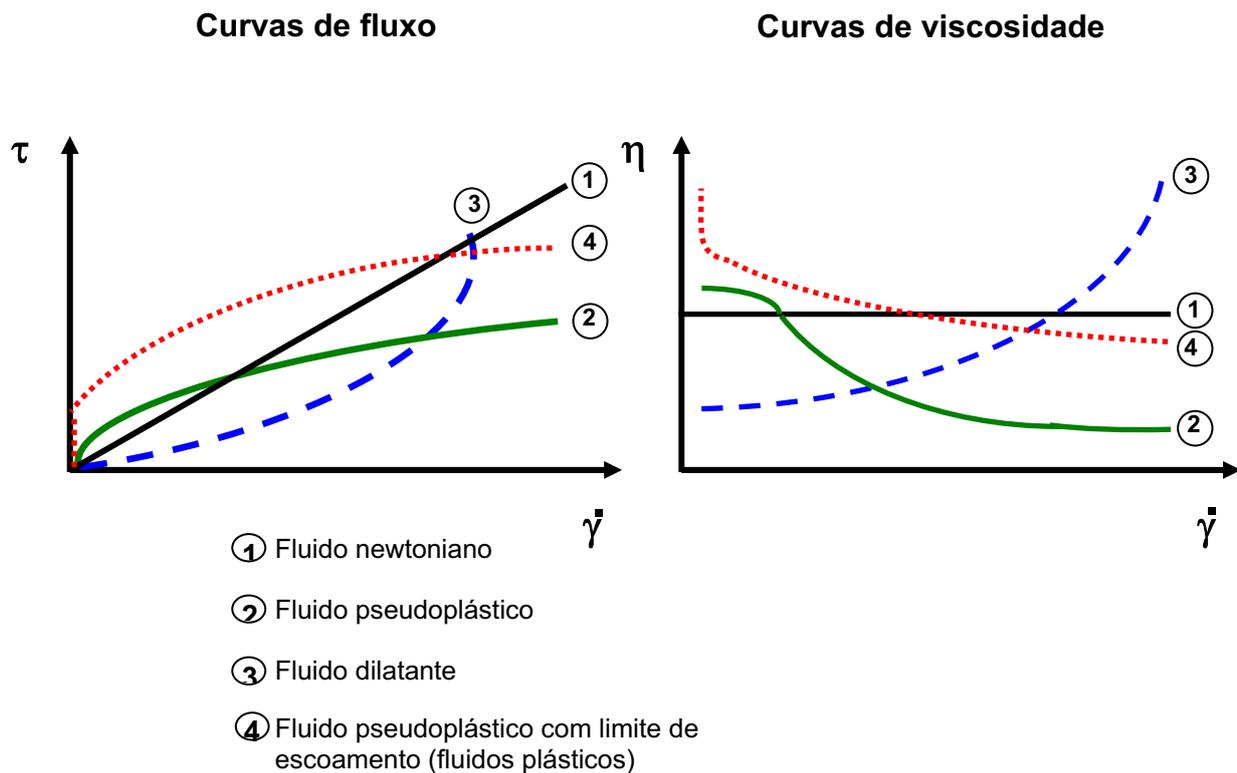


Figura 2.17 Diferentes tipos de comportamento de fluidos.

2.10 Análise Térmica

2.10.1 Definição

A definição usualmente aceita para análise térmica foi originalmente proposta pelo Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas (ICTA) sendo, subseqüentemente, adotada tanto pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) quanto pela Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM).

Análise Térmica é um termo que abrange definida um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

A diferença de Análise Térmica das outras técnicas analíticas instrumentais é o desenvolvimento progressivo em função dos trabalhos exaustivos de pesquisadores isolados não sendo caracteristicamente uma técnica de marketing ou

de divulgação intensiva, como ocorreu com outras técnicas instrumentais que foram surgindo ao longo dos anos como panacéia universal analítica.

2.10.2 Técnicas Termoanalíticas

As técnicas termoanalíticas podem ser consideradas como um instrumento essencial nos estudos da cinética e mecanismo das substâncias. Devido ao fato do fornecimento de muitas informações. Em outros métodos convencionais, certas informações podem ficar mascaradas. Os critérios para que uma técnica térmica possa ser considerada termoanalítica devem ser (WENDLANDT, 1986):

- ✓ Medir uma propriedade física;
- ✓ Expressar a medida, direta ou indiretamente, em função da temperatura;
- ✓ Realizar a medida sob um controle de temperatura.

A tabela 2.1 mostra uma classificação geral das principais técnicas termoanalíticas de acordo com a propriedade física acompanhada.

Tabela 2.1 Principais Técnicas da Análise Térmica.

TÉCNICA	PROPRIEDADE	ABREVIATURA
Termogravimetria Termogravimetria Derivada	Massa	TG DTG
Análise Térmica Diferencial	Temperatura	DTA
Calorimetria Exploratória Diferencial	Entalpia	DSC
Análise Termomecânica Análise Dinâmico Mecânica	Propriedades Mecânicas	TMA DMA
Termodilatometria	Dimensões	-
Termossonimetria Termoacustimetria	Propriedades acústicas	- TS
Termoptometria	Propriedades Ópticas	-
Termoeletrometria	Propriedades Elásticas	-
Termomagnetometria	Propriedades Magnéticas	-
Análise Termoparticulada	Desprendimento de Partículas	TPA

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 propriedades (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;GAMLEN; TAYLOR, 1984 e SZEKELY; NEBULONI; ZERILLI, 1992).

O sistema de análise avançada TG/CG/MS possui a capacidade de observar 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.

2.10.3 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é amplamente utilizada para a verificação da estabilidade térmica de um material, em atmosfera e temperatura controladas. A termogravimetria é o resultado de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura.

O princípio baseia-se na obtenção de uma curva termogravimétrica, conhecida como curva TG, plotando-se em massa (mg) ou o percentual de massa decomposta (eixo Y) versus temperatura ou tempo (eixo X). A amostra é acondicionada em recipiente colocado em uma balança analítica, em atmosfera controlada, e efetua-se o aquecimento contínuo e programado do ambiente. Ao sofrer degradação, a amostra perde massa, sob a forma de produtos voláteis, e o sensor registra a correspondente perda de massa, que é ilustrada pela curva de decomposição térmica (curva TG) (LUCAS; SOARES;MONTEIRO, 2001; HAINES, 1995). O método permite obter a primeira derivada da curva TG, denominada curva DTG, que possibilita visualizar o início e final de cada evento de perda de massa, indicando a faixa de temperatura onde ocorre uma determinada reação de decomposição.

Dentre as inúmeras aplicações existentes da termogravimetria destacam-se:

- ✓ Calcinação e torrefação de minerais;

-
- ✓ Corrosão de materiais em várias atmosferas;
 - ✓ Curvas de adsorção e desadsorção;
 - ✓ Decomposição de materiais explosivos;
 - ✓ Degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas;
 - ✓ Desenvolvimento de processos gravimétricos analíticos (peso constante);
 - ✓ Decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos;
 - ✓ Destilação e evaporação de líquidos;
 - ✓ Determinação da pressão de vapor e entalpia de vaporização de aditivos voláteis;
 - ✓ Determinação da umidade, volatilidade, e composição de cinzas;
 - ✓ Estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis;
 - ✓ Estudo da desidratação e da higroscopicidade;
 - ✓ Identificação de polímeros novos, conhecidos e intermediários;
 - ✓ Propriedades magnéticas como temperatura Curie, suscetibilidade magnética;
 - ✓ Reações no estado sólido que liberam produtos voláteis;
 - ✓ Taxas de evaporação e sublimação;

O instrumental para análise termogravimétrica compreende os seguintes módulos:

- ✓ *Termobalança*: consiste na combinação de uma microbalança eletrônica adequada com um forno e um programador linear de temperatura, permitindo a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, à medida que a amostra é aquecida ou resfriada (WENDLANDT, 1986). A termobalança pode trabalhar na faixa de pesagem entre 1 e 100 mg, sendo que os modelos mais utilizados são configurados para a faixa entre 5 e 20 mg. A termobalança é característica por apresentar o suporte da amostra dentro do forno do equipamento termogravimétrico e o restante do seu corpo fica isolado termicamente do forno;
- ✓ *Forno*: pode trabalhar na faixa de temperatura de ambiente a 1500°C, com velocidade de aquecimento desde um pouco maior que zero até 200°C/min. O

forno é purgado com nitrogênio ou argônio para evitar a oxidação da amostra durante a análise. Outros gases podem ser utilizados, conforme as condições analíticas adotadas. A temperatura é registrada utilizando um termopar próximo ao recipiente da amostra. Porém, essa temperatura não é a temperatura real da amostra, em função do termopar não estar em contato direto com a mesma. Contudo, caso o fizesse, poderia haver decomposição catalítica, contaminação e erro na massa resultante da amostra durante a realização da análise. Para equalizar esse desvio entre temperaturas registrada e real da amostra, os modernos analisadores dispõem de um controle automatizado que compara a tensão de saída do termopar com uma tensão apresentada em uma tabela de temperatura que fica armazenada na memória do equipamento (read only memory – ROM). A estação de dados programa a diferença de temperatura entre o termopar e a temperatura especificada na memória ROM, para ajustar a voltagem do aquecedor, de maneira a atingir uma concordância satisfatória entre as temperaturas programada e da amostra. A temperatura registrada em uma curva torna-se idealmente a temperatura real da amostra;

- ✓ *Sistema de purga de gás*: o forno é purgado constantemente para manter um ambiente inerte durante a análise ou simular uma condição de ensaio em atmosfera reativa. Os gases comumente utilizados são: nitrogênio, argônio, lítio, ar sintético, oxigênio e hidrogênio (diluído). Há equipamentos configurados para operar com troca de gás de purga durante a análise, permitindo simular diferentes condições ambientais para uma mesma amostra;
- ✓ *Estação de dados*: responsável pelo controle do equipamento, do registro e tratamento dos dados obtidos nas análises. A estação de dados compreende o sistema controlador automatizado do equipamento, o qual é operado por um microcomputador.

As figuras 2.18 e 2.19 apresentam os perfis de uma termobalança típica para análises termogravimétricas.

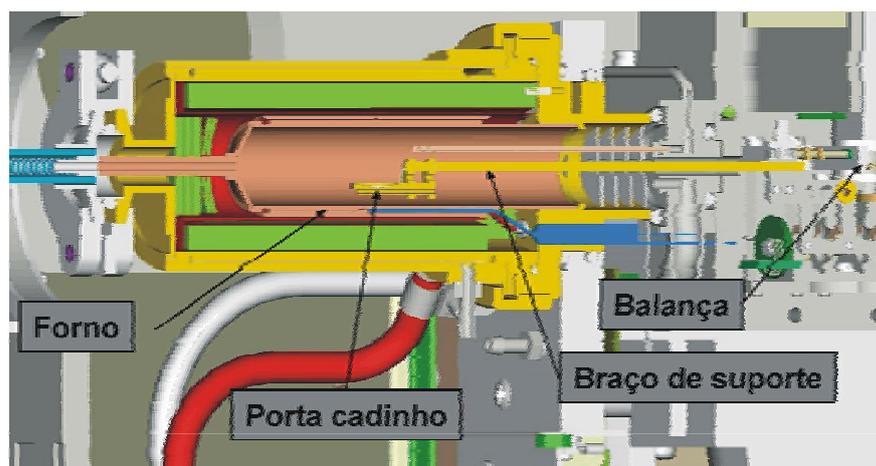


Figura 2.18 Módulos principais de um sistema TG.

Fonte: Fernandes V.,2003.

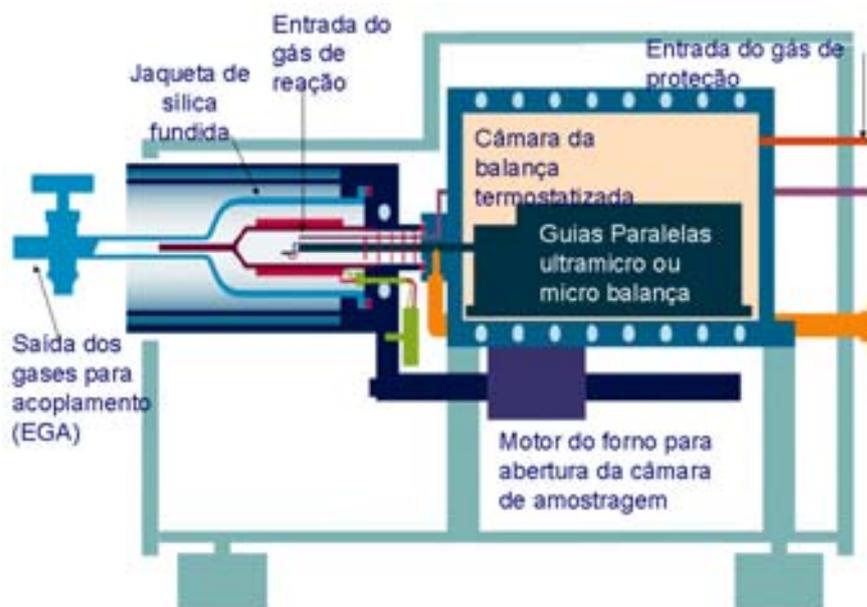


Figura 2.19 Esquema do forno de uma termobalança.

Fonte: Fernandes V.,2003.

Nos estudos termogravimétricos, as principais aplicações são:

- ✓ Decomposição e estabilidade térmica das substâncias orgânicas e inorgânicas e dos mais variados materiais, tais como: minerais, carvão, madeira, petróleo, polímeros, alimentos, fármacos e outros;
- ✓ Corrosão de metais em atmosferas constituídas por diferentes gases e em faixas muito amplas de temperatura;

-
- ✓ Velocidade de destilação e evaporação de líquidos e de sublimação de sólidos;
 - ✓ Desidratação, higroscopicidade, absorção, adsorção, dessorção, determinação do teor de umidade, fração volátil e teor de cinzas de vários materiais;
 - ✓ Cinética das reações, inclusive de reações no estado sólido e também descoberta de novos compostos químicos;
 - ✓ Determinação da pureza e da estabilidade térmica de reagentes analíticos, inclusive padrões primários e secundários;
 - ✓ Estudo sistemático das propriedades térmicas dos precipitados, de acordo com os processos de precipitação utilizados;
 - ✓ Desenvolvimento de processos analíticos gravimétricos;
 - ✓ Curva de ignição dos meios de filtração e da conveniência de se secar ou calcinar um precipitado;
 - ✓ Determinação de um único componente ou da composição de misturas com dois ou três componentes;
 - ✓ Caracterização funcional de compostos orgânicos;
 - ✓ Definição da estequiometria;
 - ✓ Estabelecimento da composição e estabilidade térmica de compostos intermediários;
 - ✓ Composição do resíduo e decomposição térmica em várias condições de atmosfera e temperatura;
 - ✓ Sensibilidade do mecanismo e do registro.

2.10.4 Termogravimetria Derivada (DTG)

A Termogravimetria Derivada (DTG) é a derivada da variação de massa em relação ao tempo ou temperatura da curva TG. Esta técnica é capaz de auxiliar na visualização e esclarecimentos dos eventos que ocorrem na curva TG. A área dos picos da curva DTA é proporcional ao total de massa perdida pela amostra, além de possibilitar a determinação da temperatura de pico, e as temperaturas inicial e final do processo (FERNANDES, 2003).

Pode-se citar como aplicações da curva DTG:

- ✓ Separação de reações sobrepostas - Onde é possível identificar as reações sobrepostas a partir da curva de DTG, através da formação dos picos, uma vez que, cada pico formado corresponde a um fenômeno ocorrido.
- ✓ Identificação de uma determinada substância - Mantendo as mesmas condições de análise, com os picos registrados na curva de DTG, é possível identificar a amostra, levando em consideração a atmosfera envolvida, fluxo de gás, massa da amostra, composição do cadinho e a razão de aquecimento;
- ✓ Variação da massa calculada, em reações sobrepostas;
- ✓ Medida da altura do pico analisada quantitativamente;
- ✓ Diferença entre os eventos térmicos comparados com a curva DTA.

2.10.5 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica térmica na qual a diferença de temperatura entre a amostra e um material inerte (referência) é medida em função da temperatura enquanto a amostra e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

As mudanças na temperatura da amostra são ocasionadas pelas transições ou reações entálpicas (endotérmica ou exotérmica) devido à mudança de fase, fusão, inversão da estrutura cristalina, sublimação, vaporização, reações de fase, desidratação, redução e outras reações químicas (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

As variações de temperatura da amostra são causadas por transições entálpicas, endotérmicas ou exotérmicas, registrando-se a diferença de temperatura entre a amostra e a referência em função da temperatura ($\Delta T = T_a - T_r$), daí o termo diferencial.

Quando se aquece uma amostra, seu calor específico tende a variar, com a mudança de estado físico ocorre uma alteração brusca, ocorrem também, processos como fusão e decomposição, nos quais há variações de entalpia, como por exemplo: calor latente de fusão, calor de reação e outros. Caso uma reação endotérmica

aconteça no interior da amostra, a temperatura da amostra, comparada com a temperatura da referência, produz uma diferença de temperatura e, por analogia, uma diferença oposta de temperaturas aparece como efeitos exotérmicos (figura 2.20) (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

Dessa forma, a técnica pode ser utilizada na identificação qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos e inorgânicos, metais, minerais, graxas, óleos, polímeros, madeiras e outros. Essa técnica também pode ser utilizada na área farmacêutica para determinar a estabilidade térmica, oxidação e transição vítrea dos fármacos, além da determinação da pureza dos materiais biológicos. A DTA e a DSC estão sendo utilizadas na indústria, especialmente na área de polímeros, metalurgia, geologia e cerâmicas, tendo como principal objetivo a identificação de materiais e, também, a estabilidade térmica e oxidativa.

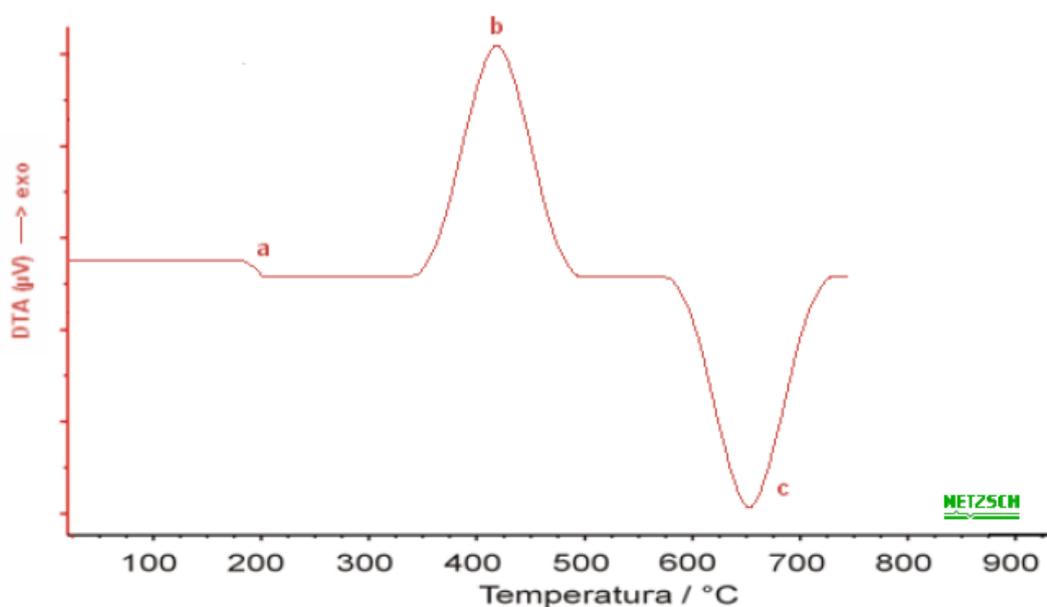


Figura 2.20 Curva típica de uma análise térmica diferencial. (a) Variação da capacidade calorífica, (b) Reação exotérmica e (c) Reação endotérmica.

Fonte: NETZSCH.

2.10.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi desenvolvido com o intuito de evitar as dificuldades encontradas no DTA ou compensá-las, criando um equipamento capaz de quantificar a energia envolvida nas reações.

O DSC é uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Essas medidas informam, qualitativamente e quantitativamente sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (liberação de calor) ou mudanças na capacidade calorífica (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

Dentre as aplicações da DSC, pode-se citar:

- ✓ Estudo de eventos térmicos - calor específico, pureza, polimorfismo, transição vítrea, gelatinização, cinética de reações, comportamento de fusão e cristalização;
- ✓ Identificação de substâncias – através da forma, posição e número de picos endotérmicos ou exotérmicos em função da temperatura;
- ✓ Determinação quantitativa de substâncias - pois o calor da reação é proporcional à quantidade de substância;
- ✓ Identificação, composição quantitativa de materiais e estabilidade térmica e oxidativa – sendo utilizada na área de polímeros, metalúrgica, geologia, cerâmica, alimentos;
- ✓ Determinação da estabilidade térmica, oxidação e transição vítrea de fármacos.

O DSC apresenta as seguintes vantagens:

- ✓ Tempo de análise rápido (geralmente, 30 minutos);
- ✓ Preparação fácil da amostra;
- ✓ Aplicabilidade em sólidos e líquidos;
- ✓ Faixa de temperatura larga;

- ✓ Medidas quantitativas.

As Desvantagens e limitações da DSC:

- ✓ Sensibilidade reduzida quando a linha base está em inclinação ou curvatura;
- ✓ Para aumentar a sensibilidade é necessário elevar as razões de aquecimento, mas com isso a resolução é reduzida;
- ✓ Algumas transições observadas são complexas e apresentam dificuldades para interpretação (por exemplo, temperatura de transição vítrea, fusão e cristalização).

A diferença na definição dos picos entre a DTA e a DSC pode ser ilustrada em um gráfico 2.21 onde as amostras foram submetidas aos mesmos procedimentos experimentais.

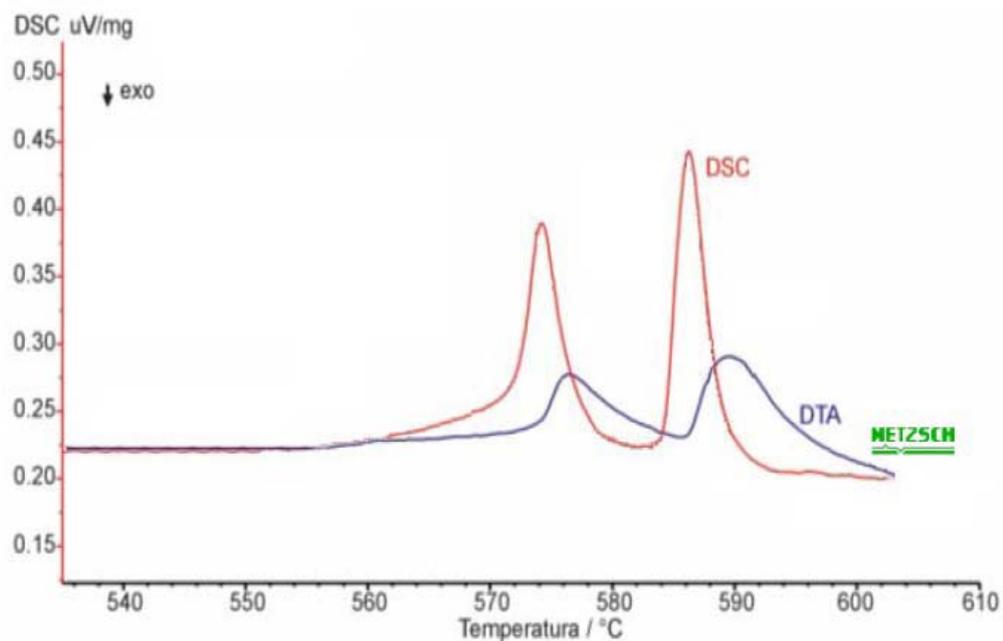


Figura 2.21 Curvas de DTA e DSC.

Fonte: NETZSCH.

2.10.7 Calorimetria Exploratória Diferencial Sob Pressão (P-DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão (P-DSC) é uma técnica termoanalítica desenvolvida para avaliar a estabilidade oxidativa de matérias poliméricas usando um fluxo de calor diferencial entre a amostra e o termopar de referência sob variações de temperaturas e pressões (LEVY, 1970).

As principais vantagens dessa técnica são:

- ✓ Uma pequena quantidade da amostra é requerida;
- ✓ Menor tempo de análise – altas pressões e temperaturas aceleram a reação.
- ✓ Boa sensibilidade;
- ✓ Fácil operação;
- ✓ Análise automática dos dados;
- ✓ Flexibilidade.

O P-DSC é uma técnica termoanalítica que pode ser aplicada em várias áreas. Isso pode ser observado na tabela 2.2, no qual mostrar algumas áreas e suas aplicações.

Tabela 2.2 Principais áreas e aplicações do P-DSC.

INDÚSTRIA	APLICAÇÕES
Indústrias farmacêuticas e químicas e universidades	Reações com gases reativos, tais como, O ₂ , H ₂ e CO ₂ (também gases combustível e tóxico); Investigação de reações com componentes voláteis; Reações catalíticas; Reações heterogêneas; Adsorção e dessorção; Medição da pressão da pressão depende do ponto de ebulição; Determinação da entalpia de vaporização.
Petroquímica	Estabilidade oxidativa (exemplo: testes de aditivos em lubrificantes); Reações com gases reativos.
Plásticos	Estabilidade oxidativa.
Gêneros alimentícios	Estabilidade oxidativa de gorduras e óleos; Reações com gases reativos.

As técnicas termoanalítica, tal como TG, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e calorimetria exploratória diferencial pressurizada (P-DSC) têm sido aplicadas na análise da oxidação de lubrificantes sintéticos e biodegradáveis, óleos de aviação e polímeros (SHARMA; STIPANOVIC, 2003; GAMELIN et al., 2002; RIGA; COLLINS; MLACHAK, 1998; ZEMAN; BECKER;PEPER, 1993). Esses estudos mostraram que P-DSC tem a vantagem de aumentar o número total de moles de oxigênio presente na cela, permitindo a aceleração da reação em baixas temperaturas. De acordo com Stavinoha e Kline aplicando o método ASTM D 6186 (tempo de indução oxidativa de óleos lubrificantes por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada), mostraram que este método foi adequado para monitorar a estabilidade oxidativa do biodiesel tratado com antioxidante. Estudos recentes (DUNN, 2005) revelaram a importância das análises não-isoterma do P-DSC para determinar os efeitos dos tipos de antioxidantes e suas concentrações na estabilidade oxidativa do biodiesel.

2.10.7.1 Tempo de Indução Oxidativa (OIT)

O tempo de indução oxidativa (OIT) é definido como o tempo do início da oxidação de uma amostra exposta a um gás oxidante em elevada temperatura. OIT é tipicamente utilizado como ferramenta para controle de qualidade e classificação da eficiência de vários inibidores de oxidação que são adicionados em polímeros, lubrificantes, gorduras, óleos e biodiesel.

As medições do OIT são normalmente realizadas usando o DSC por programar a temperatura da amostra com o cadinho aberto, a partir da temperatura ambiente até a temperatura programada, sob uma atmosfera inerte. Uma vez alcançada a esta temperatura e o equilíbrio estabilizado, o gás de purga é mudado para um gás oxidante (ar ou oxigênio) e neste momento o tempo é iniciado. Transcorrido o tempo da primeira exposição ao oxigênio (t_0) até o início da oxidação (t_i) é definido como valor do OIT (figura 2.22).

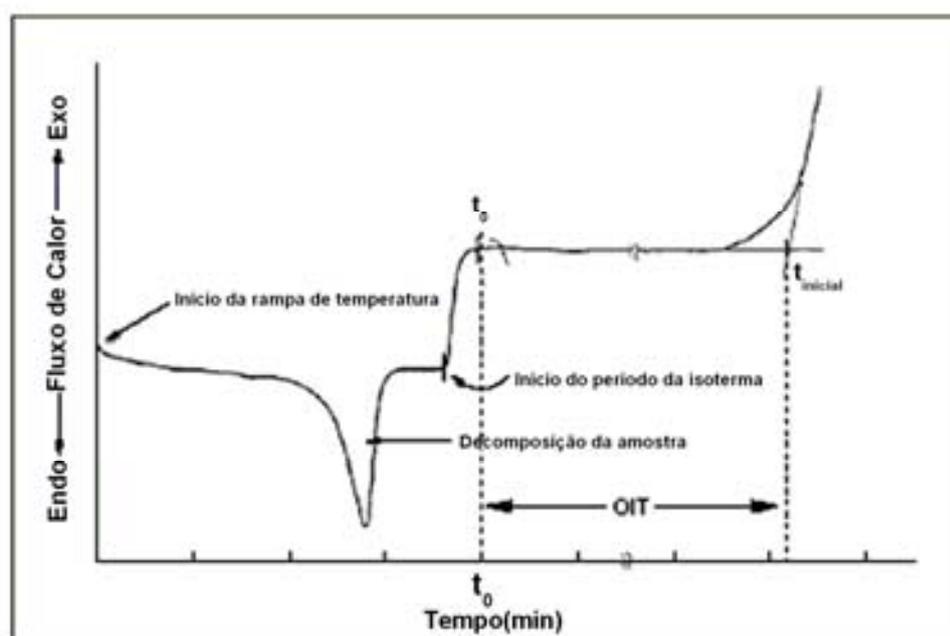


Figura 2.22 Curva típica para determinação do OIT.

A temperatura programada usada para realizar as condições do OIT que são feitas em duas partes. A primeira parte é uma faixa de temperatura que aumenta da

temperatura ambiente até a temperatura teste. A segunda parte é a estabilização da isoterma da temperatura, no qual é mantida até o termino do experimento.

Já o uso do P-DSC, a análise do OIT é conduzida sob condições experimentais diferentes que essa citada anteriormente usando o DSC. No P-DSC, a amostra é pressurizada com o oxigênio reativo em temperatura ambiente, seguindo da temperatura programada em uma faixa constante. O inicio do tempo para medir o OIT (t_0) é iniciado quando a temperatura programada alcança a temperatura teste (t_i)

2.11 Período de Indução 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 método é utilizado para a determinação da estabilidade do biodiesel na forma finalizada, sob condições acelerada de oxidação. O método padrão para determinação da estabilidade oxidativa utiliza equipamentos automáticos, sendo os mais conhecidos o Rancimat e o OSI. O grande inconveniente na determinação da estabilidade oxidativa utilizando estes métodos está no tempo de análise (TAN *et al.*, 2002). O Rancimat é o método mais utilizado para a determinação da estabilidade do biodiesel na forma finalizada, sob condições acelerada de oxidação, seguindo a norma EN 14112.

Muitos pesquisadores têm procurado por técnicas mais rápidas para a determinação do período de indução de óleos, e muitos estudos têm sido feitos utilizando a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), uma vez que a oxidação é um fenômeno exotérmico. A determinação do período de indução por Termogravimetria (TG) ainda não foi realizada. Entretanto, estudos mostram que as curvas TG podem ser importantes pra verificar tendências. Assim, óleos cuja curva TG aponta para uma menor estabilidade térmica apresentaram também uma estabilidade oxidativa menor (RUDNIK *et al.*, 2001).

A PetroOXY é um novo método que tem sido estudado para avaliar a estabilidade oxidativa de combustíveis líquidos. Este método tem a vantagem de apresentar boa repetibilidade nos resultados, menos tempo de análise e um instrumento pequeno, comparado ao método do Rancimat. A figura 2.23 mostra a

correlação entre Rancimat versus PetroOXY. O PetroOXY tem de 2 a 5 vezes melhor produtividade do que o Rancimat.

O tempo de teste para definir o evento de oxidação no PetroOXY, normalmente é 50 minutos. Isto é uma redução drástica no tempo de teste em comparação aos métodos convencionais que são Rancimat e ASTM D 525 (PETROTEST INSTRUMENTS, 2007).

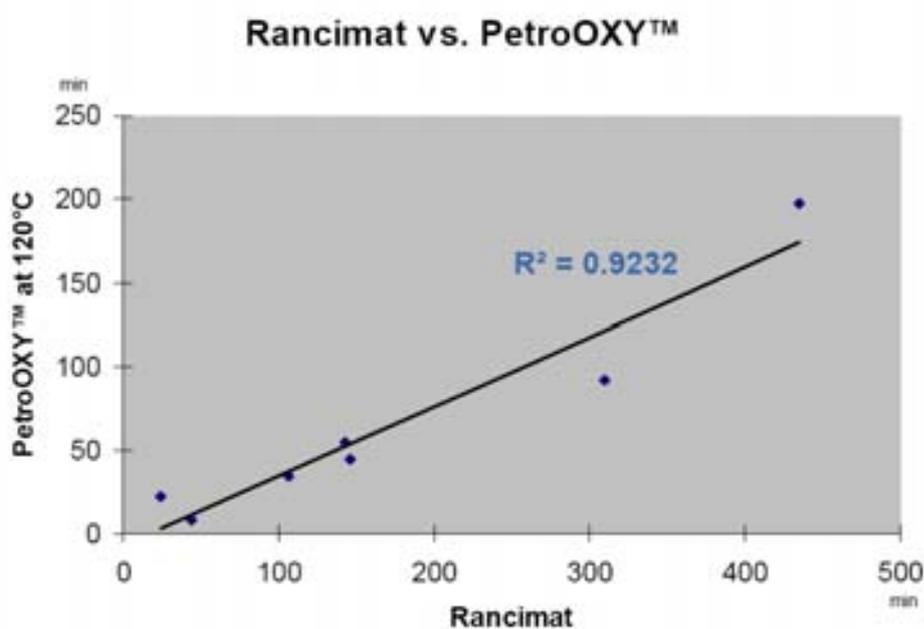


Figura 2.23 Curva de correlação do Rancimat versus PetroOXY.

A figura 2.24 mostra a comparação de diferentes espécies de biodiesel, na temperatura de rampa de 120°C e 700kPa de pressão, usando o método Petrooxy.

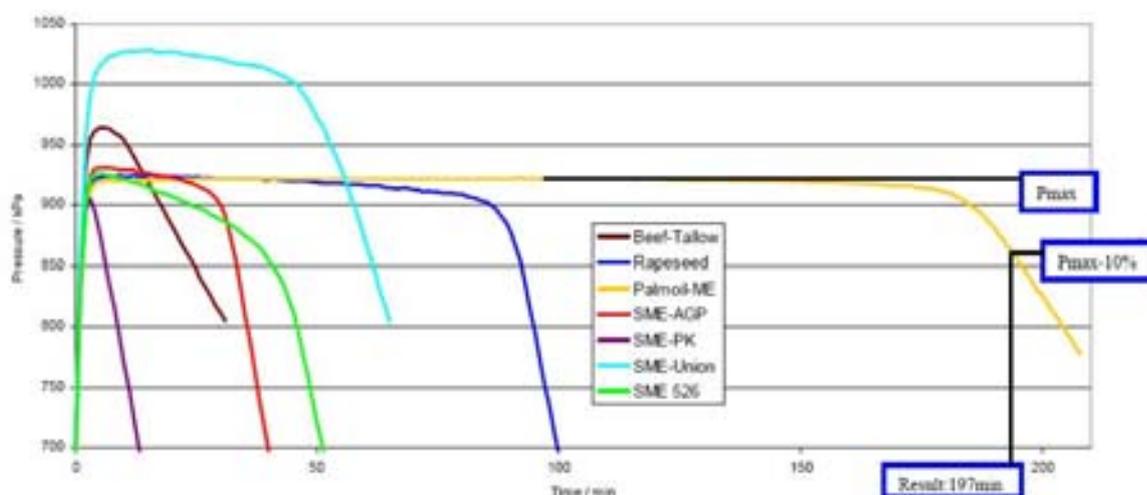


Figura 3.24 Comparação em diferentes espécies de biodiesel na temperatura de rampa de 120°C e 700kPa de pressão.

As condições de armazenamento (por exemplo, temperatura, iluminação, atmosfera e presença de metais pro - oxidantes) têm um forte efeito sobre o comportamento do biodiesel. A natureza da matéria-prima também pode apresentar uma influência considerável sobre os resultados finais.

A aditivação apropriada do biodiesel aumenta grandemente o período de indução e garante que a amostra atenda à especificação para estabilidade à oxidação por no mínimo seis meses. A aditivação excessiva, que promovem períodos de indução superiores a 20h, não tem significado e podem apresentar um efeito negativo sobre outros parâmetros. A necessidade de um armazenamento correto, e de soluções logísticas para evitar o contato com o ar, foi recomendada para toda a extensão do ciclo de vida do biodiesel.

2.12 Determinação de Monoglicerídeos, Diglicerídeos e Ésteres Totais em Biodiesel de Mamona por Cromatografia Gasosa.

A 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 os componentes da amostra ou a concentração dos mesmos, figura 2.25 (OHLWEILER, 1981; GROB, 1995).

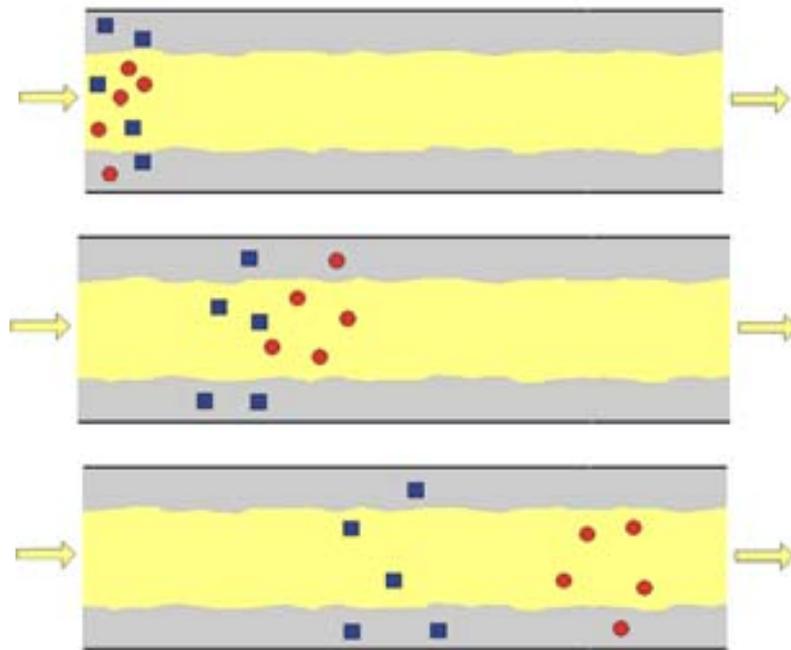


Figura 2.25 Processo de partição de uma amostra por cromatografia.

A FE é depositada no interior de um tubo, identificado como coluna cromatográfica. A FE pode ser classificada como:

- ✓ FE líquida: material depositado sobre a superfície de um sólido poroso inerte (coluna empacotada) ou de tubo fino de material inerte (coluna capilar), figura 2.26. Exemplos de materiais que constituem FE líquida são: poliglicóis, parafinas apolares, poliésteres, silicones, entre outros. O fenômeno físico-químico responsável pela interação da amostra (analito) com a FE líquida é a *absorção* ou *partição*, figura 2.27;
- ✓ FE sólida: coluna recheada com material finamente granulada (empacotada) ou depositado sobre a superfície interna do tubo (capilar). A FE sólida é constituída por sólidos finamente granulados e de grandes áreas superficiais. Exemplos: polímeros porosos (copolímero estireno-divinilbenzeno, polióxido de difenileno) e sólidos inorgânicos, tais como carvão ativado grafitizado, alumina, argila microporosa (peneira molecular), etc. O fenômeno físico-químico responsável pela interação amostra (analito) e FE sólida é a *adsorção*, figura 2.28.

✓

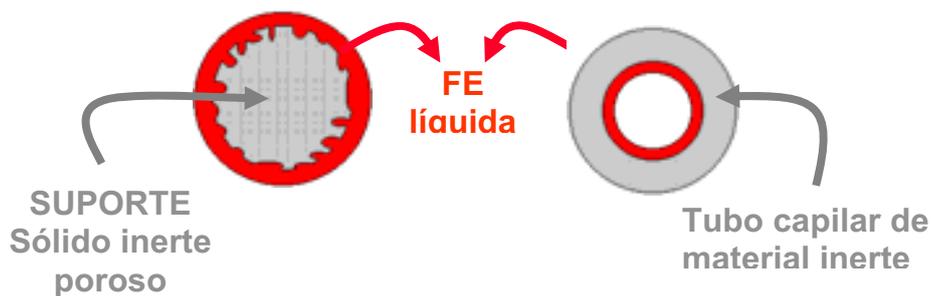


Figura 2.26 Preenchimento de FE líquida em uma coluna cromatográfica.

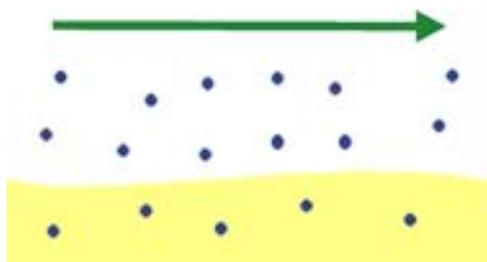


Figura 3.27 Absorção ou partição do analito em uma FE líquida.

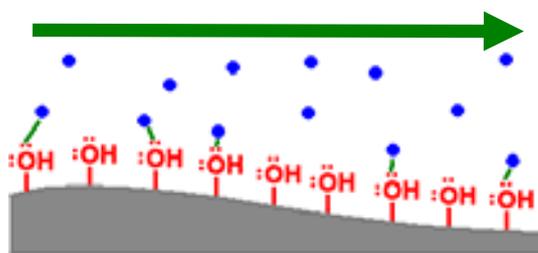


Figura 3.28 Adsorção do analito em uma FE sólida.

As características de uma FE ideal são:

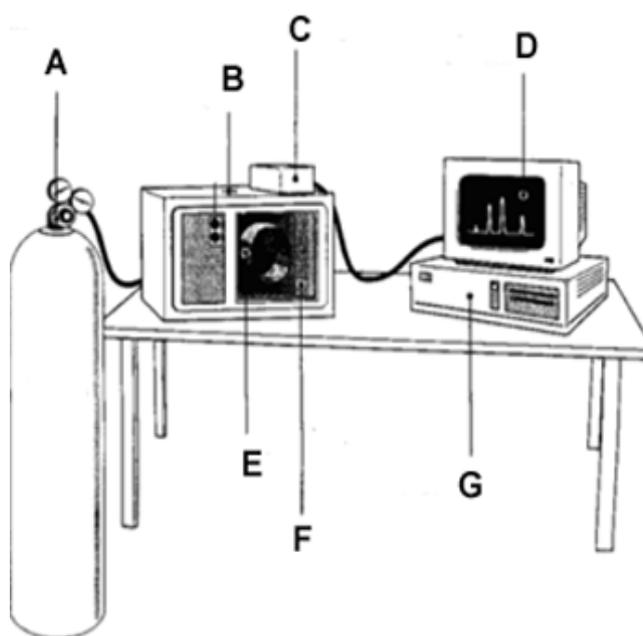
- ✓ Seletiva - Deve interagir diferencialmente com os componentes da amostra;
- ✓ Ampla faixa de temperatura de uso - Permite maior flexibilidade na otimização da separação;
- ✓ Boa estabilidade química e térmica - Maior durabilidade da coluna, pois não reage com componentes da amostra;
- ✓ Viscosidade baixa - Colunas mais eficientes (menor resistência à transferência do analito entre fases);
- ✓ Disponível em elevado grau de pureza - Colunas reprodutíveis; ausência de picos “fantasma” nos cromatogramas.

A fase móvel (FM) empregada em cromatografia não deve interagir com a amostra; apenas a carrega através da coluna. A FM é, por definição, fluida, de

maneira que o fluido empregado pode ser um gás ou um líquido e esta distinção classifica a cromatografia em fase líquida ou cromatografia a líquido, quando ele for um líquido, e fase gasosa ou cromatografia a gás, quando ele for um gás.

A análise cromatográfica se processa introduzindo a amostra em uma das extremidades da coluna e a FM é bombeada continuamente a uma velocidade constante. Com o passar da FM, as substâncias começam a migrar de acordo com as interações de suas propriedades físico-químicas com as da FM e as da FE. Na outra extremidade da coluna instala-se um monitor que detecta as substâncias separadas e transmite para um registrador sinal proporcional a sua concentração. O gráfico obtido é definido como cromatograma.

A figura 2.29 apresenta um esquema de funcionamento de um cromatógrafo a gás.



- A - Reservatório de gás e controles de vazão / pressão;
- B - Injetor (vaporizador) de amostra;
- C - Detector;
- D - Registro de sinal (registrador ou computador);
- E - Coluna cromatográfica;
- G - Eletrônica de tratamento (amplificação) de sinal.

Figura 2.29 Esquema do funcionamento de um cromatógrafo a gás.

A cromatografia a gás é um método utilizado para a determinação de monoglicerídeos, diglicerídeos e ésteres totais em biodiesel de mamona (figura 2.30),

de acordo com ASTM 6584, no qual especifica o uso do injetor on-column e o detector FID.

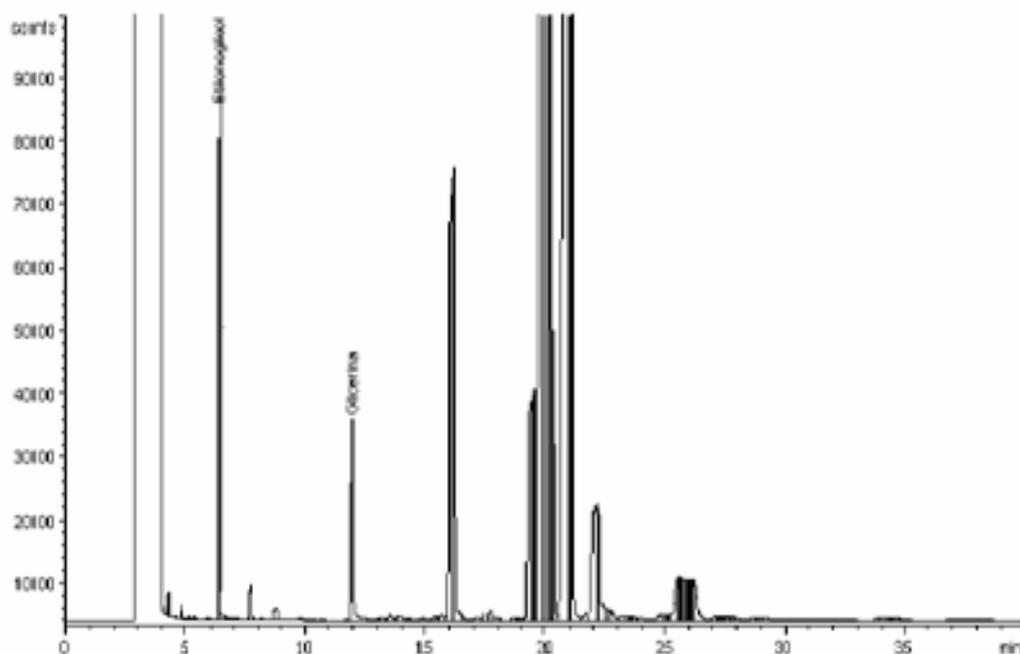


Figura 2.30 Cromatograma do biodiesel de mamona.

Fonte: INMETRO, Metodologia Analíticas Aplicadas nas Análises de Biodiesel de Mamona, 2005.

Através de um cromatograma do biodiesel de mamona, observou-se que este possui aproximadamente 90% de ricinoleato de metila ou etila (figura 2.31).

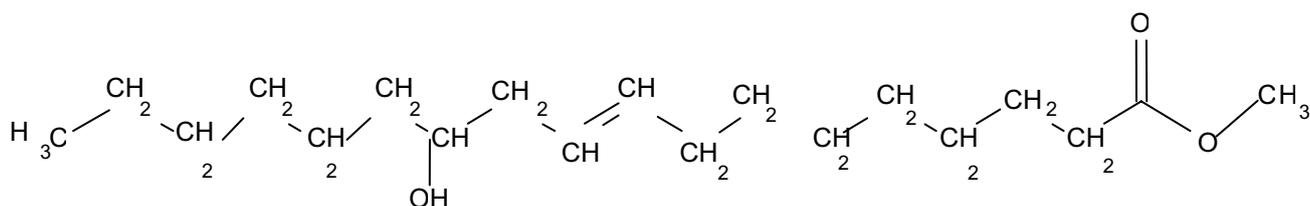


Figura 2. 31 Estrutura do Ricinoleato de metila (~90%)

Capítulo 3

Procedimiento Experimental

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Obtenção do Biodiesel

A obtenção do biodiesel de mamona originou-se a partir do óleo de mamona fornecido pela Empresa Campestre, com a finalidade de realizar a reação de transesterificação pela rota metílica.

3.1.1 Neutralização do Óleo Vegetal

A adição de solução aquosa de álcalis, tais como, hidróxido de sódio ou carbonato de sódio, elimina do óleo os ácidos graxos livres e outros componentes definidos como “impurezas” (proteínas, ácidos oxidados, produtos de decomposição de glicerídeos).

A neutralização ocorre na interfase do óleo e a solução alcalina. Sendo essas fases não intersolúveis, a neutralização exige uma dispersão de solução alcalina em óleo. De acordo com o conteúdo de ácidos livres no óleo, aplicam-se várias concentrações da solução alcalina e apropriadas condições do processo (MORETTO E. et al, 1998).

Quando o óleo apresenta um nível de acidez muito alto, isso resulta um biodiesel de má qualidade. Com isso é necessário realizar a neutralização do óleo. Veja a tabela 3.1.

Tabela 3.1 Parâmetros de neutralização do óleo.

% de Ácidos Graxos Livres	Concentração de Solução de Hidróxido de Sódio %	Temperatura Final do Óleo (°C)
1 – 15	3-5	90-95
1,5 – 3	5-10	65-70
3	12-18	50-55

Fonte: Moretto E. et al, 1998.

Os glicerídeos sofrem hidrólise básica comumente chamada de saponificação, produzindo sabões (figura 3.1).

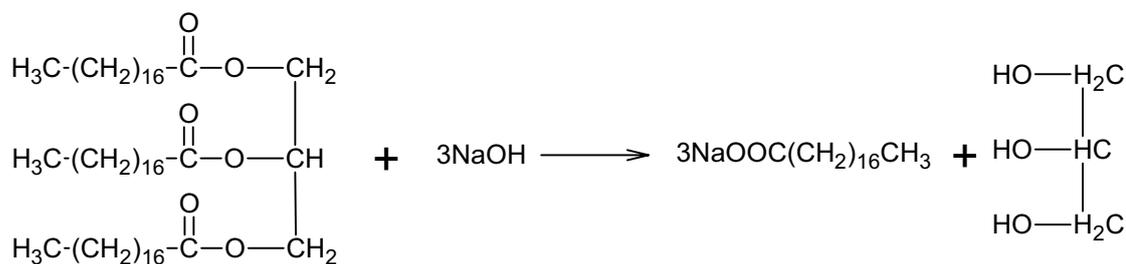


Figura 3.1 Reação de saponificação dos glicerídeos.

A extremidade carboxílica de um ânion, assim como o íon estearato, é solúvel em água, sendo chamada hidrofóbica. Esta estrutura permite que os sabões dispersem pequenos glóbulos de óleo em água. A própria cadeia hidrocarbônica dos sabões penetra nos glóbulos oleosos deixando as extremidades carboxílicas nas superfícies dos mesmos. Isto evita que estes adiram uns aos outros e deixa o óleo emulsionado.

O óleo de mamona fornecido apresentou uma acidez de 1,92mg KOH/g, porém o máximo permitido pela AOCS (*American Oil Chemists Society*) é 1mg KOH/g. Com isso, foi necessário realizar o processo de neutralização. O óleo foi colocado em um béquer de 4L, promovido de agitação mecânica e aquecido na temperatura de 90-95°C. Ao chegar à temperatura esperada, foi adicionada solução de 3% de hidróxido de sódio com 10% vol/vol ao óleo, sob agitação intensa para facilitar o contato entre as duas fases (figura 3.2).

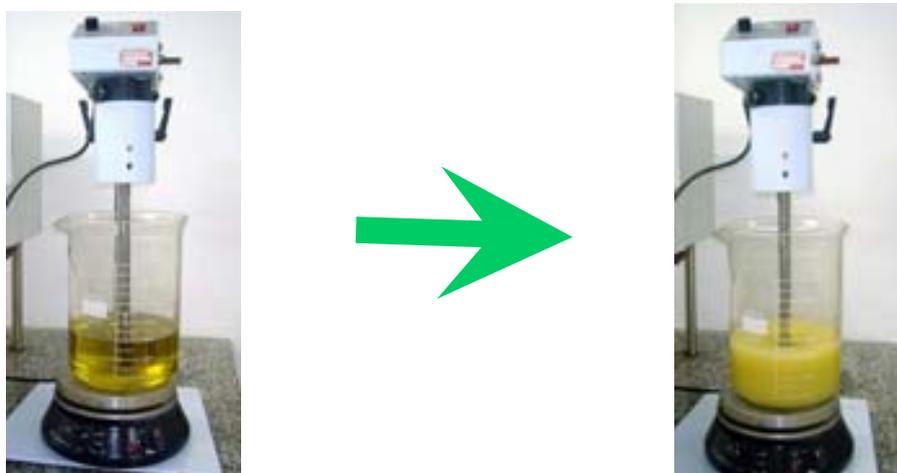


Figura 3.2 Mistura do óleo com a solução de 3% hidróxido de sódio.

Após 3 horas sob agitação constante, na temperatura de 70°C, a mistura foi colocada no funil de decantação sob repouso por 24h até a separação do sabão formado e do glicerol “borra” (figura 3.3).

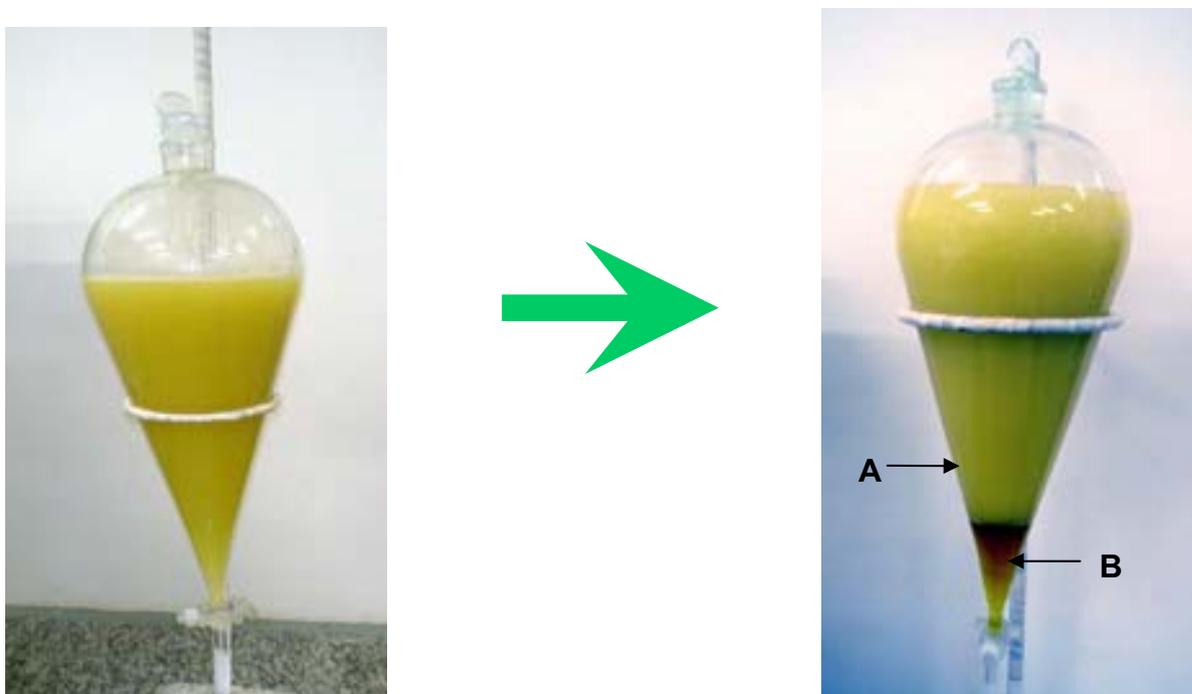


Figura 3.3 Separação do óleo emulsionado [A] e o glicerol [B].

Retirou-se a “borra” e o óleo emulsionado foi submetido ao processo de lavagem com porções de 10-20% de água fervente, deixando-o em repouso por 30 minutos para cada lavagem executada. Esse processo foi realizado várias vezes até remoção de todo sabão formado (figura 3.4). Para confirmar que todo sabão formado foi removido do óleo, usou-se fenolftaleína a 1%, como indicador, na fase inferior que é retirada. Esta deve estar incolor, para confirmar que o óleo encontra-se totalmente neutralizado. Caso contrário, a fase inferior apresenta coloração cor de rosa, ou seja, temos ainda sabão presente no óleo.



Figura 3.4 Processo de lavagem do óleo de mamona.

Em seguida, o óleo foi submetido ao aquecimento a 100°C na estufa até a remoção total de traços de água presente no óleo (figura 3.5). Com isso, temos um óleo neutralizado e com teor de umidade baixa. Os testes de índice de acidez e teor de umidade foram executados novamente, para verificar se o óleo está de acordo com a AOCS.



Figura 3.5 Óleo de Mamona puro após o processo de neutralização.

3.1.2 Rota Metílica

O biodiesel de mamona produzido através da rota metílica foi preparado a uma razão molar (1:6) de óleo de mamona/álcool metílico. O excesso do álcool no

meio reacional desloca a reação para direita (produtos). Esta é uma das mais importantes variáveis que influenciam no rendimento da reação.

O biodiesel foi obtido da seguinte forma: misturou-se 200g de álcool metílico com 10g de KOH num balão volumétrico de fundo chato de 500mL, sob agitação constante até a homogeneização completa formando o metóxido de potássio.

Em um reator IKA EUROSTAR POWER CONTROL-VISC P7 (figura 3.6), adicionou-se 1000g do óleo de mamona, sob constante agitação mecânica. Em seguida, acrescentou-se solução de metóxido de potássio no meio reacional. Essa mistura ficou sob agitação constante e temperatura ambiente durante 3 horas, para o processo de conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos.



Figura 3.6 Reator utilizado no processo da reação de transesterificação.

Ao término da reação, transferiu-se a mistura para um funil de decantação, com a finalidade de separação das fases. Depois de 30 minutos em repouso, observou-se nitidamente duas fases, uma clara e menos densa, rica em ésteres metílicos e a outra mais escura e mais densa, rica em glicerina (figura 3.7).

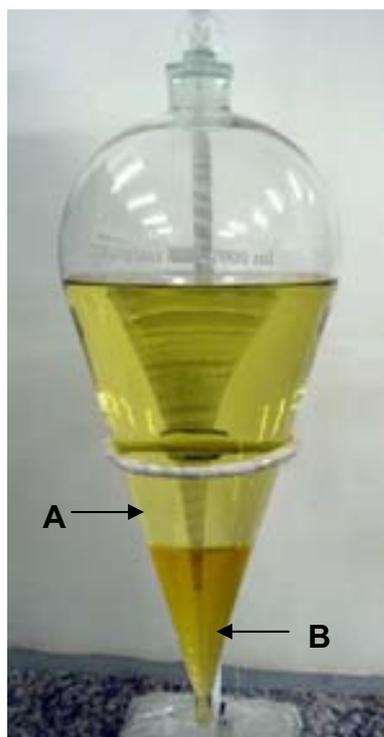


Figura 3.7 Separação do biodiesel de mamona [A] e da glicerina [B].

Após 24 horas de decantação, a glicerina foi recolhida, ficando apenas o biodiesel de mamona (figura 3.8).



Figura 3.8 Biodiesel metílico após de retirar a glicerina.

O biodiesel foi submetido ao processo de lavagem com HCl 0,1N, em seguida, os ésteres metílicos foram lavados com água destilada à temperatura de

aproximadamente 80-90°C, com o intuito de ajudar na quebra da emulsão e na neutralização de possíveis traços de KOH (figura 3.9).



Figura 3.9 Processo de lavagem do biodiesel metílico.

Após o processo de lavagem, os traços de umidade e de álcool foram eliminados através de um aquecimento na estufa na temperatura de 100°C por 3 h, obtendo-se assim, o biodiesel puro. Por fim, este biodiesel foi submetido à caracterização físico-química, com a finalidade indicar a qualidade do mesmo, para evitar danos ao motor. A figura 3.10 ilustra o fluxograma geral da produção do biodiesel de mamona.

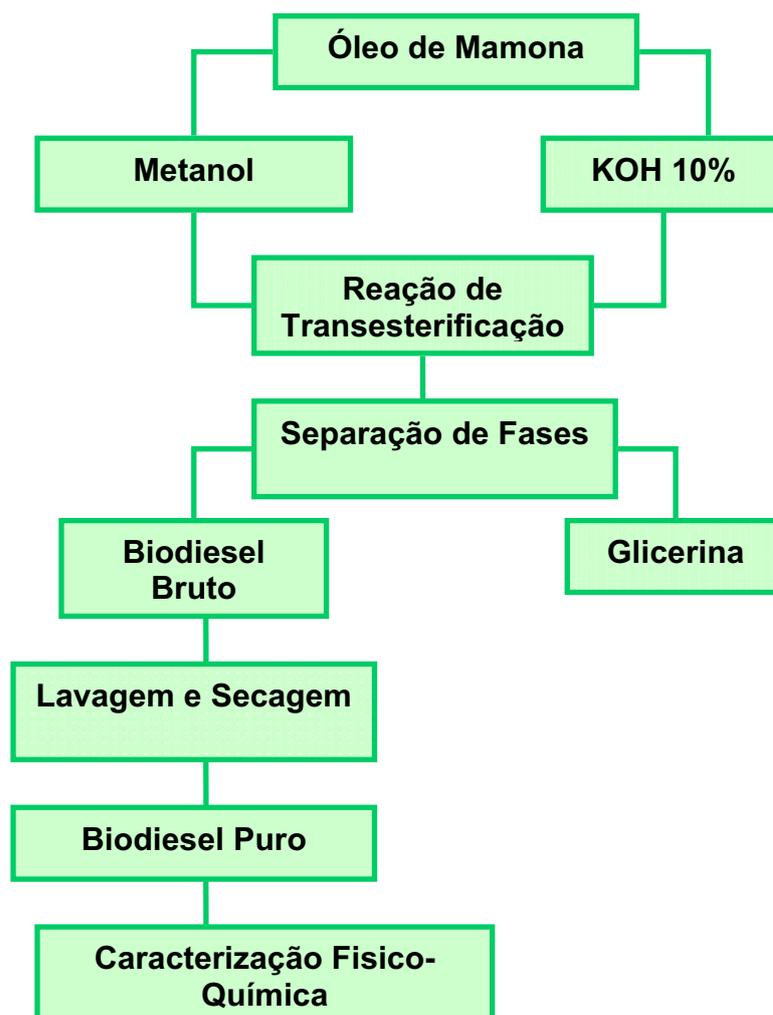


Figura 3.10 Fluxograma geral da produção do biodiesel de mamona.

3.2 Caracterização Físico-Química

O óleo de mamona foi analisado de acordo com as normas da AOCS (*American Oil Chemists Society*). As análises do biodiesel puro (B100) foram realizadas de acordo com as normas da *American Society of Testing and Materials* (ASTM) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) indicadas pela Resolução nº 42 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (Apêndice A e B).

3.2.1 Índice de Acidez

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

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

Para a determinação do índice de acidez, colocou-se 2g da amostra em um erlenmeyer de 125mL e adicionou-se 25mL de solução de éter-álcool (2:1) no mesmo, previamente neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio 0,1N. Em seguida, foram adicionadas 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se com solução de NaOH 0,1N até atingir a coloração rosa.

O índice de acidez (IA) foi calculado com base na equação 3.1, onde:

V = volume de solução de NaOH gasto na titulação, em mililitros;

N = normalidade da solução padronizada;

m = é a massa da amostra, em gramas;

5,61 = fator de correlação.

$$IA = \frac{V \times N \times 5,61}{P} \quad (\text{Equação 3.1})$$

As análises foram realizadas em triplicata e o resultado final determinado pela média entre os dados.

3.2.2 Ácidos Graxos Livres

O método determina a porcentagem de ácidos graxos livres, expressa como ácido oléico, em óleos comuns, brutos e refinados.

Na determinação dos ácidos graxos livres(AGI), pesou-se 5g da amostra em um erlenmeyer de 250mL. Adicionou-se 50mL de álcool etílico a 95%, previamente neutralizado com solução aquosa de NaOH 0,1N, usando 0,5mL 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 0,1N, até coloração cor de rosa persistente por 15 segundos.

O cálculo do teor de ácidos graxos livres baseou-se na equação 3.2:

$$\text{AGI} = \frac{V \times f \times 28,2}{P} \quad (\text{Equação 3.2})$$

Em que:

AGI = teor de ácidos graxos livres;

V = volume (mL) da solução de hidróxido de sódio a 0,1N gasto na solução;

f = fator da solução de hidróxido de sódio e P é a massa (g) da amostra.

3.2.3 Índice de Saponificação

O índice de saponificação (IS) consiste em definir a massa (mg) de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama da amostra, é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes. É importante para demonstrar a presença de óleos ou gorduras de alta proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular em mistura com outros óleos e gorduras.

O índice de saponificação dos glicerídeos neutros varia com a natureza dos ácidos graxos constituintes da gordura. Quanto menor o peso molecular do ácido graxo, tanto maior será o índice de saponificação, grosseiramente, para as gorduras vegetais, quanto maior for o índice de saponificação mais se prestam para fins alimentares.

Na determinação do índice de saponificação, pesou-se 2g da amostra em um erlenmeyer 250mL e adicionou-se 20mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4%. 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 solução de ácido clorídrico 0,5N até o desaparecimento da cor de rosa. O cálculo para determinação do índice de saponificação foi baseado na equação 3.3.

$$IS = \frac{V_x f_x 28}{P} \quad (\text{Equação 3.3})$$

Em que:

IS = índice de saponificação;

V = diferença entre o volume (mL) do ácido clorídrico 0,5N gastos nas duas titulações;

f = fator de ácido clorídrico 0,5N e P é a massa (mg) da amostra.

3.2.4 Teor De Enxofre

O teor de enxofre (S) foi determinado segundo a norma ASTM D-4294 utilizando-se um equipamento de Fluorescência de Raios-X por energia dispersiva (EDX) da marca Shimadzu, modelo EDX – 800 (figura 3.11).



Figura 2.11 Analisador utilizado para verificar a presença de enxofre por fluorescência por raios-X.

Inicialmente, preparou-se a cubeta de amostragem com o filme de polipropileno. A cubeta é colocada no feixe emitido por uma fonte de raios-X. A radiação com características versus resultante da excitação é medida e a contagem acumulada é comparada com as contagens resultantes de padrões de calibração anteriormente analisados, a fim de obter o teor de enxofre por porcentagem em massa. Os padrões utilizados para a elaboração da curva de calibração (figura 3.12) foram concentrações de 0,01; 0,02; 0,03 e 0,04% de teor de enxofre em óleo mineral.

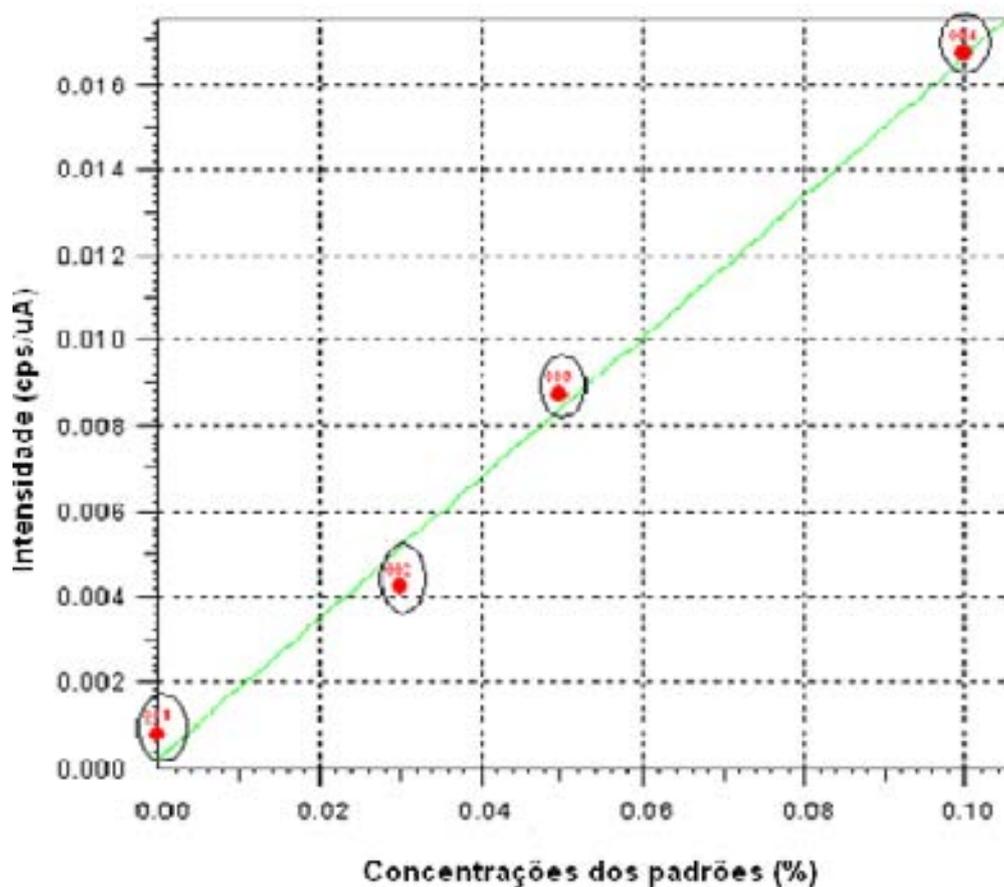


Figura 3.12 Curva de calibração dos padrões para analisar o teor de enxofre em biodiesel.

A importância da determinação de enxofre é que na combustão ele se converte em óxidos (SO_2 e SO_3) e se os gases condensarem em superfícies frias ocorre uma corrosão forte pelos ácidos que se formam.

3.2.5 Glicerina Livre

O procedimento para determinar a glicerina livre e combinada consistiu em tomar-se uma amostra de 3g do biodiesel de mamona em um funil de separação de 500mL. Adicionou-se 20mL de água destilada e 0,5mL de ácido sulfúrico (1:4). A solução foi agitada para homogeneização e deixada em repouso até a separação das duas fases. A fase mais densa (mais clara) foi retirada do funil de separação e colocada em um erlenmeyer de 250mL.

A glicerina livre foi determinada com a solução retirada do funil de separação. Adicionou-se 50mL de solução de periodato de sódio a 5,5g/L deixando em repouso por 10 minutos. Em seguida, adicionou-se 4,0g de bicarbonato de sódio e 1,5g de iodeto de potássio, agitando para homogeneizar. Essa solução foi titulada com arsenito de sódio 0,1N até a coloração ficar um pouco mais clara, em seguida adicionou-se 3 gotas de solução de amido, continuou-se a titulação até a viragem do analítico, ou seja, quando a solução apresentou-se incolor.

O cálculo foi baseado na expressão abaixo:

$$GL = \frac{[(VB - V1) \times T \times 0,1]}{m} \quad (\text{Equação 3.4})$$

Em que:

GL = glicerina livre;

VB = volume (mL) de arsenito consumido na titulação do branco (VB= 26,2mL);

V1 = volume (mL) de arsenito consumido na titulação da amostra;

T = título da solução de arsenito de sódio, (T = 2,22);

m = massa (g) da amostra do biodiesel.

3.2.6 Glicerina Total

O método consiste em determinar o conteúdo de glicerina total através da expressão:

$$\%GT = \frac{20718(B - A)N}{P} \quad (\text{Equação 3.5})$$

Em que:

%GT = porcentagem em massa de glicerina total;

B = volume médio da titulação em branco (mL);

A = volume médio da titulação da amostra (mL);

N = normalidade exata da solução de tiosulfato de sódio (eq/L);

P = massa inicial da amostra (g).

3.2.7 Teor de Umidade

Para determinar o teor de umidade de acordo com AOCS, pesou-se 5g da amostra em uma cápsula de porcelana de 25mL, previamente aquecida por uma hora da estufa a 105°C, resfriada em dessecador com cloreto de cálcio anidro e pesada. Aquecida em estufa a 105°C por uma hora. Resfriou em dessecador até temperatura ambiente. Pesou-se. Repetiu-se as operações de aquecimento e resfriamento até o peso constante.

Cálculo:

$$\frac{100}{P} \times N = \text{Umidade a } 105^{\circ}\text{C por cento p/p.} \quad (\text{Equação 3.6})$$

Em que:

N = n° de g de umidade;

P = n° de g da amostra.

3.2.8 Viscosidade Cinemática

A viscosidade é uma medida da resistência a vazão de um líquido associada à fricção ou atrito interno de uma parte do fluido que escoar sobre outra, afeta a atomização do combustível no momento de sua 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. A viscosidade cinemática foi realizada como método analítico para determinar a conversão do óleo vegetal em ésteres metílicos.

A viscosidade cinemática das amostras foi determinada em um viscosímetro do tipo ISL modelo TVB 445 (figura 3.14), na temperatura de 40°C, mantida constante, seguindo a norma ASTM D 445. Para calcular a viscosidade das amostras utilizou-se a seguinte equação:

$$\nu = C.t \quad (\text{Equação 3.7})$$

Em que:

ν = viscosidade cinemática, $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$;

C = constante capilar do viscosímetro, ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$);

t = tempo, s.

As análises foram realizadas em triplicata e o resultado final determinado pela média entre dados.



Figura 3.13 Viscosímetro utilizado de acordo com a norma ASTM 445.

3.2.9 Densidade

A densidade relativa (20°C/4°C) das amostras foi determinada segundo as normas ASTM D 1298, D-4052 ou NBR 7148, utilizando-se um densímetro digital da Mettler Toledo, modelo DE 40 (figura 3.15).



Figura 3.14 Densímetro digital para determinar a densidade do biodiesel.

Inicialmente, colocou-se no erlenmeyer de 125mL cerca de 50mL de amostra e preencheu-se a célula contida no densímetro para determinar a densidade. A leitura foi realizada diretamente no visor do equipamento a 20°C em g.cm^{-3} .

3.2.10 Ponto de Fulgor

A temperatura do ponto de fulgor é uma medida da tendência da amostra para formar com o ar uma mistura capaz de inflamar-se momentaneamente quando se aplica uma centelha sobre a mesma. É uma das propriedades para classificação dos produtos combustíveis, determinando o risco de inflamabilidade de um produto, sendo utilizado nos regulamentos de transporte, armazenamento e manuseio.

O procedimento para determinação do ponto de fulgor do biodiesel metílico foi realizado da seguinte maneira:

- Abrir a válvula do gás e esperar cerca de um minuto para que o gás seja distribuído por toda a tubulação. Acender a chama do ensaio e, se necessário, ajustá-la.
- Homogeneizar a amostra, transferir aproximadamente 90mL para um béquer, e em seguida 70mL para a proveta. Transferir a amostra para a cuba até o nível indicado pela marca. Colocar a cuba no aparelho e adaptar a tampa. Inserir o termômetro em seu suporte.

- Ligar o equipamento e, em seguida, aumentar a taxa de aquecimento para 40%.
- Ligar o dispositivo de rotação em 100 rpm.
- Colocar a proteção do equipamento.
- Quando a temperatura da amostra atingir 35°C, iniciar a aplicação do dispositivo de ignição e repeti-la a cada intervalo de 1°C.
- Quando a temperatura no termômetro marcar 45°C, baixar o aquecimento para 30%.
- Registrar como ponto de fulgor observado a leitura no termômetro no momento em que a aplicação do dispositivo de ignição causar um lampejo no interior da cuba.
- Desligar a válvula de gás e o aquecimento, aumentar a rotação para 200 rpm e acionar o resfriamento da cuba.
- Quando o termômetro apresentar temperaturas abaixo de 35°C, retirar a cuba e lavá-la. Limpar também a hélice e o termômetro antes de iniciar outra análise.

3.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A caracterização estrutural do óleo de mamona e do biodiesel foi realizada através da deposição da solução do óleo em clorofórmio sobre uma janela de KBr, utilizando um espectrofotômetro de infravermelho médio por transformada de Fourier (FT-IR) da BOMEN, modelo ABB, série MB 104, na faixa de 4000–500cm⁻¹.

Para monitorar a conversão dos triglicerídeos em ésteres, as amostras foram analisadas por Espectroscopia do Infravermelho Próximo (NIR), marca Perkin-Elmer, modelo Spectrum GX. Os espectros de absorção das amostras foram na faixa espectral de 780 a 2500nm, resolução de 8cm⁻¹, média de 16 varreduras.

3.4 Análise Reológica

O estudo reológico foi realizado em um viscosímetro da marca Brookfield, modelo DV-II, com temperatura controlada a 25 °C, e splindle 18, utilizando porta amostra para pequena quantidade, em regime de fluxo laminar.

As medidas foram avaliadas em diferentes taxas de cisalhamento, com intuito de determinar o comportamento reológico das amostras de biodiesel.

3.5 Estudo Térmico

As análises termogravimétricas foram realizadas em uma termobalança Mettler Toledo, modelo TGA/SDTA-851 (figura 3.16) com variação de temperatura de 30 a 900°C e razões de aquecimento de 5, 10 e 20°C/min, sob atmosfera dinâmica de ar sintético, com vazão de 120mL. min⁻¹, utilizando cadinho de alumina de 70ul e massa da amostra de aproximadamente 80mg.

As curvas TG/DTG obtidas permitiram avaliar as perdas de massa característicos de cada amostra analisada, para as razões de aquecimento programadas.



Figura 3.15 Termobalança utilizada nas análises termogravimétricas do óleo de mamona e do seu biodiesel correspondente.

3.6 Aditivação Do Biodiesel

Para estudar a eficiência dos antioxidantes, α -tocoferol e BHT, na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona, neste foi adicionado uma concentração de 2000ppm do antioxidante (DUNN, R. O., 2005, 2006) através do processo de pesagem em uma balança analítica de precisão da Mettler.

3.7 Estudo da Estabilidade Térmica e Oxidativa do Biodiesel de Mamona

3.7.1 Termogravimetria

As curvas termogravimétricas foram obtidas por meio de uma termobalança, marca Mettler Toledo, modelo TGA/SDTA-851 com variação de temperatura de 30 a 600°C e razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de ar sintético, com vazão de 30mL.min⁻¹, utilizando cadinho de alumina de 900ul e massa da amostra de aproximadamente 60mg.

3.7.2 Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão (P-DSC)

As curvas P-DSC foram obtidas em um calorímetro da marca TA Instruments, modelo 2920, sob pressão de 1400KPa, em atmosfera de oxigênio. A análise foi realizada com um cadinho de alumínio aberto e massa da amostra de aproximadamente 9,5mg.

As curvas P-DSC foram feitas por dois métodos: o dinâmico e isotérmico. Através do método dinâmico, tivemos rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ até 90°C, e em seguida, de 5°C.min⁻¹ até 500°C. Já pelo método isotérmico, foi executada rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ até 120°C, seguindo para 5°C.min⁻¹ até 130°C e finalizando com rampa de aquecimento de 1°C.min⁻¹ até 140°C.

3.7.3 Método do Período de Indução – PetroOXY

A análise para determinação do período de indução foi executada usando o equipamento modelo PetroOXY (figura 3.17), da Petrotest. Neste foi colocado um volume de aproximadamente 5mL de amostra, sob pressão atmosfera de oxigênio puro a 650kPa, em temperatura ambiente. Ao estabilizar a pressão, a temperatura foi elevada até 140°C no qual deu início ao processo de absorção do oxigênio pela amostra. O final da análise de estabilidade oxidativa é registrado quando se atinge o tempo necessário para a que amostra absorva 10% da pressão de oxigênio à qual foi submetida no procedimento.



Figura 3.16 PetroOXY utilizado para determinação do período de indução das amostras de biodiesel de mamona.

3.8 Determinação do Teor de Metanol em Biodiesel de Mamona

A análise para determinação do teor de metanol do biodiesel de mamona, de acordo com a EN14110, foi realizada por cromatografia a gás (CG-FID) de marca Thermo, modelo Trace CG Ultra, acoplado com um amostrador automático (figura 3.17).



Figura 3.17 Cromatografo a gás (CG-FID).

Inicialmente, foi preparada a curva de calibração de acordo com a EN14110, como mostrada na figura 3.18. Os padrões utilizados para a elaboração da curva de calibração apresentaram concentrações na faixa de 0,5-0,001%.

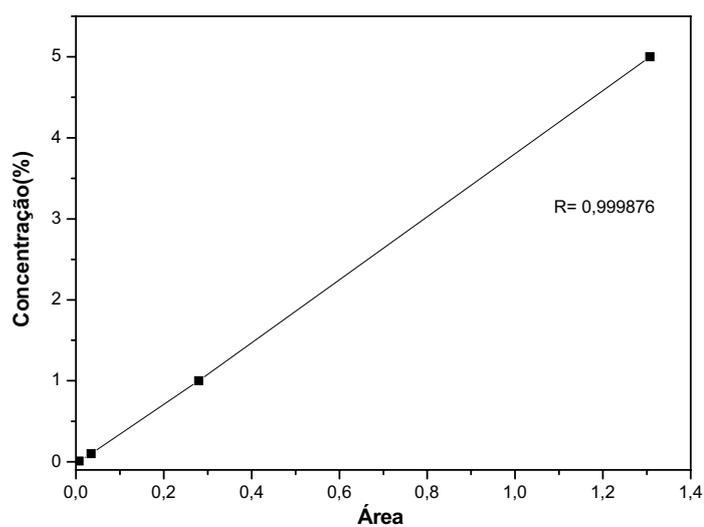


Figura 3.18 Curva de calibração do teor de metanol em biodiesel.

A análise foi executada nas seguintes condições:

- Um injetor split/splitless na temperatura de 175°C, com um fluxo de 50mL.min⁻¹;
- Coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária de 100% de metil silicone (30m x 0,32mm x 3µm),
- Detector na temperatura de 260°C;
- Hélio como gás de arraste com um fluxo de 3mL.min⁻¹;
- Padrão interno: n - butanol;
- O tempo total de análise foi de 50 min;

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos da síntese, como também da caracterização físico-química do óleo e do biodiesel de mamona. As amostras foram analisadas por Espectroscopia na Região do Infravermelho, Reologia, Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão (P-DSC) e PetroOXY.

4.1 Caracterização do Óleo de Mamona

A caracterização físico-química do óleo de mamona foi realizada com o intuito de determinar o índice de acidez, ácidos graxos livres, índice de saponificação e teor de umidade. Essas caracterizações são necessárias para verificar se o óleo em estudo possui boas condições para realização da reação de transesterificação. Com isso, constatou-se que as mesmas estão de acordo com os parâmetros permitidos, conforme mostrado na tabela 4.1.

Tabela 4.1 Características físico-químicas do óleo de mamona.

Caracterizações	Óleo de Mamona
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,98
Ácidos graxos livres (%)	0,40
Índice de saponificação (mg KOH/g)	177
Viscosidade cinemática (mm ² .s ⁻¹)	217
Teor de umidade (%)	0,39

A reação de transesterificação é diretamente influenciada pela qualidade do óleo, ou seja, o ideal é que o óleo apresente índice de acidez inferior a 1mg KOH/g de óleo e teor de umidade inferior a 0,5%, pois a produção de biodiesel é prejudicada quando a umidade e a acidez ultrapassam o valor permitido. Com isso, o óleo de mamona mostrou-se apropriado para a obtenção do biodiesel.

4.2 Obtenção do Biodiesel

4.2.1 Biodiesel Rota Metílica

Com a obtenção do biodiesel metílico, o rendimento do processo da reação de transesterificação foi calculado, apresentando um valor de 93%. Na tabela 4.2 apresenta os parâmetros de caracterização físico-química do biodiesel de mamona pela rota metílica. Os valores citados abaixo se encontram dentro dos parâmetros permitidos pela Resolução 42 da ANP.

Tabela 4.2 Parâmetros físico-químicos do biodiesel de mamona pela rota metílica.

Parâmetros	Biodiesel de mamona rota metílica	Limites ANP
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,62	0,8000
Teor de umidade (%)	0,047	0,05
Glicerina livre (%)	0,00	0,02
Glicerina total (%)	0,28	0,38
Viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	14,25	Anotar
Densidade 20°C (g/cm^3)	0,9247	Anotar
Teor de enxofre (%)	0,002	Anotar
Ponto de fulgor (<i>mín.</i>) °C	194	100

Analisando a tabela 4.2, observou-se que o biodiesel encontra-se dentro das normas estabelecidas pela Resolução 42 da ANP. O biodiesel metílico apresentou um teor de enxofre praticamente desprezível, o que corresponde uma grande vantagem, por causa da diminuição na emissão dos gases de enxofre que são eliminados no cano de escape dos motores. Uma outra observação importante é o baixo índice de glicerol livre nos ésteres, confirmando assim, uma boa purificação do biodiesel.

De acordo com os limites estabelecidos pela ANP, o ponto de fulgor da rota metílica encontra-se dentro desses limites. Com esses resultados, verificou-se que o

transporte, manuseio e armazenamento do biodiesel são seguros, pois apresentaram ponto de fulgor alto.

4.3 Análise Espectroscópica na Região do Infravermelho

A análise na região do infravermelho médio possibilitou a avaliação do óleo de mamona, através do reconhecimento das bandas de absorção características dos principais grupos funcionais presentes no triglicerídeo. E também a avaliação do espectro de biodiesel metílico com suas absorções características.

A figura 4.1 mostra o espectro de infravermelho do óleo de mamona e do seu biodiesel correspondente, com os respectivos assinalamentos.

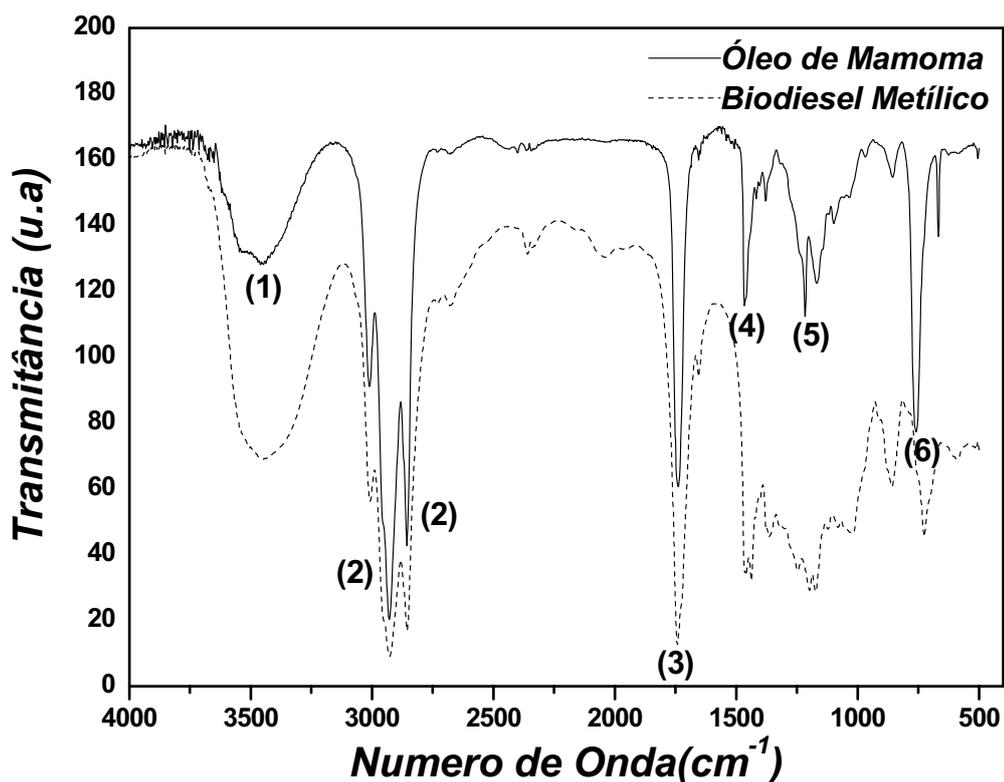


Figura 4.1 Espectro do infravermelho do óleo de mamona e do biodiesel metílico.

Na figura 4.1, está numerada de 1 a 6 as absorções correspondentes do espectro do óleo de mamona:

- **(1)** 3450 cm^{-1} (banda larga) – Deformação axial da ligação O-H da hidroxila. Essa banda é característica do óleo de mamona.
- **(2)** Entre $2928 - 2853\text{ cm}^{-1}$ – Deformação axial da ligação H-C (saturado).
- **(3)** 1745 cm^{-1} – Deformação axial da ligação dupla C=O.
- **(4)** 1460 cm^{-1} – Deformação angular do grupo CH_2 .
- **(5)** 1220 cm^{-1} – Deformação angular de C-C(=O)-O.
- **(6)** 754 cm^{-1} – Deformações fora do plano do CH_2 .

Sabe-se que o grupo **R** dos triglicerídeos presentes no óleo de mamona pode ser diferente do representado. Por se tratar de um óleo cuja composição consiste de aproximadamente 90% do ácido ricinoléico, observam-se, essencialmente, as bandas da carbonila do éster e aquelas correspondentes à cadeia hidrocarbônica desse ácido.

O espectro de infravermelho do biodiesel metílico após a reação de transesterificação, apresentou deformação axial C=O referente ao éster em 1753 cm^{-1} , como também banda média referente à deformação axial C-O do éster em 1220 cm^{-1} . Em aproximadamente 720 cm^{-1} , ocorreu à presença do grupo $(\text{CH}_2)_n$. Nota-se a baixa umidade através da ausência da banda larga entre $2500-3300\text{ cm}^{-1}$.

Observou-se que os espectros do óleo de mamona e do éster metílico são muitos semelhantes devido à alta similaridade química que existe entre os triglicerídeos e ésteres.

Com isso, através do infravermelho próximo (NIR) foi possível monitorar a conversão dos triglicerídeos em ésteres, pois estes apresentaram picos, enquanto os triglicerídeos exibiram apenas bandas. Veja a figura 4.2.

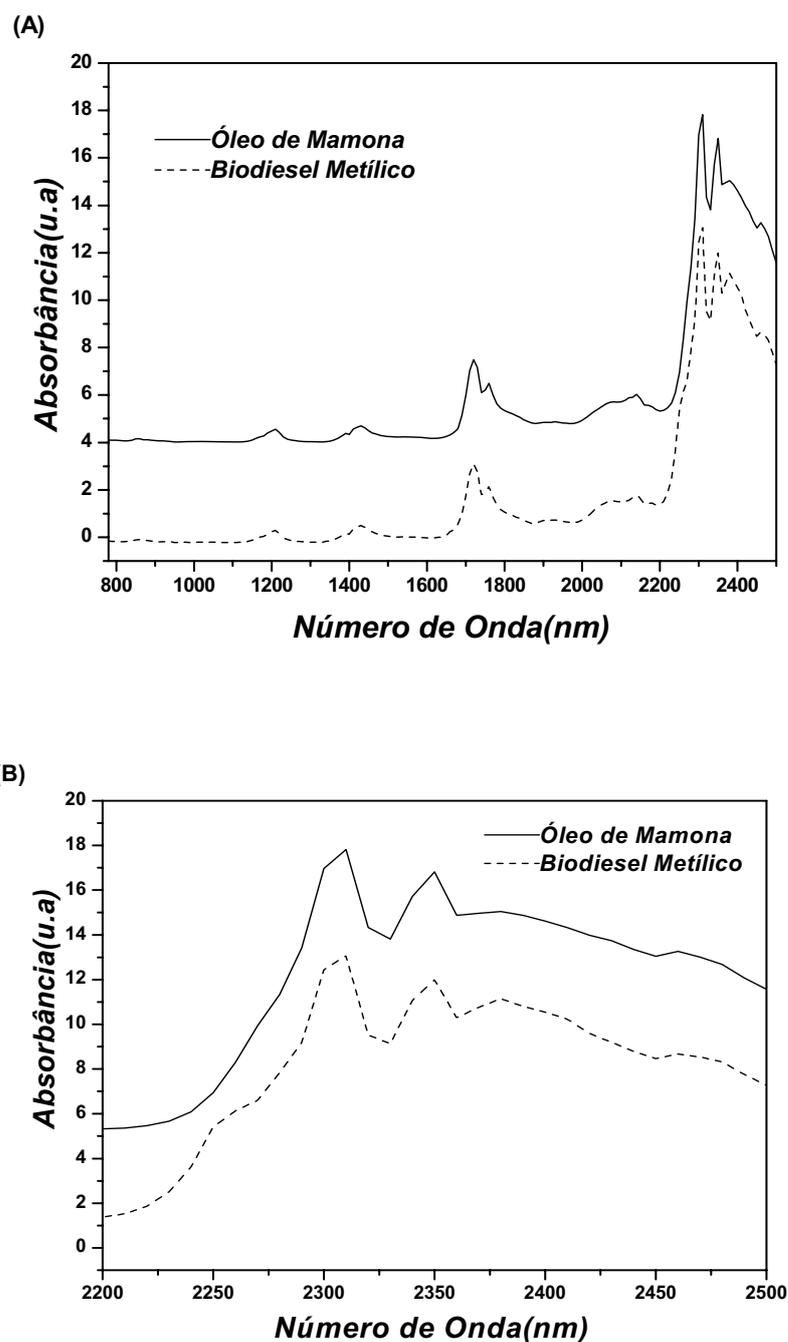


Figura 4.2 (A) Espectro do NIR de 780 a 2500nm do óleo de mamona e do biodiesel metílico. **(B)** Espectro detalhado na região de 2200 a 2500nm.

Observou-se uma diferença nos espectros nas regiões de 2380nm e 2240-2270nm. Esta última região é referente às combinações de estiramento do C=O e C-O, característicos do biodiesel.

4.4 Reologia

Alguns autores afirmam que a viscosidade do biocombustível é fato limitante para sua aplicação em larga escala. Isso porque o processo de atomização, estágio inicial da combustão em um motor diesel, é afetado significativamente pela viscosidade.

Através do estudo reológico foi possível investigar se ocorre mudança na viscosidade e no comportamento reológico do biodiesel de mamona (biodiesel puro) com a adição dos antioxidantes. O comportamento reológico de cada amostra foi avaliado pela seguinte relação:

$$\sigma = k\gamma^m \quad (\text{Equação 4.1})$$

Sabendo que: k é o índice de consistência; σ é a tensão de cisalhamento; γ é a taxa de deformação por cisalhamento; m é o índice de potência; $m < 1$ representa o comportamento pseudoplástico; $m = 1$ representa o comportamento Newtoniano e $m > 1$ representa o comportamento dilatante.

A figura 4.3 mostra que os valores da taxa de cisalhamento (s^{-1}) versus tensão de cisalhamento (Pa), com a finalidade de avaliar o comportamento reológico do fluido do biodiesel puro, biodiesel com 2000ppm de α -tocoferol e biodiesel com 2000ppm de BHT, em temperatura ambiente.

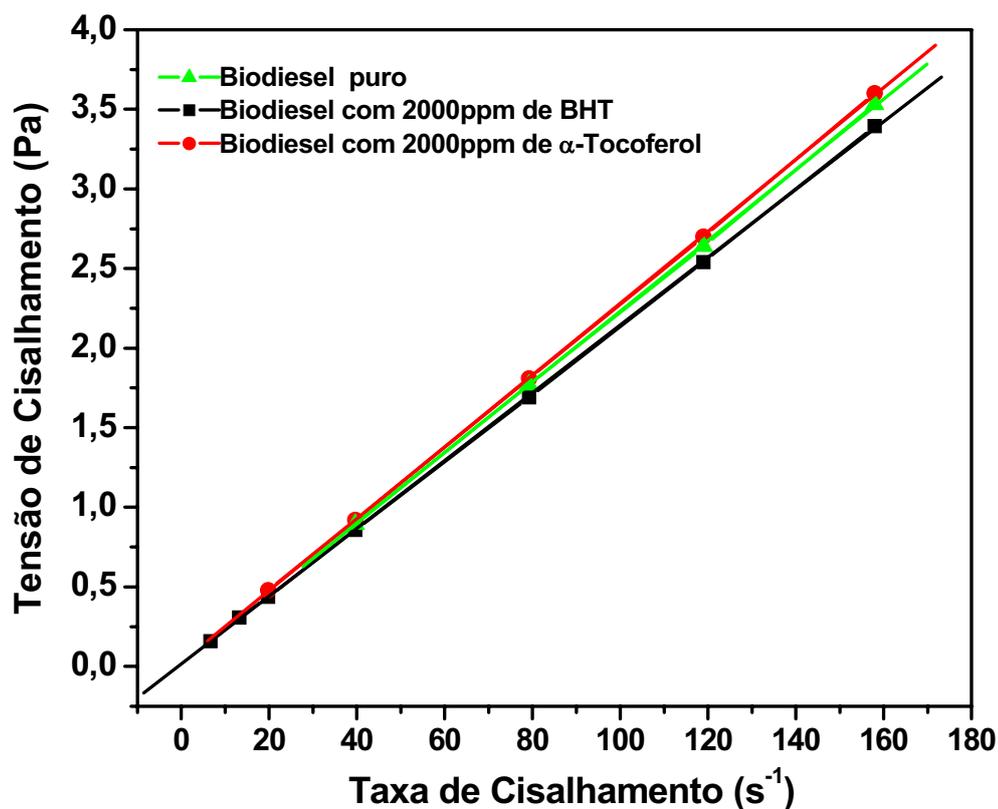


Figura 4.3 Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para o biodiesel puro, biodiesel com 2000ppm de α -tocoferol e biodiesel com 2000ppm de BHT.

A figura 4.3 evidencia o comportamento newtoniano para todas as amostras de biodiesel, ou seja, o índice de potência (m) (equação 4.1) é igual a 1 e também tiveram perfis de curva newtoniana. Observou-se que a presença dos antioxidantes, não apresentou mudança no comportamento reológico do biodiesel metílico de mamona.

Na tabela 4.3, temos os valores da viscosidade do biodiesel puro e com antioxidantes, no qual foi calculada utilizando o modelo de Newton.

Tabela 4.3 Valores das viscosidades do biodiesel metílico de mamona puro e com antioxidantes, α -tocoferol e BHT.

Amostra	Viscosidade (mPa.s)	Desvio Padrão	Coefficiente de regressão linear
Biodiesel metílico puro	22,21±0,14	0,01249	0,99996
Biodiesel metílico com 2000ppm de α -Tocoferol	22,56±0,08	0,00914	0,99998
Biodiesel metílico com 2000ppm de BHT	21,29±0,07	0,01017	0,99997

A tabela 4.3 mostra que os valores de viscosidade independem da presença do antioxidante, pois não houve mudança na viscosidade do biodiesel metílico puro, quando este foi submetido aditivação.

Portanto, pode-se constatar que no fluido Newton, a viscosidade permanece constante e só será influenciada pela temperatura e pressão.

4.5 Análise Termogravimétrica (TG) do Óleo e do Biodiesel de Mamona

As curvas TG/DTG possibilitaram a verificação das temperaturas de decomposição do óleo de mamona e do biodiesel metílico correspondente, faixa de temperatura de 30 a 900°C e razões de aquecimento de 5, 10 e 20°C.min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético.

As figuras 4.4 a 4.6 apresentam as curvas TG/DTG do óleo de mamona para as razões de aquecimento programada em atmosfera oxidante (ar sintético).

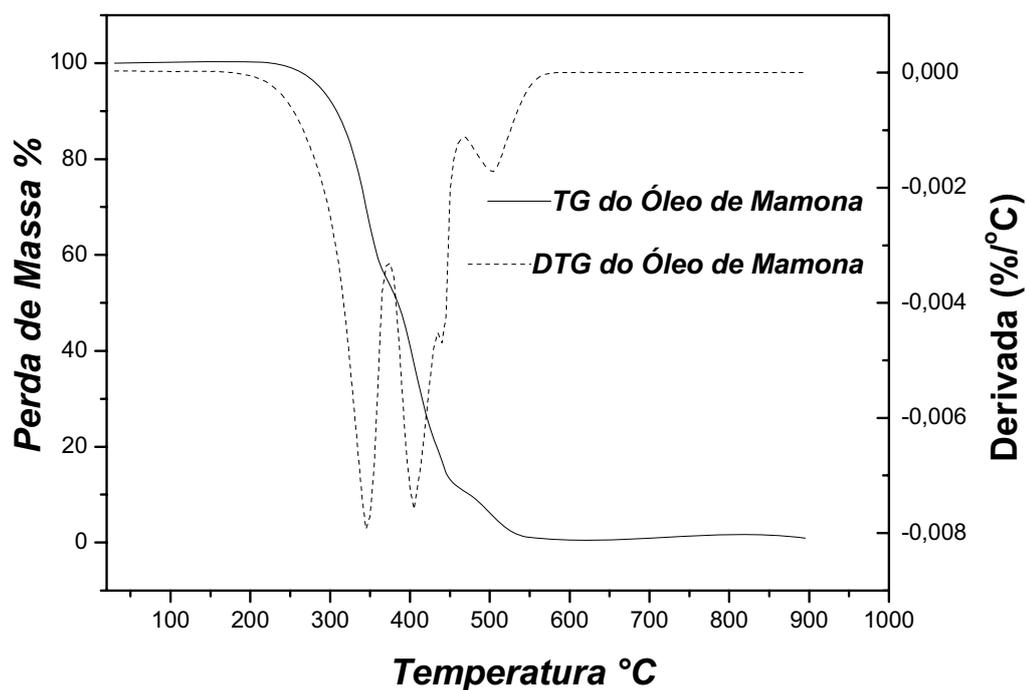


Figura 4.4 Curvas TG/DTG do óleo de mamona na razão de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar.

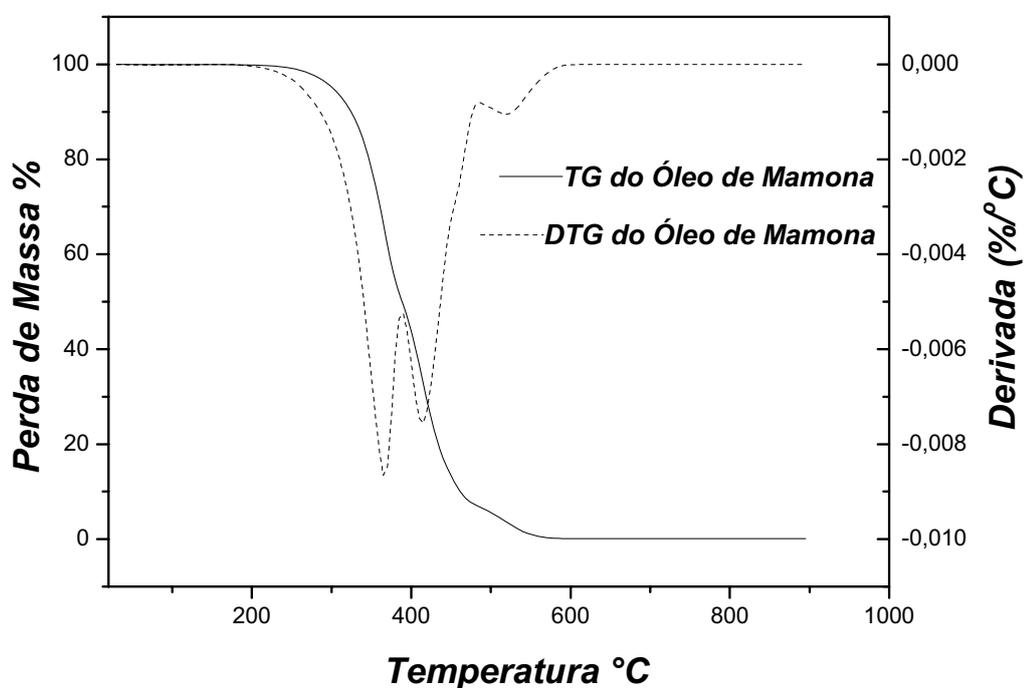


Figura 4.5 Curvas TG/DTG do óleo de mamona na razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar.

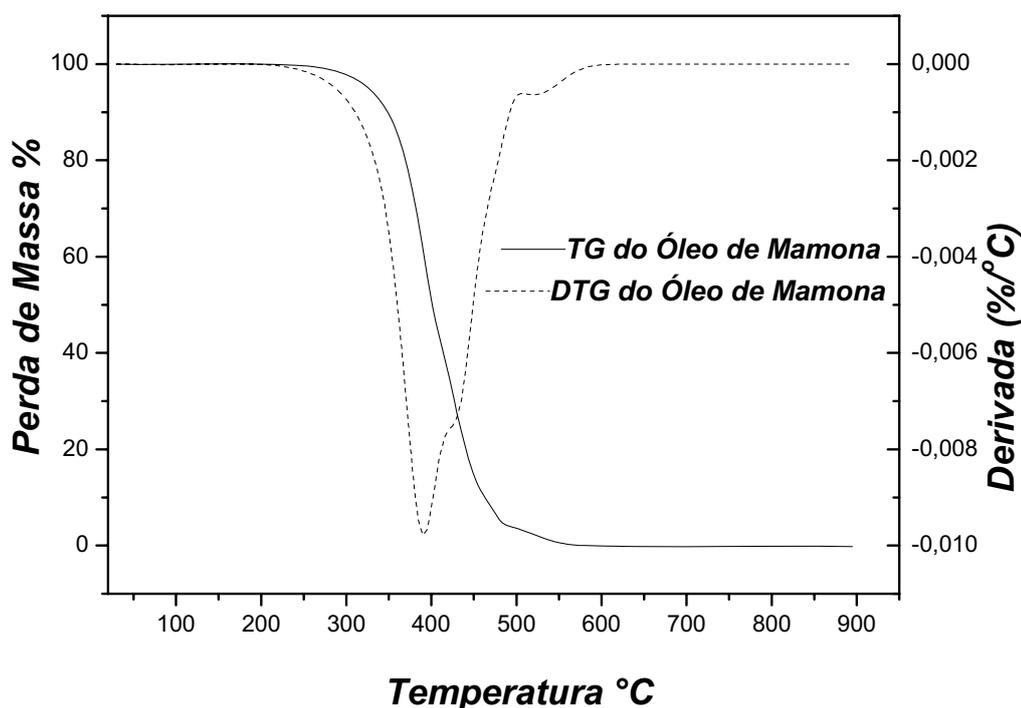


Figura 4.6 Curvas TG/DTG do óleo de mamona na razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar.

Através das curvas TG e DTG do óleo observou-se que em atmosfera oxidante, o perfil termogravimétrico apresentou três etapas de perda de massa nas razões de 5 e $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, que podem ser atribuídas à volatilização e/ou decomposição do óleo, principalmente do ácido ricinoléico. No entanto, na razão de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ apresentou duas etapas de perda de massa.

Os percentuais de perdas de massa e das massas residuais obtidas para cada razão de aquecimento programada estão apresentados nas tabelas 4.4, 4.5 e 4.6.

Tabela 4.4 Intervalo de temperatura e correspondentes perdas de massa das curvas TG/DTG na razão de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)			Perda de massa (%)			Massa Residual (%)
Etapas			Etapas			
1	2	3	1	2	3	0,48
180-375	375-470	470-585	46,71	43,13	9,68	

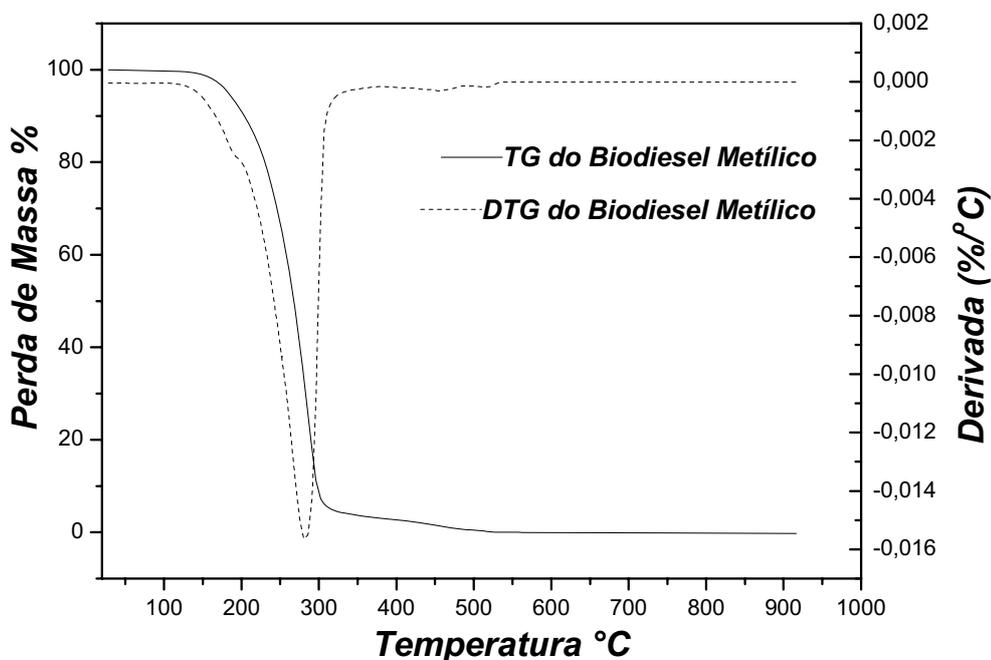
Tabela 4.5 Intervalo de temperatura e correspondentes perdas de massa das curvas TG/DTG na razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)			Perda de massa (%)			Massa Residual (%)
Etapas			Etapas			
1	2	3	1	2	3	0,24
200-390	390-485	485-595	50,51	42,48	6,77	

Tabela 4.6 Intervalo de temperatura e correspondentes perdas de massa das curvas TG/DTG na razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)		Perda de massa (%)		Massa Residual (%)
Etapas		Etapas		
1	2	1	2	0,14
210-500	500-575	96,32	3,57	

As curvas TG/DTG do biodiesel metílico em atmosfera oxidante apresentaram uma etapa principal de decomposição (figura 4.7, 4.8 e 4.9).

**Figura 4.7** Curvas TG/DTG do biodiesel metílico na razão de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar.

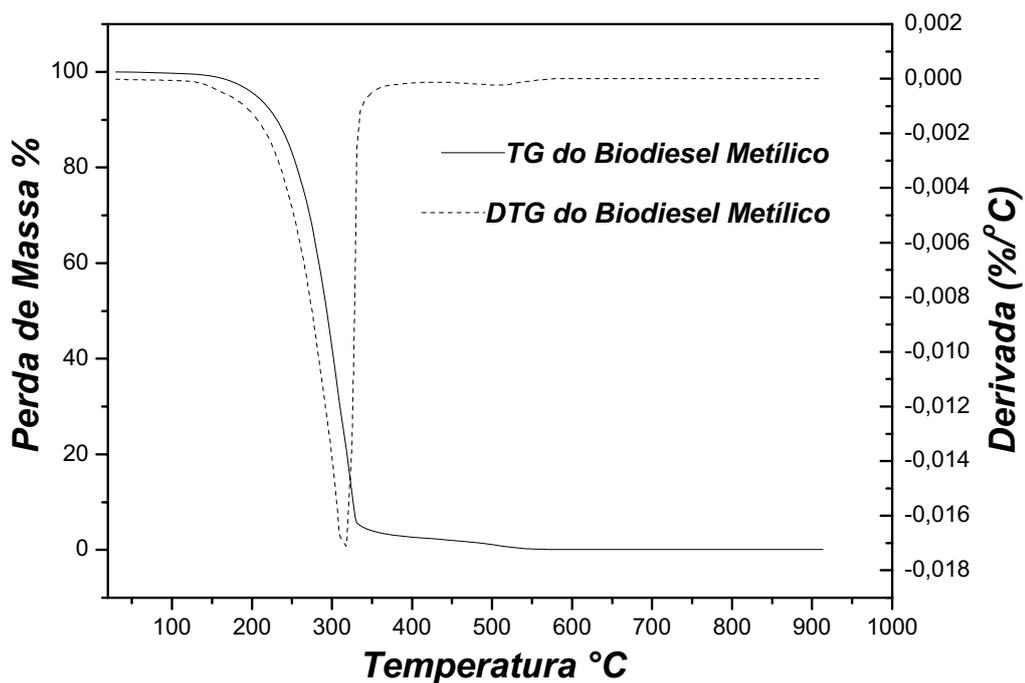


Figura 4.8 Curvas TG/DTG do biodiesel metílico na razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar.

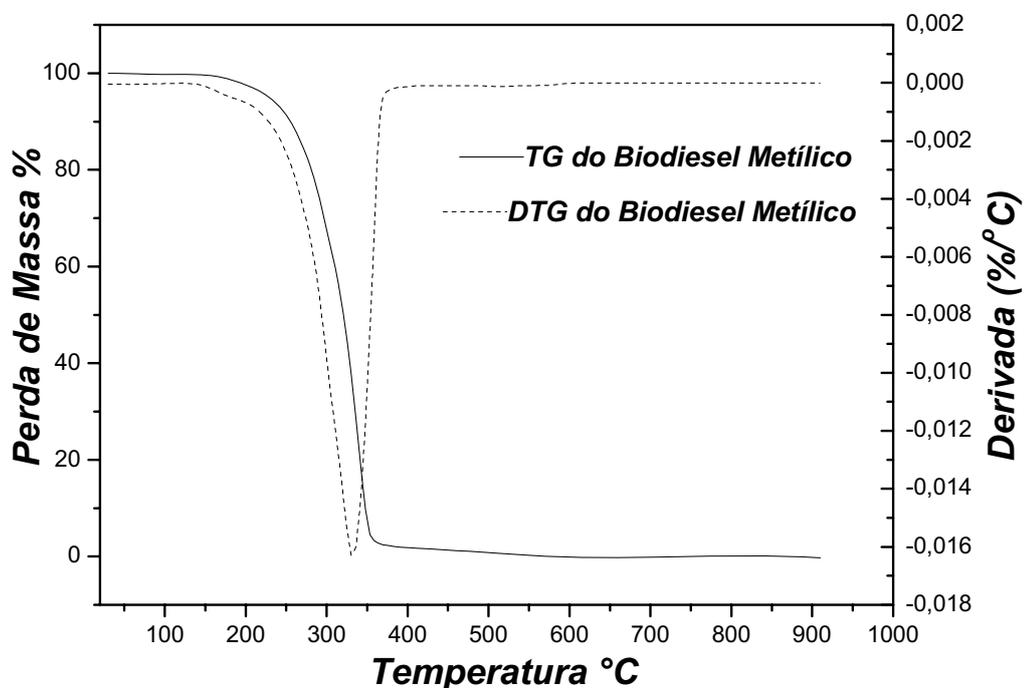


Figura 4.9 Curvas TG/DTG do biodiesel metílico na razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar.

Observou-se que o perfil termogravimétrico do biodiesel metílico apresentou uma etapa principal de decomposição térmica, a qual é referente à volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos, principalmente o ricinoleato de metila.

Os percentuais de perdas de massa e das massas residuais obtidas para o biodiesel metílico em cada razão de aquecimento programada estão apresentados nas tabelas 4.7, 4.8 e 4.9.

Tabela 4.7 Intervalo de temperatura e correspondentes perdas de massa das curvas TG/DTG na razão de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de massa (%)	Massa Residual (%)
Etapa	Etapa	
1	1	3,32
100-380	96,68	

Tabela 4.8 Intervalo de temperatura e correspondentes perdas de massa das curvas TG/DTG na razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de massa (%)	Massa Residual (%)
Etapa	Etapa	
1	1	2,84
105-410	97,16	

Tabela 4.9 Intervalo de temperatura e correspondentes perdas de massa das curvas TG/DTG na razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de massa (%)	Massa Residual (%)
Etapa	Etapa	
1	1	2
115-410	98	

Com isso, o processo de volatilização do biodiesel de mamona possui temperatura inicial e final inferior ao óleo de mamona. Com isso, o biodiesel de mamona revelou apropriado como um combustível alternativo.

4.6 Estudo da Estabilidade Térmica e Oxidativa do Biodiesel de Mamona

A estabilidade a estocagem é geralmente definida como a resistência relativa de um combustível líquido sofrer mudanças físicas e químicas através da interação com seu ambiente (WESTBROOK, 2003). Com o intuito de estudar a estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel e a eficiência dos antioxidantes, foram aplicados os seguintes métodos: Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão (P-DSC) e PetroOXY.

4.6.1 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão (P-DSC)

A análise por Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão (P-DSC) do biodiesel metílico de mamona, foi executada com o intuito de estudar a eficiência dos antioxidantes, α -Tocoferol e BHT, na concentração de 2000ppm sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel.

4.6.1 Método Dinâmico

A figura 4.11 ilustra as curvas do biodiesel puro, biodiesel com 2000ppm de α -tocoferol e biodiesel com 2000ppm de BHT, pelo método dinâmico do P-DSC. Cada uma dessas curvas exibiu a temperatura inicial (OT) da oxidação e o pico máximo (Tp) desta.

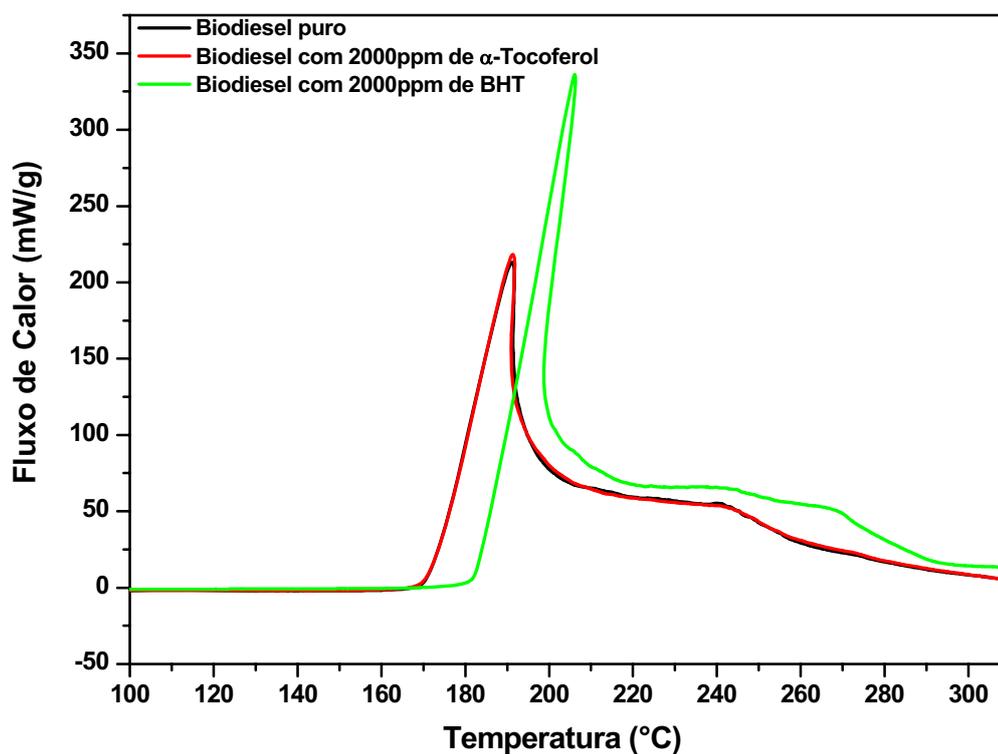


Figura 4.10 Curvas P-DSC do biodiesel puro, biodiesel com 2000ppm de α -tocoferol e biodiesel com 2000ppm de BHT pelo método dinâmico.

Na figura 4.10, pode-se observar que o biodiesel puro, biodiesel com 2000ppm de α -tocoferol e biodiesel com 2000ppm de BHT, apresentaram três transições exotérmicas. Essas transições e suas entalpias encontram-se na tabela 4.10.

Tabela 4.10 Valores das análises por P-DSC através do método dinâmico, das amostras de biodiesel em atmosfera de ar na razão de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Amostras	Transições	Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Entalpia (J/g)
Biodiesel puro	1(exo)*	160 – 225	5704
	2(exo)	225 – 262	2197
	3(exo)	262 - 300	690,2
Biodiesel com 2000ppm de α -tocoferol	1(exo)	160 - 225	5788
	2(exo)	225 - 262,12	2232
	3(exo)	262,12 - 300	777,1
Biodiesel com 2000ppm de BHT	1(exo)	160 - 225,11	4535
	2(exo)	225,11 - 258,50	2218
	3(exo)	258,50 - 300	1205

*exo = exotérmico.

Analisando os resultados presentes na tabela 4.10, observa-se que o biodiesel puro e biodiesel com 2000ppm de α -tocoferol não apresentou diferença significativa nos valores de entalpias. No entanto, o perfil calorimétrico do biodiesel com 2000ppm de BHT evidenciou alteração, devido à ação do antioxidante no processo de oxidação.

Todas as transições exibidas na tabela 4.10, foram atribuídas ao processo de volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos.

Os valores de OT e Tp de cada amostra, apresentado na tabela 4.11, pode ser usado para avaliar a atividade dos antioxidantes.

Tabela 4.11 Valores de OT e Tp por P-DSC através do método dinâmico, para as amostras de biodiesel de mamona.

Amostra	OT ($^{\circ}\text{C}$)	Tp ($^{\circ}\text{C}$)
Biodiesel puro	171,87	191
Biodiesel com 2000ppm de α -Tocoferol	171,87	191,44
Biodiesel com 2000ppm de BHT	183,89	206,27

De acordo com os dados apresentados, revela-se que o biodiesel com 2000ppm de BHT apresentou melhor inibição no processo de oxidação do que o biodiesel com 2000ppm de α -tocoferol. Além disso, o biodiesel com BHT, necessitou de maior fluxo de calor para ocorrer o processo de oxidação, em relação às amostras comparadas.

4.6.1.2 Método Isotérmico

O método isotérmico foi utilizado com finalidade de determinar o tempo de indução oxidativa das amostras de biodiesel. Isso é de suma importância, pois podemos verificar qual dos antioxidante em estudo obteve melhor eficiência no processo de inibição do biodiesel metílico. A figura 4.11 mostra as curvas do biodiesel puro, biodiesel com 2000ppm de α -tocoferol e biodiesel com 2000ppm de BHT.

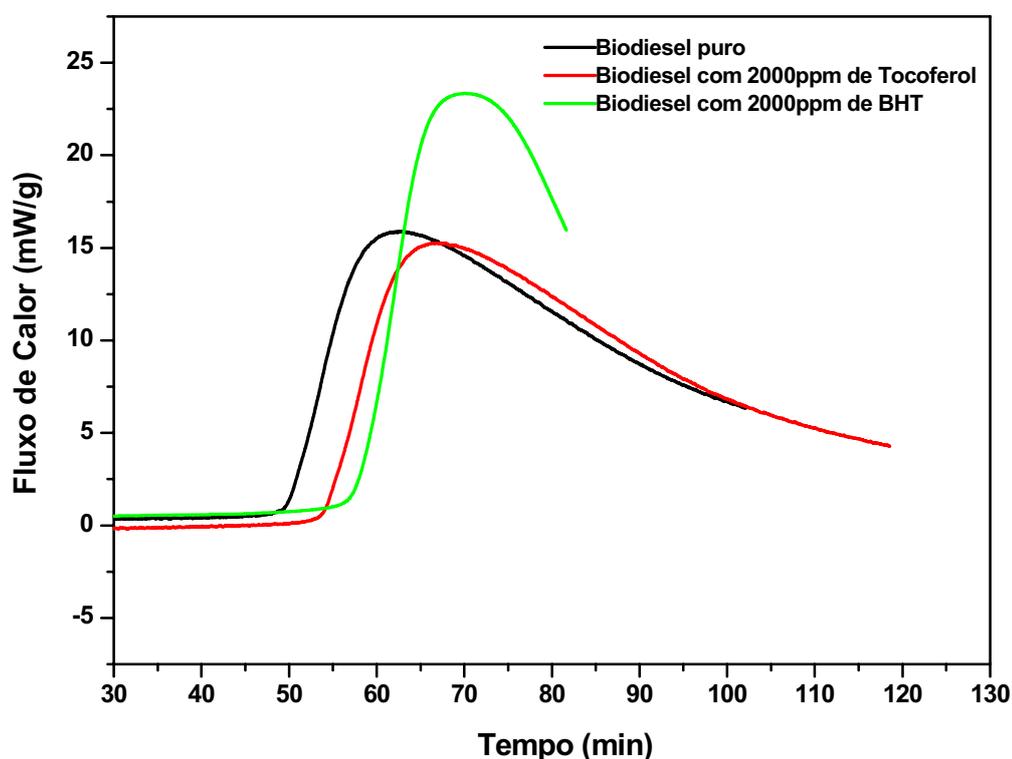


Figura 4.11 Curvas P-DSC do biodiesel puro, biodiesel com 2000ppm de α -tocoferol e biodiesel com 2000ppm de BHT pelo método dinâmico.

A tabela 4.12 revela os resultados do tempo de indução oxidativa (OIT) do biodiesel puro, biodiesel com 2000ppm de α -tocoferol e biodiesel com 2000ppm de BHT pelo isotérmico do P-DSC.

Tabela 4.12 Determinação do tempo de indução oxidativa (OIT) das amostras de biodiesel por P-DSC, através do método isotérmico.

Amostra	OIT (min)
Biodiesel puro	50
Biodiesel com 2000ppm de α -Tocoferol	54,69
Biodiesel com 2000ppm de BHT	58,30

De acordo com os valores obtidos na tabela 4.12, ficou evidenciado que o biodiesel com 2000ppm de BHT apresentou uma maior resistência para sofrer o processo de oxidação, em relação do biodiesel puro.

4.6.2. Análise do Período de Indução pelo Método PetroOXY

A figura 4.12 ilustra as curvas do período de indução do biodiesel obtido através do PetroOXY para as amostras de biodiesel analisadas.

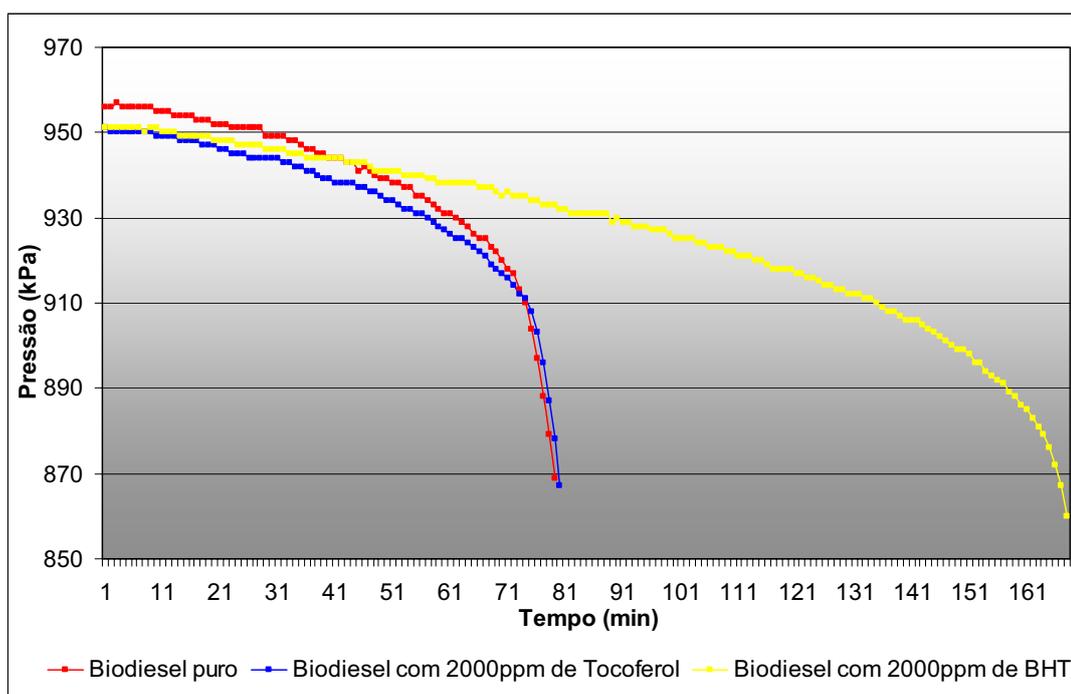


Figura 4.12 Tempos de indução do biodiesel de mamona determinado pelo PetroOXY.

Comparando a estabilidade oxidativa do biodiesel puro e com 2000ppm de α -tocoferol, mostrou um perfil do tempo de indução muito semelhante. No entanto, o biodiesel com 2000ppm de BHT apresentou uma estabilidade oxidativa relevante. Veja tabela 4.13.

Tabela 4.13 Estabilidade Oxidativa do biodiesel analisados por PetroOXY.

Amostra do biodiesel	Tempo de indução (min)
Biodiesel puro	82
Biodiesel com 2000ppm de α -tocoferol	83
Biodiesel com 2000ppm de BHT	184

Pode-se verificar que o BHT apresentou uma excelente eficiência como antioxidante para biodiesel, sendo suscetível às reações de oxidação, em comparação ao α -tocoferol. Isso é devido, ao átomo de hidrogênio ativo do antioxidante BHT, ser abstraído pelos radicais livres com maior facilidade que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas do biodiesel. Assim formam-se espécies inativas para a reação em cadeia e um radical inerte procedente do antioxidante. Este radical, estabilizado por ressonância, não tem a capacidade de iniciar ou propagar as reações oxidativa.

O uso do α -tocoferol foi limitado, pois apresentou pouca eficiência como antioxidante para biodiesel de mamona. Devido ao fato que, a doação de seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres lipídicos, não alterou significativamente propagação em cadeia do processo de oxidação.

Comparando os resultados do método isotérmico com PetroOXY, observou-se que ambos apresentaram resultados compatíveis. Confirmando assim que o BHT mostrou-se eficiente como antioxidante.

4.6.3 Análise Termogravimétrica

Com o objetivo de verificar a estabilidade térmica do biodiesel puro e este com antioxidantes, foram realizados ensaios termogravimétricos na faixa de 30 a 600°C, razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de ar.

As figuras 4.13 e 4.14 ilustram os perfis de decomposição térmica das amostras de biodiesel puro, biodiesel com 2000ppm de α -tocoferol e biodiesel com 2000ppm de BHT.

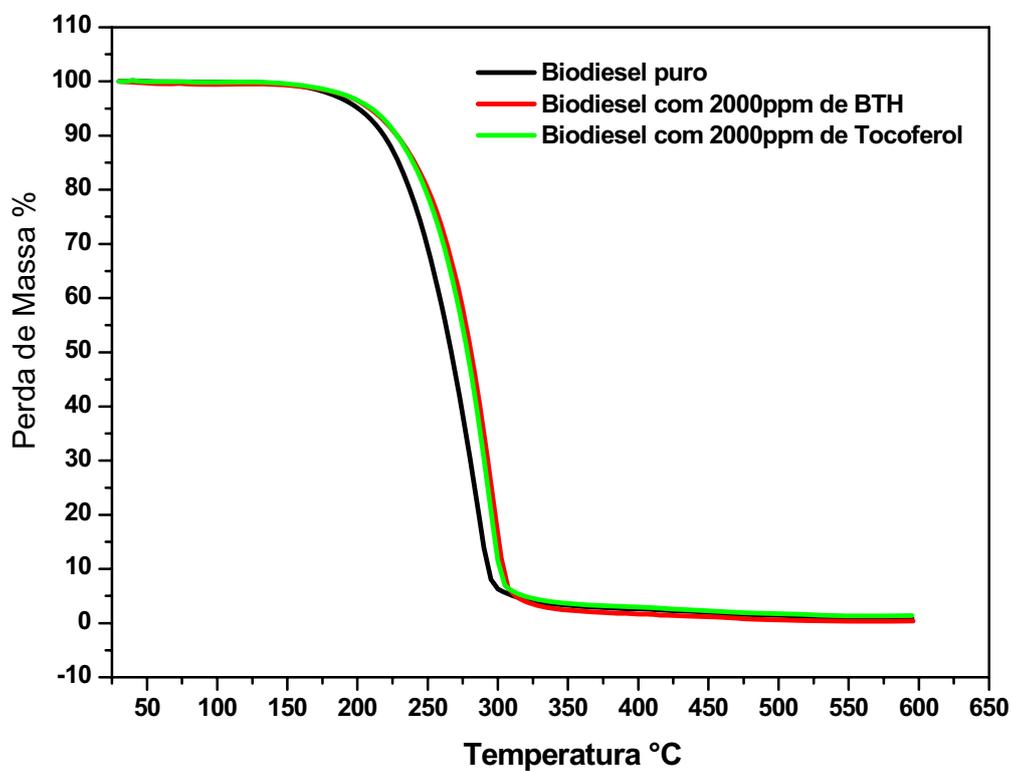


Figura 4.13 Curvas TG do biodiesel puro, biodiesel com 2000ppm de α -tocoferol e biodiesel com 2000ppm de BHT, na razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar.

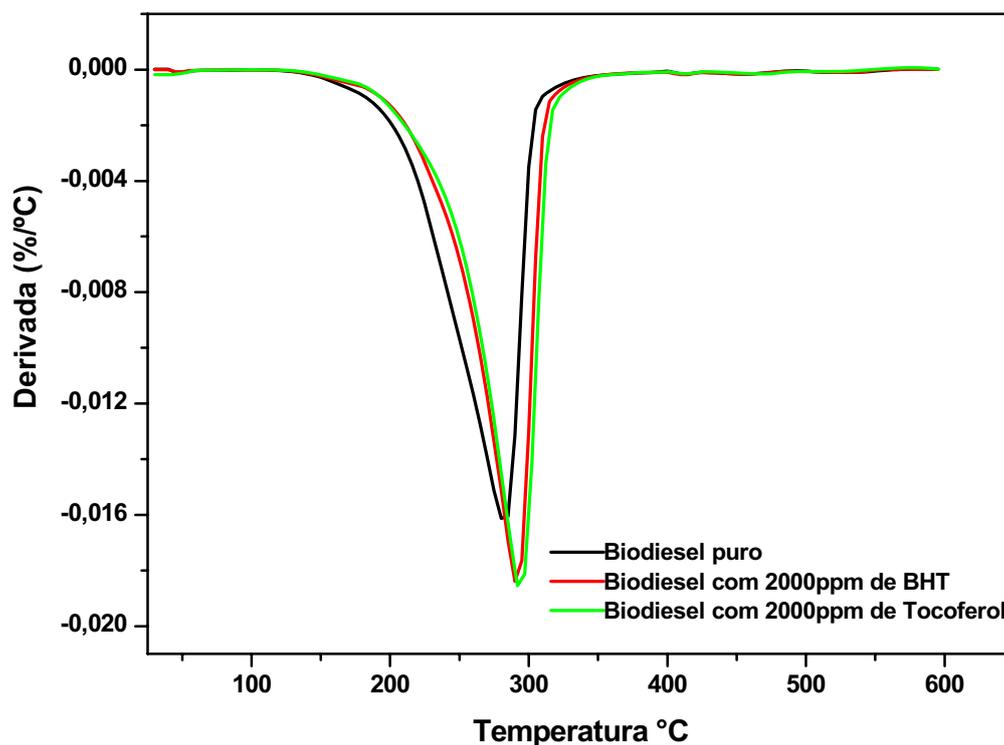


Figura 4.14 Curvas DTG do biodiesel puro, biodiesel com 2000ppm de α -tocoferol e biodiesel com 2000ppm de BHT, na razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar.

Através das curvas TG/DTG do biodiesel puro e com antioxidante, observou-se o perfil termogravimétrico no qual apresentou uma etapa principal de decomposição, que podem ser atribuídas a volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos.

Na tabela 4.14 está apresentado os valores da temperatura inicial de decomposição e os percentuais de perdas de massa obtidas para razão de aquecimento programada.

Tabela 4.14 Temperatura inicial e correspondentes perdas de massa das curvas TG/DTG das amostras de biodiesel, na razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

	Biodiesel puro	Biodiesel com 2000ppm de α-tocoferol	Biodiesel com 2000ppm de BHT
Temperatura inicial ($^{\circ}\text{C}$)	195	220	215
Perda de massa (%)	95,98	89,54	91,36

De acordo com os resultados evidenciados na tabela, pode-se constatar que obtivemos uma mudança no valor da temperatura inicial de decomposição, após a adição dos antioxidantes. Com esses resultados, verificou-se que houve um aumento na temperatura inicial do processo de oxidação. Por outro lado, não houve grande mudança na temperatura inicial de oxidação entre o biodiesel com α -tocoferol e BHT. Constatando que $T_{\text{biodiesel puro}} < T_{\text{biodiesel com tocoferol}} \leq T_{\text{biodiesel com BHT}}$.

Outra observação importante é que não houve uma diferença significativa em relação a perda de massa de cada amostra de biodiesel estudada.

4.7 Determinação do Teor de Metanol em Biodiesel de Mamona

Através dos cromatogramas mostrado na figura 4.15, observou-se semelhança no pico referente ao solvente (butanol). Mostrando assim a presença do padrão interno (SI) nos quatros padrões com faixa de concentração de 0,5-0,001%. No entanto, houve mudança nos picos referente ao metanol, no qual este está diretamente proporcional a sua concentração. Veja figura 4.15.

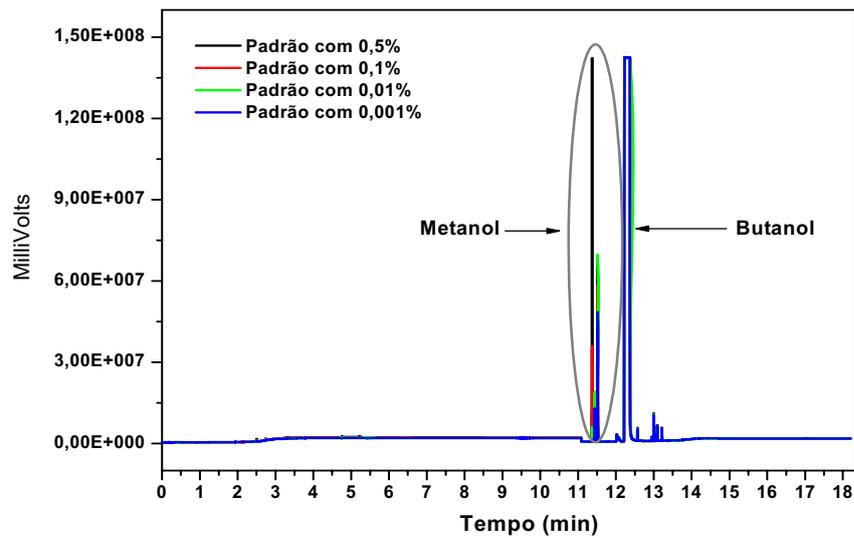


Figura 4.15 Cromatogramas dos padrões na faixa de concentração entre 0,5-0,001%.

Através dos cromatogramas mostrado anteriormente, é possível compará-lo com o cromatograma do biodiesel metílico de mamona (figura 4.16). Observou-se que não foi possível quantificá-lo, pois o metanol apresentou concentração menor que o padrão de 0,001%. Com isso, verificou-se que o método foi útil para identificação de traços de metanol residual presente no biodiesel, pois o resíduo de metanol é prejudicial ao processo de combustão.

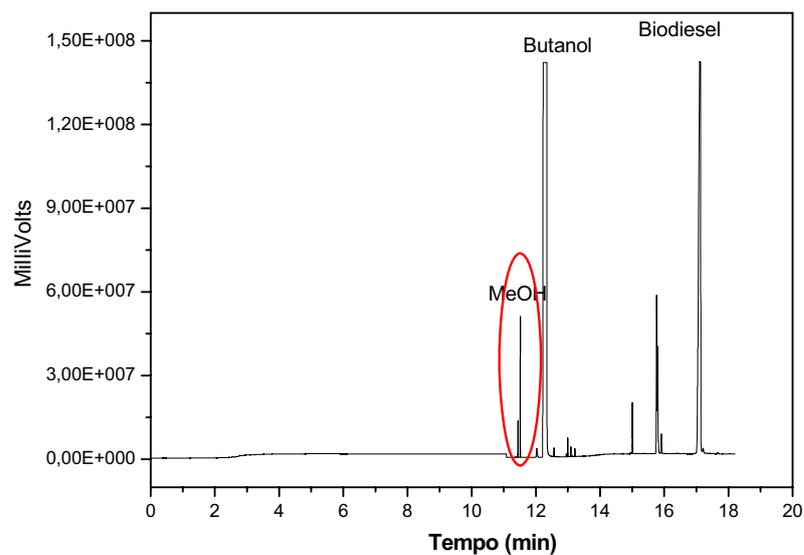


Figura 4.16 Cromatograma do biodiesel metílico de mamona.

Capítulo 5

Conclusões

5 CONCLUSÕES

- ✓ A caracterização físico-química do óleo de mamona demonstrou está apto a obtenção de biodiesel.
- ✓ O processo de obtenção de biodiesel metílico de mamona promoveu um rendimento do processo de 93%.
- ✓ Os espectros do infravermelho médio apresentaram bandas de deformação axial C=O fortes, que são característicos dos ésteres metílicos, em 1753cm^{-1} , como também a ausência da banda larga $2500\text{-}3300\text{cm}^{-1}$ o que indica umidade baixa.
- ✓ O uso do NIR mostrou-se útil para monitorar a conversão dos triglicerídeos em ésteres. Revelando que os ésteres metílicos apresentaram picos, enquanto os triglicerídeos exibiram apenas bandas.
- ✓ O comportamento reológico do biodiesel puro e das amostras aditivadas, apresentaram características de fluidos newtonianos, podendo ser confirmado pelo perfil das curvas. Apresentando assim, viscosidade constante.
- ✓ As curvas TG/DTG do óleo de mamona apresentaram maior número de etapas de decomposição do que o biodiesel deste. Observou-se também que no processo de decomposição, o óleo necessitou de maior temperatura do que o biodiesel de mamona.
- ✓ As análises por P-DSC foram bastante úteis para avaliar a atividade dos antioxidantes utilizado no biodiesel de mamona e estudar a estabilidade oxidativa deste.
- ✓ O antioxidante sintético, BHT, apresentou maior eficiência em aumentar o tempo de indução oxidativa do que o antioxidante natural, α -tocoferol. Obtendo-se assim, um biodiesel mais estável ao processo de oxidação.

- ✓ Os resultados obtidos pelo PetroOXY foram semelhantes quando comparados com ao P-DSC. Mostrando assim, uma técnica útil para avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel e a eficiência dos antioxidantes empregados.

- ✓ O estudo termoanalítico do biodiesel puro e deste aditivado relevou-se que a Termogravimetria pode ser utilizada para avaliar a tendência do biodiesel a sofrer processo de oxidação e o efeito do antioxidante na determinação da temperatura inicial de decomposição.

- ✓ O estudo para determinação do teor de metanol no biodiesel de mamona por cromatografia a gás, mostrou o mesmo encontra-se abaixo do limite de quantificação.

Referências Bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, F.R.; et al. Utilization of metal complexes as catalysts in the Transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 209, p. 29-33, 2004.
- AMERICAN SOCIETY TESTING METHODS. **D6751**: Standard specification for biodiesel fuel (B100) blend stock for distillate fuels. USA, 2003.
- AMORIM, P. Q. R. **Perspectiva histórica da cadeia da mamona e a introdução da produção de biodiesel no semi-árido brasileiro sob o enfoque da teoria dos custos de transação**. Piracicaba: USP, 2005.
- ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis. **Dados estatísticos**. Brasília, 2005. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> . Acesso em: 1 de mar. 2006.
- ANP Agência Nacional do Petróleo, **Portaria ANP 255**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/doc/legislacao/P255_2003.pdf> . Acesso em: 04 de jun. 2006.
- AVRAMOV, I. Viscosity in disordered media. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, p. 3163-3173, 2005.
- BAGLEY, S.T.; et al. **Environmental Science Technology**, p.1183, 1998.
- BAILEY, A. E.; Bailey's. **Industrial Oil and Fat Products**, 5 ed., John Wiley: New York, 1996, vol. 3.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2 ed. São Paulo: Artmed, 2002. p. 195-211, cap. 4.
- BANNAYAN, M.; et al. Modeling the interactive effects of atmospheric CO₂ and N on rice growth and yield. **Field Crops Research**, v. 93, p. 237-251, 2005.
- BARAL, A.; GUHA, G. S. Trees for carbon sequestration or fossil fuel substitution: the issue of cost vs. carbon benefit. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, p.51-55, 2004.
- BIOTECNOLOGIA: **Ciência e Desenvolvimento**, v.31, p.28-37, 2003. Disponível em: <<http://www.biotecnologia.com.br>>. Acesso em: 13 de outubro 2006.
- BOUAID, A.; et al. Pilot plant studies of biodiesel production using *Brassica carinata* as raw material. **Catalysis Today**, v. 106, p. 193-196, 2005.
- BROWN, M. E.; **Introduction to thermal analysis: Techniques and applications**, 1 ed., 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.

CARBONOBASIL. Disponível em: <<http://www.carbonobrasil.com.br>>. Acesso em: 24 jan. 2007.

CARCAILLET C. et al. Holocene biomass burning and global dynamics of the carbon cycle. **Chemosphere**, v. 49, p. 845-863, 2002.

CEOTTO, E. The issues of energy and carbon cycle: new perspectives for assessing the environmental impact of animal waste utilization. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 191-196, 2005.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Disponível em: <www.conab.gov.br>. Acesso em: 21 ago. 2006.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in energy and combustion science**, v. 30, p. 220-229, 2005.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. **EN14214**: automotive fuels – fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – requirements and test methods. Alemanha, 2003.

DOLLIMORE, D.; GAMLEN, G. A. & TAYLOR, T. J., Mass spectrometric evolved gas analysis: An overview, **Thermochemica Acta**, v.75, p. 59-69, 1984.

DORIAN, J. P.; FRANSSSEN, H. T.; SIMBECK, D. R. Global challenges in energy. **Energy Policy**, v. 34, p. 1984-1991, 2006.

DUNN, R.O. Effect of antioxidants on the stability of methyl soyate (biodiesel). **Fuel Processing Tech.** v.86, n.10, p.1071-1085, 2005.

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

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Disponível em: <www.embrapa.br>. Acesso em: 17 maio 2006.

FANGRUI, M.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v.70, p. 1-15, 1999.

FERNANDES Jr., V. J.; **Análise Química por Cromatografia**, 2003. Apostila de disciplina de pós-graduação da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN.

FERNANDES JR., V. J.; **Análise Térmica: Aplicações e Potencialidades**. 2003. Apostila de disciplina de pós-graduação da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN.

FERRARI, A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel from soybean: characterization and consumption in energy generator. **Química Nova**, v. 28, p. 19-23, 2005.

FERREIRA, E. E.; et al. Reologia de suspensões minerais: uma revisão, **Revista Escola de Minas**, v. 58, ISSN 0370- 4467, 2005.

FREEDMAN, B.; BAGBY, M.O. Heats of Combustion of Fatty Esters and Triglycerides. **Journal of American Oil Chemical Society**, v.66, p.1601-1605, 1989.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, p. 405-416, 2001.

GAMELIN, C. D.; et al. Evolution of kinetic parameters of thermal and oxidative decomposition of base oils by conventional, isothermal and modulated TGA and pressure DSC. **Thermochim Acta**, p. 357-369, 2002.

GOERING, C. E.; FRY, B. Engine durability screening test of a diesel oil/ soy oil/ alcohol microemulsion fuel. **Journal of American Oil Chemical Society**, v.61, p.1627-1631, 1984.

GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T.; LUCON, O. How adequate policies can push renewables. **Energy Policy**, v. 32, p. 1141-1146, 2004.

GOODRUM, J. W.; GELLER, D. P.; ADAMS, T. T. Rheological characterization of animal fats and their mixtures with #2 fuel oil. **Biomass and Bioenergy**, v. 24, p. 249-256, 2003.

GROB, R. L. **Modern Practice of Gas Chromatography**, 3 ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.

HAAS, M. J.; et al. Engine Performance of Biodiesel Fuel Prepared from Soybean Soapstock: A High Quality Renewable Fuel Produced from a Waste Feedstock. **Energy Fuel**, v.15 n.5, p. 1207-1212, 2001.

HAINES, P. J. **Thermal Methods of Analysis**, Blackie Academic & Professional, 1995.

KNOTHE G.; et al. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2006.

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

KNOTHE, G.; BAGBY, M.O.; RYAN III, T.W. Precombustion of Fatty Acids and Esteres of Biodiesel. A Possible Explanation for Differing Cetane Numbers. **Journal of American Oil Chemical Society**, v.75, p.1007-1013, 1998.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. **Fuel**, v.84, n.9, p.1059-1065, 2005.

KOBMEHL, S. O.; HEINRICH, H. Assessment of the use of biofuels in passenger vehicles. In: EL BASSAM, N., BEHL, R. K., PROCHNOW, B. (eds.), **Sustainable Agricultural for Food, Energy and Industry**. London: James & James. p.867-875.v.1,1998.

LEVY, P. Pressure Differential Scanning Calorimetry. **Thermochim Acta**, v.1, p. 429-439, 1970.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E.; **Caracterização de Polímeros**. Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. Rio de Janeiro. p. 217, 2001.

MA, F.; HANNA, M. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v.70, p.1-15, 1999.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 37-46, 2002a.

_____. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 47-54, 2002b.

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, p. 248-268, 2006a.

MEHER, L.C.; DHARMAGADDA, V. S. S.; NAIK, S.N. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1392-1397, 2006b.

MENEZES, E. W.; et al. Effect of ethers and ether/ethanol additives on the physicochemical properties of diesel fuel and on engine tests. **Fuel**, v. 85, p. 815-822, 2006.

METTLER TOLEDO. **Collected Applications**: Thermal Analysis. Evolved Gas Analysis, p. 5-7, 2001.

MITTELBACH, M.; et al. Diesel fuel derived from vegetable oils: preparation and use of rape oil methyl ester. **Energy in Agriculture**, v.2, p.369-384, 1983.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: [s.n.], 2002.

NAG, A., BHATTACHARYA, S.; DE, K. B. **New utilization of vegetable oils**. **Journal of American Oil Chemical Society**, v.72, p.1591-1593, 1995.

NAMIKI M. Antioxidants Antimutagens in Food. **Critical Reviews in Food Science And Nutrition**, v. 29, n.4, p. 273-300, 1990.

NATIONAL BIODIESEL BOARD. In: **Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos**. p.42, 19 a 22 jul. 1998. Instituto de Tecnologia do

Paraná. Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior; Curitiba, PR, Brasil.

NDIAYE, P.M.; et al. Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 37, p. 29-37, 2006.

OHLWEILER, O. A.; **Fundamentos de Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, p. 208-228, 1981.

PERGAMON. Global bioenergy potentials through 2050. **Biomass & Bioenergy**, v.20, n.3, p. 151-159, 2001

PETERSON, C.L.; et al. Batch type transesterification process for winter rape oil. **Application Engineer Agric**, v. 7, p. 711–716, 1991.

PETROBRAS, Petróleo Brasileiro S.A. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br>>. Acesso em: 11 ago. 2006.

PETROTEST INSTRUMENTS. **Presentation PetroOXY for Biodiesel**. Disponível em:< www.petrotest.com>. Acesso em: 25 ago. 2007.

PINTO, A. C.; et al. Biodiesel: An overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, p. 1313-1330, 2005.

PIYAPORN, K.; JEYASHOKE, N.; KANIT, K. Survey of seed oils for use as diesel fuels. **Journal of American Oil Chemical Society**, v.73, p.471-474, 1996.

RAGHUVANSHI, S P.; CHANDRA, A.; RAGHAV, A. K. Carbon dioxide emissions from coal based power generation in India. **Energy Conversion and Management**, v. 47, p. 427-441, 2006.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. **Química. Nova**, v. 29, p.756, 2006.

RAMOS, L. P. Conversão de óleos vegetais em biocombustível alternativo ao diesel convencional. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA**,[s/n], 1999, Londrina. Anais. Londrina: Embrapa-Soja. 1999. p. 233-236.

RAMOS, L. P.; et al. Produção de biodiesel alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, p. 531-537, 2000.

RAMOS, L.P. et al. Biodiesel: Um Projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Revista biotecnologia & desenvolvimento**, São Paulo, v. 31, 2003.

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

RUDNIK, E.; et al. Comparative studies of oxidative stability of linseed oil. **Thermochimica Acta**, v. 370, p.135-140, 2001.

SCHRAMM, G. **A practical approach to rheology and rheometry** - HAAKE, Gebhard HAAKE GmbH, p. 5-25, 1994.

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

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. **Química Nova**, v. 22, p. 94, 1999.

SILVEIRA, J. L.; CARVALHO, J. A.; VILLELA, I. A. C. Combined cycle versus one thousand diesel power plants: pollutant emissions, ecological efficiency and economic analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, p.56-64, 2005.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 111-133, 2000.

STAVINOHA, L.L. SAE Spec. Publ. SP-1482: **Alternative Fuels**. Warrendale: *Society of Automotive Engineers*, p. 79-83, 1999.

STOURNAS, S., LOIS, E.; SERDARI, A. Effects of fatty acid derivatives on the ignition quality and cold flow of diesel Fuel. **Journal of American Oil Chemical Society**, v.72, p.436-437, 1995.

SZEKELY, G.; NEBULONI, M.; ZERILLI, L. F. Thermal analysis-mass spectrometry coupling and its applications. **Thermochimica Acta**,v. 196, p. 511-532, 1992.

TABILO-MUNIZAGA, G.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Rheology for the food industry, **Journal of Food Engineering**, v. 67, p. 147-156, 2005.

TAN, C. P.,et al. 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.

TATE, R.E.; et al.The viscosities of three biodiesel fuels at temperatures up to 300 °C. **Fuel**, v. 85, p. 1010-1015, 2006.

VIBESPROJET, Disponível em: <www.vibesproject.ca/whatis_enviro.shtml>. Acesso em: 19 jul. 2006.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v. 92, p. 297-305, 2004.

VYAZOVKIN, S.; WIGHT, E. C. A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. **Thermochimica Acta**, p.53-68, 1999.

WAN NIK, W. B.; et al. Rheology of bio-edible oils according to several rheological models and its potential as hydraulic fluid. **Industrial Crops and Products**, v. 22, ed. 3, p. 249-255, 2005.

WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis**, 3 ed. New York: John Wiley & Sons, 1986.

WIHERSAARI, M. Greenhouse gas emissions from *final* harvest fuel chip production in Finland. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, p. 435-443, 2005.

ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais. **Revista de Química Industrial**, v.717, p.17-26, 2001.

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

Apêndice

APÊNDICE A - PORTARIA Nº 310 DA ANP, E 27 DE DEZEMBRO DE 2001

Estabelece as especificações para comercialização de óleo diesel automotivo em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto.

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP, de acordo com o disposto no § 3º do art. 6º do Anexo I ao Decreto nº 2.455, de 14 de janeiro de 1998, considerando as disposições da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997 e a Resolução de Diretoria nº 1003, de 27 de dezembro de 2001, torna público o seguinte ato:

Art. 1º Ficam estabelecidas, através da presente Portaria, as especificações do óleo diesel automotivo destinado ao consumidor final, comercializado pelos diversos agentes econômicos em todo o território nacional, consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico ANP nº 6/2001, parte integrante desta Portaria.

Art. 2º Para efeitos desta Portaria o óleo diesel automotivo classifica-se em:

I - Óleo Diesel Automotivo Metropolitano – produzido no País, importado ou formulado pelos agentes econômicos autorizados para cada caso conforme características constantes no Regulamento Técnico, para comercialização nos municípios estabelecidos pelo Ministério do Meio Ambiente – MMA e listados no Anexo desta Portaria e,

II - Óleo Diesel Automotivo Interior - produzido no País, importado ou formulado pelos agentes econômicos autorizados para cada caso conforme características constantes no Regulamento Técnico, para comercialização nos demais municípios do País.

Art. 3º As Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores de óleo diesel automotivo deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 02 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha do produto comercializado armazenado em embalagem de cor âmbar de 1(um) litro de capacidade, fechada com batoque e tampa inviolável e acompanhada de Certificado de Qualidade.

§ 1º O Certificado de Qualidade do produto comercializado deverá ser firmado pelo químico responsável pelas análises laboratoriais efetivadas, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 2º Durante o prazo assinalado no *caput* a amostra-testemunha e o respectivo Certificado de Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária.

Art. 4º A documentação fiscal referente às operações de comercialização de óleo diesel automotivo realizadas pelas Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores deverá ser acompanhada de cópia legível do respectivo Certificado de Qualidade, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverá estar indicado, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.(NR)

Art. 5º O Distribuidor de combustíveis líquidos derivados de petróleo deverá certificar a qualidade do óleo diesel a ser entregue ao Revendedor Varejista, TRR ou consumidor final através da realização de análises laboratoriais em amostra representativa do produto, emitindo o Boletim de Conformidade devidamente assinado pelo respectivo responsável técnico, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe, contendo as seguintes características do produto: aspecto, cor visual, massa específica e ponto de fulgor.(NR)

§ 1º O Boletim de Conformidade original deverá ficar sob a guarda do Distribuidor, por um período de 2 (dois) meses, à disposição da ANP, para qualquer verificação julgada necessária. (NR)

§ 2º Os resultados da análise das características constantes do Boletim de Conformidade deverão estar enquadrados nos limites estabelecidos pelo Regulamento Técnico, devendo o produto ainda atender às demais características exigidas no mesmo.

§ 3º Uma cópia do Boletim de Conformidade deverá acompanhar a documentação fiscal de comercialização do produto no seu fornecimento ao Posto Revendedor, TRR ou consumidor final. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverá estar registrado, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.(NR)

§ 4º É responsabilidade exclusiva do Distribuidor garantir que a qualidade do óleo diesel automotivo carregado no caminhão tanque, que teve os tanques lacrados com selo numerado e cujos números deverão constar da Nota Fiscal, esteja refletida nos resultados declarados no respectivo Boletim de Conformidade.

§ 5º Os instrumentos laboratoriais utilizados na certificação do óleo diesel devem ser mantidos em perfeito estado de funcionamento e serão passíveis de fiscalização por parte da ANP.

Art. 6º A ANP poderá, a qualquer tempo e às suas expensas, submeter as Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Formuladores e Distribuidores a auditoria de qualidade, a ser executada por entidades credenciadas pelo INMETRO, sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Portaria.

Art. 7º O Distribuidor deverá enviar à ANP sumário estatístico dos Boletins de Conformidade, gravado em disquete de 3,5 polegadas para microcomputador ou através do endereço eletrônico *distribuidor@anp.gov.br* , até o 15º dia do mês subsequente àquele a que se referirem os dados enviados.

§ 1º O envio mensal do sumário estatístico deverá ser único para cada Distribuidor, por tipo de óleo diesel, devendo contemplar os dados de todas as bases de distribuição em que opera.

§ 2º O sumário estatístico deverá ser gerado no formato de planilha eletrônica, contendo:

I - identificação do Distribuidor;

II - mês de referência dos dados certificados; III - volume total comercializado no mês;

IV - identificação das unidades industriais produtoras do óleo diesel automotivo adquirido e, V - tabela de resultados nos termos do seguinte modelo:

Característica	Unidade	Método	Mínimo	Máximo	Média	Desvio
Massa Específica a 20°C	kg/m ³					
Ponto de Fulgor	°C					

Onde:

Método: procedimento padronizado constante da especificação em vigor segundo o qual a característica foi analisada. (NR) Mínimo, Máximo – valores mínimos e máximos encontrados nas determinações laboratoriais do mês Média – média ponderada pelos volumes objetos das análises realizadas Desvio – desvio padrão da amostragem

Art. 8º Nos municípios constantes do Anexo desta Portaria, somente poderá ser comercializado o óleo diesel que atenda à especificação do Óleo Diesel Automotivo Metropolitano, enquanto nas demais regiões do País também poderá ser comercializado o óleo diesel que atenda à especificação do Óleo Diesel Automotivo Interior.

Art. 9º O Óleo Diesel Automotivo Interior somente poderá ser comercializado pelas Refinarias, Centrais de matérias-primas Petroquímicas, Formuladores e Importadores depois de adicionado o corante especificado na Tabela III do Regulamento Técnico.

Art. 10. É proibida a adição de corante ao Óleo diesel Automotivo Metropolitano.

Art. 11. Fica vedada a comercialização de óleo diesel automotivo, definido no art. 2º desta Portaria, que não se enquadre nas especificações do Regulamento

Técnico, ou em que sejam identificados Marcadores regulamentados pela Portaria ANP nº 274 de 1º de novembro de 2001.

Art. 12. O não atendimento ao disposto nesta Portaria sujeita o infrator às penalidades previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999.

Art. 13. Ficam revogadas as demais disposições em contrário.

Art. 14. Esta Portaria entra em vigor na data de sua publicação.

SEBASTIÃO DO REGO BARROS

Publicada no DOU de 28/12/2001

Republicada no DOU de 16/08/2002 e 16/09/2002

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 6/2001

1. Objetivo.

Este Regulamento Técnico aplica-se ao óleo diesel automotivo comercializado em todo o território nacional e estabelece suas especificações.

2. Normas aplicáveis

A determinação das características dos produtos será realizada mediante o emprego de Normas Brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT ou de Normas da American Society for Testing and Materials - ASTM.

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

A análise do produto deverá ser realizada em amostra representativa do mesmo, obtida segundo método ASTM D 4057 - Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products.

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

2.1 APARÊNCIA

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR14483	Produtos de Petróleo - Determinação da cor – Método do colorímetro ASTM
ASTM D 1500	ASTM Color of Petroleum Products

2.2 COMPOSIÇÃO

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 14533	Produtos de Petróleo - Determinação do enxofre por espectrometria de fluorescência de Raios X (Energia Dispersiva)
ASTM D 1552	Sulfur in Petroleum Products (High-Temperature Method)
ASTM D 2622	Sulfur in Petroleum Products by X-Ray Spectrometry
ASTM D 4294	Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy
ASTM D 5453	Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence

2.3 VOLATILIDADE (NR)

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 14598	Produtos de Petróleo - Determinação do ponto de fulgor pelo vaso fechado Pensky Martens
ABNT NBR 7148	Petróleo e Produtos de Petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e API - Método do densímetro
ABNT NBR 7974	Produtos de Petróleo - Determinação do ponto de fulgor pelo vaso fechado TAG
ABNT NBR 9619	Produtos de Petróleo - Determinação da faixa de destilação
ABNT NBR 14065	Destilados de Petróleo e Oleos Viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.

ASTM D 56	Flash Point by Tag Closed Tester
ASTM D 86	Distillation of Petroleum Products
ASTM D 93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D 1298	Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
ASTM D 3828	Flash Point by Small Scale Closed Tester
ASTM D 4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter

2.4 FLUIDEZ

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

2.5 COMBUSTÃO

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 9842	Produtos de Petróleo - Determinação do Teor de Cinzas
ABNT NBR 14318	Produtos de Petróleo - Determinação do Resíduo de Carbono Ramsbottom
ASTM D 482	Ash from Petroleum Products
ASTM D 524	Ramsbottom Carbon Residue of Petroleum Products
ASTM D 613	Cetane Number Diesel
ASTM D 4737	Calculated Cetane Index by Four Variable Equation

2.6 CORROSÃO

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

2.7 CONTAMINANTES

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

Tabela I – Especificação (NR)

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITES		MÉTODOS	
		TIPOS		ABNT	ASTM
		Interior (B)	Metropolitano (D) (1)		
APARÊNCIA					
Aspecto		Límpido isento de impurezas		Visual (2)	
Cor ASTM, máx.		3,0 (3) (4)	3,0	NBR 14483	D 1500
COMPOSIÇÃO					
Enxofre Total, máx.	% massa	0,35	0,20	- NBR14533	D 1552, D 2622, D 4294
VOLATILIDADE					
Destilação	°C			NBR 9619	D 86
50% vol., recuperado, máx.		245,0 - 310,0			
85 % vol., recuperado, máx.		370,0	360,0		
Massa Específica a 20°C	kg/m ³	820 a 880	820 a 865	NBR 7148, NBR 14065	D 1298, D 4052
Ponto de Fulgor, mín.	°C	38,0		NBR 7974 NBR 14598 -	D 56, D 93 D 3828
FLUIDEZ					
Viscosidade a 40°C, (NR)	(mm ² /s) cSt	2,5 a 5,5		NBR 10441	D 445
Ponto de Entupimento de Filtro à Frio	°C	(5)		NBR 14747	D 6371
COMBUSTÃO					
Número de Cetano, mín. (6)	-	42		-	D 613
Resíduo de Carbono Ramsbottom no Resíduo dos 10% finais da Destilação, máx.	%massa	0,25		NBR14318	D 524
Canzas, máx.	%massa	0,020		NBR 9842	D 482
CORROSÃO					
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1		NBR 14359	D 130
CONTAMINANTES					
Água e Sedimentos, máx.	%volume	0,05		NBR 14647	D 1796

(1) O Óleo Diesel Metropolitano (D) deverá ser obrigatoriamente comercializado nos municípios relacionados no Anexo I, conforme determinação do Ministério do Meio Ambiente.

(2) A visualização será realizada em proveta de vidro, conforme a utilizada no Método NBR 7148 ou ASTM D 1298.

(3) Limite requerido antes da adição do corante. O corante vermelho, segundo especificação constante da Tabela III deste Regulamento Técnico, deverá ser adicionado no teor de 20 mg/L pelas Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores (NR) (4) As Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores de óleo diesel automotivo deverão atender às exigências referentes à adição do corante a partir de 01/01/2003.(NR) (5) Limites conforme Tabela II.

(6) Alternativamente ao ensaio de Número de Cetano fica permitida a determinação do Índice de Cetano calculado pelo método ASTM D 4737, com valor mínimo de 45. Em caso de desacordo de resultados prevalecerá o valor do Número de Cetano.

**APÊNDICE 2 - RESOLUÇÃO ANP Nº 42, DE 24.11.2004 - DOU 9.12.2004 – RETIFICADA
DOU 19.4.2005**

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - ANP, em exercício, no uso das atribuições que lhe foram conferidas pela Portaria ANP nº 139, de 14 de julho de 2004, com base nas disposições da Lei nº 9.478, de 06 de agosto de 1997 e na Resolução de Diretoria nº 499, de 18 de novembro de 2004 e

Considerando o interesse para o País em apresentar sucedâneos para o óleo diesel;

Considerando a Medida Provisória nº 214, de 13 de setembro de 2004, que 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 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;

Considerando a necessidade de estabelecer as normas e especificações do novo combustível para proteger os consumidores; resolve:

Art. 1º. Fica estabelecida, através da presente Resolução, a especificação de biodiesel, consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico nº 4/2004, parte integrante desta Resolução que poderá ser adicionado ao óleo diesel em proporção de 2% em volume, comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional.

Art. 2º. Para efeitos desta Resolução define-se:

I - biodiesel - B100 - combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2004, parte integrante desta Resolução;

II - mistura óleo diesel/biodiesel - B2 - combustível comercial composto de 98% em volume de óleo diesel, conforme especificação da ANP, e 2% em volume de

biodiesel, que deverá atender à especificação prevista pela Portaria ANP nº 310 de 27 de dezembro de 2001 e suas alterações;

III - mistura autorizada óleo diesel/biodiesel - combustível composto de biodiesel e óleo diesel em proporção definida quando da autorização concedida para testes e uso experimental conforme previsto pela Portaria ANP nº 240, de 25 de agosto de 2003;

IV - Distribuidor de combustíveis líquidos - 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;

V - Batelada - quantidade segregada de produto que possa ser caracterizada por um "Certificado da Qualidade".

Art. 3º. O biodiesel só poderá ser comercializado pelos Produtores de biodiesel, Importadores e Exportadores de biodiesel, Distribuidores de combustíveis líquidos e Refinarias.

Parágrafo único. Somente os Distribuidores de combustíveis líquidos e as Refinarias, autorizados pela ANP poderão proceder a mistura óleo diesel/biodiesel - B2, contendo 98% em volume de óleo diesel, conforme a especificação da ANP, e 2% em volume de biodiesel, respectivamente, para efetivar sua comercialização.

Art. 4º. Os Produtores e Importadores de biodiesel deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 02 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra- testemunha do produto comercializado, armazenado em embalagem cor âmbar de 1 (um) litro de capacidade, fechada com batoque e tampa inviolável, mantida em local refrigerado em torno de 4 C em local protegido de luminosidade e acompanhada de Certificado da Qualidade.

§ 1º O Certificado da Qualidade referente à batelada do produto deverá ser emitido antes da liberação do produto para comercialização, firmado pelo responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe e indicação das matérias-primas utilizadas para obtenção do biodiesel. Após a emissão do Certificado da Qualidade, se o produto não for comercializado no prazo máximo 3 meses, deverá ser reanalisada a estabilidade à oxidação para comercialização.

§ 2º Durante o prazo assinalado no caput deste artigo a amostra-testemunha e o respectivo Certificado da Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária.

§ 3º Os Produtores de biodiesel deverão enviar à ANP para o e-mail: cerbiodiesel@anp.gov.br até 15 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 neste 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 no formato de planilha eletrônica, devendo conter:

- I - codificação ANP do produtor de biodiesel;
- II - trimestre e ano de referência dos dados certificados;
- III - codificação ANP da matéria-prima;
- III - quadro de resultados em conformidade com o modelo abaixo:

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	MÉTODO DE ENSAIO	RESULTADO
----------------	---------	------------------	-----------

onde:

Característica - item da especificação do produto

Método de ensaio - referência do método de ensaio utilizado para determinação laboratorial 2.1. Métodos ABNT Resultado - valor encontrado na determinação laboratorial

Art. 5º. Os Produtores de biodiesel deverão enviar os dados de qualidade do produto comercializado à ANP conforme Resolução ANP nº 17, de 01 de setembro de 2004 ou legislação que venha substituí-la.

Art. 6º. 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. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverá estar

indicado, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.

Art. 7º. Para o uso automotivo só poderá ser comercializada mistura óleo diesel/biodiesel - B2, observado o estabelecido na Portaria ANP nº 310, de 27 de dezembro de 2001, e suas alterações.

Parágrafo único. Para a mistura autorizada óleo diesel/biodiesel deverá ser atendida a Portaria ANP nº 240, de 25 de agosto de 2003. Art. 8º. A ANP poderá, a qualquer tempo e às suas expensas, submeter os Produtores e Importadores de biodiesel à auditoria 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.

Art.8º. É proibida a adição de corante ao biodiesel.

Art. 9. O não atendimento ao disposto nesta Resolução sujeita o infrator às penalidades previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999.

Art. 10. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União.

Art. 11. Ficam revogadas a Portaria ANP nº 255, de 15 de setembro de 2003, e as disposições em contrário.

ANEXO A

REGULAMENTO TÉCNICO Nº 4/2004

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel - B100, de origem nacional ou importada a ser comercializado em território nacional adicionado na proporção de 2% em volume ao óleo diesel conforme a especificação em vigor.

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:

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

MÉTODO	TÍTULO
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e API - Método do densímetro
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da

	viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14598	Produtos de petróleo - Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 9842	Produtos de petróleo - Determinação do teor de cinzas
NBR 14359	Produtos de petróleo - Determinação da corrosividade - método da lâmina de cobre
NBR 14747	Óleo Diesel - Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 14448	Produtos de petróleo - Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica

2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D 1298	Massa Específica, Densidade Relativa e Grau API de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo pelo Método do Hidrômetro Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
ASTM D 4052	Massa Específica e Densidade Relativa pelo Densímetro Digital Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D 445	Viscosidade Cinemática de Líquidos Transparentes e Opacos Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D 2709	Água e Sedimentos nos Combustíveis Destilados Médios por Centrifugação Water and Sediment in Middle Distillate Fuels by Centrifuge
ASTM D 93	Ponto de Fulgor pelo Vaso Fechado Pensky-Martens Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester

ASTM D 1160	Destilação de Produtos de Petróleo a Pressão Reduzida Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure
ASTM D 4530	Determinação de Resíduo de Carbono (Método Micro) Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D 189	Resíduo de Carbono Conradson de Produtos de Petróleo Conradson Carbon Residue of Petroleum Products
ASTM D 874	Cinzas Sulfatadas de Óleos Lubrificantes e Aditivos Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D 4294	Enxofre em Produtos de Petróleo por Espectrometria de Fluorescência de Raios X- Energia Dispersiva Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy
ASTM D 5453	Enxofre Total em Hidrocarbonetos Líquidos, Combustíveis para Motor e Óleos por Fluorescência de Ultravioleta Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D 4951	Determinação de Elementos de Aditivos em Óleos Lubrificantes por Espectrometria de Emissão de Plasma Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ASTM D 130	Deteção da Corrosividade ao Cobre de Produtos de Petróleo pelo Teste de Lâmina de Cobre Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D 613	Número de Cetano de Óleo Diesel Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D 6371	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio de Óleo Diesel e Óleos de Aquecimento Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
ASTM D 664	Índice de Acidez dos Produtos de Petróleo por Titulação Potenciométrica Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration

ASTM D 6584	Determinação da Glicerina Livre e Total em Biodiesel Metil Ésteres por Cromatografia Gasosa Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography
-------------	---

2.3. Métodos ISO/EN

MÉTODO	TÍTULO
EN ISO 3104	Produtos de Petróleo - Líquidos opacos e transparentes - Determinação de viscosidade cinemática e cálculo de viscosidade dinâmica Petroleum Products - Transparent and opaque liquids - Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 12937	Produtos de Petróleo - Determinação de água - Método de Titulação Karl Fischer Petroleum Products - Determination of water - Coulometric Karl Fischer Titration Method
EN ISO 12662	Produtos Líquidos de Petróleo - Determinação de contaminação em destilados médios Liquid Petroleum Products - Determination of contamination in middle distillates
ISO/GD 3679	Produtos de Petróleo - Determinação de ponto de fulgor - Equilíbrio de fases em vaso fechado Petroleum Products - Determination of flash point - Rapid equilibrium closed cup
EN 14103	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de teor de éster e ácido linolênico metil éster Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN ISO 10370	Produtos de Petróleo - Determinação de Resíduo de Carbono (Método Micro) Petroleum Products - Determination of carbon residue - Micro Method
ISO 3987	Produtos de Petróleo - Óleos Lubrificantes e Aditivos - Determinação de

	<p>Cinzas Sulfatadas</p> <p>Petroleum Products - Lubricating oils and additives - Determination of sulfated ash</p>
EN ISO 14596	<p>Produtos de Petróleo - Determinação de Enxofre - Espectrometria de Fluorescência de Raio X</p> <p>Petroleum Products - Determination of sulfur content - Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry</p>
EN 14108	<p>Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Sódio por Espectrometria de Absorção Atômica</p> <p>Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry</p>
EN 14109	<p>Gorduras e derivados de óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Potássio por Espectrometria de Absorção Atômica</p> <p>Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry</p>
EN ISO 3679	<p>Determinação do ponto de fulgor - Método do vaso fechado equilíbrio rápido</p> <p>Determination of flash point - Rapid equilibrium closed cup method</p>
EN 14108	<p>Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Sódio por Espectrometria de Absorção Atômica</p> <p>Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry</p>
EN 14109	<p>Gorduras e derivados de óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de teor de Potássio por Espectrometria de Absorção Atômica</p> <p>Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry</p>
EN 14538	<p>Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de teor de Ca e Mg por Espectrometria de Emissão de Plasma</p> <p>Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of Ca and Mg content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma(ICP OES)</p>
EN 14107	<p>Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Fósforo por Espectrometria de Emissão de Plasma</p>

	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN ISO 2160	Produtos de Petróleo - Corrosividade ao Cobre - Teste de Lâmina de Cobre Petroleum Products - Corrosiveness to copper - Copper strip test
EN ISO 5165	Óleo Diesel - Determinação de Qualidade de Ignição - Método Cetano Diesel fuels - Determination of the ignition quality of diesel fuels - Cetane engine method
EN 14104	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação do Índice de Acidez Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of acid value
EN 14105	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Glicerina livre e mono-, di- e triglicerídeo - (Método de Referência) Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free glycerol and mono-, di- and triglyceride content - (Reference Method)
EN 14106	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Glicerina Livre Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free glycerol content
EN 14110	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Metanol Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of methanol content
EN 14111	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Índice de Iodo Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of iodine value
EN 14112	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação da estabilidade à oxidação (teste de oxidação acelerada) Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)

Tabela I: Especificação do Biodiesel B100

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	Anotar (2)	7148, 14065	1298, 4052	-, -
Viscosidade Cinemática a 40°C,	mm ² /s	Anotar (3)	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos, máx. (4)	% volume	0,050	-	2709	-
Contaminação Total (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598 -	93 -	- EN ISO3679
Teor de éster (6)	% massa	Anotar	-	-	EN 14103
Destilação; 90% vol. recuperados, máx.	°C	360 (5)	-	1160	-
Resíduo de carbono dos 100% destilados, máx.	% massa	0,10	- -	4530, 189	EN ISO 10370, -
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total (6)	% massa	Anotar	- -	4294 5453 -	- EN ISO 14596

Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	10	-	-	EN 14108 EN 14109
Cálcio + Magnésio (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 14538
Fósforo (6)	mg/kg	Anotar	-	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (6)	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(7)	14747	6371	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,80	14448	664	- EN 14104 (8)
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	-	6584 (8) (9)	- EN 14105 (8) (9) EN 14106 (8) (9)
Glicerina total, máx.	% massa	0,38	-	6584 (8) (9)	- EN 14105 (8) (9)
Monoglicéridos (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	- EN 14105 (8) (9)
Diglicéridos (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	- EN 14105 (8) (9)
Triglicéridos (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	-

			-	-	EN 14105 (8) (9)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	EN 14110 (8)
Índice de Iodo (6)		Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, min	h	6	-	-	EN 14112 (8)

Nota:

(1) LII – Límpido e isento de impurezas.

(2) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para massa específica a 20(C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(3) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para viscosidade a 40(C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(4) O método EN ISO12937 poderá ser utilizado para quantificar a água não dispensando a análise e registro do valor obtido para água e sedimentos pelo método ASTM D 2709 no Certificado da Qualidade.

(5) Temperatura equivalente na pressão atmosférica.

(6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

(7) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para ponto de entupimento de filtro a frio constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(8) Os métodos referenciados demandam validação para as oleaginosas nacionais e rota de produção etílica.

(9) Não aplicáveis para as análises mono-, di-, triglicerídeos, glicerina livre e glicerina total de palmiste e coco. No caso de biodiesel oriundo de mamona deverão ser utilizados, enquanto não padronizada norma da Associação Brasileira de Normas

Técnicas - ABNT para esta determinação, os métodos: do Centro de Pesquisas da Petrobrás - CENPES constantes do ANEXO B para glicerina livre e total, mono e diglicerídeos, triglicerídeos.