



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE TECNOLOGIA
ESCOLA DE QUÍMICA



**AVALIAÇÃO DE ANTIOXIDANTES
COMERCIAIS NO DESEMPENHO DO
BIODIESEL: ABSORÇÃO DE ÁGUA E
TEMPO DE INDUÇÃO**

Adriana Ribeiro Gouvêa
Ana Paula Alves Viana Melo

Projeto Final de Curso

Orientadora

Maria Letícia Murta Valle, D.Sc.

Setembro de 2007.

AVALIAÇÃO DE ANTIOXIDANTES COMERCIAIS NO DESEMPENHO DO BIODIESEL: ABSORÇÃO DE ÁGUA E TEMPO DE INDUÇÃO

Adriana Ribeiro Gouvêa
Ana Paula Alves Viana Melo

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química,
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia
Química.

Aprovado por:

Cristiane Mascarenhas S. Sampaio, M.Sc.

Katia Moniz da Silva, M.Sc.

Ricardo Rodrigues da Cunha Pinto, D.Sc.

Orientado por:

Maria Letícia Murta Valle, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Setembro de 2007

GOUVÊA, Adriana Ribeiro; MELO, Ana Paula Alves Viana.

Avaliação de Antioxidantes Comerciais no Desempenho do Biodiesel: Absorção de Água e Tempo de Indução. Rio de Janeiro, 2007.

Projeto Final (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2007.

Palavra chave: Avaliação do desempenho de Antioxidantes no Biodiesel, Absorção de Água pelo Biodiesel, Período de Indução do Biodiesel.

A Deus, pela perseverança.

As nossas famílias, pelo constante incentivo.

Quem não sonha não realiza.

Quem não ousa não conhece seus limites.

Arquimedes Bastos.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Deus por nos fazer capazes de realizar este trabalho, dando-nos inteligência, saúde e perseverança.

Agradecemos também a amiga e professora Maria Letícia, que, não apenas nos orientou na execução do trabalho, mas participou ativamente, com sua experiência, contribuindo com idéias, sugestões e numerosas revisões. Além disso, nos passou seu entusiasmo a cada reunião, a fim de que continuássemos a realizar o trabalho com afinco e nos fazendo compreender a importância do mesmo, haja vista a escassez de publicações com este tema em nosso país. Sem sua colaboração e amizade não teríamos conseguido. Também foi de fundamental importância a técnica Cláudia que nos ajudou bastante no laboratório e na busca de informações.

Agradecemos também a COPPETEC e CENPES pelo fornecimento de parte do material utilizado.

Agradecemos às nossas famílias, pais, mães e irmãos, por suportar nosso mau humor e isolamento durante todo o tempo da realização do trabalho.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção de grau de Engenharia Química.

AVALIAÇÃO DE ANTIOXIDANTES COMERCIAIS NO DESEMPENHO DO BIODIESEL: ABSORÇÃO DE ÁGUA E TEMPO DE INDUÇÃO

Adriana Ribeiro Gouvêa
Ana Paula Alves Viana Melo

Setembro de 2007

Orientadora: Maria Leticia Murta Valle, D.Sc.

A importância da utilização do biodiesel como combustível alternativo aumenta cada vez mais e, por consequência, está sendo um grande desafio implementar metodologias que realizem sua caracterização de forma rigorosa atendendo às exigências das especificações para comercialização.

Realizaram-se estudos com diferentes amostras de biodiesel e diferentes antioxidantes sintéticos comerciais a fim de avaliar a interação entre eles a partir da determinação do teor de água absorvido e do tempo de indução, que são propriedades cujos limites estão estabelecidos pela ANP.

Os resultados obtidos comprovaram a necessidade da análise individual e criteriosa da interação biodiesel mais antioxidante, já que cada biodiesel e antioxidante possui propriedades próprias. Além disso, constatou-se a necessidade de monitoramento de parâmetros como: tempo e temperatura de estocagem e transporte e condições de preparo das misturas biodiesel/antioxidante.

ÍNDICE

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 10 |
| 2 | O BIODIESEL..... | 11 |
| 2.1 | CONCEITO E TERMINOLOGIA | 11 |
| 2.2 | PROCESSO DE OBTENÇÃO..... | 11 |
| 2.3 | FONTES OLEAGINOSAS..... | 15 |
| 2.3.1 | Ácidos Graxos..... | 15 |
| 2.3.2 | Composição dos Ácidos Graxos nos Óleos..... | 17 |
| 2.3.3 | Classificação dos Óleos..... | 19 |
| 2.3.4 | Influência da Estrutura Química dos Ácidos Graxos na qualidade do Combustível..... | 19 |
| 2.3.5 | Índice de Iodo nas Oleaginosas..... | 20 |
| 3 | BIODIESEL COMO COMBUSTÍVEL..... | 22 |
| 3.1 | ASPECTOS TÉCNICOS | 23 |
| 3.2 | PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL..... | 26 |
| 3.3 | IMPACTOS DO USO DO BIODIESEL SOBRE AS EMISSÕES DE MOTORES DE VEÍCULOS PESADOS | 28 |
| 4 | DETERIORAÇÃO DO BIODIESEL..... | 32 |
| 4.1 | OXIDAÇÃO DO BIODIESEL | 32 |
| | Fonte: RAMALHO et al, 2006..... | 34 |
| 4.2 | DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO..... | 35 |
| 4.3 | DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA | 37 |
| 5 | ANTIOXIDANTES..... | 38 |
| 5.1 | A FUNÇÃO DOS ANTIOXIDANTES | 38 |
| 5.2 | ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS..... | 40 |
| 5.3 | ANTIOXIDANTES NATURAIS | 42 |
| 6 | MATERIAIS E METODOLOGIA..... | 44 |
| 6.1 | MATERIAIS | 44 |
| 6.2 | PRODUÇÃO DO BIODIESEL | 45 |
| 6.3 | ANÁLISE DO TEOR DE ÁGUA - KARL FISCHER | 49 |
| 6.3.1 | Biodiesel Puro Produzido no LAEB/EQ/UFRJ (sem antioxidante)..... | 49 |
| 6.3.2 | Amostras de Diferentes Biodiesel Puros (sem antioxidantes)..... | 49 |
| 6.3.3 | Misturas Biodiesel /Antioxidante..... | 50 |
| 6.3.4 | Comportamento do Biodiesel de Soja com Antioxidantes até o tempo de 120 horas..... | 51 |
| 6.4 | TEMPO DE INDUÇÃO - RANCIMAT..... | 51 |
| 6.4.1 | Biodiesel de Soja Produzido no LAEB (sem antioxidante)..... | 52 |
| 6.4.2 | Biodiesel de Soja Produzido no LAEB (com antioxidante)..... | 52 |
| 6.4.3 | Biodiesel de Soja (COPPETEC) com Diferentes Antioxidantes (sem agitação)..... | 53 |
| 6.4.4 | Biodiesel de Soja com Diferentes Antioxidantes (com agitação)..... | 53 |
| 7 | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 54 |
| 7.1 | ANÁLISE DO TEOR DE ÁGUA - KARL FISCHER | 54 |
| 7.1.1 | Biodiesel de Soja Puro Produzido no LAEB (sem antioxidante)..... | 54 |
| 7.1.2 | Diferentes Biodiesel Puros (sem antioxidantes)..... | 54 |
| 7.1.3 | Misturas Biodiesel/Antioxidante..... | 57 |
| 7.1.4 | Comportamento do Biodiesel de Soja com Antioxidantes até o tempo de 120 h..... | 68 |
| 7.2 | TEMPO DE INDUÇÃO - RANCIMAT..... | 72 |
| 7.2.1 | Biodiesel Produzido no LAEB (puro e com antioxidante)..... | 73 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 7.2.2 | <i>Biodiesel de Soja (COPPETEC) com Diferentes Antioxidantes (sem agitação)</i> | 75 |
| 7.2.3 | <i>Biodiesel de Soja (COPPEEC) com Diferentes Antioxidantes (com agitação)</i> | 77 |
| 8 | CONCLUSÃO | 80 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 82 |
| | ANEXOS I | 88 |
| | ANEXOS II | 90 |

1 Introdução

A busca de uma alternativa energética para os combustíveis fósseis com menor geração de gases de efeito estufa leva, hoje, o Brasil a explorar sua biodiversidade e investir em fontes de energia renováveis.

O biodiesel, que é obtido através da reação de transesterificação, cujos produtos são um éster e a glicerina, é uma boa alternativa como combustível. Porém, é necessário tomar algumas precauções durante o tratamento, armazenamento e transporte do biodiesel.

A oxidação do biodiesel é fator que deve ser controlado, pois propicia a formação de goma com efeitos indesejáveis ao motor, por exemplo. Os antioxidantes freiam a reação de oxidação ao seqüestrar componentes presentes, que deteriorariam o óleo rapidamente.

O objetivo deste trabalho é avaliar a efetividade de diferentes antioxidantes sintéticos comerciais no biodiesel pela medida do período de indução e do teor de água e apresentar subsídios para melhor escolha da mistura biodiesel/ antioxidante.

O período de indução, que representa a resistência à oxidação, e o teor de água são propriedades essenciais para a comercialização do biodiesel como combustível e estas são de fundamental importância para seu controle de qualidade, principalmente no que diz respeito a seu armazenamento e desempenho no motor.

2 O Biodiesel

2.1 Conceito e Terminologia

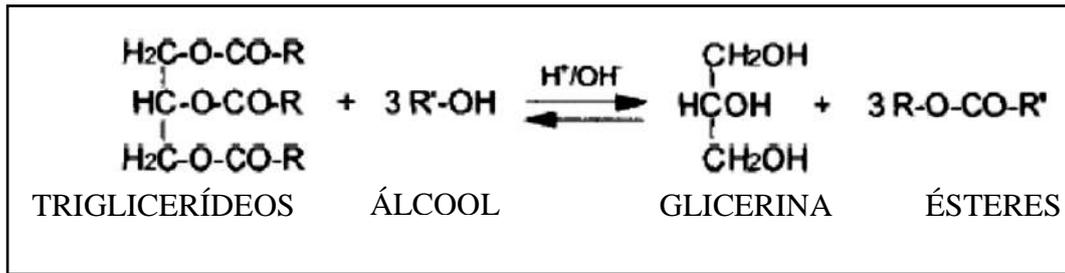
O biodiesel é o combustível substituto natural do óleo diesel que pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados na fritura de alimento.

Quimicamente, o biodiesel é definido como ésteres monoalquílicos de cadeia longa de ácidos graxos e pode ser produzido, juntamente com a glicerina, pela reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo com um álcool na presença de um catalisador ácido (H_2SO_4) ou básico (NaOH).

Para identificar a concentração de biodiesel na mistura com óleo diesel é comum utilizar-se a nomenclatura específica, definida como BX, onde X refere-se à percentagem em volume do biodiesel. Assim, B5, B20 e B100 referem-se, respectivamente, a combustíveis com uma concentração de 5%, 20% e 100% v/v de biodiesel (puro).

2.2 Processo de Obtenção

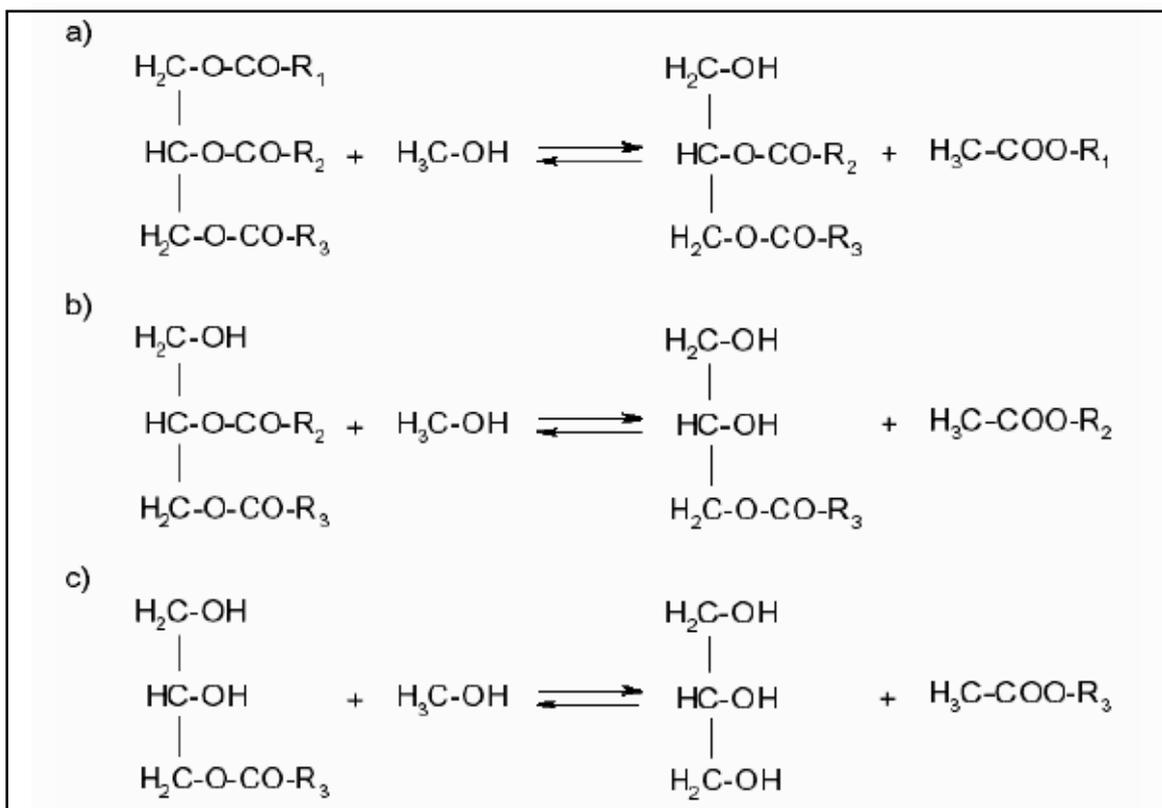
No processo de obtenção de biodiesel, um triglicerídeo (óleo vegetal, gordura animal e óleos utilizados em frituras) reage com um álcool (metanol ou etanol, por exemplo) na presença de um catalisador (H_2SO_4 ou NaOH), gerando como produtos a glicerina e o biodiesel, que é uma mistura de ésteres alquilados de ácidos graxos. Por ser uma reação reversível, utiliza-se excesso do reagente álcool para que se obtenha rendimentos satisfatórios, porém este deve ser removido do produto final. A estequiometria da reação requer um mol de um triglicerídeo e três moles de álcool, como pode ser visto na Figura 2.1.



Fonte: ALBUQUERQUE, 2006.

Figura 2.1 – Reação de transesterificação de triglicerídeos com álcool.

Os mono e di glicerídeos são subprodutos da reação de transesterificação do triglicerídeo. Como a reação de transesterificação nem sempre é completa estes produtos intermediários são indesejáveis e devem ser controlados. A reação pode ser vista na Figura 2.2.

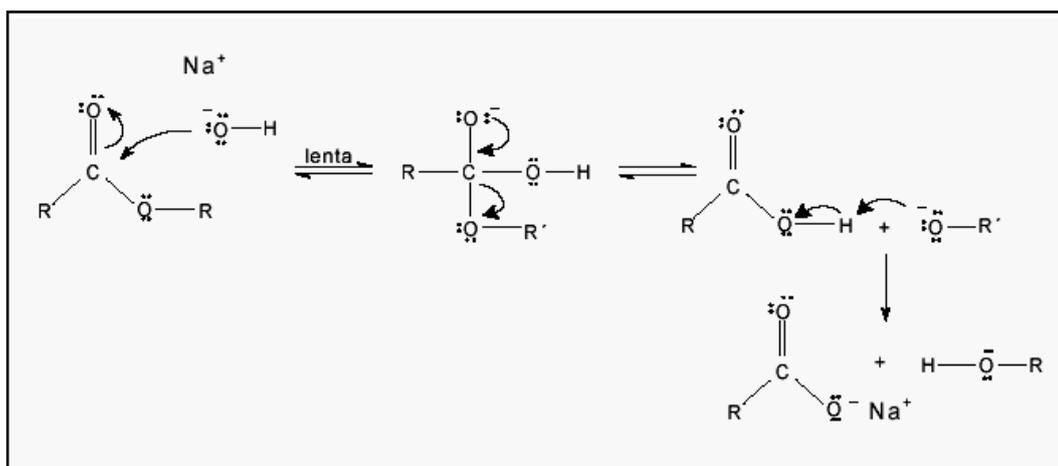


Fonte: ALBUQUERQUE, 2006.

Figura 2.2 – Reação de transesterificação de óleos vegetais formando ésteres e glicerol.

A presença de água permite a hidrólise a ácido graxo, aumenta o consumo do catalisador, favorecendo assim a saponificação dos triglicerídeos paralelamente à sua conversão em ésteres, gerando dificuldades na purificação, formação de emulsões e perda de rendimento (KUCEK, 2004).

O mecanismo da reação de saponificação é apresentado na Figura 2.3.



Fonte: KUCEK,2004.

Figura 2.3 – Mecanismo da reação de saponificação dos triglicerídeos.

Durante o processo, em que ocorre a transformação do óleo vegetal em biodiesel, a glicerina, que compõe cerca de 20% p/p da molécula de óleo vegetal, é removida, reduzindo sua viscosidade, e substituída pelo álcool proveniente do etanol ou metanol. A glicerina, subproduto da produção de biodiesel, pode ser utilizada como matéria-prima na produção de tintas, adesivos, produtos farmacêuticos, têxteis etc.

A rota tecnológica que utiliza etanol apresenta uma taxa de reação inferior a do metanol devido ao tamanho da cadeia carbônica do álcool. Além disso, consome mais catalisador e apresenta menor rendimento e dificuldades de purificação. Em geral, utiliza-se a rota tecnológica com metanol.

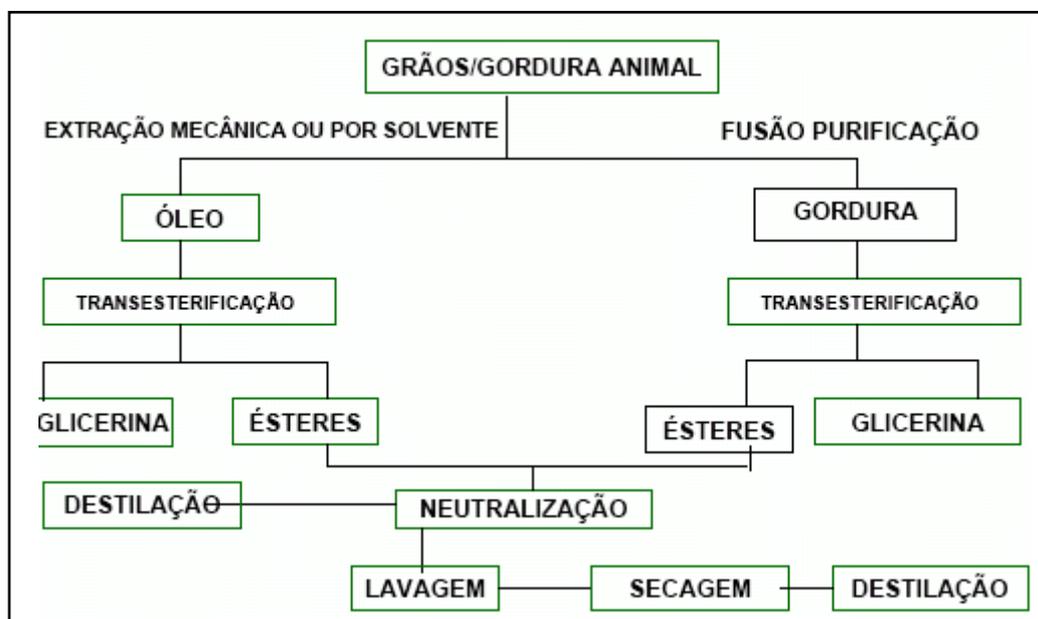
Ácidos de Brønsted-Lowry podem ser utilizados como catalisadores da alcoólise, preferencialmente os ácidos sulfônico e sulfúrico. Estes catalisadores

forneem altos rendimentos em ésteres alquílicos, mas a reação é lenta, requerendo normalmente temperaturas de 100°C e mais de três horas para completa conversão. No entanto, a catálise ácida é eficiente para óleos que possuem índices de acidez superiores a 1%, tais como óleos usados em frituras.

Por outro lado, as reações catalisadas por álcali são mais rápidas do que as conduzidas em meio ácido e o catalisador alcalino é menos corrosivo (MA e HANNA, 1999; SAAD, 2005).

Por meio de extração mecânica ou por solvente, extrai-se o óleo dos grãos e este é transesterificado produzindo glicerina e ésteres. Já para a utilização de gordura animal como matéria prima é necessária uma purificação, substituindo a extração.

Os ésteres produzidos são tratados a fim de se obter um biocombustível dentro das especificações. A Figura 2.4 apresenta o fluxograma do processo para a produção do biodiesel.



Fonte: D'Arce, 2006.

Figura 2.4 – Diagrama em blocos da produção do Biodiesel.

2.3 Fontes Oleaginosas

As alternativas para o fornecimento de óleo vegetal são diversas e podem ser obtidas conforme as espécies cultivadas em cada região. No Brasil, a soja é a única oleaginosa com escala suficiente para a produção de biodiesel, uma vez que cerca de 90% da produção brasileira de óleo provém dessa oleaginosa. Porém, existem muitas culturas alternativas que podem ser utilizadas como fonte de óleo vegetal, inclusive com maior rendimento de teor de óleo que a soja, tais como girassol, amendoim, dendê, côco, babaçu, mamona, colza entre outras. O Brasil, em razão de suas condições de solo/clima, é um dos países do mundo com grande capacidade de expandir sua produção de oleaginosas.

A Tabela 2.1 apresenta algumas características de produção de óleo de diferentes oleaginosas.

Tabela 2.1 – Características de algumas oleaginosas com potencial para produção de biodiesel

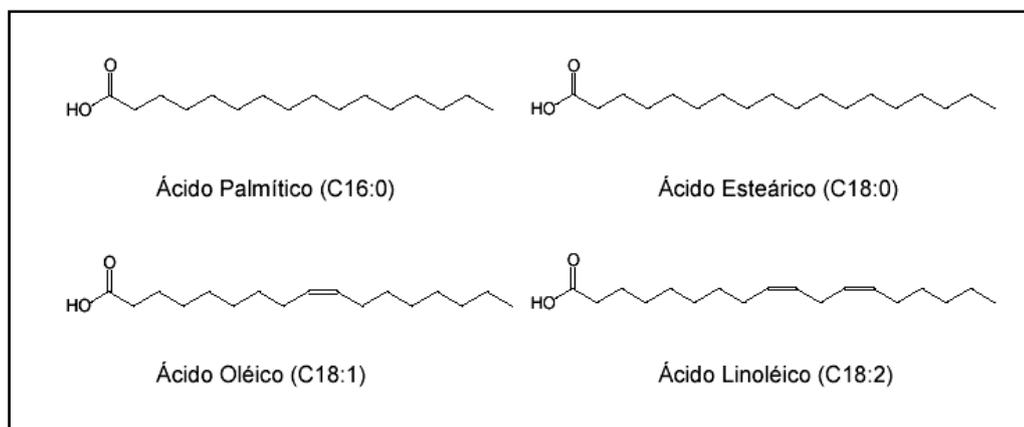
| Espécie | Origem do Óleo | Teor de Óleo (%) | Meses de Colheita/ano | Rendimento (t óleo / hectare) |
|----------------|-----------------------|-------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| Dendê/Palma | Amêndoa | 22 | 12 | 3 - 6 |
| Coco | Fruto | 55 - 60 | 12 | 1,3 - 1,9 |
| Babaçu | Amêndoa | 66 | 12 | 0,1 - 0,3 |
| Girassol | Grão | 38 - 48 | 3 | 0,5 - 1,9 |
| Pinhão Manso | Grão | 50-52 | 6 | 1,0 - 6,0 |
| Colza/Canola | Grão | 40 - 48 | 3 | 0,5 - 0,9 |
| Mamona | Grão | 45 - 50 | 3 | 0,5 - 0,9 |
| Amendoim | Grão | 40 - 43 | 3 | 0,6 - 0,8 |
| Soja | Grão | 18 | 3 | 0,2 - 0,4 |
| Algodão | Grão | 15 | 3 | 0,1 - 0,2 |

Fonte: Macedo, 2004.

2.3.1 Ácidos Graxos

Os ácidos graxos são ácidos orgânicos lineares que diferem pelo número de carbonos (sempre em número par) e, também, pela presença de insaturações (duplas

ligações entre átomos de carbono) em cadeia hidrocarbônica. É interessante destacar que, na natureza, dificilmente são encontrados ácidos graxos ou seus derivados em isomeria trans. De fato, estes compostos, largamente reconhecidos como prejudiciais à saúde, são produzidos durante o processamento dos óleos, como na hidrogenação dos mesmos para a fabricação de margarinas. Por outro lado, os ácidos graxos insaturados e poliinsaturados podem diferir entre si pela posição da dupla ligação. Existem diversos ácidos graxos sendo alguns exemplificados na Figura 2.5 e os mais importantes na Tabela 2.2.



Fonte: SAAD, 2005.

Figura 2.5 – Exemplos de ácidos graxos.

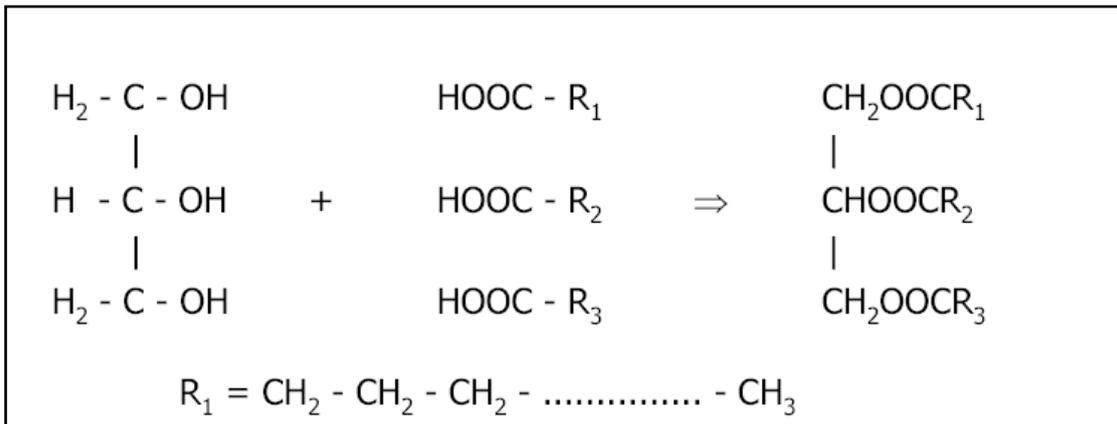
Tabela 2.2 – Principais Ácidos Graxos

| Ácido Graxo | Nome Sistemático | Símbolo | Fórmula |
|---------------|--|---------------|-------------------|
| Láurico | Dodecanóico | C12 ou C12:0 | $C_{12}H_{24}O_2$ |
| Lauroleico | <i>cis</i> -5-lauroleico | C12:1 | $C_{12}H_{22}O_2$ |
| Lindérico | <i>cis</i> -4-dodecenóico | C12:1 | $C_{12}H_{22}O_2$ |
| Mirístico | Tetradecanóico | C14 ou C14:0 | $C_{14}H_{28}O_2$ |
| Miristoleico | <i>cis</i> -9-tetradecenóico | C14:1 | $C_{14}H_{26}O_2$ |
| Tsuzuico | <i>cis</i> -4-tetradecenóico | C14:1 | $C_{14}H_{26}O_2$ |
| Palmitico | Hexadecanóico | C16 ou C16:0 | $C_{16}H_{32}O_2$ |
| Palmitoleico | <i>cis</i> -9-hexadecenóico | C16:1 | $C_{16}H_{30}O_2$ |
| Estearico | Octadecanóico | C18 ou C18:0 | $C_{18}H_{36}O_2$ |
| Petroselinico | <i>cis</i> -6-octadecenóico | C18:1 | $C_{18}H_{34}O_2$ |
| Oleico | <i>cis</i> -9-octadecenóico | C18:1 | $C_{18}H_{34}O_2$ |
| Eládico | <i>trans</i> -9-octadecenóico | C18:1 | $C_{18}H_{34}O_2$ |
| Vaccênico | <i>cis</i> -11-octadecenóico | C18:1 | $C_{18}H_{34}O_2$ |
| Linoleico | <i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12-Octadecadienóico | C18:2 | $C_{18}H_{32}O_2$ |
| Linolênico | <i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15-Octadecatrienóico | C18:3 | $C_{18}H_{30}O_2$ |
| Ricinoleico | 12-hidroxi- <i>cis</i> -9-Octadecenóico | C18:1:OH(n12) | $C_{18}H_{34}O_3$ |
| Araquídico | Eicosanóico | C20 ou C20:0 | $C_{20}H_{40}O_2$ |
| Gadoleico | <i>cis</i> -9-eicosenóico | C20:1 | $C_{20}H_{38}O_2$ |
| Gadóico | <i>cis</i> -11-eicosenóico | C20:1 | $C_{20}H_{38}O_2$ |
| Araquidônico | <i>cis</i> -6, <i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15- eicostetraenóico | C20:4 | $C_{20}H_{32}O_2$ |
| Behênico | Docosanóico | C22 ou C22:0 | $C_{22}H_{44}O_2$ |
| Cetoleico | <i>cis</i> -11-docosenóico | C22:1 | $C_{22}H_{42}O_2$ |
| Erúcico | <i>cis</i> -13-Docosenóico | C22:1 | $C_{22}H_{42}O_2$ |
| Lignocérico | Tetracosanóico | C24 ou C24:0 | $C_{24}H_{48}O_2$ |
| Nervônico | <i>cis</i> -15-tetracosenóico | C24:1 | $C_{24}H_{46}O_2$ |

Fonte: SAAD, 2005.

2.3.2 Composição dos Ácidos Graxos nos Óleos

Os triglicerídeos são formados pela reação de um ácido graxo com um tri-álcool (no caso o glicerol), como é apresentado na Figura 2.6.



Fonte: CÂMARA,2006.

Figura 2.6 – Reação de esterificação resultando em um triglicerídeo.

Como já foi mencionado, os ácidos graxos diferem entre si por três características:

- Tamanho da cadeia hidrocarbônica.
- Número de insaturações.
- Presença de hidroxila.

Na Tabela 2.3, observa-se à composição dos ácidos graxos em diferentes óleos.

Tabela 2.3 – Composição química em ácidos graxos de alguns dos principais óleos vegetais e gorduras animais disponíveis para a produção de biodiesel

| PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS (% p/p) | | | | | | | | |
|----------------------------------|---------|-----------|-----------|-----------|--------|-----------|------------|-------------|
| FONTE | Láurico | Mirístico | Palmítico | Esteárico | Oléico | Linoléico | Linolênico | Ricinoléico |
| Côco | 45 | 20 | 5,0 | 3,0 | 6,0 | - | - | - |
| Oliva | - | - | 14,6 | - | 75,4 | 10 | - | - |
| Amendoim | - | - | 8,5 | 6,0 | 51,6 | 26 | - | - |
| Girassol | - | - | - | 0,9 | 23,1 | 65,1 | 0,2 | - |
| Sebo Bovino | - | - | 30 | 20-25 | 45 | - | - | - |
| Algodão | - | - | 23,4 | - | 31,6 | 45 | - | - |
| Mamona | - | - | 0,7 | 0,9 | 2,8 | 4,4 | 0,2 | 90,2 |
| Milho | - | - | 5,5 | 1,5 | 44 | 48 | 1,0 | - |
| Soja | - | - | 11 | 2,0 | 20 | 64 | 3,0 | - |
| Palma | 0,41 | 1,12 | 45,45 | 3,41 | 40,31 | 8,8 | 0,5 | - |

Fonte: SAAD, 2005.

2.3.3 Classificação dos Óleos

Os óleos vegetais são classificados em vários grupos, consoante os ácidos graxos que neles predominam. Os grupos mais importantes são os a seguir (Óleos Alimentares, 2006):

- Grupo do ácido láurico (C12:0) – inclui óleos relativamente saturados com índice de iodo entre 5 e 30. Por exemplo: óleo de coco.
- Grupo do ácido palmítico (C16:0) – são óleos igualmente saturados e inclui o óleo de palma.
- Grupo do ácido oleico (C18:1) – a maioria destes óleos são insaturados, por isso tem um índice de iodo maior compreendido entre 80 e 110. Exemplo: azeite, amendoim e colza.
- Grupo do ácido linoléico (C18:2) – inclui óleos com índice de iodo geralmente superior a 110. Têm-se os óleos: girassol, soja e algodão.

O Índice de iodo mede o grau de insaturação, será melhor explicado no item 2.3.5.

2.3.4 Influência da Estrutura Química dos Ácidos Graxos na qualidade do Combustível

Os óleos vegetais que possuem um teor elevado de ácido linoléico ou linolênico (C18:3) tendem a ser siccativos, isto é, pouco resistentes à oxidação. Além disso, o número de cetano é geralmente baixo. São mais facilmente degradados desaparecendo do meio ambiente em períodos de tempo mais curtos.

Os óleos vegetais saturados do tipo esteárico ou palmítico são pouco fluidos (grande viscosidade), mas são resistentes à oxidação. Encontram-se, normalmente no estado sólido à temperatura ambiente. Têm um número de cetano, regra geral, melhores que os insaturados. Quanto maior for o número de cetano de um

combustível, melhor será a combustão desse combustível num motor diesel. A sua grande viscosidade ou solidez, aliada à resistência à oxidação, faz com que perdurem no meio ambiente e sejam de difícil remoção e limpeza, tendo que ser aquecidos até seu ponto de fusão para remoção ou uso.

Por outro lado, um elevado número de insaturações torna as moléculas menos estáveis quimicamente. Isso pode provocar inconvenientes devido a oxidações, degradações e polimerizações do combustível (ocasionando um menor número de cetano ou formação de resíduos sólidos). Isso quer dizer que tanto os ésteres alquílicos de ácidos graxos saturados (láurico, palmítico, esteárico) como os de poli-insaturados (linoléico, linolênico) possuem alguns inconvenientes.

Além disso, sabe-se que quanto maior a cadeia hidrocarbônica da molécula, maior o número de cetano (maior qualidade à combustão) e a lubricidade do combustível. Porém, maior o ponto de névoa e o ponto de entupimento (maior sensibilidade aos climas frios). Assim, moléculas com peso molecular grande (ésteres alquílicos do ácido erúcido, araquidônico ou eicosanóico) devido à necessidade de pré-aquecimento tornam o combustível, em regiões com temperaturas baixas, difícil de ser usado.

2.3.5 Índice de Iodo nas Oleaginosas

Um dos meios mais utilizados para se inferir sobre a susceptibilidade de um determinado óleo à oxidação é a avaliação de seu índice de iodo. O índice de iodo revela o número de insaturações de uma determinada amostra e esse valor constitui um dos parâmetros de identidade dos óleos vegetais e do biodiesel.

Sob determinadas condições, o iodo pode ser quantitativamente introduzido nas duplas ligações dos ácidos graxos insaturados e triglicerídeos, razão por que, quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de

absorção de iodo e, conseqüentemente, maior também será o índice (MORETTO e FETT, 1998).

O método para a determinação do índice de iodo está especificado na norma ABNT MB 77:1975.

Na Tabela 2.4 observa-se o Índice de Iodo referente a diferentes óleos vegetais.

Tabela 2.4 – Índice de Iodo nas Oleaginosas

| Óleos Vegetais | Índice de Iodo (g I/100 g) |
|-----------------------|---------------------------------------|
| Palmiste (Dendê) | 14 - 21 |
| Sebo Bovino | 38-46 |
| Pequi | 54 |
| Palma (Dendê) | 58 - 62 |
| Mamona | 85 |
| Amendoim | 80 - 106 |
| Arroz | 99 - 108 |
| Algodão | 99 - 119 |
| Milho | 103 - 128 |
| Canola | 110 - 126 |
| Girassol | 110 - 143 |
| Soja | 120 - 143 |

Fonte: Abiove

3 Biodiesel como Combustível

A viabilidade técnica de um combustível para motores diesel deve ser vista sob os seguintes grupos de fatores (PARENTE, 2003):

- **Combustibilidade:** diz respeito ao seu grau de facilidade em realizar a combustão no equipamento na forma desejada para a produção de energia mecânica. Em motores diesel a combustibilidade relaciona-se às seguintes propriedades essenciais do combustível: poder calorífico e o número de cetano. A viscosidade cinemática e a tensão superficial, pelo fato de definirem a qualidade de nebulização na injeção do combustível, participam, também, como fatores de qualidade na combustão e impactos ambientais, característica básica importante, pois a fauna e a flora precisam ser preservadas. Os teores de enxofres e de hidrocarbonetos aromáticos, o ponto de entupimento, são algumas das características importantes, além da combustibilidade, que afetam a qualidade das emissões.
- **Compatibilidade ao uso:** diz respeito à longevidade, não somente do motor, como dos seus entornos, pela lubricidade representada e pela corrosividade, sendo esta última, definida principalmente pelo teor de enxofre e pela acidez do combustível.
- **Compatibilidade ao manuseio:** diz respeito ao transporte, ao armazenamento e à distribuição do combustível, sendo a corrosividade, a toxidez e o ponto de fulgor as propriedades mais importantes. No inverno dos países mais frios, o ponto de fluidez torna-se também uma importante propriedade, sinalizando para a adição de aditivos anticongelantes.

Pela semelhança de suas propriedades fluidodinâmicas e termodinâmicas, o biodiesel e o diesel do petróleo possuem características equivalentes, especialmente, em relação aos aspectos de combustibilidade em motores do ciclo diesel.

Pela equivalência de suas propriedades físico-químicas e, como o biodiesel e o diesel mineral são completamente miscíveis.

3.1 Aspectos Técnicos

Para o biodiesel ser utilizado como combustível, vários aspectos técnicos devem ser levados em consideração.

A Tabela 3.1 apresenta a comparação entre as propriedades físico-químicas dos combustíveis biodiesel e diesel.

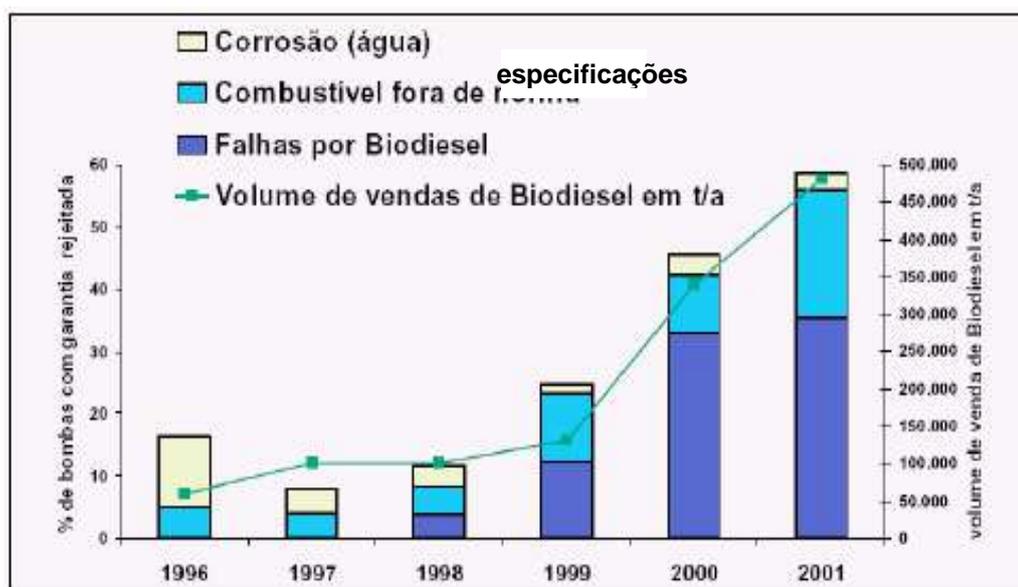
Tabela 3.1 – Propriedades físico-químicas do diesel e biodiesel

| PROPRIEDADES | BIODIESEL | DIESEL METROPOLITANO |
|---|-----------|----------------------|
| Número de Cetano | 58 | 42 |
| Densidade (kg/m ³) | 0,883 | 0,836 |
| Viscosidade a 40°C (mm ² /s) | 3,5- 5,0 | 2,0- 4,5 |
| Conteúdo de Oxigênio (% mássica) | 10,8 | 0,0 |
| Enxofre (mg/Kg) | <10 | <500 |
| Água (mg/Kg) | 300 | 200 |
| Lubricidade (Mm) | 314 | <460 |
| Poder Calorífico (MJ/L) | 32 | 35 |

Fonte: ARAUJO,2005.

O biodiesel fabricado fora das especificações também provoca falhas, como entupimentos e depósitos, provenientes da presença de glicerídeos e corrosão dos componentes do sistema de injeção, além da deficiência de lubrificação causada pelos resíduos de álcool e/ou água.

A Figura 3.1 apresenta o volume crescente de vendas de biodiesel e alguns problemas ocasionados pelo seu uso.



Fonte: ARAÚJO,2005.

Figura 3.1 – Volume de vendas de biodiesel na Alemanha.

Na Figura 3.1, pode se observar o crescimento da venda de biodiesel na Alemanha, sobretudo, a partir de 1996. Embora os dados sejam antigos, eles fornecem uma boa idéia dos principais problemas que podem ocorrer na utilização do biodiesel como combustível: corrosão, combustível fora da especificação e falhas no motor.

Percebe-se que o teor de água vem sendo controlado e as falhas no motor aumentando com o crescimento das vendas. Mesmo sendo a Alemanha um país tradicional na comercialização e uso deste tipo de combustível, até 2001, cerca de 60% do biodiesel comercializado estava inadequado para o uso. O que reflete a dificuldade da adequação deste produto como combustível.

De acordo com a Resolução nº 42 de 24/11/2004 da ANP, foram estabelecidas as seguintes especificações para o biodiesel B100. Estas informações são mostradas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Especificações do Biodiesel B100 (Notas no Anexo)

| CARACTERÍSTICA | UNIDADE | LIMITE | MÉTODO | | |
|--|--------------------|---------|----------|--------------|------------------|
| | | | ABNT NBR | ASTM D | EN/ISO |
| Aspecto | - | LII (1) | - | - | - |
| Massa específica a 20°C | kg/m ³ | Anotar | 7148 | 1298 | - |
| | | (2) | 14065 | 4052 | |
| Viscosidade Cinemática a 40°C, | Mm ² /s | Anotar | 10441 | 445 | EN ISO 3104 |
| | | (3) | | | |
| Água e sedimentos, máx. (4) | % volume | 0,05 | - | 2709 | - |
| Contaminação Total (6) | mg/kg | Anotar | - | - | EN 12662 |
| | | | 14598 | 93 | - |
| Ponto de fulgor, mín. | °C | 100 | - | - | EN ISO3679 |
| | | | - | - | - |
| Teor de éster (6) | % massa | Anotar | - | - | EN 14103 |
| Destilação; | °C | 360 (5) | - | 1160 | - |
| 90% vol. recuperados, máx. | | | | | |
| Resíduo de carbono dos 100% destilados, máx. | % massa | 0,1 | - | 4530 | EN ISO 10370, |
| | | | - | 189 | - |
| Cinzas sulfatadas, máx. | % massa | 0,02 | 9842 | 874 | ISO 3987 |
| | | | - | 4294 | - |
| Enxofre total (6) | % massa | Anotar | - | 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 | - |
| | | | 14448 | 664 | - |
| Índice de acidez, máx. | mg KOH/g | 0,8 | - | - | EN 14104 (8) |
| | | | - | 6584 (8) (9) | - |
| Glicerina livre, máx. | % massa | 0,02 | - | - | EN 14105 (8) (9) |
| | | | - | - | EN 14106 (8) (9) |
| | | | - | 6584 (8) (9) | - |
| Glicerina total, máx. | % massa | 0,38 | - | - | EN 14105 (8) (9) |
| | | | - | 6584 (8) (9) | - |
| Monoglicerídeos (6). | % massa | Anotar | - | - | EN 14105 (8) (9) |
| | | | - | 6584 (8) (9) | - |
| Diglicerídeos (6) | % massa | Anotar | - | - | EN 14105 (8) (9) |
| | | | - | 6584 (8) (9) | - |
| Triglicerídeos (6) | % massa | Anotar | - | - | EN 14105 (8) (9) |
| | | | - | 6584 (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, mín | h | 6 | - | - | EN 14112 (8) |

Segundo a especificação para o B100 proposta pela ANP, o tempo de indução é determinado pela norma EN 14112 deve ser de no mínimo 6 horas. Os fatores que influenciam na estabilidade são a oleaginosa utilizada e o processo de fabricação do biodiesel.

O envelhecimento do biocombustível é a causa mais importante para falhas do equipamento de injeção, o que será melhor explicado no Capítulo 4. Alguns efeitos típicos são (ARAUJO, 2005) :

- Depósitos: precipitação de produtos de envelhecimento no sistema de injeção.
- Resinificação: entupimento e restrição ao movimento de peças móveis.
- Formação de ácido fórmico ou acético: corrosão de peças metálicas.
- Formação de sabões: entupimento de filtros de combustível e formação de depósitos nos bicos injetores.

3.2 Propriedades Físico-Químicas do Biodiesel

O ponto de fulgor é a menor temperatura na qual um combustível, ao ser aquecido pela aplicação de uma chama sob condições controladas, gera uma quantidade de vapores, que se inflamam na presença de uma fonte ignitora. Tal parâmetro é importante na formulação dos procedimentos de segurança a serem tomados durante o uso, transporte, armazenamento e manuseio do biodiesel.

O ponto de fulgor, se o biocombustível for completamente isento de resíduos de álcool, é superior ao do diesel, indicando que ele é mais seguro nas condições normais de manuseio (VALLE, 2007).

A lubricidade é uma medida do poder de lubrificação de uma substância, sendo uma função de várias de suas propriedades físicas, destacando-se a polaridade da substância. Tais propriedades fluidodinâmicas exercem grande influência no que diz respeito ao funcionamento de motores de injeção por compressão. A viscosidade cinemática expressa a resistência oferecida pelo biodiesel ao escoamento. Seu controle visa garantir um funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustível. A determinação experimental da viscosidade cinemática é efetuada pela medição do tempo de escoamento de um volume de biodiesel, fluindo sob gravidade, através de um viscosímetro capilar de vidro calibrado, na temperatura de interesse, neste caso 40°C (ARAÚJO, 2005).

Em função das características dos motores a diesel, as propriedades de lubrificação são importantes para o funcionamento do sistema de injeção de combustível no cilindro. Em geral, o biodiesel enquadra-se na faixa de viscosidade do óleo diesel oferecido atualmente no mercado, além do que, sua lubricidade supera, em muito, a lubricidade do óleo diesel. (ARAÚJO, 2005).

O índice de octano ou octanagem dos combustíveis está para motores do Ciclo Otto, da mesma forma que o número de cetano está para os motores do ciclo diesel. Portanto, quanto maior for o número de cetano de um combustível, melhor será a combustão desse combustível num motor diesel. O número de cetano é uma medida da qualidade de ignição do combustível. Como nos motores do ciclo diesel a ignição acontece de forma espontânea, ou seja, por decorrência da elevação de temperatura e pressão, um elevado número de cetano de um combustível permite que a auto-ignição da mistura ar/combustível na câmara de combustão se dê próxima ao ponto morto superior, aumentando a eficiência do motor.

O número de cetano representa uma das mais importantes propriedades do diesel automotivo e seu aumento, dependendo do motor, resulta em redução da

emissão de poluentes, diminuindo o consumo de combustível e reduzindo o barulho do motor. O número de cetano do biodiesel, em geral, é superior ao do diesel.

O ponto de névoa é a temperatura em que o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo, e o ponto de fluidez é a temperatura em que o líquido não mais escoava livremente. Tanto o ponto de fluidez, como o ponto de névoa do biodiesel variam segundo a matéria-prima que lhe deu origem e, ainda, a do álcool utilizado na reação de transesterificação. Estas propriedades são importantes, sobretudo, quando a temperatura onde o combustível será armazenado e utilizado são muito baixas.

O poder calorífico de um combustível indica a quantidade de energia desenvolvida pelo combustível por unidade de massa. O diesel metropolitano possui poder calorífico de 10.766 kcal/kg (PETROBRAS, 2001) e o do biodiesel proveniente do óleo de soja medido por MITTELBAACH (1999) foi de 9.440 kcal/kg, ou seja, o poder calorífico do biodiesel é muito próximo do poder calorífico do óleo diesel mineral.

3.3 Impactos do uso do Biodiesel sobre as Emissões de Motores de Veículos Pesados

Os ganhos ambientais pela utilização do biodiesel comprovam que o Brasil está na direção certa, quando incentiva a pesquisa para busca de alternativas à utilização do petróleo como combustível.

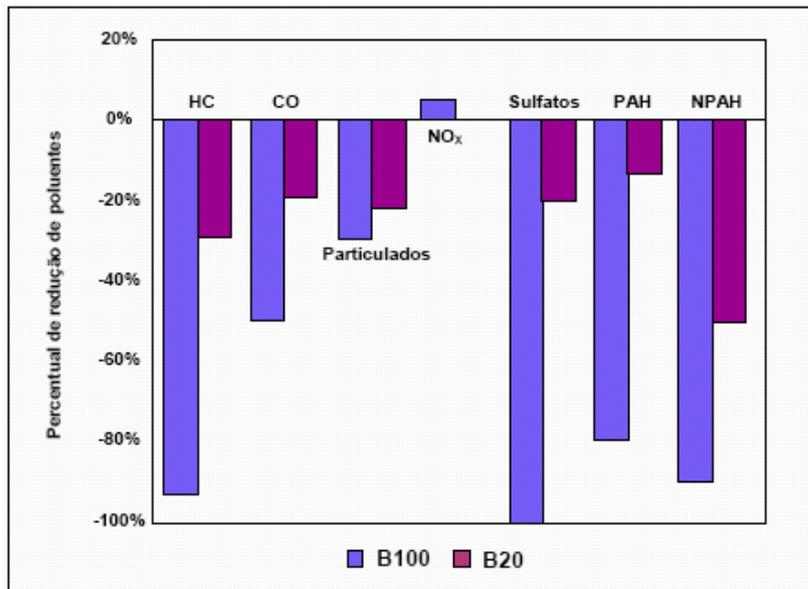
Como combustível, o biodiesel possui algumas características que representam vantagens sobre os combustíveis derivados do petróleo, especialmente o diesel, tais como: é virtualmente livre de enxofre e de compostos aromáticos, pode funcionar como aditivo para o diesel fóssil, contribui para diminuição da poluição nos grandes centros urbanos; tem alto número de cetano; maior teor médio de oxigênio; maior ponto de fulgor; menor emissão de partículas, HC (hidrocarbonetos), CO, SO_x e sulfatos; tem caráter não tóxico e biodegradável, sendo 98% degradado em 28 dias, ocasionando problemas para o armazenamento e no funcionamento do motor.

O enxofre é um elemento indesejável em qualquer combustível, pois forma compostos que promovem desgaste dos motores, pela corrosão ou formação de depósitos. Os óxidos de enxofre, resultantes da combustão, atacam cilindros e anéis de segmentos, principalmente nas fases de partida a frio e aquecimento do motor e formam ácido sulfúrico na presença de água na atmosfera (PARENTE, 2003).

Quando o diesel contendo mais de 20% v/v de biodiesel é usado em motores de caminhões pesados, observa-se uma redução da emissão de hidrocarbonetos quando comparado ao diesel.

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos nitrados, potenciais causadores de câncer, aparecem com níveis mais baixos nas emissões do biodiesel do que do diesel de petróleo. O biodiesel não contém compostos aromáticos de nenhuma espécie, porém na sua oxidação pode gerar produtos nocivos a saúde, como fluranteno e pireno.

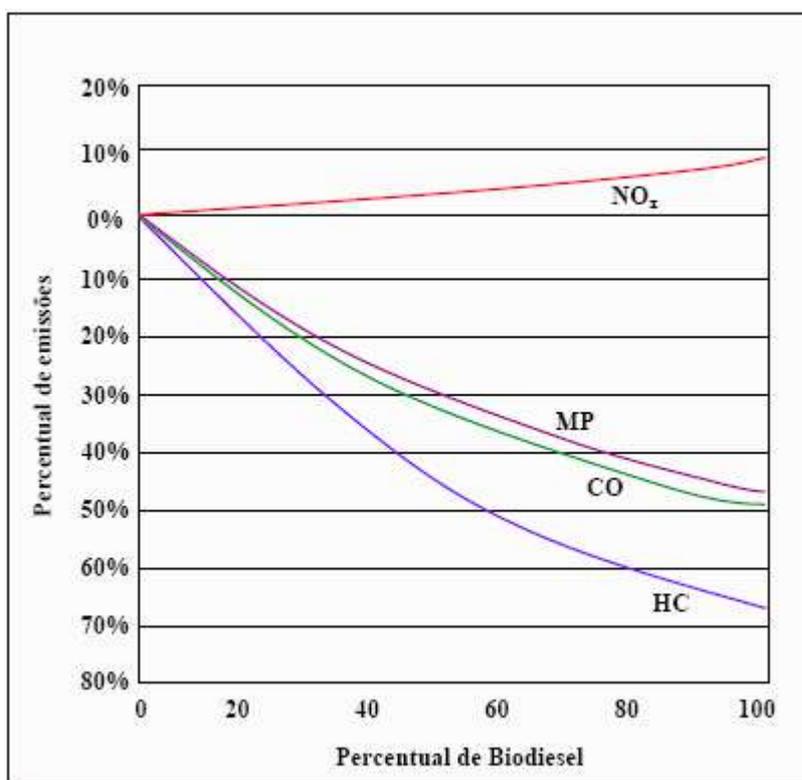
Na Figura 3.2, observam-se os níveis de poluentes do biodiesel (B100 e B20) em relação ao diesel.



Fonte: EPA, 2002.

Figura 3.2 – Níveis de poluentes do biodiesel em relação ao diesel.

Observa-se, entretanto, um aumento do NO_x comparado ao diesel como apresentado na Figura 3.3. Porém algumas soluções têm sido apresentadas no sentido de diminuir esse grave problema, tais como: mudança do tempo de injeção do combustível, utilização de catalisadores adequados, recirculação dos gases de escape.



Fonte: EPA, 2002.

Figura 3.3 – Comparação do percentual de redução das emissões de diferentes misturas de biodiesel em relação ao diesel mineral.

A Tabela 3.3 apresenta a redução percentual nas emissões em relação ao diesel de biodiesel puro e de misturas diesel + biodiesel com diferentes teores de biodiesel.

Tabela 3.3 – Comparação das emissões do biodiesel de soja com o diesel mineral – Variação %

| POLUENTES | B100 | B20 | B5 | B2 |
|-----------|------|-----|-----|-----|
| CO | -48 | -12 | -3 | -1 |
| HC | -67 | -20 | -5 | -2 |
| NOx | 10 | 2 | 0,5 | 0,2 |
| MP | -47 | -12 | -3 | -1 |

Fonte: EPA, 2002.

4 Deterioração do Biodiesel

4.1 Oxidação do Biodiesel

As espécies reativas do oxigênio estão envolvidas numa série de processos degenerativos, devido à propriedade de serem ou gerarem radicais livres.

Radicais livres são definidos como qualquer espécie química, de meia vida curta, capaz de existência independente, que contenha um ou mais elétrons desemparelhados, sendo assim, altamente reativos e capazes de atacar qualquer molécula, e de meia vida curta. A formação destes compostos é determinada pela perda ou ganho de um elétron, ficando com um elétron desemparelhado.

O biodiesel é susceptível à oxidação quando exposto ao ar e o processo de oxidação deteriora o combustível, podendo resultar em elevada acidez e viscosidade, formação de gomas e sedimentos e conseqüente entupimento dos filtros.

A composição do óleo vegetal, utilizado como matéria prima para a fabricação do biodiesel, em termos de ácidos graxos é um fator importante na determinação da estabilidade à oxidação. Geralmente, os ácidos graxos mais insaturados (C18:2, ácido linoléico; C18:3, ácido linolênico) são mais susceptíveis à oxidação. Tais insaturações são mantidas nos ésteres formados durante a reação de transesterificação, influenciando, portanto na estabilidade à oxidação do biodiesel.

O biodiesel e os lipídeos podem ser oxidados por diferentes caminhos:

- Reações hidrolíticas.
- Oxidação enzimática.
- Fotooxidação.
- Autooxidação (RAMALHO et al).

Deterioração oxidativa nos óleos vegetais equivale ao processo de autoxidação e esta é retardada quando se utiliza antioxidantes. Pode-se verificar na Figura 4.1 que os pontos reativos estão localizados nos carbonos adjacentes aos insaturados.

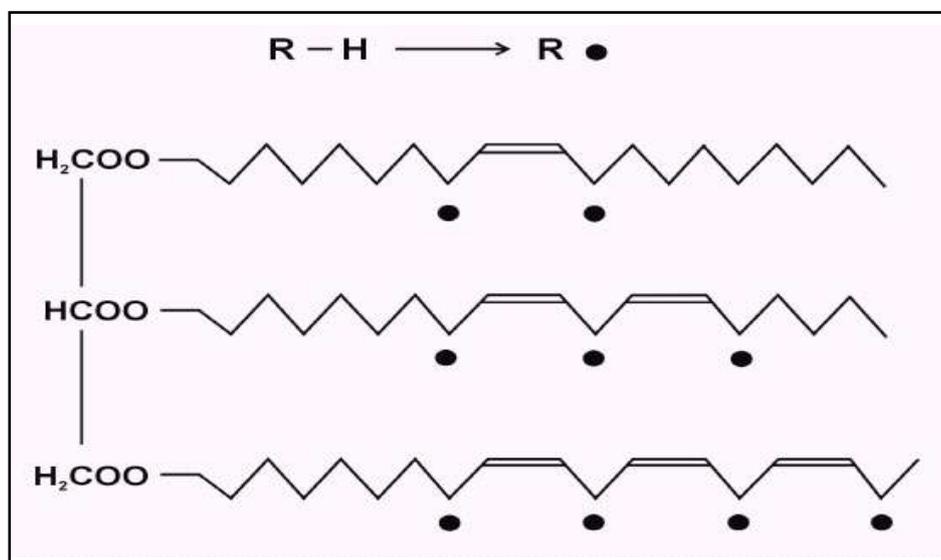
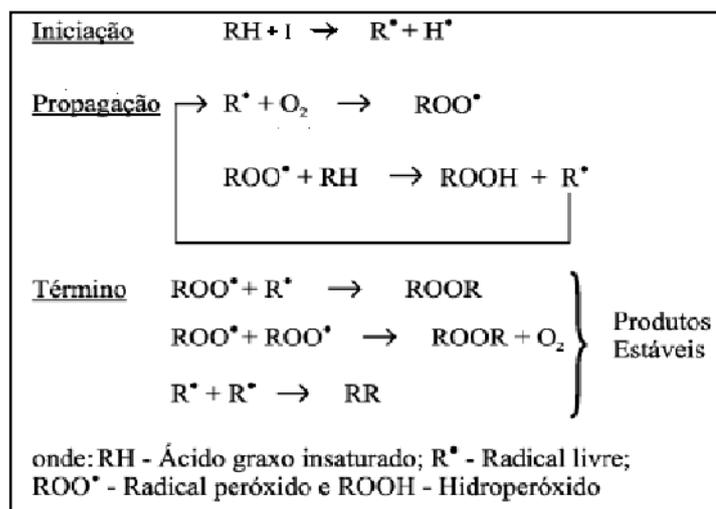


Figura 4.1 – Pontos reativos à oxidação na molécula do triglicerídeo.

A autoxidação é o principal mecanismo de oxidação dos óleos e gorduras e, também, do biodiesel. Para evitá-la, há a necessidade de diminuir a incidência de todos os fatores que a favorecem:

- Manter ao mínimo os níveis de energia (temperatura e luz) que são responsáveis pelo desencadeamento do processo de formação de radicais livres.
- Evitar a presença de traços de metais no óleo.
- Evitar ao máximo o contato com oxigênio e água.
- Bloquear a formação de radicais livres por meio de antioxidantes, os quais, em pequenas quantidades, atuam interferindo nos processos da oxidação dos óleos.

Farmer et al. propuseram uma seqüência de reações inter-relacionadas para explicar o processo de autoxidação dos óleos demonstrada na Figura 4.2.



Fonte: RAMALHO et al, 2006

Figura 4.2 – Esquema geral do mecanismo da oxidação de hidrocarbonetos via formação de radical livre.

A autoxidação dos óleos está associada à reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados e ocorre em três etapas:

1. Iniciação – ocorre à formação dos radicais livres do ácido graxo devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico na molécula do ácido graxo, por um agente iniciador, em condições favorecidas por luz e calor.
2. 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.
3. 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).

Com a oxidação do óleo, aparecem odores indesejáveis, alteração da cor e textura. Além disso, os produtos formados pela oxidação podem chegar a ser nocivos para saúde. Os produtos formados na oxidação são os:

- Peróxidos – precursores dos produtos de oxidação.
- Aldeídos - influenciam no odor.
- Polímeros - influenciam na viscosidade.

4.2 Determinação da Estabilidade à Oxidação

O estudo da estabilidade oxidativa de óleos é de fundamental importância para seu controle de qualidade, principalmente, no que diz respeito a seu armazenamento.

Dentre os parâmetros físico-químicos que o biodiesel brasileiro deve apresentar, independente da matéria-prima utilizada em seu feitiço, a Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis, na Resolução ANP 42 de 24/11/2004, estabelece a determinação da Estabilidade Oxidativa. Esta estabilidade é a medida da resistência de um biodiesel à oxidação sob algumas condições definidas, segundo a norma EN 14112. O tempo de indução medido segundo esta norma para o biodiesel B100 deve ser superior a 6 horas.

A norma EN 14112 (usada na Europa) utiliza o equipamento RANCIMAT. No método a amostra é exposta a um fluxo de ar (10 L/h) a 110°C. Após passar pela amostra, o fluxo de ar é dirigido a um sistema de medição (célula) com água destilada na qual existe um eletrodo, que mede as variações na condutividade elétrica. À medida que as reações de formação de compostos de oxidação (ácidos voláteis nestas condições) são intensificadas, é verificado um aumento da condutividade. Um súbito incremento na condutividade é observado no ponto PI, denominado de período de indução, acima do qual se constata um rápido aumento da taxa de oxidação, do

índice de peróxido, da absorção de oxigênio e de formação de voláteis (LUTTERBACH et al).

O período de indução é também conhecido como índice de estabilidade à oxidação. Trata-se de um parâmetro comparativo muito utilizado para controle de qualidade de matérias-primas e de processo para se avaliar diferentes tipos de óleos vegetais, alterações na composição em ácidos graxos, eficiência da adição de antioxidantes, entre outros (LUTTERBACH et al).

A Figura 4.3 é um esquema do equipamento empregado (RANCIMAT).

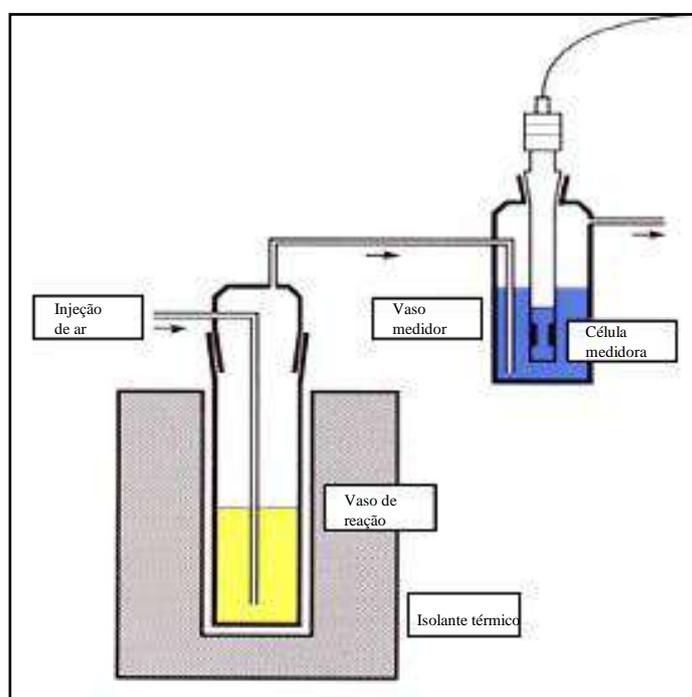


Figura 4.3 – Esquema do RANCIMAT.

O equipamento RANCIMAT é de fácil utilização e largamente empregado para a análise oxidativa da estabilidade nas indústrias de gorduras e óleos vegetais, e atualmente, tem sido empregado na análise do biodiesel. O RANCIMAT 743 da Metrohm contém 8 posições para condicionar as amostras dispostos em 2 blocos independentes, separados por um sistema de aquecimento e controle de temperatura.

4.3 Determinação do Teor de Água

A presença de água no biodiesel provoca corrosão, acelera a degradação do combustível e permite o crescimento biológico (formação de impurezas sólidas), prejudicando as emissões. A água se apresenta como o fator fundamental na veiculação e no desenvolvimento microbiano em qualquer ambiente, onde há a presença de problemas ocasionados por microrganismos. Em tanques de estocagem de óleo diesel mineral, por exemplo, podem ser encontrados sedimentos de origem microbiana devido à presença de água nos lastros dos tanques. A biomassa se forma na interface óleo/água durante o armazenamento e é composta por fungos e bactérias.

No caso de sistemas de injeção de veículos movidos a biodiesel 100% (B100) a indústria automotiva vem reportando a formação destes sedimentos, que ocasionam problemas operacionais como o entupimento de filtros e tubulações ou que podem comprometer o rendimento dos motores como saturação de filtros e desgaste de bicos injetores (ARAÚJO, 2006). Por isso é importante a quantificação do teor de água presente no biodiesel em forma de solução ou emulsão.

Uma das técnicas usadas para quantificar a água total presente no biodiesel é o método Karl Fischer Coulométrico (Norma EN ISO12937).

5 Antioxidantes

5.1 A Função dos Antioxidantes

Os antioxidantes funcionam retardando ou inibindo a deterioração oxidativa no biodiesel, porém a custo de seu consumo. Eles capturam os radicais livres à medida que são formados, interrompendo a reação em cadeia, favorecendo assim a estabilidade do biodiesel. (PRANKL,2003)

Na seleção de antioxidantes, são desejáveis as seguintes propriedades: eficácia em baixas concentrações (0,001 a 0,01% p/p); compatibilidade com o biodiesel e com o diesel no caso de misturas; estabilidade nas condições de preparo, transporte e armazenamento.

Os antioxidantes são adicionados aos biodiesel para aumentar sua durabilidade, manter suas propriedades e garantir o bom funcionamento do motor. Os antioxidantes podem atuar em diferentes mecanismos no combustível:

- Detendo a oxidação do biodiesel na reação em cadeia.
- Passivando ou eliminando a ação de certos metais, como o cobre e o ferro, que facilitam a oxidação.

Os que atuam no primeiro mecanismo são os antioxidantes propriamente ditos (primários) e os que atuam no segundo mecanismo se agrupam na denominação geral de “antioxidantes sinérgicos”, e, mais especificamente, como agentes quelantes.

Os antioxidantes podem ser classificados como:

- Primários.
- Sinérgicos.

- Removedores de oxigênio.
- Biológicos.
- Agentes quelantes.
- Mistos.

Os antioxidantes primários são compostos fenólicos que promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação, pela doação de átomos de hidrogênio a estas moléculas, interrompendo a reação em cadeia. Os antioxidantes primários principais e mais conhecidos deste grupo são os fenóis, como butil-hidroxianisol (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.

Os sinergistas são substâncias com pouca ou nenhuma atividade antioxidante, que podem aumentar a atividade dos antioxidantes primários quando usados em combinação adequada com eles. Alguns antioxidantes primários, quando usados em combinação, podem atuar sinergicamente.

Os removedores de oxigênio são compostos que atuam capturando o oxigênio presente no meio, por meio de reações químicas estáveis, tornando-os, conseqüentemente, indisponíveis para atuarem como propagadores da autoxidação. Ácido ascórbico, seus isômeros e seus derivados são os melhores exemplos deste grupo. O ácido ascórbico pode atuar, também, como sinergista na regeneração de antioxidantes primários.

Os antioxidantes biológicos incluem várias enzimas, como glucose oxidase, superóxido dismutase e catalases.

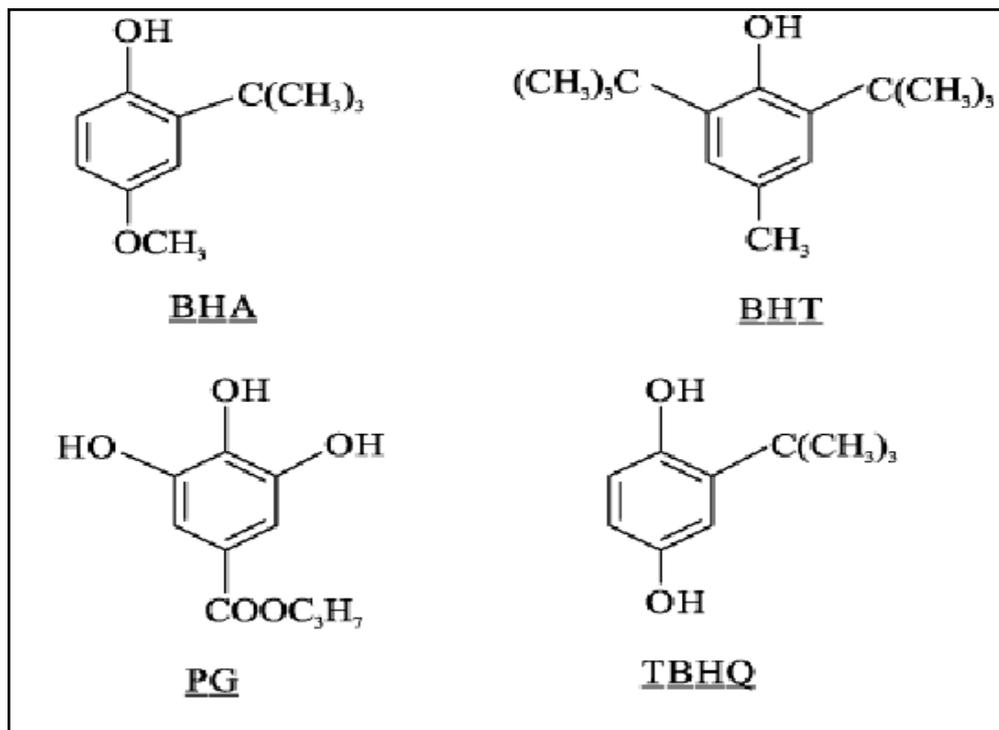
Os agentes quelantes/seqüestrantes complexam íons metálicos, principalmente cobre e ferro, que catalisam a oxidação lipídica. Um par de elétrons não compartilhado na sua estrutura molecular promove a ação de complexação. Os mais comuns são o ácido cítrico e seus sais, fosfatos e sais de ácido etileno diamino tetra acético (EDTA).

Os antioxidantes mistos incluem compostos de plantas e animais que têm sido amplamente estudados como antioxidantes em alimentos. Entre eles várias proteínas hidrolisadas, flavonóides e derivados de ácido cinâmico (ácido caféico).

5.2 Antioxidantes Sintéticos

A estrutura fenólica destes compostos 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.

Os antioxidantes mais utilizados nos óleos vegetais são: butil-hidroxianisol, butil-hidroxi-tolueno, terc-butil-hidroquinona e propil galato. A Figura 5.1 ilustra a estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos.



Fonte: RAMALHO et al, 2006.

Figura 5.1 – Estrutura fenólica de alguns antioxidantes sintéticos

O butil-hidroxi-anisol (BHA) é um dos antioxidantes mais efetivo na supressão da oxidação em gorduras animais do 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 ao aumento de temperatura, mas é particularmente efetivo no controle de oxidação de ácidos graxos de cadeia curta, como aqueles contidos em óleo de coco e palma.

O butil-hidroxi-tolueno (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.

O propil galato (PG) é um éster do 3,4,5 ácido triidroxibenzóico, tem uma concentração ótima de atividade como antioxidante, porém é muito higroscópico.

O terc-butil-hidroquinona (TBHQ) é um pó cristalino branco e brilhoso, moderadamente solúvel em óleos, 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.

Os ácidos fenólicos caracterizam-se pela presença de um anel benzênico, um grupamento carboxílico e um ou mais grupamentos hidroxila e/ou metoxila na molécula que conferem propriedades.

Os ácidos fenólicos funcionam como seqüestradores de radicais e, algumas vezes, como quelantes de metais, agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo. Os produtos intermediários formados pela ação destes antioxidantes são relativamente estáveis devido à ressonância do anel aromático apresentada por estas substâncias.

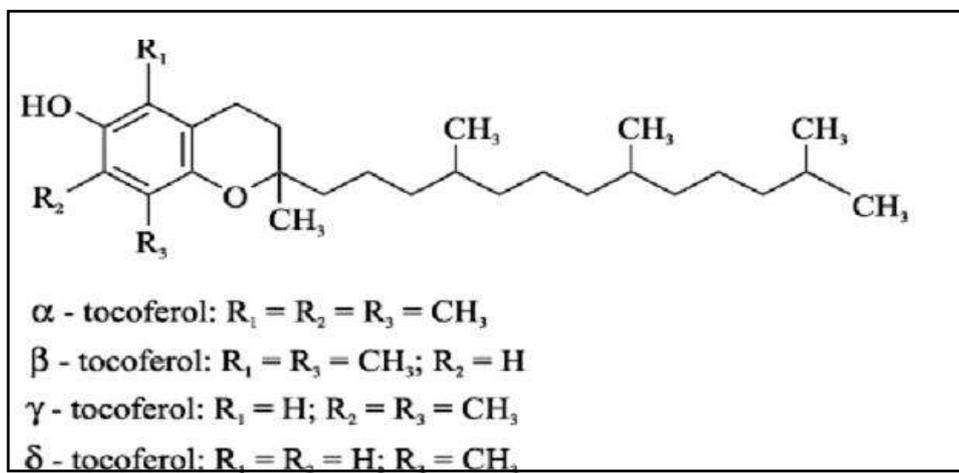
Atualmente, os antioxidantes comerciais de biodiesel são do tipo sintético e estes variam entre puros e misturas. Os antioxidantes sintéticos puros são semelhantes aos que foram mencionados para os óleos e misturas de diferentes componentes, já os antioxidantes sintéticos chamados misturas, quase sempre são comercializados como pacotes fechados.

5.3 Antioxidantes Naturais

Entre os antioxidantes naturais mais utilizados podem ser citados tocoferóis, ácidos fenólicos e extrato de plantas como alecrim e sálvia.

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

Os tocoferóis estão presentes de forma natural na maioria dos óleos vegetais, em alguns tipos de pescado e, atualmente, são fabricados por síntese. Existem 4 tipos segundo a localização do grupo metila no anel: α , β , γ , δ . (Figura 5.2). A atividade antioxidante dos tocoferóis é principalmente devida à capacidade de doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres lipídicos interrompendo a propagação da reação em cadeia.



Fonte: RAMALHO et al, 2006.

Figura 5.2 – A molécula dos tocoferóis.

6 Materiais e Metodologia

6.1 Materiais

Os diferentes tipos de biodiesel utilizados para a realização das análises estão apresentados na Tabela 6.1. E os antioxidantes sintéticos comerciais denominados: A, B, C, D, E e F

O teor de água e o tempo de indução das amostras foram quantificados no momento em que chegaram no laboratório. Todas as amostras foram recebidas congeladas e sob atmosfera de nitrogênio. Após a determinação das propriedades, as amostras eram submetidas ao borbulhamento com nitrogênio (para eliminar traços de oxigênio presentes no biodiesel) e novamente armazenadas no freezer (congeladas).

As amostras eram descongeladas e re-congeladas para a realização dos testes.

Tabela 6.1 – Biodiesel utilizados durante as análises.

| Biodiesel | Origem | Data da chegada | Tempo de Indução (h) | | Teor de água (ppm) | |
|----------------------|--------------|-----------------|----------------------|------|--------------------|-----|
| Soja * | LAEB | 18/4/2007 | 4,24 | 4,00 | 24 | 23 |
| | | | 3,76 | | 21 | |
| Soja | COPPE TEC | 18/4/2007 | 3,72 | 3,81 | 262 | 261 |
| | | | 3,90 | | 261 | |
| Girassol | COPPE TEC | 1/9/2006 | 0,17 | 0,17 | 167 | 168 |
| | | | 0,17 | | 169 | |
| Soja+mamona (9:1) | COPPE TEC | 6/3/2007 | 2,07 | 2,12 | 289 | 287 |
| | | | 2,16 | | 286 | |
| Sebo | COPPE TEC | 6/3/2007 | 0,44 | 0,42 | 174 | 172 |
| | | | 0,4 | | 170 | |

Soja* - Biodiesel de Soja produzido no Laboratório Avaliação de Estabilidade de Biodiesel (LAEB/EQ/UFRJ).

6.2 Produção do Biodiesel

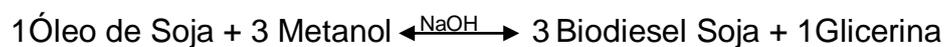
A síntese do produto foi realizada em unidade de bancada. A reação foi conduzida em um balão (reator) de 500 mL, que foi mantido em constante aquecimento com banho de óleo e agitação magnética, equipado com condensador, funil de separação e termômetro, como mostra a Figura 6.1.



Figura 6.1 – Equipamentos utilizados na produção do biodiesel de soja.

Preparou-se uma solução contendo 120 mL de metanol (já em excesso) e 1 g de hidróxido de sódio (catalisador), e esta foi gotejada rapidamente por um funil de separação, à 200 mL de óleo de soja alimentício (comercializado em supermercados), mantendo sempre a temperatura constante a 64°C.

A reação obtida durante a produção do biodiesel de soja foi:



A Tabela 6.2 apresenta dados relativos aos reagentes e produtos utilizados.

Tabela 6.2 – Dados relativos aos reagentes e produtos

| | Densidade (g/cm ³) | Massa Molecular (g/mol) |
|---------------------|--------------------------------|-------------------------|
| Óleo de Soja | 0,9206 | 871 |
| Metanol | 0,792 | 32,04 |
| NaOH | 2,13 | 40 |

$$\underline{\text{ÓLEO}} \rightarrow V = 200\text{cm}^3$$

$$\rho = \frac{m}{V} \rightarrow m = 0,9206 * 200 = 184,12\text{g}$$

$$n = \frac{m}{MM} \rightarrow n = \frac{184,12}{871} = 0,2114\text{moles}$$

$$\underline{\text{METANOL}} \rightarrow V = 120\text{cm}^3$$

$$\rho = \frac{m}{V} \rightarrow m = 0,792 * 120 = 95\text{g}$$

$$n = \frac{m}{MM} \rightarrow n = \frac{95}{32} \approx 3\text{moles}$$

Utilizou-se 15 vezes o número de moles do óleo vegetal (3 vezes devido a estequimeotria, e 5 vezes devido ao excesso)

NaOH → Foi adicionado 0,5% (em peso) em relação ao óleo de soja

$$m = 0,005 * 184,12 = 0,92\text{g}$$

O metanol em excesso propiciou o aumento do rendimento da reação, devido ao deslocamento do equilíbrio no sentido da formação dos produtos. Utilizaram-se condições de refluxo para evitar perda do metanol.

A quantidade do catalisador NaOH deve ser menor possível, já que elevadas quantidades favorecem a saponificação.

A temperatura do banho de óleo foi mantida constante a 64°C porque esta interfere na reação principal. Se a temperatura alcançasse 70°C, propiciaria a formação de sabão, que não é desejável.

Ao finalizar o gotejamento da solução (hidróxido de sódio + metanol), que procedeu em aproximadamente 10 minutos, percebeu-se o início da reação entre a solução e o óleo de soja devido a visível mudança de cor (turva) da reação.

A rota usada para a síntese do biodiesel apresenta como reação paralela à formação de sabão. Os mono e di glicerídeos no produto final foram inevitáveis, já que são subprodutos da reação de transesterificação.

Finalizou-se a reação ao completar o período de 30 minutos, observando-se a presença de duas fases, biodiesel e glicerina, ilustradas na Figura 6.2.

As duas fases foram separadas utilizando-se um funil de separação. Após o procedimento, foram realizadas várias lavagens com água destilada até que a água de lavagem atingisse pH na faixa de 6 a 7. O biodiesel produzido foi armazenado em frasco âmbar.

A lavagem com água teve como objetivo principal o arraste da glicerina e traços do metanol dissolvido no produto de interesse.

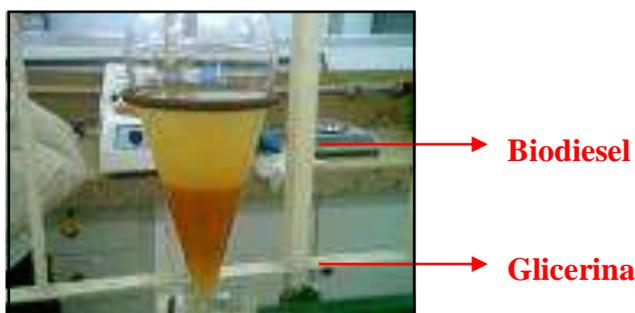


Figura 6.2 – Separação de fases durante o preparo do biodiesel de soja.

O biodiesel contaminado com água foi submetido à evaporação a vácuo em um retroevaporador. O biodiesel de soja foi colocado num balão equipado com condensador a vácuo e imerso em banho com água, como mostra a Figura 6.3, a temperatura constante de 40°C.

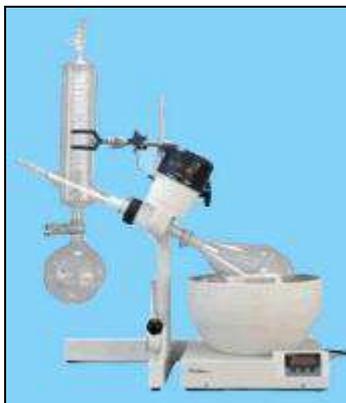


Figura 6.3 – Evaporador a vácuo.

O objetivo da evaporação a vácuo foi retirar a água, que é um contaminante do produto, e também os vestígios de metanol, e assim, propiciar um bom rendimento. A temperatura constante de 40°C evitou a deterioração do biodiesel.

O produto foi condicionado novamente ao frasco âmbar e borbulhou-se nitrogênio. O nitrogênio foi adicionado ao frasco com o produto para eliminar o oxigênio, evitando assim a oxidação do biodiesel. O frasco utilizado para armazenar o biodiesel foi do tipo âmbar, ou seja, escuro para evitar o contato direto com a luz, que é um dos fatores que influencia na deterioração deste.

Por fim, utilizaram-se zeólitas 3A com diâmetros de 2mm como peneira molecular. A peneira molecular foi adicionada ao frasco âmbar que continha o biodiesel de soja e foi retirada após 24h de refrigeração, alcançando assim a quantidade de água inferior a 500 ppm, como mostrado na Tabela 6.1.

A peneira molecular tem como finalidade adsorver a água excedente no biodiesel, evitando a deterioração do óleo, tornando-o eficiente para ser comercializado.

O biodiesel de soja puro produzido e o mesmo com a adição do antioxidante sintético comercial A foram analisados nos equipamentos Karl Fisher e RANCIMAT.

6.3 Análise do Teor de Água - Karl Fischer

Todas as análises do teor de água foram realizadas em duplicata no equipamento Karl Fischer 756 da Metrohm.

As amostras correspondentes ao tempo zero foram preparadas imediatamente antes da análise do Karl Fischer conforme a norma EN ISO 12937.

O volume de amostra injetada foi de 0,5 mL, cuja massa foi registrada no equipamento.

6.3.1 Biodiesel Puro Produzido no LAEB/EQ/UFRJ (sem antioxidante)

O teor de água do biodiesel puro produzido foi verificado em duplicata no equipamento Karl Fischer, após todos os procedimentos de purificação (descritos no item 6.2).

6.3.2 Amostras de Diferentes Biodiesel Puros (sem antioxidantes)

O teor de água foi medido (em duplicata), segundo o método de Karl Fischer, no momento em que o biodiesel chegou ao laboratório (tempo na chegada), condicionado num frasco âmbar de 1L, e armazenado congelado sob atmosfera de nitrogênio.

Após o período de armazenamento e nova análise, observou-se que algumas amostras de biodiesel apresentaram teor de água elevado (exceto o biodiesel de soja COPPETEC). Por isso, adicionou-se peneira molecular para diminuir o teor de água.

Ao retirar as zeólitas, mediu-se mais uma vez o teor de água e este instante foi definido como tempo 0h. Condicionaram-se aproximadamente 10 mL das diferentes amostras de biodiesel tratados com peneira molecular, cada um em frasco âmbar de volume total de 15 mL tampado, e, após 6h de repouso, realizou-se mais uma medida (ambas em duplicata).

As amostras de biodiesel puros utilizados foram: soja (COPPETEC); girassol; soja + mamona e sebo.

6.3.3 Misturas Biodiesel /Antioxidante

Foram preparadas amostras de diferentes tipos de biodiesel com 1000 ppm de diferentes antioxidantes sintéticos comerciais. Para isso, utilizou-se 0,01 g de antioxidante e misturou-se ao biodiesel completando 10 g de amostra; o antioxidante foi totalmente solubilizado ao biodiesel por agitação manual. O frasco âmbar utilizado como reator do processo possui diâmetro (D) igual a 2,5 cm e altura (L) igual a 6,0 cm. A amostra preparada foi condicionada neste frasco, que possui volume total igual a 15 mL, ocupando aproximadamente 10 mL ou 3,5 cm da altura do mesmo. A relação altura/diâmetro encontrada foi de:

$$\frac{L}{D} = 1,4$$

Foram preparadas 24 amostras. As amostras de biodiesel puros utilizados foram: soja (COPPETEC); girassol; soja + mamona e sebo e os antioxidantes sintéticos comerciais utilizados foram: A, B, C, D, E e F. Sendo que os antioxidantes A,

E e F são puros e os demais, misturas. Os antioxidantes E e F só foram avaliados para a propriedade teor de água.

O teor de água das amostras preparadas foi determinado para o tempo 0h e, novamente, após 6h de repouso (ambas em duplicata), com a finalidade de verificar se houve absorção de água pelo antioxidante presente nesta.

Os frascos permaneceram fechados na temperatura ambiente.

6.3.4 Comportamento do Biodiesel de Soja com Antioxidantes até o tempo de 120 horas

Foram preparadas misturas antioxidante/biodiesel de soja (COPPETEC), conforme o procedimento descrito no item 6.3.3. Com os antioxidantes B e C foram preparadas dois tipos de amostras: com agitação e sem agitação.

A mistura preparada com o antioxidante A foi submetida à agitação após preparo, até a solubilização do antioxidante. Já para a mistura contendo o antioxidante D não houve agitação, ou seja, o antioxidante solubilizou-se naturalmente.

Para cada tempo avaliado, foi preparada uma amostra, totalizando 12 amostras diferentes para cada antioxidante, além do branco.

O teor de água das amostras preparadas foi determinado em diferentes intervalos de tempo de repouso: 0h; 1,5h; 3h; 4,5h; 6h; 18h; 24h; 32h; 48h; 72h; 96h e 120h, com a finalidade de verificar se houve absorção de água na mistura pela adição do antioxidante e se a agitação interfere nesta. Analisou-se também o teor de água do biodiesel de soja sem antioxidante (branco), para parâmetros de comparação.

6.4 Tempo de Indução - RANCIMAT

Os antioxidantes sintéticos comerciais A, B, C e D foram adicionados ao biodiesel a fim de verificar sua efetividade ao analisar o período de indução em

diferentes intervalos de tempo de repouso. Para esta avaliação utilizou-se somente o biodiesel de soja.

As amostras correspondentes ao tempo zero foram preparadas imediatamente antes da análise do RANCIMAT conforme a norma EN 14112.

As amostras de biodiesel de soja (COPPETEC e produzido no LAEB) com diferentes antioxidantes sintéticos comerciais (1000 ppm) foram preparadas de acordo com o procedimento descrito no item 6.3.3, exceto quando destaca-se que não houve agitação.

O período de indução das misturas biodiesel/antioxidante foi medido (em duplicata), segundo a norma EN 14112, no equipamento RANCIMAT 743. As condições de análise do RANCIMAT foram: vazão de ar igual a 10 L/h, temperatura de 110°C, massa da amostra de 3 g e volume de água destilada igual a 50 mL (cubeta).

6.4.1 Biodiesel de Soja Produzido no LAEB (sem antioxidante)

O período de indução do biodiesel de soja puro produzido no LAEB foi medido (em duplicata), segundo a norma EN 14112, no equipamento RANCIMAT 743. As condições de análise do RANCIMAT foram: vazão de ar igual a 10 L/h, temperatura de 110°C, massa da amostra de 3 g e volume de água destilada igual a 50 mL (cubeta).

6.4.2 Biodiesel de Soja Produzido no LAEB (com antioxidante)

Adicionou-se o antioxidante A ao biodiesel de soja produzido para verificar a eficiência desta interação. E estas misturas foram submetidas aos diferentes intervalos de tempo de repouso (0 h, 1,5 h, 3 h, 4,5 h, 6 h, 12 h, 18 h, 24 h, 32 h, 48 h), entre o preparo da mistura e a determinação do tempo de indução, e à temperatura de aproximadamente 22°C.

Para cada tempo avaliado foi preparada uma amostra totalizando 10 amostras diferentes para cada antioxidante, além do branco.

6.4.3 Biodiesel de Soja (COPPETEC) com Diferentes Antioxidantes (sem agitação)

Os antioxidantes sintéticos comerciais usados foram B e C (misturas). Utilizou-se o biodiesel de soja com período de indução médio de 3,81h.

As amostras foram preparadas sem agitação, ou seja, os antioxidantes não foram imediatamente solubilizados. E estas foram submetidas aos diferentes intervalos de tempo de repouso (0 h, 1,5 h, 3 h, 4,5 h, 6 h, 12 h, 18 h, 24 h, 32 h, 48 h), entre o preparo da mistura e a determinação do tempo de indução, e a temperatura de aproximadamente 22°C.

Para cada tempo avaliado foi preparada uma amostra totalizando 10 amostras diferentes para cada antioxidante, e o branco.

6.4.4 Biodiesel de Soja com Diferentes Antioxidantes (com agitação)

Os antioxidantes sintéticos comerciais usados foram B, C e D, sendo todos misturas. Para estes foram utilizados o biodiesel de soja com período de indução médio de 3,81h.

As amostras foram agitadas imediatamente após o preparo, solubilizando o antioxidante. E estas foram submetidas aos diferentes intervalos de tempo de repouso (0 h, 1,5 h, 3 h, 4,5 h, 6 h, 12 h, 18 h, 24 h, 32 h, 48 h), entre o preparo da mistura e a determinação do tempo de indução, e à temperatura de aproximadamente 22°C.

Para cada tempo avaliado foi preparada uma amostra totalizando 10 amostras diferentes para cada antioxidante, e o branco.

7 Resultados e Discussões

Todos os resultados foram feitos pelo menos em duplicata (Anexo II) e neste Capítulo apenas os valores médios estão reportados.

7.1 Análise do Teor de Água - Karl Fischer

O método Karl Fischer quantifica o teor de água presente na amostra (livre e em solução). A água deve ser quantificada, pois esta promove corrosão e crescimento biológicos (formação de impurezas sólidas) que são prejudiciais ao motor.

7.1.1 Biodiesel de Soja Puro Produzido no LAEB (sem antioxidante)

O resultado encontrado para o teor de água médio após tratamento com peneira molecular foi de 23 ppm.

7.1.2 Diferentes Biodiesel Puros (sem antioxidantes)

A Tabela 7.1 apresenta o teor de água para os diferentes amostras de biodiesel em diferentes tempos: na chegada ao laboratório e depois de armazenado congelado sob atmosfera de nitrogênio em frasco âmbar tampado.

Tabela 7.1– Teor de água dos biodiesel em diferentes tempos

| Tipos de Biodiesel | Teor de Água (ppm) | | Tempo de Armazenamento (dias) |
|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------------------|
| | Chegada | Após Armazenamento | |
| Soja (COPPE TEC) | 261,35 | 364 | 120 |
| Girassol | 168 | 2970 | 330 |
| Soja + Mamona | 287 | 1329 | 150 |
| Sebo | 172 | 1539 | 150 |

Observou-se que houve grande absorção de água durante o armazenamento para a maioria das amostras de biodiesel, mesmo estando congelado. Apenas o

biodiesel de soja manteve seu valor inferior a 400 ppm, por isso não foi tratado com a peneira molecular.

Na Tabela 7.1, verificou-se que o biodiesel de girassol absorveu mais água comparado aos outros, porém, este ficou aproximadamente o dobro de tempo armazenado a mais.

Não houve uma preocupação em quantificar o valor do teor de água no equilíbrio, já que esses biodiesel foram posteriormente tratados com peneira molecular para reduzir o valor do teor de água entre 300 e 450 ppm. Com isso, iniciaram-se os experimentos a partir de um ponto comum, exceto para o biodiesel de sebo que foi trabalhado com 66 ppm.

Após o tratamento com peneira molecular, todas as amostras de biodiesel foram analisados (denominado tempo 0h) e após 6h de repouso em frasco âmbar fechado, de 15 mL, a temperatura ambiente.

A Tabela 7.2 e o Gráfico 7.1 apresentam os resultados do teor de água para os tempos 0h e 6h.

Tabela 7.2– Teor de água dos biodiesel nos tempos 0h e 6h

| Tipos de Biodiesel | Teor de Água (ppm) | |
|--------------------|--------------------|-----|
| | 0 h | 6 h |
| Soja (COPPE TEC) | 364 | 425 |
| Girassol | 423 | 439 |
| Soja + Mamona | 303 | 324 |
| Sebo | 66 | 187 |

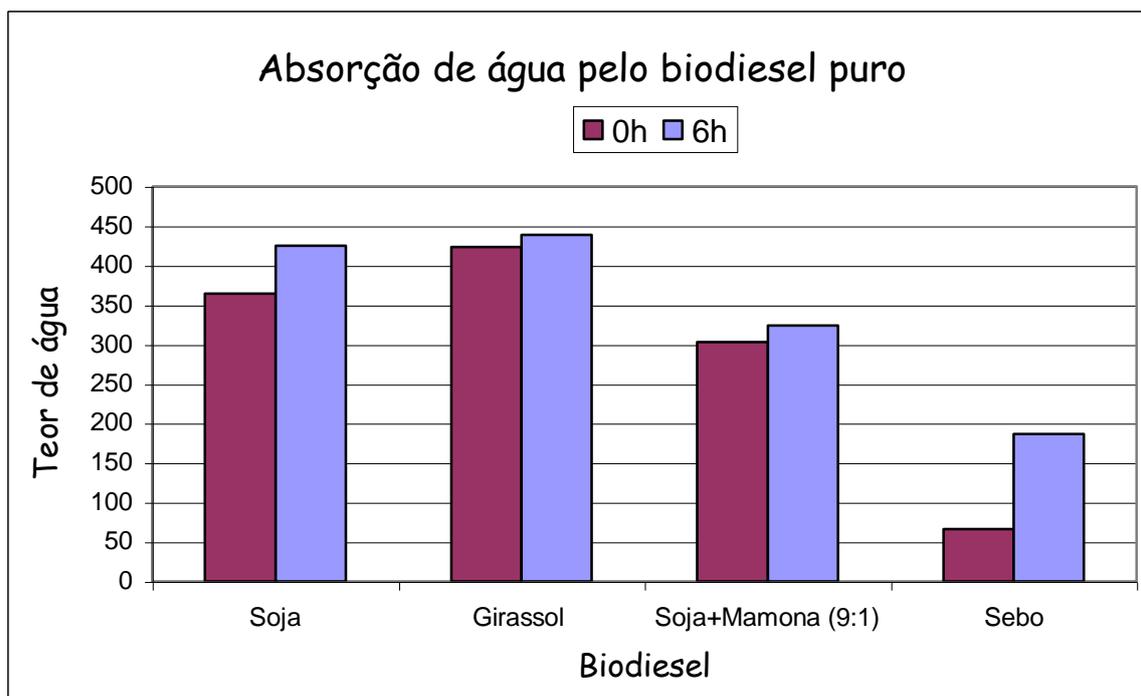


Gráfico 7.1– Absorção de água pelo biodiesel puro.

Na Tabela 7.2 e o Gráfico 7.1, observa-se que todos os biodiesel absorveram água após 6 h. Estes biodiesel puros foram denominados de brancos. As medidas de teor de água das amostras do tempo zero foram analisadas imediatamente após seu preparo.

Dentre os biodiesel, o biodiesel de sebo foi o que apresentou uma maior absorção de água no decorrer do tempo de repouso, provavelmente, devido ao seu baixo teor de água inicial de água se comparado aos outros.

Pôde-se observar que todas as amostras de apresentaram comportamento semelhante em relação à absorção de água, exceto para o biodiesel de sebo.

Estes biodiesel foram usados no preparo das misturas biodiesel/antioxidante e, devido a estes resultados, cuidados foram tomados durante a manipulação destes. Os recipientes contendo o biodiesel congelado eram retirados do freezer e suas alíquotas usadas para o preparo das misturas eram transferidas, imediatamente, para os frascos âmbar de 15 mL, fechando em seguida.

7.1.3 Misturas Biodiesel/Antioxidante

Os resultados de absorção de água para as diferentes amostras de biodiesel com os antioxidantes (1000 ppm) estão apresentados na Tabela 7.3. A presença de água nos antioxidantes não foi quantificada antes do preparo das amostras. Porém, pelas experiências em laboratório, observou-se que alguns antioxidantes são muito higroscópicos e estes não foram utilizados neste trabalho.

Tabela 7.3 – Teor de água dos diferentes biodiesel com antioxidantes nos tempos 0h e 6h

| Teor de água (ppm) | | | | | | | |
|-------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------|
| Biodiesel de soja (COPPETEC) | | | | | | | |
| Tempo (h) | A | B | C | D | E | F | Branco |
| 0 | 369 | 618 | 562 | 600 | 533 | 536 | 364 |
| 6 | 373 | 643 | 618 | 632 | 541 | 586 | 425 |
| Biodiesel de girassol | | | | | | | |
| Tempo (h) | A | B | C | D | E | F | Branco |
| 0 | 428 | 449 | 490 | 443 | 462 | 430 | 423 |
| 6 | 444 | 459 | 513 | 446 | 497 | 454 | 439 |
| Biodiesel de soja + mamona | | | | | | | |
| Tempo (h) | A | B | C | D | E | F | Branco |
| 0 | 383 | 554 | 788 | 368 | 298 | 530 | 303 |
| 6 | 394 | 554 | 793 | 381 | 317 | 541 | 324 |
| Biodiesel de sebo | | | | | | | |
| Tempo (h) | A | B | C | D | E | F | Branco |
| 0 | 73 | 314 | 299 | 440 | 292 | 215 | 66 |
| 6 | 184 | 356 | 338 | 515 | 325 | 261 | 187 |

- Biodiesel de Soja

Os resultados encontrados para o biodiesel de soja em diferentes antioxidantes estão apresentados no Gráfico 7.2.

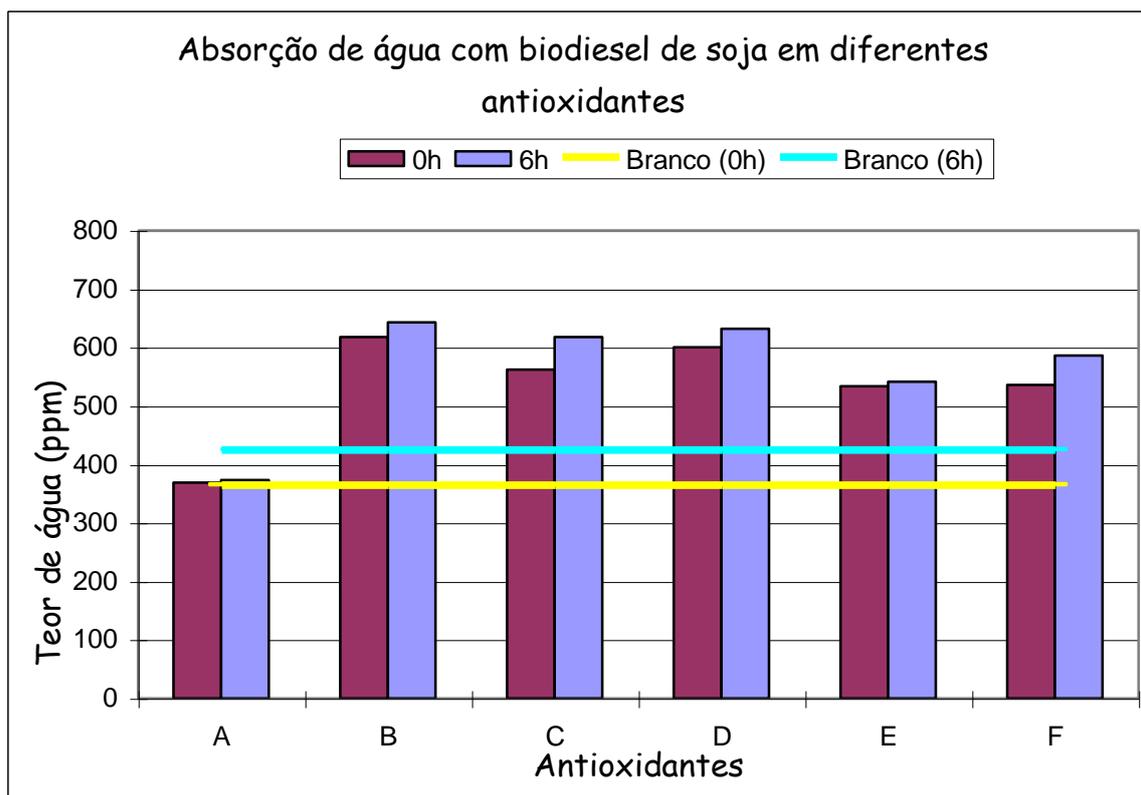


Gráfico 7.2 – Absorção de água pelo biodiesel de soja em diferentes antioxidantes.

Pode-se observar que ao adicionar o antioxidante ocorreu aumento do teor de água no biodiesel, na maioria dos casos devido à manipulação. Fazendo com que a maioria das amostras ficasse com teores acima do observado no branco. Logo, percebe-se que o efeito da estrutura química dos antioxidantes influencia na absorção de água.

Para todas as misturas antioxidante/biodiesel houve a necessidade de agitação para total solubilização do antioxidante. Diferente do branco que não foi submetido à agitação. Esta agitação pode ter influenciado, também, na absorção de água verificada nas misturas.

Ao adicionar o antioxidante A no biodiesel de soja, percebeu-se que não houve um aumento brusco do teor de água em relação ao branco 0h e ainda manteve-se inferior ao biodiesel puro após 6 horas.

- Biodiesel de Girassol

Os resultados encontrados para o biodiesel de girassol em diferentes antioxidantes estão apresentados no Gráfico 7.3.

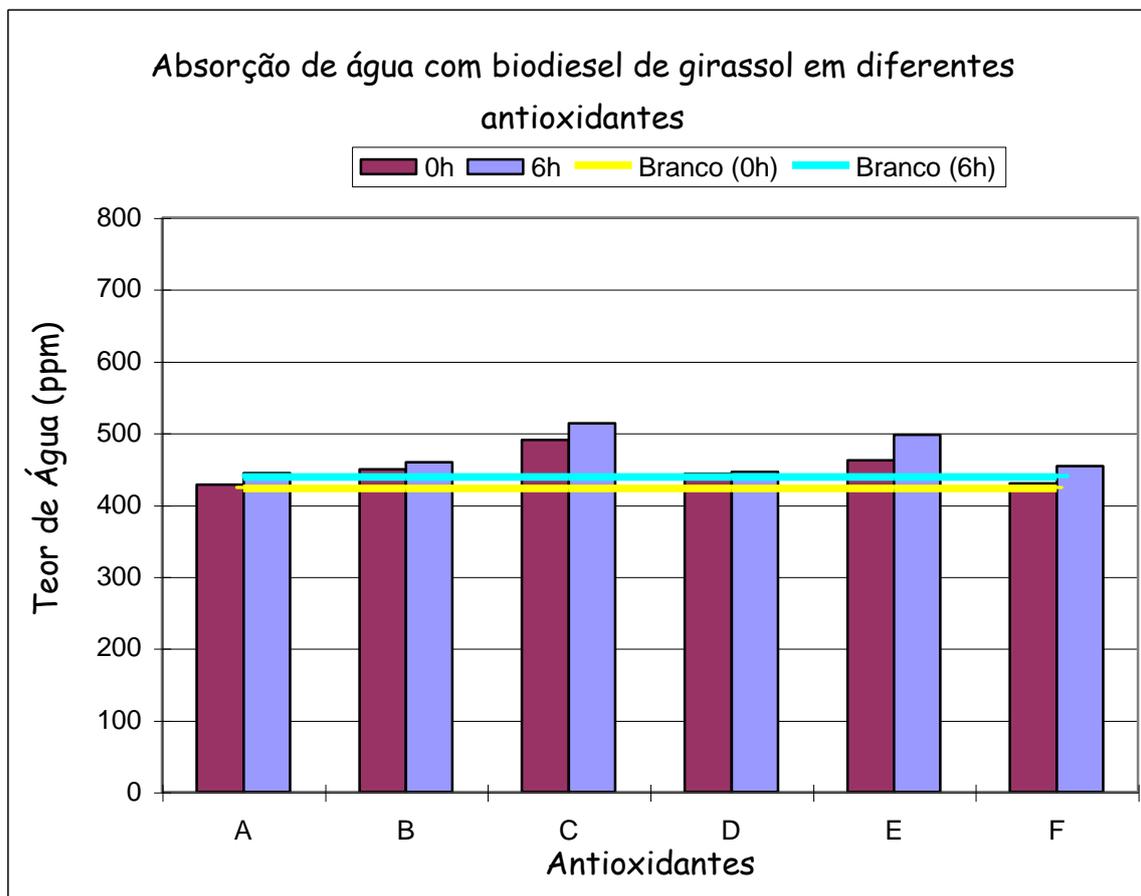


Gráfico 7.3 – Absorção de água pelo biodiesel de girassol em diferentes antioxidantes.

Pode-se observar que após o preparo da mistura (antioxidante + biodiesel) ocorreu aumento do teor de água no biodiesel comparado ao branco do respectivo período. Observa-se ainda que, após 6h, somente o antioxidante C ultrapassou 500 ppm. Logo, percebe-se que a estrutura química dos antioxidantes influencia na absorção de água de forma diferente comparado ao biodiesel de soja.

Para os antioxidantes A, D e F, o teor de água foi menor em relação aos demais, em ambos intervalos, sendo o melhor para este biocombustível de girassol.

- Biodiesel de Soja + Mamona (9:1)

Os resultados encontrados para o biodiesel de soja + mamona em diferentes antioxidantes estão apresentados no Gráfico 7.4.

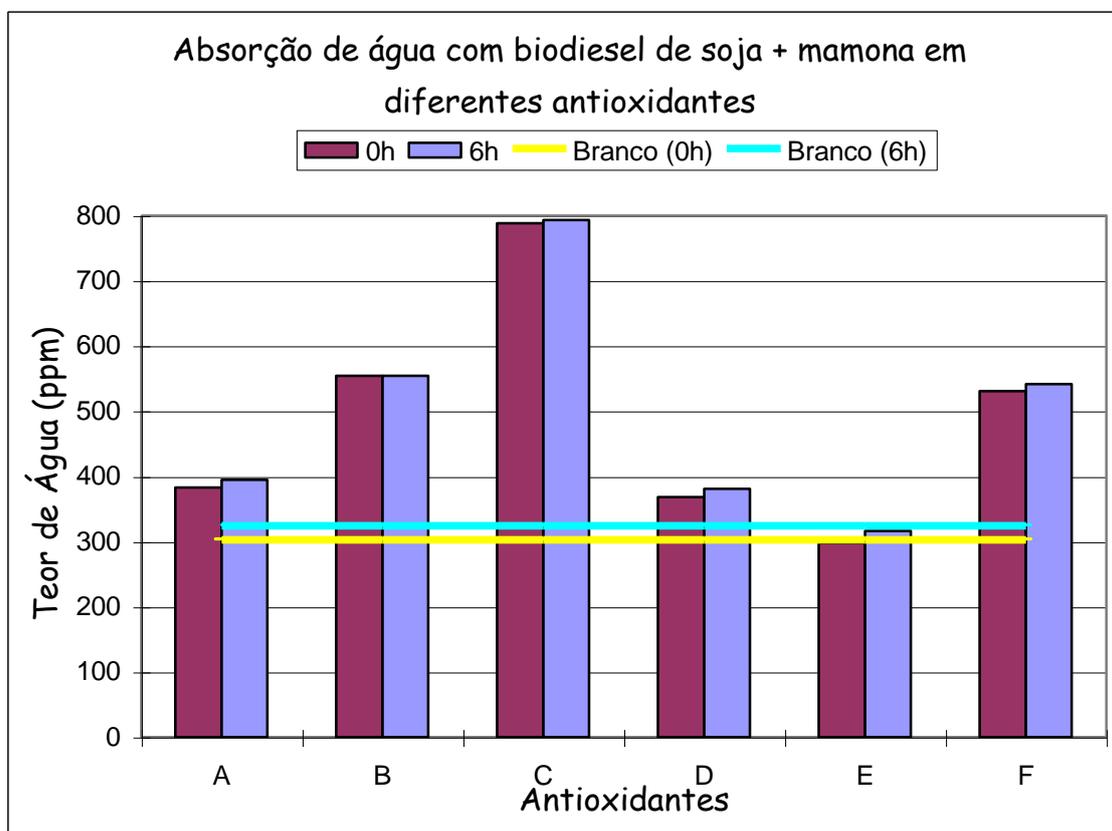


Gráfico 7.4 – Absorção de água pelo biodiesel de soja + mamona em diferentes antioxidantes.

Pode-se observar que, de um modo geral, ao se adicionar o antioxidante, ocorreu aumento do teor de água no biodiesel. Porém com o antioxidante E, não houve uma variação significativa em relação ao branco 0h. Este resultado difere dos anteriores comprovando que não apenas a estrutura química dos antioxidantes influencia na absorção de água, como também, o tipo de biodiesel.

Constatou-se que os antioxidantes A, D e E apresentaram menor absorção de água comparados ao demais e que o antioxidante E apresentou melhor resultado.

Comparando o biodiesel de soja com o de soja + mamona, observou-se que há uma diferença na variação da absorção de água para os diferentes antioxidantes, ou seja, a pequena porcentagem de mamona (10% v/v) influencia na interação entre eles.

- Biodiesel de Sebo

Os resultados encontrados para o biodiesel de sebo em diferentes antioxidantes estão apresentados no Gráfico 7.5.

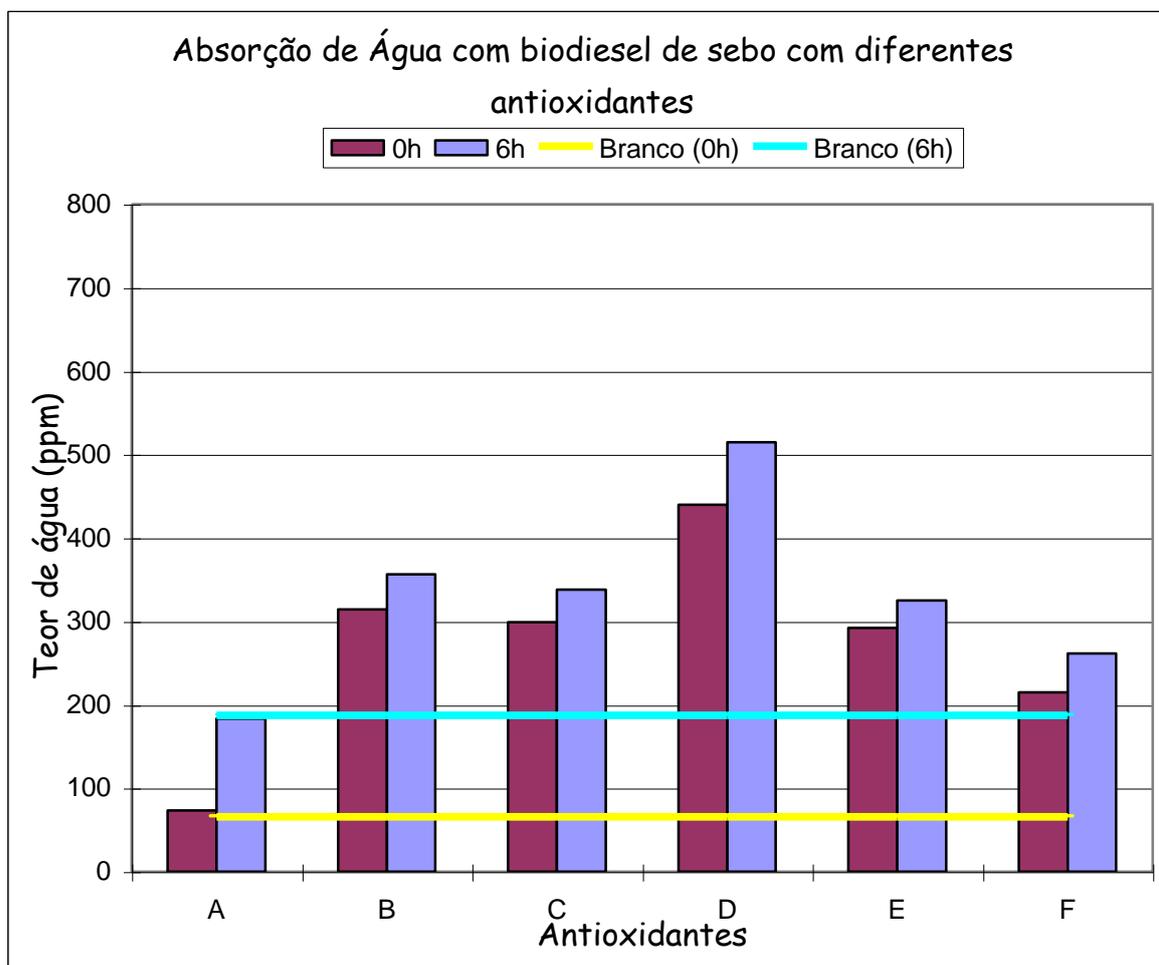


Gráfico 7.5 – Absorção de água pelo biodiesel de sebo em diferentes antioxidantes.

Pôde-se observar que ao adicionar o antioxidante ocorreu aumento do teor de água no biodiesel, exceto para o antioxidante A, cujos valores foram extremamente semelhantes aos brancos.

Constatou-se que a mistura contendo o antioxidante D foi a que absorveu mais água.

Comparando os diferentes biodiesel, o biodiesel de sebo foi o que apresentou a menor absorção de água independente do tipo de antioxidante. Isso se deve, provavelmente, ao seu menor grau de insaturação. (50-55% de ácidos graxos saturados, vide Tabela 2.3)

O aumento do teor de água após 6 h de repouso pode ser decorrente da absorção de água do ar, já que o frasco não foi completamente preenchido com a amostra ou da reação do oxigênio com o antioxidante.

Comparando-se cada um dos antioxidantes com os diferentes tipos de biodiesel, têm-se:

- Antioxidante A

O Gráfico 7.6 apresenta a ação do antioxidante A para os diferentes biodiesel em diferentes tempos.

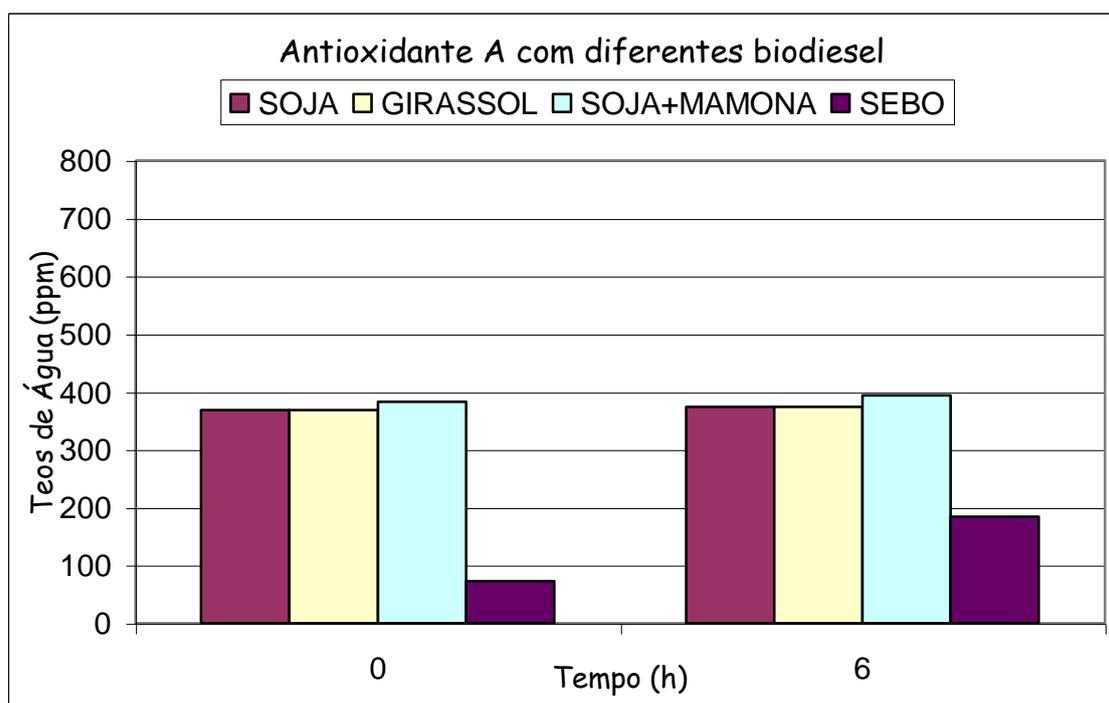


Gráfico 7.6 – Comparação do antioxidante A em diferentes biodiesel.

Como pode ser observado, para todos os biodiesel não houve variação significativa em relação ao branco. Além disso, observa-se uma absorção de água muito pequena ao longo do tempo de repouso, exceto para o biodiesel de sebo.

O biodiesel de sebo apresentou grande absorção de água após 6 horas de repouso, isso se deve, provavelmente, ao fato do seu teor de água inicial estar muito baixo (<100 ppm), já que, como foi dito, ele contém em sua composição ácidos graxos saturados que pouca afinidade com a água.

- Antioxidante B

O Gráfico 7.7 apresenta a ação do antioxidante B para os diferentes biodiesel em diferentes tempos.

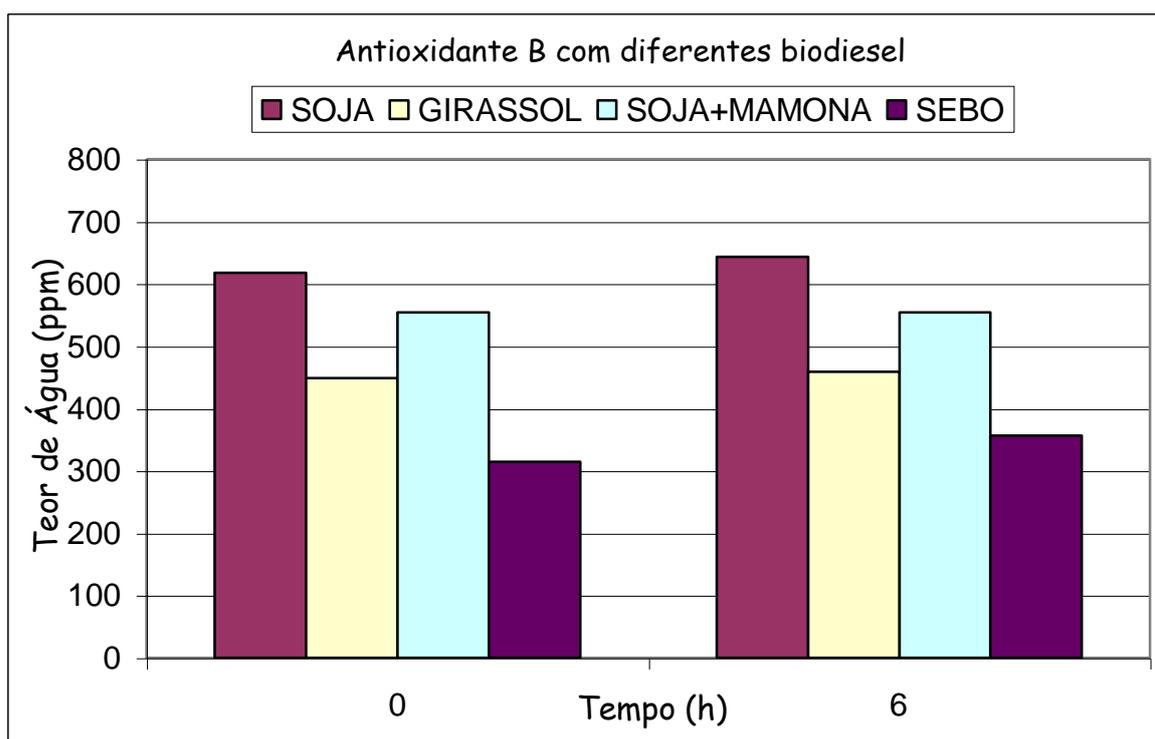


Gráfico 7.7 – Comparação do antioxidante B em diferentes biodiesel.

Como pode ser observado, os biodiesel de soja e soja + mamona ultrapassaram 550 ppm de teor de água ao utilizar o antioxidante B. Além disso, a absorção de água pela mistura é pouco perceptível após 6 horas de repouso.

- Antioxidante C

O Gráfico 7.8 apresenta a ação do antioxidante C para os diferentes biodiesel em diferentes tempos.

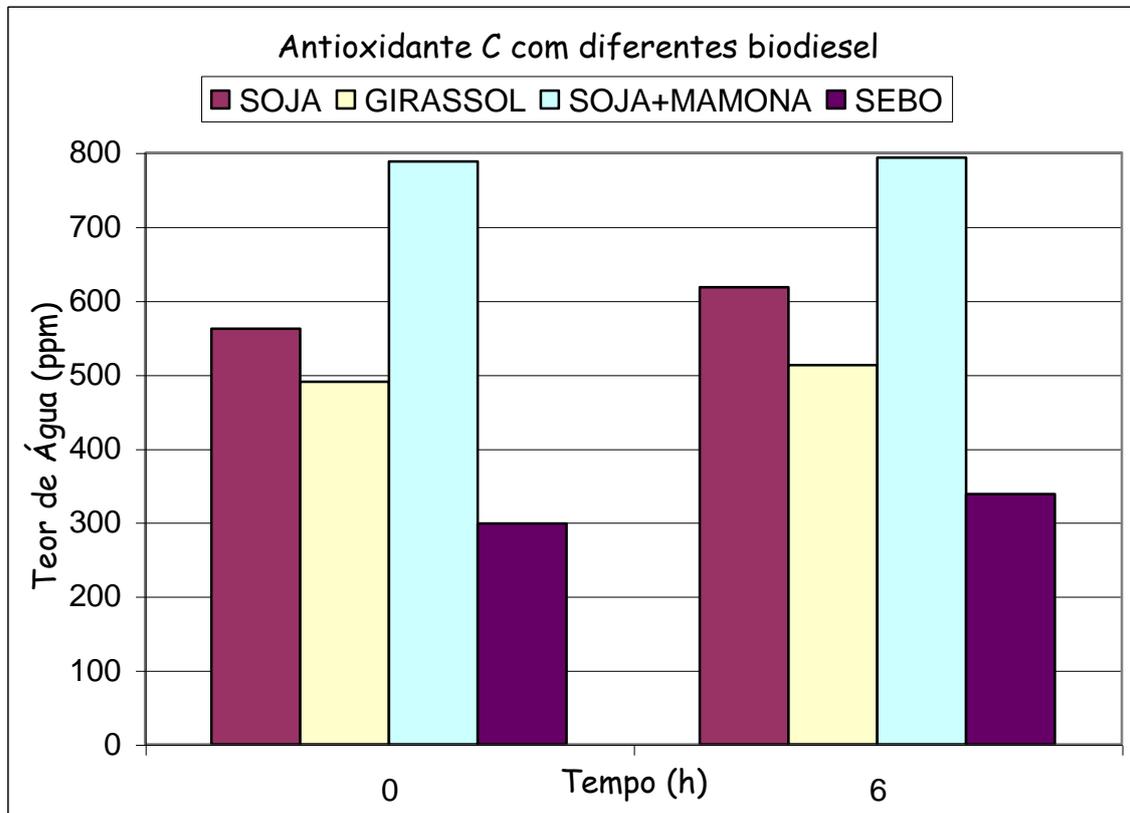


Gráfico 7.8 – Comparação do antioxidante C em diferentes biodiesel.

Como pode ser observado, somente o biodiesel de sebo manteve-se abaixo dos 400 ppm ao utilizar o antioxidante C em ambos tempos. Além disso, a absorção de água pelas misturas é pouco perceptível após 6 horas de repouso, nos biodiesel de girassol e soja + mamona.

O biodiesel de soja + mamona apresentou grande absorção ao interagir com este antioxidante.

- Antioxidante D

O Gráfico 7.9 apresenta a ação do antioxidante D para os diferentes tipos de biodiesel em diferentes tempos.

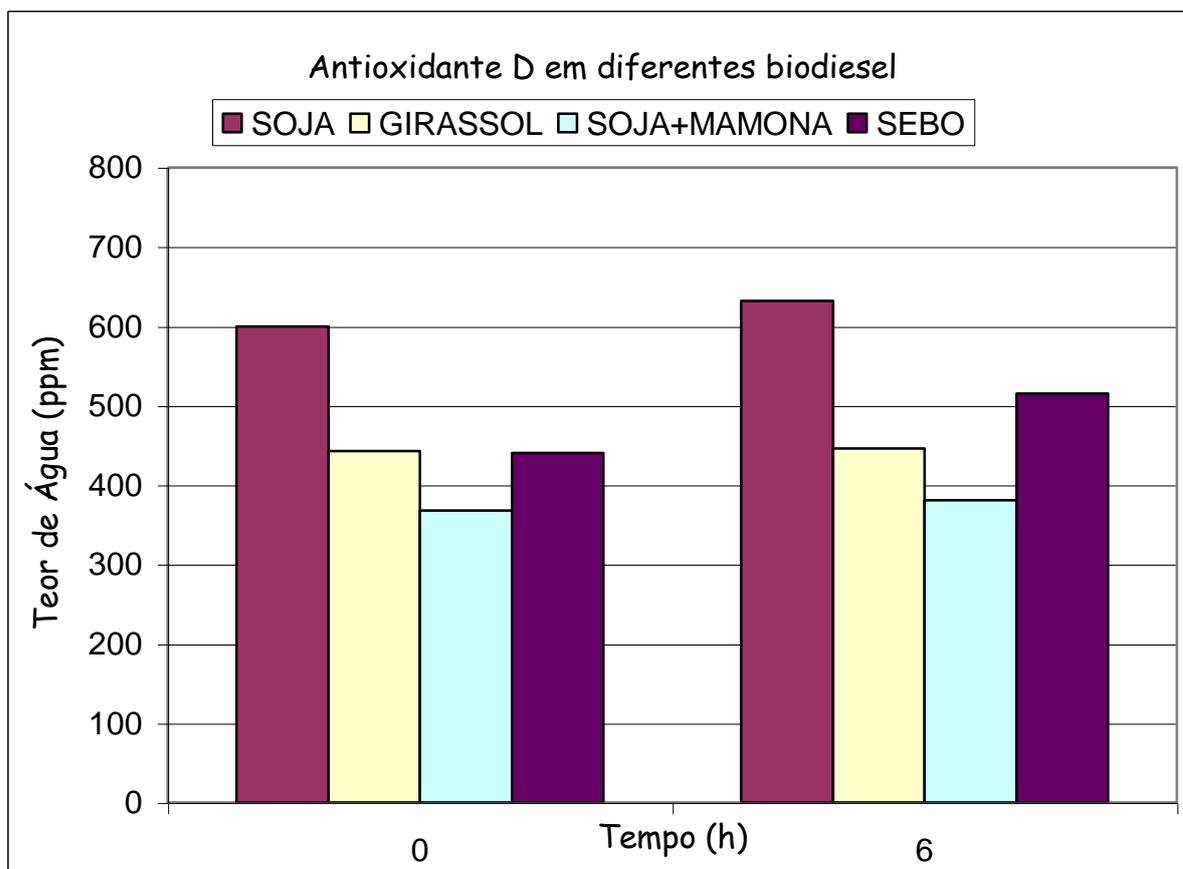


Gráfico 7.9 – Comparação do antioxidante D em diferentes biodiesel.

Como pode ser observado, os biodiesel de soja e sebo ultrapassaram 500 ppm ao utilizar o antioxidante D. Além disso, a absorção de água pela mistura é pouco perceptível após 6 horas de repouso para quase todas as análises, exceto para o biodiesel de sebo.

- Antioxidante E

O Gráfico 7.10 apresenta a ação do antioxidante E para os diferentes biodiesel em diferentes tempos.

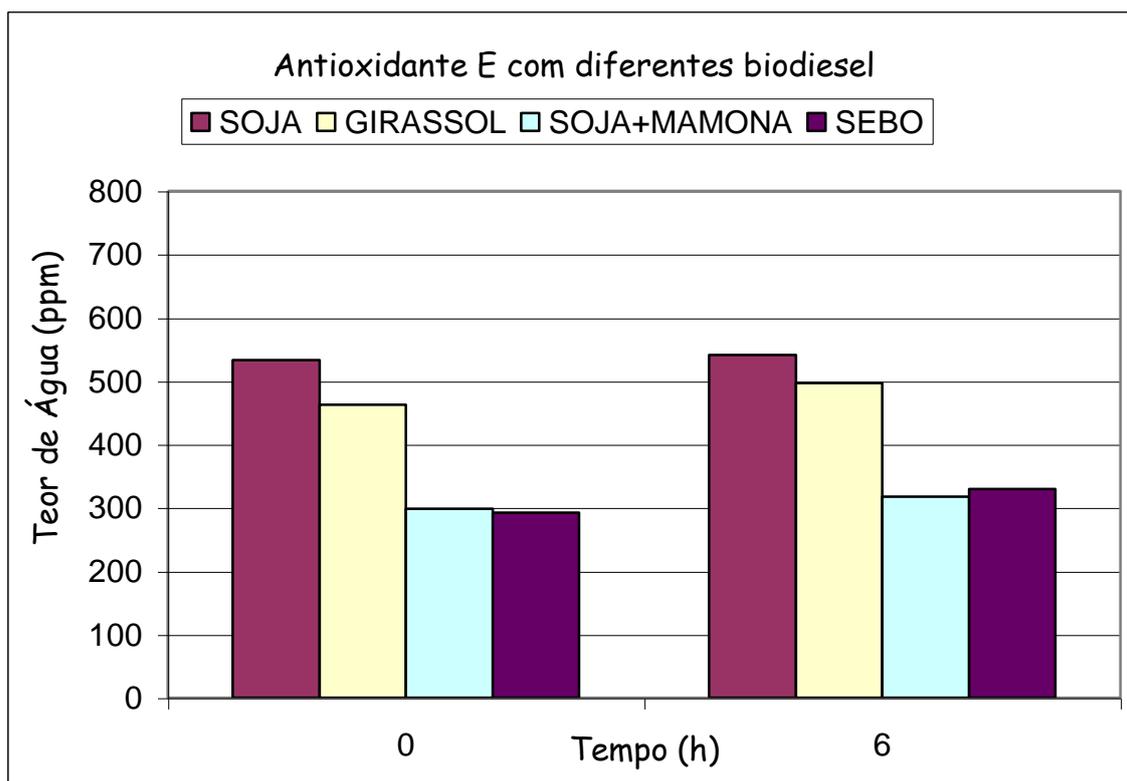


Gráfico 7.10 – Comparação do antioxidante E em diferentes biodiesel.

Como pode ser observado, o biodiesel de soja ultrapassou 500 ppm ao utilizar o antioxidante E. Além disso, a absorção de água pela mistura é pouco perceptível após 6 horas de repouso.

- Antioxidante F

O Gráfico 7.11 apresenta a ação do antioxidante F para os diferentes biodiesel em diferentes tempos.

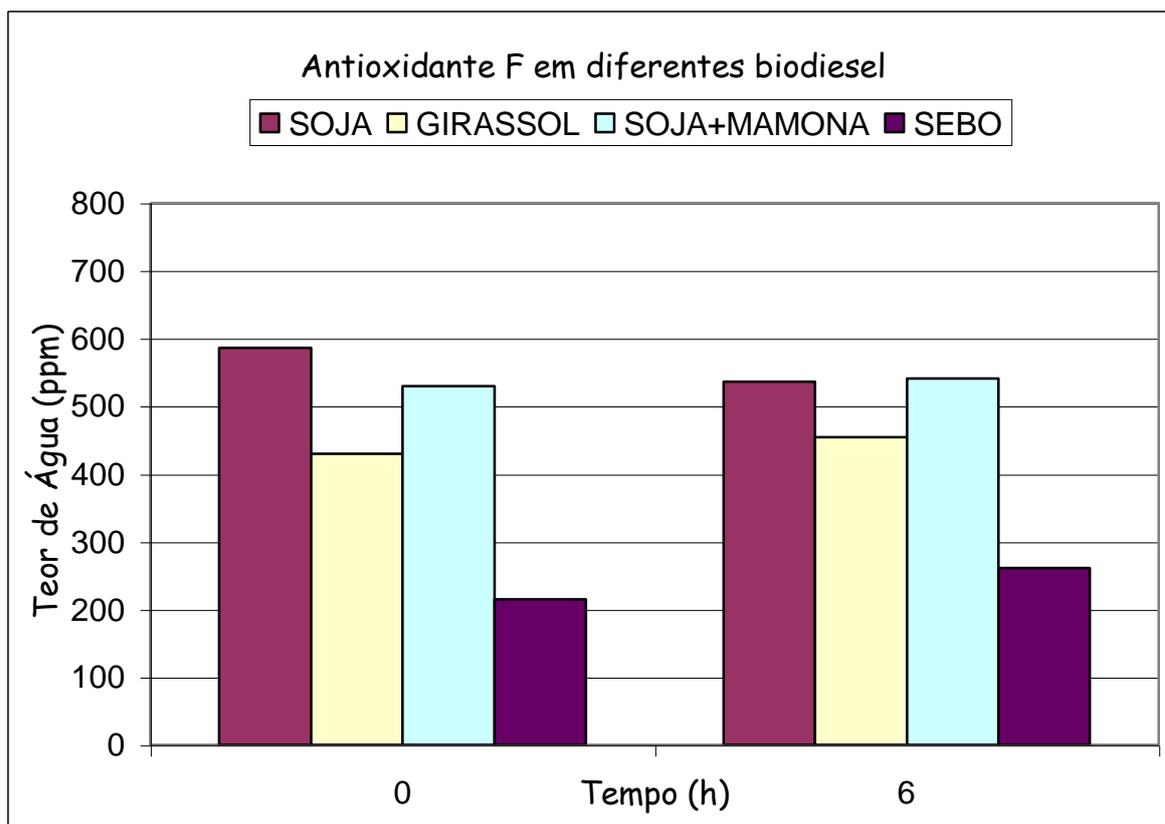


Gráfico 7.11 – Comparação do antioxidante F em diferentes biodiesel.

Como pode ser observado, os biodiesel de sebo e soja + mamona absorveram mais água ao utilizar o antioxidante F.

Comparando aos gráficos anteriores (7.6 a 7.11), observa-se que há uma diferente absorção de água durante o preparo das misturas, já que para o mesmo biodiesel verifica-se diferentes graus de absorção de água em função dos antioxidantes. Logo, o antioxidante interfere na absorção de água da mistura antioxidante + biodiesel no preparo e também após o tempo de repouso.

O contato com a atmosfera durante o preparo das misturas parece ser o fator determinante.

7.1.4 Comportamento do Biodiesel de Soja com Antioxidantes até o tempo de 120 h

A Tabela 7.4 apresenta os resultados encontrados para o teor de água do biodiesel de soja (COPPETEC) com diferentes antioxidantes, com agitação da amostra após o preparo. Estes testes foram realizados apenas com os antioxidantes A, B, C e D e para o biodiesel de soja puro (branco).

Tabela 7.4 – Teor de água do biodiesel de soja com antioxidantes nos tempos de repouso

| Tempo de Repouso (h) | Teor de água com agitação (ppm) | | | | |
|----------------------|---------------------------------|----------------|----------------|----------------|--------|
| | Antioxidante A | Antioxidante B | Antioxidante C | Antioxidante D | Branco |
| 0 | 369 | 618 | 562 | 600 | 364 |
| 1,5 | 368 | 627 | 594 | 602 | 365 |
| 3 | 371 | 621 | 582 | 614 | 366 |
| 4,5 | 372 | 635 | 608 | 628 | 370 |
| 6 | 373 | 643 | 618 | 632 | 425 |
| 18 | 374 | 649 | 701 | 635 | 459 |
| 24 | 370 | 649 | 717 | 640 | 497 |
| 32 | 370 | 647 | 705 | 643 | 499 |
| 48 | 369 | 650 | 717 | 643 | 502 |
| 72 | 370 | 648 | 716 | 646 | 520 |
| 96 | 370 | 647 | 717 | 643 | 528 |
| 120 | 371 | 648 | 717 | 642 | 531 |

Os Gráficos 7.12 e 7.13 apresentam os resultados obtidos para o biodiesel de soja + antioxidantes, com agitação, e os compara com o biodiesel sem antioxidante (branco).

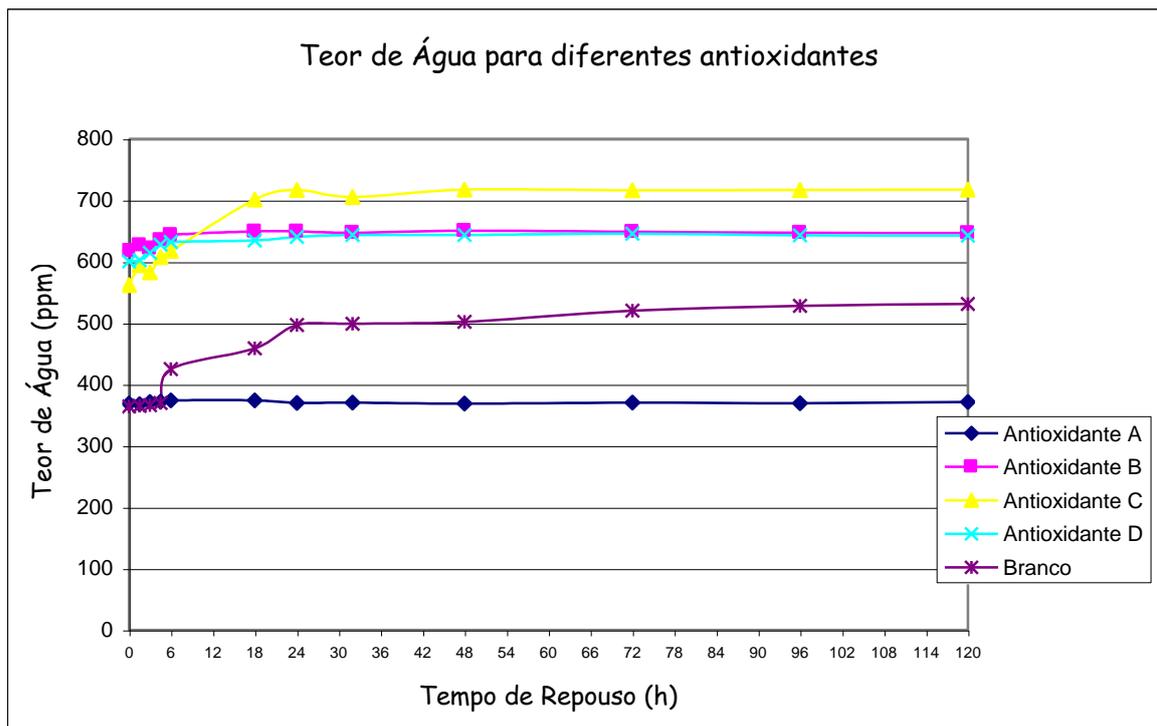


Gráfico 7.12 – Teor de água no biodiesel de soja com diferentes antioxidantes.

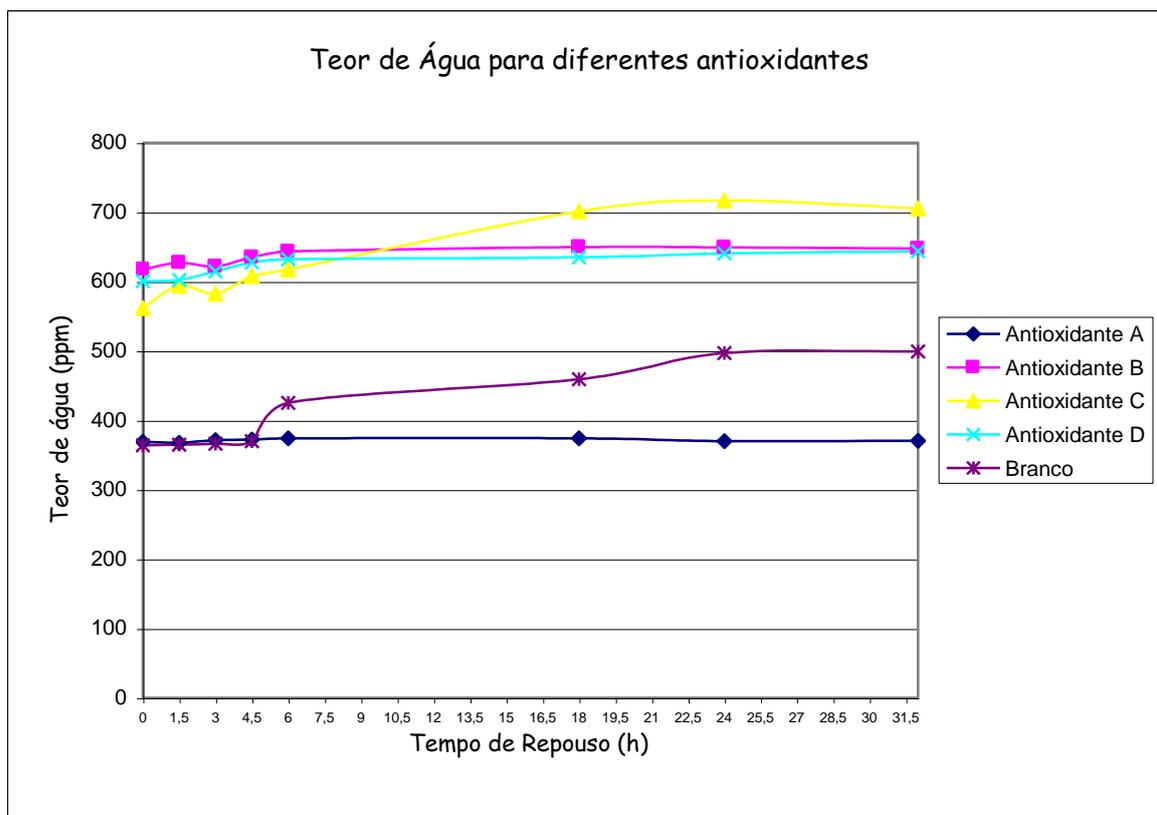


Gráfico 7.13 – Teor de água no biodiesel de soja com diferentes antioxidantes – Parte do Gráfico 7.12 (0h – 31,5h).

O biodiesel de soja puro (branco) não apresentou absorção de água significativa até um tempo de repouso de aproximadamente 4,5h. O branco não foi submetido à agitação. A partir deste tempo, o teor de água aumenta atingindo um patamar de 500 ppm após 24 horas.

A mistura com o antioxidante A manteve o patamar inicial do branco durante todos os intervalos de repouso. Observou-se que em todas as amostras, exceto a amostra A, houve um aumento do teor de água no preparo da mistura.

Verifica-se que, para um tempo de repouso de aproximadamente 6h, um aumento do teor de água para todas as amostras. As amostras com os antioxidantes B e D, após 24h, atingem um patamar semelhante de 630 ppm de água. No caso do antioxidante C, um patamar mais elevado, é atingido após 18h de repouso. Estes resultados mostram que os antioxidantes aceleram ou retardam a velocidade de absorção de água em função da sua estrutura química.

A Tabela 7.5 apresenta os resultados encontrados para o teor de água do biodiesel de soja (COPPETEC) com os antioxidantes B e C, com e sem agitação da amostra após o preparo. As amostras ficaram em repouso em frascos, que permaneceram fechados durante todo tempo e abertos apenas no momento da análise.

Tabela 7.5 – Comparação do teor de água com e sem agitação (*sem agitação)

| Tempo de Repouso (h) | Teor de água com e sem agitação (ppm) | | | |
|----------------------|---------------------------------------|-----------------|----------------|----------------|
| | Antioxidante B* | Antioxidante C* | Antioxidante B | Antioxidante C |
| 0,0 | 518 | 531 | 618 | 562 |
| 1,5 | 512 | 616 | 627 | 594 |
| 3,0 | 529 | 699 | 621 | 582 |
| 4,5 | 545 | 713 | 635 | 608 |
| 6,0 | 551 | 714 | 643 | 618 |
| 18 | 552 | 712 | 649 | 701 |
| 24 | 557 | 714 | 649 | 717 |
| 32 | 562 | 716 | 647 | 705 |
| 48 | 568 | 717 | 650 | 717 |
| 72 | 566 | 718 | 648 | 716 |
| 96 | 567 | 717 | 647 | 717 |
| 120 | 566 | 716 | 647 | 717 |

Os Gráficos 7.14 e 7.15 apresentam uma comparação entre os resultados obtidos com as misturas de biodiesel de soja com os antioxidantes B e C, com agitação.

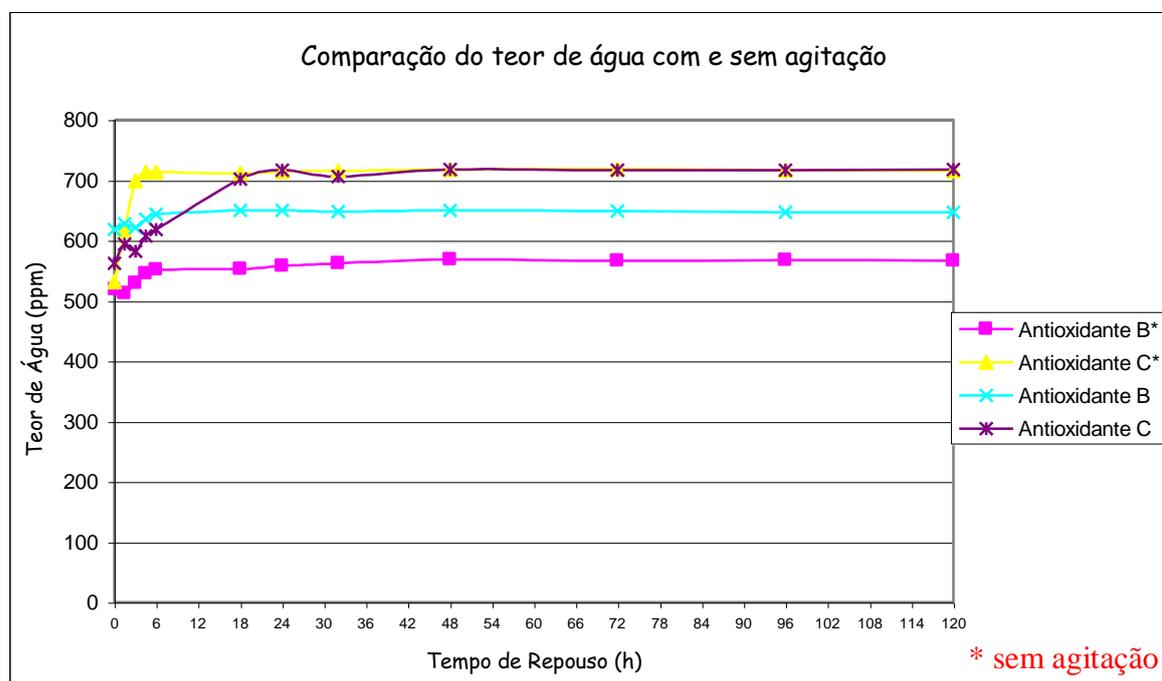


Gráfico 7.14 – Teor de água no biodiesel de soja com diferentes antioxidantes

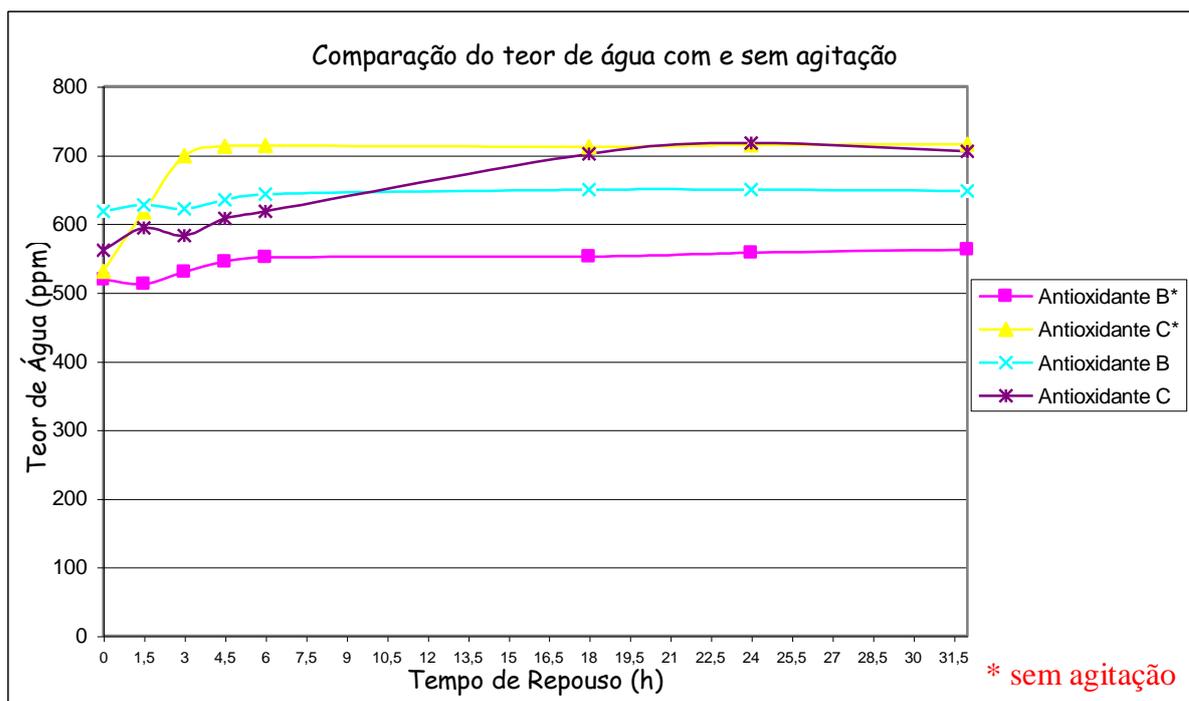


Gráfico 7.15 – Teor de água no biodiesel de soja com diferentes antioxidantes – Parte do Gráfico 7.14. (0h – 31,5h).

A agitação promove maior absorção de água no preparo da mistura, sendo mais acentuado na mistura contendo o antioxidante B.

Para a mistura contendo o antioxidante C, observa-se que a ausência de agitação aumenta a velocidade de absorção de água. A diferença de comportamento entre B e C deve-se, provavelmente, a diferente solubilidade desses antioxidantes em relação ao biodiesel.

7.2 Tempo de Indução - RANCIMAT

O período de indução do biodiesel puro (B100) pela norma EN 14112 adotada pela ANP é no mínimo de 6 h a 110°C e este pode ser melhorado ao adicionar antioxidantes porque estes últimos freiam a reação de oxidação ao sequestrar um dos componentes presentes, que deteriorariam o biodiesel rapidamente.

7.2.1 Biodiesel Produzido no LAEB (puro e com antioxidante)

O período de indução encontrado foi calculado pela média das medidas do RANCIMAT apresentadas nas Figuras 7.1 e 7.2, sendo igual a 4,0 h.

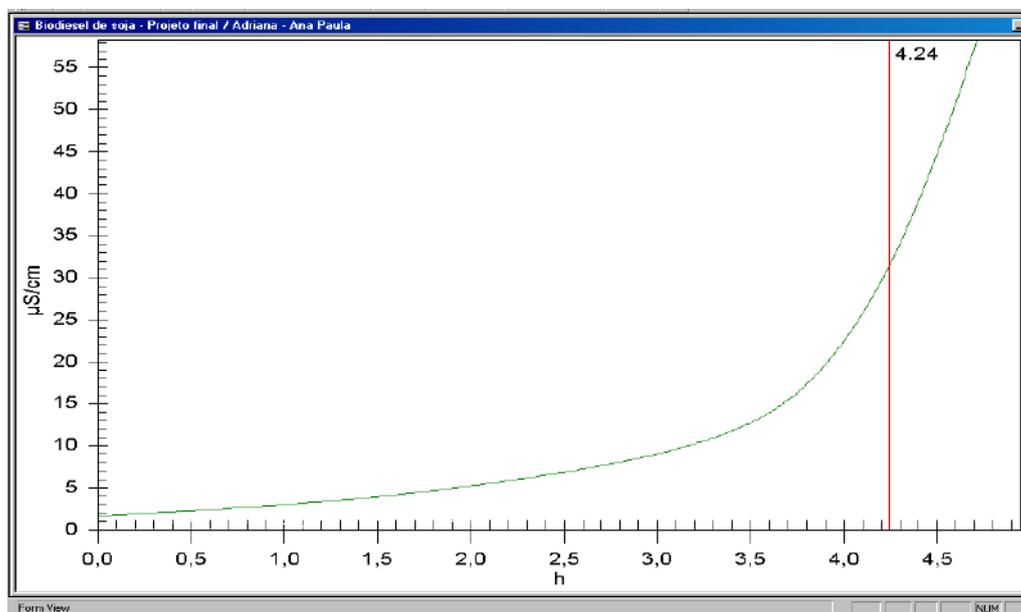


Figura 7.1 – Primeiro resultado do período de indução do biodiesel de soja produzido.

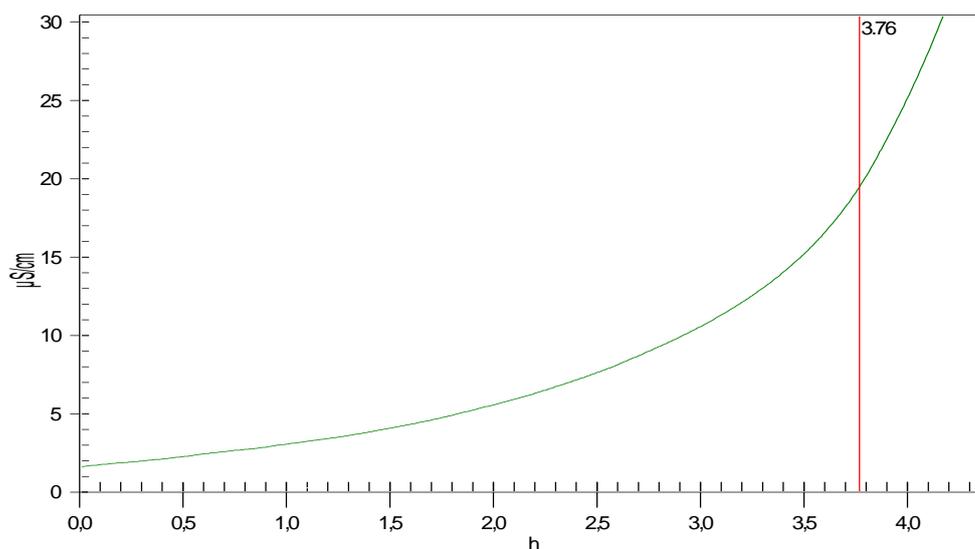


Figura 7.2 – Segundo resultado do período de indução do biodiesel de soja produzido.

Observou-se que a média do período de indução encontrada foi superior ao valor reportado na literatura (aproximadamente igual a 2,6 h, PRANKL). Como não houve caracterização da composição química, esse valor mais elevado pode ser devido à presença de óleo residual, já que o teor de água foi de 23 ppm. Logo, deve-se caracterizar outras propriedades para enquadrar o biodiesel de soja produzido como combustível automotivo.

A Tabela 7.6 e o Gráfico 7.16 apresentam os resultados do período de indução do biodiesel de soja produzido no LAEB com o antioxidante A (1000 ppm de antioxidante).

Tabela 7.6 – Período de Indução do biodiesel de soja (LAEB/EQ/UFRJ) com 1000 ppm do antioxidante A.

| Tempo de Repouso (h) | Período de Indução (h) |
|-----------------------------|-------------------------------|
| 0,0 | 5,95 |
| 1,5 | 5,87 |
| 3,0 | 6,06 |
| 4,5 | 6,30 |
| 6,0 | 6,03 |
| 18 | 6,00 |
| 24 | 6,31 |
| 32 | 5,24 |
| 48 | 5,39 |

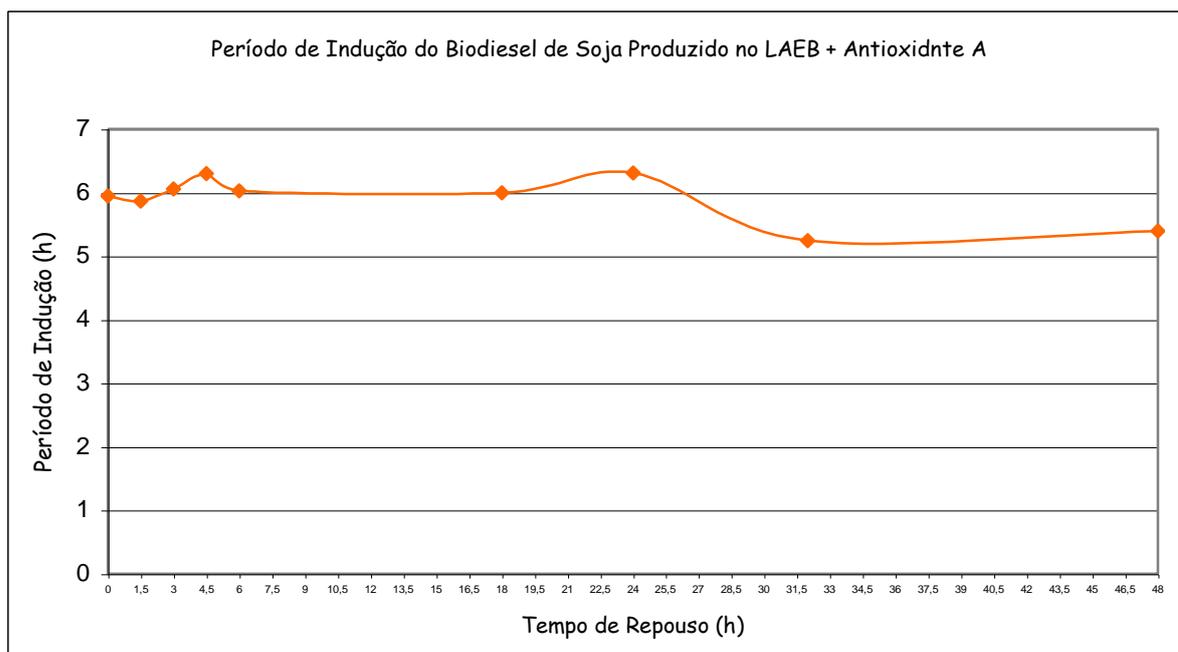


Gráfico 7.16 – Período de indução do biodiesel de soja produzido no LAEB com o antioxidante A.

O antioxidante A, manteve estável o tempo de indução, porém observou-se pequena variação em todo o tempo.

7.2.2 Biodiesel de Soja (COPPETEC) com Diferentes Antioxidantes (sem agitação)

O Gráfico 7.17 e a Tabela 7.7 apresentam os resultados obtidos para o biodiesel de soja + antioxidantes sem agitação.

Tabela 7.7 – Período de Indução do biodiesel de soja com diferentes antioxidantes sem agitação.

| Tempo de Repouso(h) | Período de Indução (h) | |
|---------------------|------------------------|----------------|
| | Antioxidante B | Antioxidante C |
| 0 | 7,87 | 14,31 |
| 1,5 | 7,30 | 13,66 |
| 3 | 7,19 | 13,73 |
| 4,5 | 7,49 | 14,84 |
| 6 | 7,50 | 13,02 |
| 18 | 7,18 | 12,68 |
| 24 | 7,00 | 10,12 |
| 32 | 7,01 | 9,98 |
| 48 | 6,89 | 9,10 |

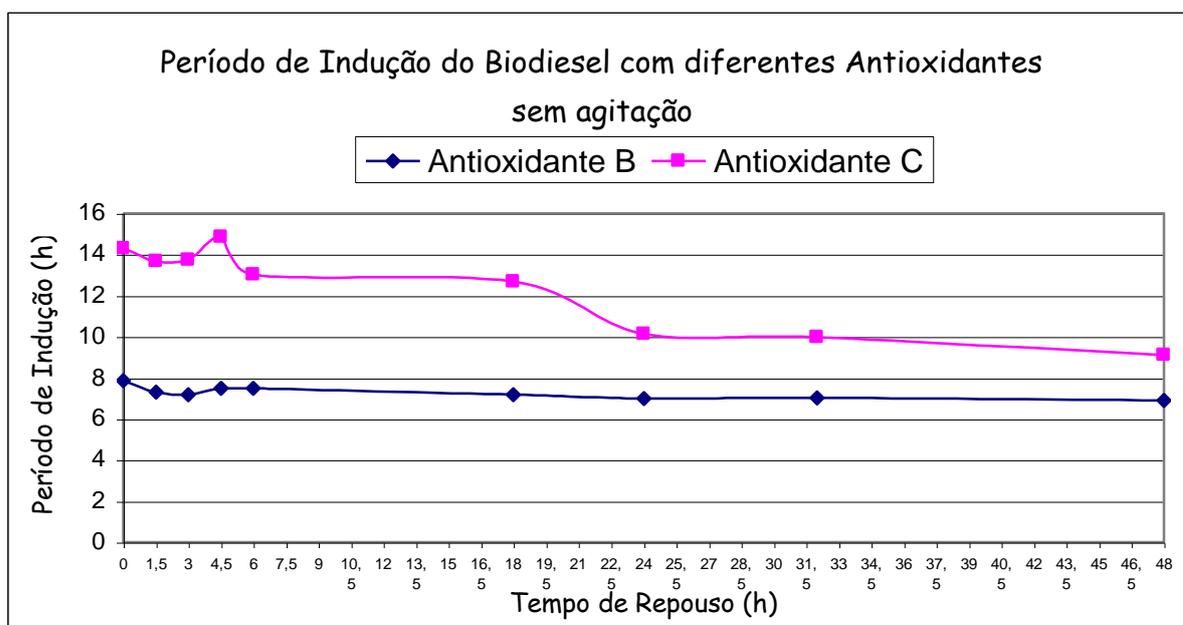


Gráfico 7.17 – Período de indução do biodiesel de soja (COPPETEC) com diferentes antioxidantes sem agitação.

Adicionar 1000 ppm de antioxidantes B e C ao biodiesel de soja fez com que seu tempo de indução apresentasse resultados acima de 6h em diferentes intervalos de tempo de repouso, como pode ser visto no Gráfico 7.17. Embora o antioxidante C tenha um elevado tempo de indução inicial (para baixos tempos de repouso), o seu

efeito decai rapidamente, ao contrário do antioxidante B que permaneceu aproximadamente constante.

Constata-se que o tempo de indução reduz ao longo do tempo de repouso para todas as amostras, ou seja, a ação dos antioxidantes decai com o tempo devido à sua perda de atividade.

7.2.3 Biodiesel de Soja (COPPEEC) com Diferentes Antioxidantes (com agitação)

O Gráfico 7.18 e a Tabela 7.8 apresentam os resultados obtidos para o biodiesel de soja + antioxidantes com agitação.

Tabela 7.8 – Período de Indução do biodiesel de soja com diferentes antioxidantes com agitação.

| Tempo de Repouso(h) | Período de Indução (h) | | |
|---------------------|------------------------|----------------|----------------|
| | Antioxidante B | Antioxidante C | Antioxidante D |
| 0 | 7,17 | 10,22 | 7,12 |
| 1,5 | 7,64 | 9,82 | 7,42 |
| 3 | 7,07 | 9,89 | 7,00 |
| 4,5 | 7,24 | 9,58 | 7,28 |
| 6 | 7,43 | 9,29 | 6,94 |
| 18 | 6,57 | 7,66 | 6,14 |
| 24 | 7,65 | 7,89 | 6,11 |
| 32 | 7,04 | 7,80 | 6,05 |
| 48 | 6,69 | 6,49 | 6,02 |

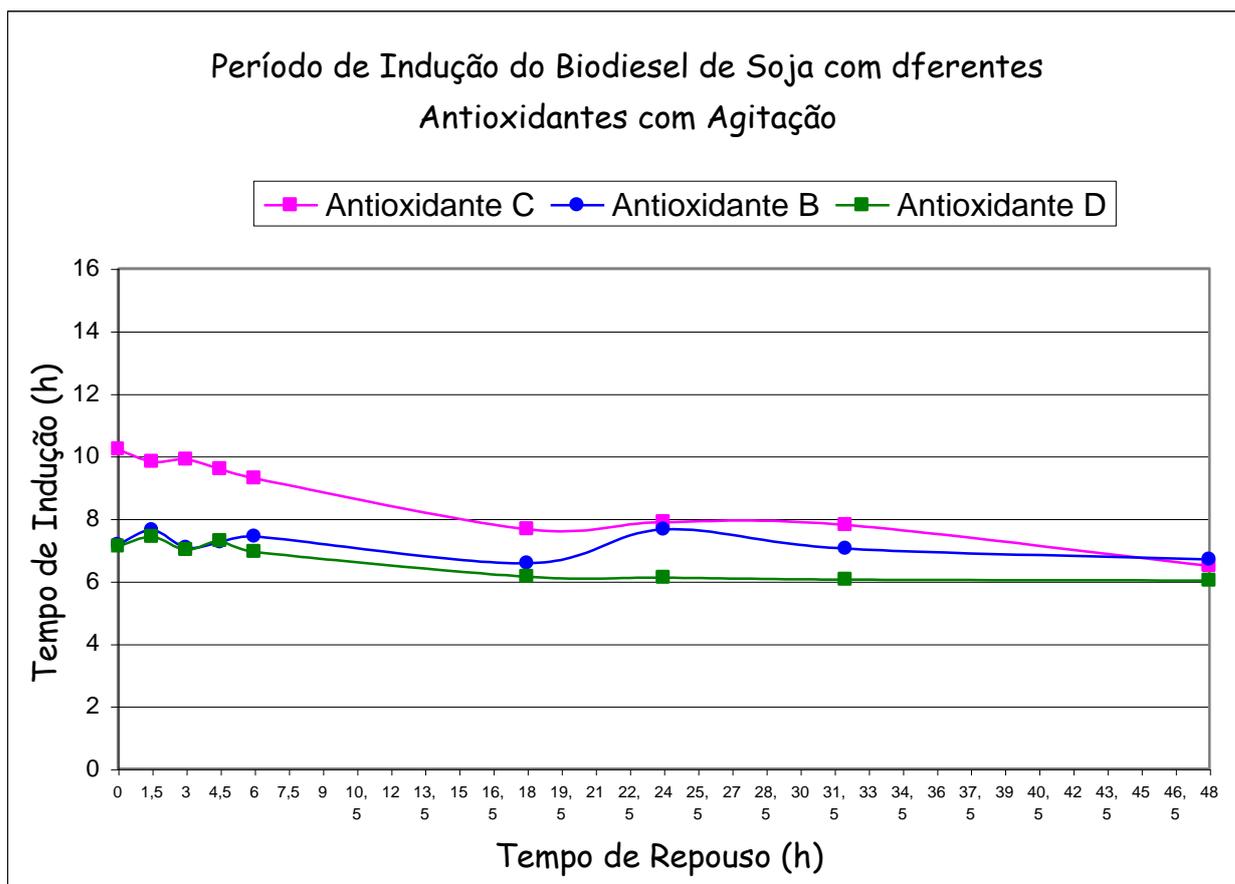


Gráfico 7.18 – Período de indução do biodiesel de soja (COPPETEC) com diferentes antioxidantes com agitação.

Observou-se que todos os antioxidantes B, C e D apresentaram resultados acima de 6h em diferentes intervalos de tempo de repouso. Porém, o período de indução decai ao longo do tempo devido à queda da atividade do antioxidante. Não foram realizadas análises com todos os antioxidantes devido a problemas no equipamento, porém, isto não representou grandes perdas porque o antioxidante A apresentou-se estável com biodiesel produzido no LAEB.

Para a mistura contendo o antioxidante C, observou-se um decréscimo do período de indução ao longo do tempo. Para as misturas contendo os antioxidantes B e D, o valor do período de indução permaneceu aproximadamente constante ao longo do tempo.

Na análise com agitação (Gráfico 7.18) todos os antioxidantes avaliados atingem o mesmo período de indução em 48h.

Comparando os resultados das amostras com e sem agitação, ambos apresentam comportamentos semelhantes, exceto pelo ponto inicial do período de indução. Observa-se, também, o decréscimo do período de indução ao longo do tempo de repouso, atingindo patamares constantes.

8 Conclusão

A importância da adição do antioxidante no biodiesel produzido no LAEB pode ser constatada, já que, somente assim, este atingiu os limites estabelecidos pela ANP. Verificou-se também, em geral, o aumento significativo do teor de água após a adição de antioxidantes ao biodiesel e que a estrutura química dos antioxidantes e o tipo de biodiesel influenciam nesta absorção de água pela mistura (biodiesel + antioxidante). Isto indica que a escolha do antioxidante adequado depende de uma avaliação criteriosa da interação biodiesel e antioxidante.

Com relação ao teor de água, observou-se que o biodiesel puro absorve água devido ao manuseio, mesmo estando congelado e sob atmosfera de nitrogênio, durante armazenamento. As amostras eram descongeladas e re-congeladas para a realização dos testes. A composição química dos óleos também influencia no teor de água absorvida. Logo, é necessário tomar algumas precauções durante o tratamento, armazenamento e transporte do biodiesel.

Constatou-se, também, que a agitação durante o preparo da mistura, em geral, pode afetar a absorção de água mostrando que cuidados especiais devem ser tomados durante a etapa de adição de antioxidante ao biodiesel.

O período de indução apresentou um decréscimo ao longo do tempo de repouso para a maioria das amostras, mostrando que o tempo de indução medido logo após o preparo da mistura pode levar a resultados que não se aplicam às condições reais de armazenamento.

Conclui-se, a partir dos resultados obtidos nesse projeto, a necessidade de estudos da interação antioxidante mais biodiesel para melhor compreensão dos

mecanismos envolvidos neste processo, que são fundamentais para a escolha do antioxidante adequado a diferentes situações.

Referências Bibliográficas

ALBUQUERQUE, Geuza Araújo de. Obtenção e Caracterização Físico-Química do Biodiesel de Canola, 2006. Disponível em:

<<http://www.biodiesel.gov.br/docs/defesageuzacompleto.pdf>>

ANP – Agência Nacional do Petróleo. Disponível em:

<[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2004/dezembro/ranp%2042%20-%202004.xml?f=templates\\$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2004/dezembro/ranp%2042%20-%202004.xml?f=templates$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu)>

ARAÚJO, Paulo Evandro Soares de. Implicações Técnicas do Biodiesel em Relação ao Diesel utilizado em Motor, 2005. Disponível em:

<http://www.cct.uema.br/Monografias/EngMecanica/m_em_2006-09.pdf>

LUTTERBACH, M., BARRETO. Avaliação da Tendência à Biocorrosão e da Estabilidade à Oxidação de Biodiesel Metílico de Soja e Mistura B5, 2006. Disponível em:

<<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Armazenamento/AvaliacaoTendencia8.pdf>>

CAMARA, Gil Miguel de Souza. Biodiesel Brasil: Estado Atual da Arte, 2006.

Disponível em: <http://www.cib.org.br/pdf/biodiesel_brasil.pdf>

D'ÁRCE, Marisa Regitano. II Simpósio do Agronegócio de plantas oleaginosas: Matérias-primas para Biodiesel, ESAL/USP, 2006. Disponível em: <<http://www.ciagri.usp.br/~simpol/downloads/02%20Marisa%20ESALQ.pdf>>

ECO ÓLEO. Disponível em: <<http://www.biodieselecooleo.com.br/>>.

FARMER, E. H.; Bloomfield, G. G.; Sundralingam, S.; Sutton, D. A.; Trans. Faraday Soc. 1942, 38, 348.

FERRARI, Roseli Aparecida; OLIVEIRA SILVA, Vanessa da; SCABIO, Ardalla. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. Ponta Grossa, Paraná, Vol. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FERREIRA, A. T. O papel do setor sulcroalcooleiro na economia brasileira. Workshop Agroindústria Canavieira e o Novo Ambiente Institucional, 1998.

FERRES, J. D. Biodiesel. Seminário Os Veículos Automotores e o Efeito Estufa. ABIOVE, AEA, 2002.

HANNA, M. A.; ALI, Y.; CUPPETT, S. L. et al. Crystallization characteristics of methyl tallowate and its blends with ethanol and diesel fuel. Journal of the American Oil Chemists Society. Vol. 73, n. 6, p. 759-763, 1996.

HILL, Darren. Fuelling diesel engines with vegetable oil. Disponível em: <<http://www.vegburner.co.uk/sources.htm>>.

Kirk & Othmer – Enciclopédia de Química Industrial.

KUCEK, Karla Thomas. Otimização da Transesterificação Etílica do Óleo de Soja em meio Alcalino, 2004. Disponível em:

<<http://www.quimica.ufpr.br/~cpgquim/pgq/dissert/M02203.pdf>>

LAURINDO, J. C. Experiência com Biocombustíveis na Cidade de Curitiba. Anais do Congresso de biocombustíveis líquidos em Curitiba. Curitiba, 1998. p. 22.

LAURINDO, J. C.; BUSSYGUIN, G. Estudo preliminar comparativo entre os combustíveis óleo diesel e éster de óleo de soja. Curitiba, Instituto de Tecnologia do Paraná, 1999.

MACEDO, I. C.; NOGUEIRA, L. A. H. Avaliação do Biodiesel no Brasil, Brasília, Distrito Federal, julho de 2004.

MB DO BRASIL. Disponível em: <<http://www.mbdobrasil.com.br>>.

MEIRELLES, Fábio de Salles. Biodiesel. Disponível em: <<http://www.faespsenar.com.br/faesp/economico/EstArtigos/>>.

MENCONI, D. Movido a óleo de cozinha. Revista Isto É (editoriais: Ciência e Tecnologia). São Paulo, n. 1622, 2000.

MITTELBACH, M.; FRANZENS, K. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: specifications and quality control of Biodiesel. Bioresource Technology. Univ. Graz, Austria, Vol. 56, n. 1, p. 7-11, 1996.

MONYEM, A.; VAN GERPEN, J. H.; Biomass & Bioenergy. 2001. p. 317.

NATIONAL BIODIESEL BOARD. Disponível em: <<http://www.biodiesel.org>>.

ÓLEOS ALIMENTARES, 2006. Disponível em:

<<http://www.netresiduos.com/cir/rsurb/oleosalimentares.htm>>

OLIVEIRA, L. Potencial de aproveitamento energético de lixo e de Biodiesel de insumos residuais no Brasil. 2004. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

PARENTE, Expedito José de Sá. Biodiesel: Uma aventura tecnológica em um país engraçado. Disponível em:

<<http://www.tecbio.com.br/Downloads/Livro%20Biodiesel.pdf>>

PETROBRÁS S.A, 2001 (página 28).

Disponível: <<http://www.petrobras.com.br/conpet/fatconve.htm>>.

PIMENTA, V. Alternativa para motorização Diesel: Biodiesel e gás-diesel. Disponível em: <<http://www.aea.org.br>>.

PRANKL, Heinrich. Stability of Biodiesel – BIOSTAB – Federal Institute of Agricultural Engineering, 2003.

Perry's Chemical Engineering Handbook, 5ª edição.

RABELO, Ivan Darwiche. Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a Biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura. 2001. 112 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) – Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná.

RAMALHO, Valéria Cristina. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos, 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422006000400023&script=sci_arttext>

RYAN, T. W.; DODGE, L.; CALLAHAN, T. J. The effects of vegetable oil properties on injection and combustion in two different diesel engines. Journal of the American Oil Chemists' Society. V. 61, n.10, p. 610-619, 1984.

SEMINÁRIO DE BIODIESEL DO ESTADO DO PARANÁ. Programa de testes para o uso da mistura Diesel/Biodiesel. Londrina: Universidade Estadual de Londrina, 2003.

SAAD, Emir Bolzani. Etanólise do Óleo de Milho empregando Catalisadores Alcalinos e Enzimáticos, 2005. Disponível em:
<<http://www.quimica.ufpr.br/~cpgquim/pgq/dissert/M03205.pdf>>

SEBRAE – Características de Algumas Culturas Oleaginosas com Potencial de Uso Energético. Adaptado de Meirelles F. S. 2003

TECBIO. Disponível em: <http://www.tecbio.com.br>

TICKELL, J. CAIA. From the fryer to the fuel tank: how to make cheap, clean fuel from used vegetable oil. 2ª ed. Sarasota – FL: Green Teach Publishing, 1999.

TSCHÔKE, HELMUT et al. Estrutura e Geometria das Partículas de Fuligem de Combustíveis Diesel. In: Simpósio sobre Tecnologia de Automotivos Brasil-Alemanha, I., 2000. São Paulo: 2000. p. 97-112.

Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Palestras/09-Roberto%20Dabague-Bosch-Anfavea-Sindipecas-Programa...pdf>>.

VALLE, Maria Leticia Murta. Produtos do Setor de Combustíveis e Lubrificantes. Editora Publit, 2007.

WAHNFRIED, Christian M.; CRUZ, Osvaldo A. Biodiesel e Sistemas de Injeção Eletrônicos. Disponível em: <http://www.aea.org.br/docs/seminarios2005/eletroeletronico/5_Biodiesel_e_Sistemas_Eletronicos.pdf>

WIKIPEDIA. Biodiesel. Disponível em: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Biodiesel>>.

Anexos I

Notas das normas da ANP.

- (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 a 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.

Anexos II

Tabelas com todas as análises do teor de água e período de indução realizadas no LAEB/EQ/UFRJ.

Teor de Água para Biodiesel de Soja (COPPETEC) com antioxidantes (ppm)

| Tempo (h) | A | B | C | D | E | F | Soja sem AO |
|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| 0 | 364 | 605 | 556 | 598 | 534 | 558 | 365 |
| | 374 | 630 | 570 | 602 | 532 | 514 | 364 |
| | | | 560 | | | | |
| | | | 559 | | | | |
| | 369 | 618 | 562 | 600 | 533 | 536 | 364 |
| 6 | 375 | 635 | 605 | 629 | 535 | 581 | 432 |
| | 372 | 652 | 630 | 635 | 547 | 592 | 419 |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | 374 | 643 | 618 | 632 | 541 | 586 | 425 |

Teor de Água para Biodiesel de Soja sem antioxidante (COPPETEC) (ppm)

| DATA | 18/4/2007 | 7/8/2007 |
|-----------|---------------|------------|
| Tempo (h) | | |
| 0 | 261,35 | 364 |
| 6 | x | 425 |

Teor de Água para Biodiesel de Girassol(ppm) com antioxidantes

| TEMPO (h) | A | B | C | D | E | F | Girassol sem AO |
|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------------|
| 0 | 426 | 448 | 491 | 421 | 460 | 429 | 426 |
| | 429 | 451 | 490 | 464 | 464 | 430 | 420 |
| | 428 | 449 | 490 | 443 | 462 | 430 | 423 |
| | | | | | | | |
| 6 | 448 | 460 | 501 | 442 | 498 | 456 | 437 |
| | 440 | 457 | 525 | 450 | 496 | 451 | 440 |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | 444 | 459 | 513 | 446 | 497 | 454 | 439 |

[H₂O] no biodiesel de girassol sem antioxidante

| DATA | 1/9/2006 | 6/8/2007 | 8/8/2007 |
|--------------|------------|-------------|-------------------------------|
| | | sem peneira | depois de tratada com peneira |
| | 167 | 2968 | 426 |
| | 169 | 2973 | 420 |
| Média | 168 | 2970 | 423 |

Teor de Água para Biodiesel de Soja + Mamona com antioxidantes (ppm)

| TEMPO (h) | A | B | C | D | E | F | Soja + mamona sem AO |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------------------|
| 0 | 400 | 556 | 789 | 372 | 295 | 541 | 300 |
| | 367 | 553 | 788 | 364 | 300 | 519 | 306 |
| | 383 | 554 | 788 | 368 | 298 | 530 | 303 |
| 6 | 389 | 549 | 790 | 374 | 312 | 533 | 326 |
| | 399 | 559 | 795 | 387 | 321 | 550 | 322 |
| | 394 | 554 | 793 | 381 | 317 | 541 | 324 |

[H₂O] no biodiesel de soja + mamona(9:1) sem antioxidante

| DATA | 6/3/2007 | 6/8/2007 | 8/8/2007 |
|--------------|------------|-------------|-------------------------------|
| | | sem peneira | depois de tratada com peneira |
| | 289 | 2968 | 300 |
| | 286 | 2973 | 306 |
| Média | 287 | 2970 | 303 |

Teor de Água para Biodiesel de Sebo (ppm)

| TEMPO (h) | A | B | C | D | E | F | Sebo sem AO |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------------|
| 0 | 76 | 312 | 299 | 442 | 292 | 217 | 69 |
| | 71 | 317 | 298 | 438 | 291 | 213 | 62 |
| | 73 | 314 | 299 | 440 | 292 | 215 | 66 |
| 6 | 185 | 352 | 328 | 502 | 321 | 259 | 177 |
| | 182 | 360 | 348 | 527 | 329 | 264 | 196 |
| | 184 | 356 | 338 | 515 | 325 | 261 | 187 |

[H₂O] no biodiesel de sebo sem antioxidante

| DATA | 6/3/2007 | 13/8/2007 | 14/8/2007 |
|--------------|------------|-------------|-------------------------------|
| | | sem peneira | depois de tratada com peneira |
| | 174 | 1517 | 69 |
| | 170 | 1562 | 62 |
| Média | 172 | 1539 | 66 |

Período de Indução para Biodiesel de Soja (produzido no LAEB) para o Antioxidante A e Biodiesel de Soja (COPPETEC) para os demais.

| Período de Indução (h) | | | | | | |
|------------------------|------|------|------|-------|-------|------|
| Tempo de ação(h) | A | B* | B | C* | C | D |
| 0 | 5,93 | 8,10 | 7,13 | 13,82 | 13,81 | 6,97 |
| | 5,96 | 7,64 | 7,2 | 14,01 | 13,83 | 7,26 |
| | 5,95 | 7,87 | 7,17 | 14,98 | 10,09 | 7,12 |
| | | | | 15,05 | 10,35 | |
| | | | | 13,91 | 10,22 | |
| | | | | 14,06 | | |
| | | | | 14,31 | | |
| 1,5 | 5,92 | 7,55 | 7,62 | 12,67 | 8,63 | 7,69 |
| | 5,82 | 7,04 | 7,65 | 12,35 | 8,64 | 7,15 |
| | 5,87 | 7,30 | 7,64 | 13,67 | 9,77 | 7,42 |
| | | | | 13,65 | 9,86 | |
| | | | | 13,66 | 9,82 | |
| 3 | 6,03 | 7,25 | 7,06 | 13,5 | 14,61 | 7,07 |
| | 6,09 | 7,13 | 7,08 | 13,95 | 14,15 | 6,92 |
| | 6,06 | 7,19 | 7,07 | 13,73 | 9,88 | 7,00 |
| | | | | | 9,89 | |
| | | | | | 9,89 | |
| 4,5 | 6,56 | 7,28 | 6,5 | 14,89 | 6,50 | 7,26 |
| | 6,28 | 7,70 | 7,98 | 14,79 | 6,50 | 7,3 |
| | 6,18 | 7,49 | 7,24 | 14,84 | 9,58 | 7,28 |
| | 6,16 | | | | 9,58 | |
| | 6,30 | | | | 9,58 | |
| 6 | 6,03 | 7,48 | 7,32 | 13,06 | 9,31 | 5,96 |
| | 6,02 | 7,51 | 7,53 | 12,98 | 9,27 | 5,92 |
| | 6,03 | 7,50 | 7,43 | 13,02 | 9,29 | 5,94 |
| 18 | 5,98 | 7,32 | 6,68 | 12,72 | 7,63 | 6,02 |
| | 6,01 | 7,25 | 6,45 | 12,63 | 7,69 | 6,06 |
| | 6,00 | 7,29 | 6,57 | 12,68 | 7,66 | 6,04 |
| 24 | 6,27 | 6,99 | 7,63 | 10,08 | 8,17 | 6,03 |
| | 6,35 | 6,71 | 7,67 | 10,15 | 7,88 | 6,19 |
| | 6,31 | 6,85 | 7,65 | 10,12 | 7,52 | 6,11 |
| | | | | | 8,00 | |
| | | | | 7,89 | | |
| 36 | 5,26 | 6,84 | 6,99 | 10,02 | 7,60 | 6,03 |
| | 5,22 | 6,81 | 7,08 | 9,94 | 7,71 | 6,07 |
| | 5,24 | 6,83 | 7,04 | 9,98 | 7,80 | 6,05 |
| 48 | 5,32 | 6,85 | 6,82 | 9,05 | 6,66 | 5,98 |
| | 5,46 | 6,92 | 6,82 | 9,15 | 6,31 | 6,06 |
| | 5,39 | 6,89 | 6,51 | 9,10 | 6,49 | 6,02 |
| | | | 6,59 | | | |
| | | 6,69 | | | | |

