



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE - UERN  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS - FANAT  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS - PPGCN  
MESTRADO ACADEMICO EM CIÊNCIAS NATURAIS - MCN



VASCO DE LIMA PINTO

EFEITOS DO ENVELHECIMENTO NA DEGRADAÇÃO TERMOXIDATIVA DO SEBO  
BOVINO E SEUS BIOCOMBUSTIVEIS VIA ANALISE DE UV – VIS

MOSSORÓ - RN

2014

VASCO DE LIMA PINTO

EFEITOS DO ENVELHECIMENTO NA DEGRADAÇÃO TERMOXIDATIVA DO SEBO  
BOVINO E SEUS BIOCOMBUSTÍVEIS VIA ANÁLISE DE UV – VIS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais. Área de concentração: Recursos Naturais.

Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr. Luiz Di Souza

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup> Dra. Anne Gabriela D. Santos

MOSSORÓ - RN

2014

VASCO DE LIMA PINTO

EFEITOS DO ENVELHECIMENTO NA DEGRADAÇÃO TERMOXIDATIVA DO SEBO  
BOVINO E SEUS BIOCOMBUSTÍVEIS VIA ANÁLISE DE UV – VIS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais. Área de concentração: Recursos Naturais.

Aprovada em: \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. Luiz Di Souza/Presidente  
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte - UERN

---

Prof. Dr. Luiz Gonzaga de Oliveira Matias/Membro Interno  
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte - UERN

---

Prof<sup>a</sup> Dra. Luzia Patrícia Fernandes de Carvalho Galvão/Membro Externo  
Universidade Potiguar - UnP

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo.”

Albert Einstein

## AGRADECIMENTOS

Ao **Senhor meu Deus** por guiar meus passos e me mostrando o caminho certo a seguir, por me vestir com tua poderosa armadura de proteção nas horas que mais precisei em minha vida, por amparar-me a qualquer hora do dia e dar força pra continuar vencendo os desafios passados e por me dar a certeza de que estará comigo para enfrentar os que ainda virão.

Aos meus pais, **Raimundo Pinto Filho** e **Veracilda de Lima Pinto**, por me ensinarem a ser um homem de verdade, por se fazerem exemplos de vida pra mim e por acima de tudo sempre me darem toda a atenção, carinho, ajuda, compreensão, apoio e amor que um filho pode e precisa ter.

Aos meus irmãos **Vinicius Ramires de Lima Pinto** e **Virna Raiane de Lima Pinto** pelo apoio, amizade, amor e carinho.

A minha Esposa **Tatiana Lucas de Oliveira**, pelo apoio nos momentos difíceis, em que pensei estar sozinho, por se fazer presente e se tornar carne da minha carne por ter a incrível capacidade de me entender e aconselhar quando necessário.

A Minha Filha **Anna Beatriz de Oliveira Lima** que está por vir, por me dar vida nova e mais energia para seguir em frente vencendo as barreiras e conquistando o impossível, pois minha vida agora gira em torno de você. Por me dar esse combustível a mais para ti dar um futuro muito melhor e sem tantas dificuldades.

Ao meu amigo de sempre, guia e pai por adoção, professor Dr. **Luiz Di Souza**, por ser, inexplicavelmente, de fundamental importância na minha pós-graduação, como professor, como orientador e como amigo para me acalmar quando estive preocupado com

análises e discussão de resultados. Por me ensinar a pensar e despertar a curiosidade científica para que assim eu pudesse me tornar o pesquisador que sou hoje.

A professora Dra. **Anne Gabriella Dias Santos**, pela Co-orientação em jornada científica, por sempre estar disposta a ajudar na produção e execução deste trabalho.

Ao Professor Dr. **Vinícius Patrício da Silva Caldeira**, por me ajudar na tabulação dos dados finais deste trabalho.

Ao Professor Dr. **Geraldo Eduardo da Luz Júnior**, da Universidade Estadual do Piauí – UESPI, por se dispor a me receber no seu laboratório e por ajudar na realização de análises do presente trabalho.

A técnica Me. **Adriana Paula Batista dos Santos**, por estar presente e disposta a ajudar, me ajudando a realização das análises finais do trabalho.

A todos meus colegas do Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais – LACAM da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN. Em especial a **Patrick Nunes Farias**, pelas análises de caracterizações físico-químicas realizadas durante toda a pesquisa e a **Gilberto Gomes Freire Junior**, por ajudar nas análises finais do trabalho. Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho.

A todos **VOCÊS**, Meu muito Obrigado!

## RESUMO

Neste estudo a matéria-prima utilizada foi obtida no abatedouro municipal de Mossoró – RN e o diesel sem nenhum aditivo foi gentilmente doado pela Petrobras, sendo que ambos foram caracterizados e em seguida o biodiesel de sebo bovino foi sintetizado. O ecodiesel foi preparado a partir da mistura deste com o diesel mineral, sem aditivos e antioxidantes. Analisaram-se as propriedades físico-químicas dos ecodieseis B15 e B20, e fez-se o monitoramento das mudanças na qualidade físico-química destes materiais e do biodiesel em função do tempo de armazenamento à temperatura ambiente. O estudo da estabilidade térmica do biodiesel foi acompanhado, também, através da sua degradação termoxidativa em três temperaturas (60, 80 e 110 ° C) via monitoramento das mudanças nas bandas de absorção molecular na região do UV-Vis e de FTIR, causadas pela formação de compostos (peróxidos) derivados da degradação. Os resultados indicam alterações de propriedades causadas por mudanças na composição do material ao longo do tempo, durante o período de armazenamento e alterações do biodiesel quando submetido a envelhecimento em diferentes temperaturas. Isto ocorre devido a sua degradação fotooxidativa, que provoca a quebra das cadeias, aumenta a mobilidade e o empacotamento das mesmas, aproximando-as e aumentando a interação intermolecular (forças de ligação secundárias). As análises espectroscópicas no UV-visível e no FTIR confirmaram as modificações estruturais no biodiesel e que estes sofrem degradação termoxidativa, quando sujeitos a armazenamento por longo tempo na temperatura ambiente e/ou aumento de temperatura em curto período de tempo. Desta forma, conclui-se que a metodologia utilizada é adequada para o monitoramento da estabilidade termoxidativa do biodiesel e que, após dez meses de armazenamento na temperatura ambiente, apesar das mudanças encontradas nos ecodieseis e biodieseis, ambos continuaram com as propriedades físico-químicas analisadas na faixa permitida pela legislação, exceto a viscosidade cinemática. Os resultados, no entanto indicam que as mudanças ainda estão em andamento e que precisam ser monitoradas por mais tempo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Sebo bovino, ecodiesel, estabilidade termoxidativa.

## ABSTRACT

In this study the raw material was obtained in the municipal slaughterhouse of Mossoró-RN and diesel was kindly donated by Petrobras of pure form, both of which were featured and then the beef tallow biodiesel was synthesized. The ecodiesel was prepared from the mixture of this with mineral diesel, without additives and antioxidants. Analyzed the physico-chemical properties of ecodieseis B15 and B20, and the monitoring of changes in physico-chemical quality of these materials and biodiesel as a function of the length of time in storage at room temperature. The study of thermal stability of biodiesel was accompanied, too, through their termoxidativa degradation in three temperatures (60, 80 and 110° C) via monitoring the changes in molecular absorption bands in the UV-Vis and FT-IR, caused by the formation of compounds (peroxides) derived from degradation. The results indicate changes of properties caused by changes in the composition of the material over time, during the storage period and changes of biodiesel when subjected to aging at different temperatures. The results indicate changes of properties caused by changes in the composition of the material over time, during the storage period and changes of biodiesel when subjected to aging at different temperatures. This occurs due to its degradation fotoxidativa, which causes the breaking of chains, increases mobility and the packaging thereof, approaching them and increasing the intermolecular interaction (forces of secondary connection). The UV-visible and FT-IR spectroscopic analysis confirmed the structural modifications in the biodiesel and they suffer degradation termoxidativa, when subject to long-term storage at room temperature in temperature increase eou short period of time. Thus, it is concluded that the methodology used is suitable for monitoring the stability of biodiesel and termoxidativa that, after ten months of storage at room temperature, despite the changes found in ecodieseis and biodieseis, both continued with the physico-chemical properties analyzed in the region permitted by law, except the kinematic viscosity. The results, however, indicate that changes are still ongoing and that need to be monitored for longer.

**KEY-WORDS:** beef tallow, ecodiesel, termoxidative stability.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Evolução do degelo na calota polar da Groelândia – USA. ....	20
<b>Figura 2:</b> Matérias primas empregadas na produção de biodiesel no Brasil.....	21
<b>Figura 3:</b> Distribuição energética mundial por fonte. ....	24
<b>Figura 4:</b> Participação de fontes renováveis e não renováveis na matriz energética.....	26
<b>Figura 5:</b> Estrutura do consumo de derivados de petróleo no Brasil.....	27
<b>Figura 6:</b> Formação de dienos conjugados.....	31
<b>Figura 7:</b> Produtos da termoxidação do ácido linoléico.....	32
<b>Figura 8:</b> Conversão de energia a partir de biomassa e seus referentes produtos finais.....	34
<b>Figura 9:</b> Distribuição das fontes energéticas usadas no Brasil.....	35
<b>Figura 10:</b> Reação de Transesterificação.....	37
<b>Figura 11:</b> Esquema geral da auto-oxidação de ácidos graxos poliinsaturados. ....	46
<b>Figura 12:</b> Principais componentes de um termobalança.....	53
<b>Figura 13:</b> Exemplos de curva de TG.....	54
<b>Figura 14:</b> Curva típica para determinação do OIT. ....	58
<b>Figura 15:</b> Sistema reacional utilizado na síntese do biodiesel de sebo bovino.....	66
<b>Figura 16:</b> Mistura reacional antes da lavagem, com as fases (a) biodiesel e (b) glicerina bem separadas.....	66
<b>Figura 17:</b> Procedimento de purificação do biodiesel. a) início da purificação e b) final da purificação.....	67
<b>Figura 18:</b> Exemplo de recipiente de aço inoxidável usado para armazenagem dos Biocombustíveis. (a) vista lateral mostrando a parte externa (b) vista superior mostrando a parte interna e os detalhes para travamento dos mesmos.....	69
<b>Figura 19:</b> Picnômetro usado na medição da densidade das amostras.....	70
<b>Figura 20:</b> Viscosímetro usado na medição da densidade das amostras.....	71
<b>Figura 21:</b> Centrifuga e tubo graduado usado para medir o teor de água e sedimentos (a) tubo volumétrico graduado usado e (b) Centrifuga com controle de velocidade usada.....	72
<b>Figura 22:</b> Sistema usado para fazer a titulação volumétrica. ....	73
<b>Figura 23:</b> Equipamento utilizado para as medidas de ponto de fulgor e combustão.....	75
<b>Figura 24:</b> Estufa utilizada na análise de estresse térmico do B100.....	76
<b>Figura 25:</b> Calorímetro Diferencial de Varredura Shimadzu DSC 60A utilizado para as	

análises de DSC.....	77
<b>Figura 26:</b> Analisador térmico STA 449F3-Júpiter utilizado para fazer as análises de TG/DTG.....	78
<b>Figura 27:</b> Equipamento de análise espectroscópica UV-vis, utilizado na análise da estabilidade termoxidativa.....	79
<b>Figura 28:</b> Curvas de TG para sebo bovino (curva azul a direita) e biodiesel sobrepostas.....	85
<b>Figura 29:</b> Índice de acidez (I. A.) inicial e final do biodiesel e ecodieseis B15 e B20.....	90
<b>Figura 30:</b> Ácidos graxos livres (AGL) inicial e final do biodiesel e ecodieseis B15 e B20.....	90
<b>Figura 31:</b> Índice de Saponificação (IS) inicial e final dos ecodieseis B15 e B20.....	91
<b>Figura 32:</b> Viscosidade (V) inicial e final para biodiesel e ecodieseis B15 e B20.....	91
<b>Figura 33:</b> Densidade (D) inicial e final biodiesel e ecodieseis B15 e B20.....	92
<b>Figura 34:</b> Ponto de fulgor (P. F.) inicial e final biodiesel e ecodieseis B15 e B20.....	92
<b>Figura 35:</b> Ponto de combustão (P. C.) inicial e final biodiesel e ecodieseis B15 e B20...	93
<b>Figura 36:</b> Índice de Iodo (I. I.) inicial e final biodiesel e ecodieseis B15 e B20.....	93
<b>Figura 37:</b> Índice de Peróxido (I. P.) inicial e final biodiesel e ecodieseis B15 e B20.....	94
<b>Figura 38:</b> Efeito do envelhecimento na coloração do biodiesel (Novo e amarelo a esquerda e velho e branco a direita).....	96
<b>Figura 39:</b> Curvas de TG sobrepostas do biodiesel novo e velho.....	96
<b>Figura 40:</b> Espectros de FT-IR (Transmitância) sobrepostos do B100 novo e envelhecido por dez meses na região de 500-4000 $\text{cm}^{-1}$ .....	98
<b>Figura 41:</b> Espectro de FT-IR (Transmitância) sobreposto B15 novo e envelhecido por dez meses na região de 500-4000 $\text{cm}^{-1}$ .....	100
<b>Figura 42:</b> Espectro de FT-IR (Transmitância) sobreposto B20 novo e envelhecido por dez meses na região de 500-4000 $\text{cm}^{-1}$ .....	101
<b>Figura 43:</b> Espectros de FT-IR (Transmitância) sobrepostos do biodiesel, ecodiesel B15 e B20 novos, na região de 500-4000 $\text{cm}^{-1}$ .....	102
<b>Figura 44:</b> Espectros de FT-IR (Transmitância) sobrepostos do biodiesel, ecodiesel B15 e B20 após dez meses de estocagem, na região de 500-4000 $\text{cm}^{-1}$ .....	103
<b>Figura 45:</b> Índices de acidez em função do tempo de estocagem para B100, B15 e B20..	104
<b>Figura 46:</b> Índice de saponificação em função do tempo de estocagem para B15 e B20...	105
<b>Figura 47:</b> Índice de ácidos graxos livres em função do tempo de estocagem para B100, B15 e B20.....	106

<b>Figura 48:</b> Viscosidade em função do tempo de estocagem para B100, B15 e B20.....	107
<b>Figura 49:</b> Densidade em função do tempo de estocagem para B100, B15 e B20.....	108
<b>Figura 50:</b> Ponto de fulgor em função do tempo de estocagem para B100, B15 e B20.....	108
<b>Figura 51:</b> Ponto de combustão em função do tempo de estocagem para B100, B15 e B20.....	109
<b>Figura 52:</b> Curva de absorção no UV-Vis para o B100 em 2, 4, 6 e 8 horas sob estresse térmico a 60 °C. e Absorção do pico 2 em função das temperaturas ambiente, 60, 80 e 110 °C.....	110
<b>Figura 53:</b> Absorção do pico 2 em função das temperaturas ambiente, 60, 80 e 110 °C...	112
<b>Figura 54:</b> Curva de Rancimat para o biodiesel novo.....	113
<b>Figura 55:</b> Curva de Rancimat para o biodiesel velho.....	114
<b>Figuras 56:</b> Índice de iodo (I. I.) para o sebo bovino novo e velho.....	115
<b>Figuras 57:</b> Índice de peróxido (I. P.) para o sebo bovino novo e velho.....	115
<b>Figuras 58:</b> Curva de DSC para o biodiesel de sebo bovino inicial e final.....	116
<b>Figuras 59:</b> Análise de OIT do biodiesel de sebo bovino via DSC á 110 °C.....	117
<b>Figuras 60:</b> Análise de OIT do sebo bovino via DSC á 110 °C.....	118
<b>Figuras 61:</b> Curva de extrapolação dos OIT do biodiesel de sebo bovino obtidos via DSC.....	119
<b>Figura 62:</b> Efeito do tempo de envelhecimento na intensidade da banda de absorção de UV-Vis para o B100 na temperatura de envelhecimento térmico de 80 °C.....	133
<b>Figura 63:</b> Efeito do tempo de envelhecimento na intensidade da banda de absorção de UV-Vis para o B100 na temperatura de envelhecimento térmico de 110 °C.....	134
<b>Figura 64:</b> Efeito da temperatura na intensidade da banda de absorção de UV-Vis do pico 1 para diferentes tempos de envelhecimento do B100.....	135
<b>Figura 65:</b> Efeito da temperatura na intensidade da banda de absorção de UV-Vis do pico 3 para diferentes tempos de envelhecimento do B100.....	136
<b>Figura 66:</b> Efeito da temperatura na intensidade da banda de absorção de UV-Vis do pico 4 para diferentes tempos de envelhecimento do B100.....	137
<b>Figuras 67:</b> Análise de OIT do biodiesel de sebo bovino via DSC á 120 °C.....	138
<b>Figuras 68:</b> Análise de OIT do biodiesel de sebo bovino via DSC á 130 °C.....	138
<b>Figuras 69:</b> Análise de OIT do biodiesel de sebo bovino via DSC á 140 °C.....	138

<b>Tabela 1:</b> Matérias primas empregadas na produção de biodiesel por região do Brasil em maio de 2013.....	21
<b>Tabela 2:</b> Localização das reservas comprovadas de petróleo.....	25
<b>Tabela 3:</b> valores padrões de qualidade do biodiesel.....	39
<b>Tabela 4:</b> Valores de referência da composição dos ácidos graxos do sebo bovino.....	41
<b>Tabela 5:</b> Valores típicos das propriedades físico-químicas do sebo bovino.....	42
<b>Tabela 6:</b> Espécies reativas do oxigênio.....	47
<b>Tabela 7:</b> Principais técnicas termoanalíticas.....	52
<b>Tabela 8:</b> Regiões espectrais do infravermelho.....	59
<b>Tabela 9:</b> Propriedades físico-químicas do diesel mineral puro e metodologia usada em suas determinações.....	64
<b>Tabela 10:</b> Caracterização físico-química do sebo bovino.....	81
<b>Tabela 11:</b> Caracterização físico-química de biodiesel de sebo bovino.....	83
<b>Tabela 12:</b> Dados termogravimétricos do sebo bovino e seu biodiesel.....	86
<b>Tabela 13:</b> Caracterização físico-químicas do diesel mineral puro e metodologia usada em suas determinações.....	87
<b>Tabela 14:</b> Caracterização físico-química das misturas B15 e 20 produzidos a partir de biodiesel de sebo bovino.....	87
<b>Tabela 15:</b> Propriedades físico-químicas das amostras.....	89
<b>Tabela 16:</b> Relação dos dados de DSC e Rancimat para estudo da estabilidade oxidativa.....	120

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

<b><math>^1\text{O}_2</math></b>	Oxigênio Singlete
<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>ANP</b>	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
<b>AOCS</b>	<i>Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes</i>
<b>AOM</b>	<i>Active Oxygen Method</i>
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials
<b>B2</b>	2% de Biodiesel no Diesel
<b>B5</b>	5% de Biodiesel no Diesel
<b>B6</b>	6% de Biodiesel no Diesel
<b>B15</b>	15% de Biodiesel no Diesel
<b>B20</b>	20% de Biodiesel no Diesel
<b>B30</b>	30% de Biodiesel no Diesel
<b>B100</b>	100% de Biodiesel no Diesel
<b>BET</b>	Biodiesel Etílico
<b>BME</b>	Biodiesel Metílico
<b>BP</b>	<i>British Petroleum</i>
<b>CAA</b>	<i>Clean Air Act</i>
<b>CEN</b>	<i>Comité Européen de Normalisation</i>
<b>CG</b>	Cromatografia Gasosa
<b>CNPE</b>	Conselho Nacional de Política Energética
<b>DC</b>	Dienos Conjugados
<b>DMA</b>	Análise Mecânica-Dinâmica
<b>DSC</b>	Calorimetria Exploratória Diferencial
<b>DTA</b>	Análise Térmica Diferencial
<b>DTG</b>	Termogravimetria Derivada

<b>FT-IR</b>	<i>Fourier Transformer Infrared Spectroscopy</i> – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.
<b>GIEE</b>	Gases Intensificadores do Efeito Estufa
<b>HC</b>	Hidrocarbonetos
<b>HFCs</b>	Hidrofluorcarbonos
<b>HPAs</b>	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
<b>ICTAC</b>	<i>International Conferderation for Thermal Analysis and Calorimetry</i>
<b>IPCC</b>	<i>Intergovernmental Panel On Climate Change</i>
<b>ISO</b>	International Organization for Standardization
<b>LACAM</b>	Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais
<b>NASA</b>	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
<b>OSI</b>	<i>Oil Stability Instrument</i>
<b>P-DSC</b>	Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada
<b>PNPB</b>	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
<b>R•</b>	Radical Livre
<b>RH</b>	Ácido graxo insaturado
<b>RMN</b>	Ressonância Magnética Nuclear
<b>ROO•</b>	Radical peróxido
<b>ROOH</b>	Hidroperóxido
<b>RPM</b>	Rotações por Minuto
<b>TAG</b>	Triacilglicerídeos
<b>TC</b>	Trienos Conjugados
<b>TG</b>	Termogravimetria
<b>TGA</b>	<i>Thermal Gravimetric Analysis</i>
<b>TG-CG</b>	Termogrametria-Cromatografia Gasosa
<b>TG-CG-MS</b>	Termogravimetria-Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massa
<b>TG-MS</b>	Termogravimetria espectrometria de Massa
<b>TMA</b>	Análise Mecânica Térmica
<b>UERN</b>	Universidade do Estado do Rio Grande do Norte
<b>UFRN</b>	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
<b>USEPA</b>	<i>Environmental Protection Agency</i>

**UV/Vis**      Ultravioleta/Visível

**SBV**      Sebo Bovino Velho

**SBN**      Sebo Bovino Novo

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	19
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	23
2.1	SITUAÇÃO DOS RECURSOS ENERGÉTICOS NO MUNDO.....	23
2.1.1	Carvão mineral.....	23
2.1.2	Gás natural.....	23
2.1.3	Petróleo e derivados.....	24
2.2	SITUAÇÃO ENERGÉTICA NO BRASIL.....	25
2.3	BIODIESEL COMO MINIMIZADOR DE IMPACTOS AMBIENTAIS..	28
2.4	BIOCOMBUSTÍVEIS COMO FONTES ENERGÉTICAS RENOVÁ – VEIS.....	33
2.5	BIODIESEL: DEFINIÇÕES, QUALIDADE E LEGISLAÇÃO.....	36
2.6	ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL.....	38
2.7	MATÉRIAS-PRIMAS USADAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	40
2.8	PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE SEBO BOVINO.....	41
2.9	PROCESSOS DE SÍNTESE DO BIODIESEL.....	43
2.9.1	Transesterificação.....	44
2.10	ESTABILIDADE TERMOXIDATIVA DO BIODIESEL.....	45
2.11	TÉCNICAS DE ANÁLISES DE BIOCOMBUSTÍVEIS.....	47
2.11.1	Caracterização físico-química.....	47
a)	Índice de Acidez.....	48
b)	Ácidos graxos livres.....	48
c)	Índice de Iodo.....	48
d)	Índice de Saponificação.....	49
e)	Massa específica.....	49
f)	Viscosidade Cinemática.....	49
g)	Ponto de Combustão.....	50
h)	Ponto de Fulgor.....	50
i)	Água e Sedimentos.....	50
2.11.2	Análise Térmica.....	51

2.11.2.1	Termogravimetria (TG).....	53
2.11.2.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	55
2.11.2.3	Estabilidade oxidativa via Rancimat.....	56
2.11.2.4	Período de indução oxidativa.....	57
2.11.3	Análise Espectroscópica.....	59
2.11.3.1	Espectroscopia de absorção no Infravermelho.....	59
2.12.3.2	Espectroscopia de absorção no Ultravioleta Visível (UV-Vis).....	60
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>62</b>
3.1	OBJETIVO GERAL.....	62
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	62
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>64</b>
4.1	MATERIAIS.....	64
4.1.1	Sebo Bovino.....	64
4.1.2	Diesel mineral.....	64
4.2	SÍNTESE DO BIODIESEL DE SEBO BOVINO.....	65
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL.....	68
4.4	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ECODIESEIS.....	68
4.5	ESTOCAGEM DOS BIOCOMBUSTÍVEIS (BIODIESEL E ECODIE - SEIS) .....	68
4.6	REALIZAÇÃO DAS MEDIDAS.....	69
4.6.1	Densidade.....	69
4.6.2	Viscosidade cinemática.....	70
4.6.3	Água e Sedimentos.....	71
4.6.4	Índice de Saponificação.....	72
4.6.5	Índice de Acidez.....	73
4.6.6	Ácidos Graxos Livres.....	74
4.6.7	Ponto de fulgor e Combustão.....	75
4.7	ANÁLISES TÉRMICAS.....	76
4.7.1	Análise de OIT por Rancimat.....	76
4.7.2	Análise de OIT por DSC.....	77
4.7.3	Análise Termogravimétrica (TG/DTG).....	78
4.9	CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE ABSORÇÃO NO UV- VÍS.....	78
4.10	CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE ABSORÇÃO NO	

	INFRAVERMELHO MÉDIO POR TRANSFORMADA DE FOURRIER - FT-IR.....	79
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>81</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO SEBO BOVINO.....	81
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL.....	83
5.2.1	Análise termogravimétrica.....	85
5.3	CARACTERIZAÇÃO DO DIESEL.....	86
5.4	CARACTERIZAÇÃO DOS ECODIESEIS.....	87
5.5	EFEITO DO ENVELHECIMENTO NO BIODIESEL E ECODIESEIS B15 E B20 A TEMPERATURA AMBIENTE.....	89
5.6	ACOMPANHAMENTO DO ENVELHECIMENTO POR ESPECTROSCÓPICA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO MÉDIO POR TRANSFORMADA DE FOURRIER. ....	97
5.7	ACOMPANHAMENTO DO ENVELHECIMENTO DOS BIÓCOMBUSTÍVEIS A TEMPERATURA AMBIENTE.....	103
5.8	ACOMPANHAMENTO DO ENVELHECIMENTO A ALTA TEMPERATURA E TEMPERATURA AMBIENTE VIA UV-VIS.....	110
5.9	ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA.....	112
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>121</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>123</b>
<b>8</b>	<b>ANEXOS.....</b>	<b>132</b>
<b>8.1</b>	<b>ANEXO A.....</b>	<b>132</b>
<b>9</b>	<b>APÊNDICES.....</b>	<b>133</b>
<b>9.1</b>	<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>133</b>
<b>9.2</b>	<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>135</b>
<b>9.3</b>	<b>APÊNDICE C.....</b>	<b>138</b>

## 1 INTRODUÇÃO

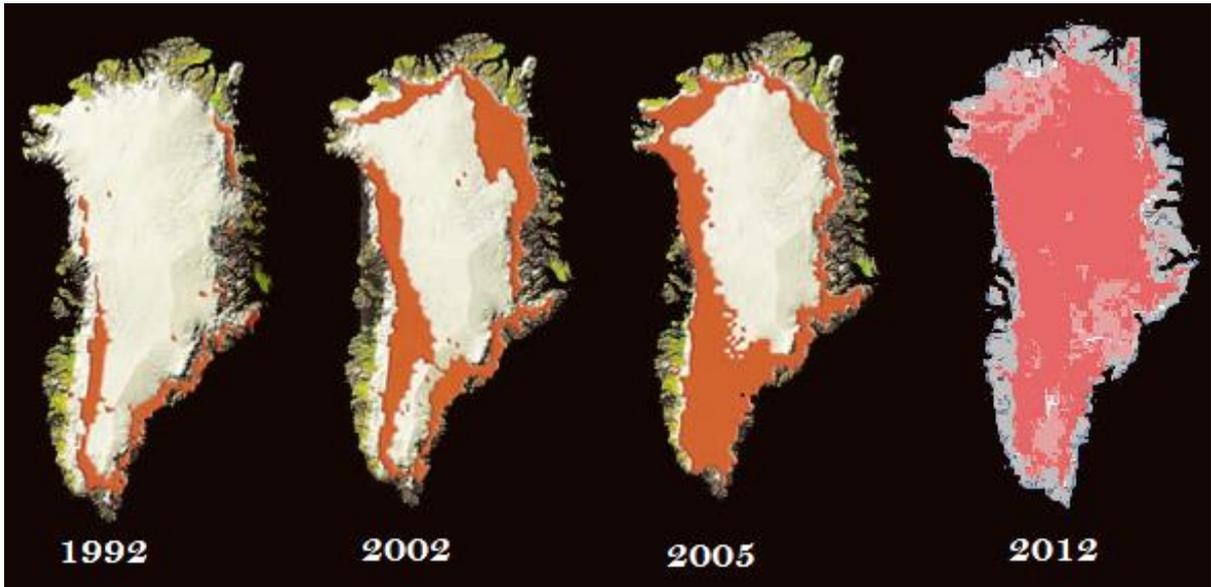
A partir da década de setenta, muitos problemas ambientais tornaram-se gritantes e ultrapassaram as fronteiras nacionais. Foi o resultado do desarranjo de processos ambientais regionais ou globais, devido a enormes impactos causados pela sociedade humana. Eles mostraram que a vida humana depende de processos naturais complexos, interconectados, de larga escala, que não pode absorver uma quantidade ilimitada de abusos. A natureza passou a ser vista como algo afetado pela sociedade humana e o conhecimento se tornou necessário para proteger a natureza e corrigir os erros ecológicos (FARIA, 2011).

Segundo o Relatório do *Intergovernmental Panel On Climate Change* (IPCC), (2007), as emissões de gases do efeito estufa (GEE) aumentaram em 70%, entre 1970 e 2004. Considerando-se apenas o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), o crescimento foi da ordem de 80%. Caso essa tendência perdure até o final do século, os modelos do IPCC mostram que a temperatura média do planeta poderá ser acrescida de 1,8 °C a 4,0 °C, considerando-se as melhores estimativas, porém, pode-se variar ainda entre 1,1 °C e 6,4 °C (CAPOBIANCO, 2010, FILHO et al., 2012).

Ricupero (2008) ainda adverte que, se o aumento da temperatura média do planeta se estabilizar entre 2 °C e 2,4 °C, durante a próxima década, calcula-se que haverá o risco de extinção de 30% de todas as espécies animais e vegetais do planeta. Caso o aumento supere 3 °C, as projeções estimam que a extinção atinja entre 40% e 70% das espécies já catalogadas. Além da elevação do nível dos oceanos, espera-se, a destruição de plantações, fomento de guerras e o aumento de pessoas famintas. A História ambiental foi precedida de pesquisas, artigos e livros que influenciaram e contribuíram, antes dos anos 1970, para análises que consideram dialeticamente as relações políticas, sociais e ambientais (FILHO et al., 2012).

Segundo a *National Aeronautics and Space Administration* (NASA), o degelo na Groelândia chegou a 97 %, no verão de 2012 no hemisfério Norte. No Ártico o degelo bateu o recorde histórico, um mês antes do fim do verão. Não há certezas absolutas sobre até que ponto o degelo tem sido resultado das mudanças climáticas, provocadas pela emissão de gases de efeito estufa que geram o aquecimento global. Porém, os dados mostram que os efeitos deletérios do aumento da temperatura, pelo menos em parte, já estão provocando o derretimento das geleiras, além de espalhar secas catastróficas e queimadas (NASA, 2012; ASTROPT, 2012). A Figura 1 mostra a evolução deste efeito durante os últimos anos.

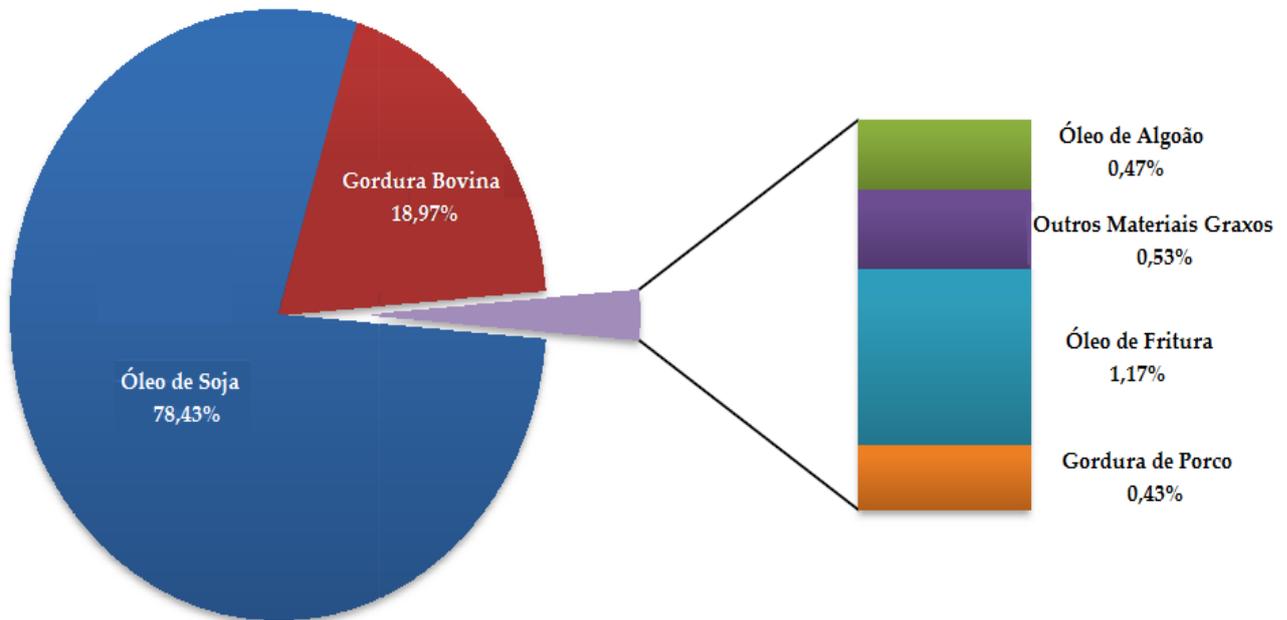
**Figura 1:** Evolução do degelo na calota polar da Groelândia – USA.



Fonte: NASA, 2012, (imagem adaptada).

Os problemas relacionados ao aquecimento global repercutem em todo planeta, sendo a queima dos combustíveis fósseis apontada como uma das principais responsáveis. A literatura reporta que os gases provenientes da combustão dos derivados do petróleo têm relevante contribuição no agravamento do efeito estufa (AMIN, 2009). Desta forma, os governos se viram na necessidade de estudar e investir em novas fontes energéticas que fossem renováveis, socialmente corretas e menos prejudiciais ao meio ambiente. Dentre as várias possibilidades de energias renováveis, a produção de biodiesel usando diferentes matérias-primas como gordura animal, material lipídico de microalgas, óleos vegetais, óleos residuais, surge como fonte de energias alternativas que ajudariam na minimização desse problema (VASUDEVAN et al., 2008; BOTELHO, 2008; NOGUEIRA, 2010; GHISI, 2011; RÓS, 2012).

Segundo uma pesquisa realizada pela ANP, existe uma grande variedade de fontes de óleos vegetais produzidas de diferentes plantas no Brasil, dentre elas, o óleo de soja é a fonte mais utilizada para a produção de biodiesel, seguido de uma boa porcentagem de sebo bovino (Figura 2). Entretanto, segundo Parente (2003), “todos os óleos vegetais podem ser transformados em biodiesel”, havendo diversas espécies vegetais que podem ser utilizadas, tais como mamona, dendê, girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso, óleo de palma e nabo forrageiro (CHAVES et al., 2010; GHISI, 2011).

**Figura 2:** Matérias primas empregadas na produção de biodiesel no Brasil.

Fonte: Boletim mensal ANP (junho de 2013).

O boletim mensal do biodiesel da ANP de junho de 2013 divulgou o percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região em maio de 2013 (Tabela 1), destacando que em todas as regiões, o sebo bovino vem se mantendo como segunda matéria-prima mais utilizada para produção de biodiesel, chegando até pouco mais de 40 % na região Sudeste e aproximadamente 36 % na região Nordeste.

**Tabela 1:** Matérias primas empregadas na produção de biodiesel por região do Brasil em maio de 2013.

Matéria-Prima	Região				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de Soja	79,11 %	63,49 %	87,72 %	50,36 %	79,03 %
Gordura Bovina	20,89 %	35,97 %	9,49 %	40,62 %	19,53 %
Óleo de Algodão		0,55 %	0,94 %	0,22 %	
Outros Materiais Graxos			0,69 %	2,56 %	
Óleo de Fritura Usado			1,15 %	6,22 %	0,24 %
Gordura de Porco					1,19 %
Gordura de Frango					0,01 %

---

Óleo de Palma/Dendê

Ácido Graxo de Óleo de Soja

Óleo de Macaúba

0,02 %

---

Fonte: Boletim mensal ANP (junho de 2013).

Segundo uma pesquisa do sindicato de frios do estado de São Paulo, o uso do sebo bovino para produção de biodiesel em 2009 era de 14,03% (SINDFRIOS, 2009), este resultado nos permite enxergar o aumento de 80,3 % na sua utilização até 2013, como mostra a Tabela 1. Devido a este aumento e suas características ambientais e estratégicas, é pertinente estudar como o biodiesel produzido a partir deste se comporta com o tempo de estocagem em diferentes temperaturas. Alguns trabalhos iniciais mostram que o sebo bovino tem boa resistência a oxidação (MOURA, 2008; KRAUSE, 2008; SANTOS, A. G. 2010; FARIAS et al., 2012, PINTO et al., 2013). No entanto, estes estudos precisam ser ampliados não só por que são tecnologicamente importantes, mas por que as determinações contínuas da degradação das características físico-químicas da mistura com o tempo de estocagem podem servir de base para decisões de natureza técnica sobre tempo máximo de armazenamento antes do uso. Essa preocupação com o tempo de vida útil do biodiesel ao ser estocado, que depende da estabilidade termoxidativa, já vem sendo estudada em nosso laboratório e por outros pesquisadores (MOURA, 2008; SILVA, 2009; OLIVEIRA, 2010; SANTOS, et al., 2011; SOUZA et al., 2011). A estabilidade oxidativa é definida como a resistência da amostra a oxidação. Ela é expressa pelo período de indução, ou seja, pelo tempo em horas, entre o início de medição e o momento em que ocorre um aumento brusco na formação de produtos da oxidação. A decomposição oxidativa, que ocorre quando a estabilidade termoxidativa é baixa, ocasiona diminuição da viscosidade, aumento de densidade e elevação da acidez, dentre outros problemas, o que diminui a qualidade do combustível com o tempo de armazenamento (SANTOS, A. G. 2010, SOUZA et al., 2011).

Diante do exposto, o trabalho obteve o sebo bovino, sintetizou via catalise básica com KOH o seu biodiesel, preparou biodiesel B15 e B20 misturando-o com diesel puro e analisou a qualidade físico-química dos mesmos e da matéria prima usada na sua preparação durante os 10 meses em que ficaram estocados, bem como estudou a degradação termoxidativa em função do tempo de estocagem do sebo bovino e de seus biocombustíveis através de análises no UV-vísivel e confirmação por análises de FT-IR , Rancimat, DSC e TG/DTG.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 SITUAÇÃO DOS RECURSOS ENERGÉTICOS NO MUNDO

O mundo precisa de energias que possam atender a demanda de energética necessária para o seu desenvolvimento. Dentre estas energias podemos citar o carvão mineral, o gás natural e o próprio petróleo conhecido como “ouro negro”, matéria-prima essencial para a economia atual. Estas fontes energéticas são relatadas abaixo.

#### 2.1.1 Carvão mineral

O carvão mineral foi o primeiro combustível fóssil a ser usado em grande escala, e ainda está em posição de destaque no cenário energético mundial, sendo que apresenta maior importância em processos industriais (HUBER et al., 2008, SANTOS, A. G. 2010). No Brasil, o carvão tem grande utilidade na indústria siderúrgica. Este processo exige a utilização de carvão de grau metalúrgico, que é importado em sua totalidade. Na geração de eletricidade, utiliza-se o chamado carvão vapor, produzido no país. O maior problema do uso do carvão é que ele é considerado um “combustível sujo”, pois emite gases poluentes em grandes proporções, porém novas técnicas de utilização mais “limpa” do carvão vêm fazendo com que esta fonte seja considerada uma matriz energética mais limpa (SANTOS, A. G. 2010).

#### 2.1.2 Gás natural

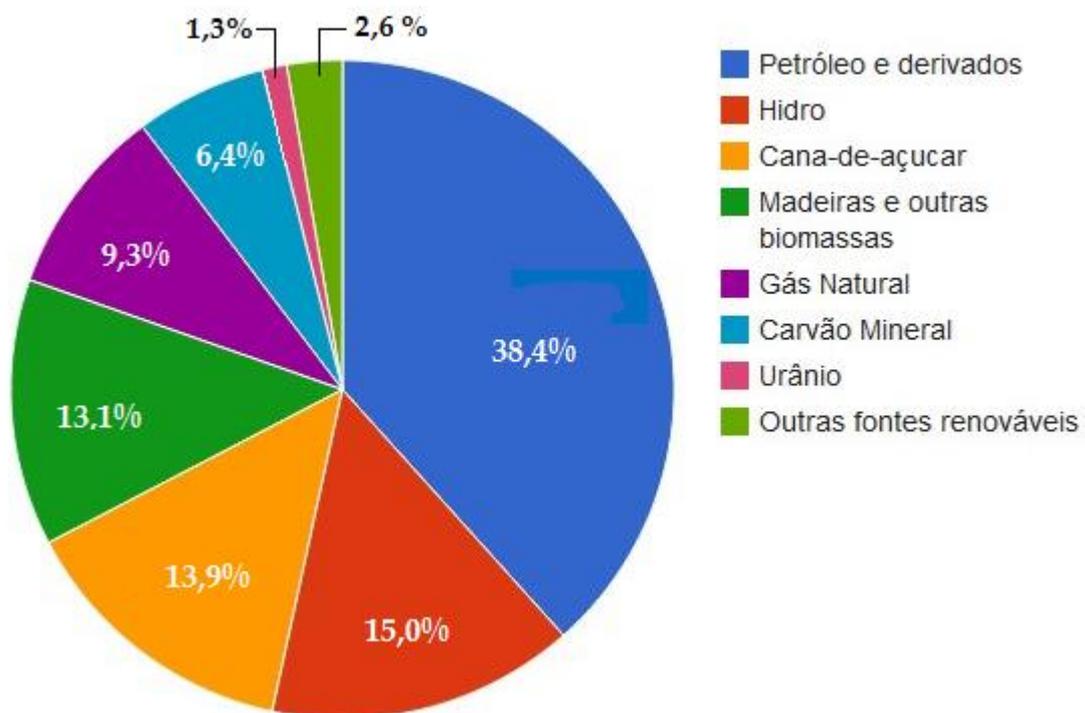
Desde 1980, as reservas comprovadas de gás natural têm crescido a uma taxa de 3,4% ao ano, ao passo que as reservas de petróleo crescem 2,4% ao ano. O volume das reservas comprovadas dobrou neste período, devido, principalmente, a sucessos exploratórios e novas técnicas de avaliação de alguns campos existentes (CHRISTOU et al., 2008). A exploração do gás natural ainda é menor que a do petróleo, e muitos campos ainda não foram totalmente mapeados.

Segundo Santos (2010), “Este combustível é mais utilizado nos setores industrial e energético, porém, o setor de transporte vem aumentando a utilização deste nos últimos anos. Todavia, o país enfrenta alguns problemas no fornecimento devido às instabilidades políticas na Bolívia, principal fornecedor externo, o que tem influenciado nos preços, afetando principalmente o setor industrial”.

### 2.1.3 Petróleo e derivados

Quando se fala sobre fontes energéticas fósseis a que obtêm maior destaque em utilização é o petróleo e seus derivados. Isso pode ser visualizado na Figura 3.

**Figura 3:** Distribuição energética mundial por fonte.



Fonte: BRASIL, 2006.

As reservas comprovadas de petróleo, avaliadas pelo Conselho Mundial de Energia e pela *British Petroleum* (BP) ainda são suficientes para permitir uma base de

consumo de médio prazo (VICHI et al., 2009). Segundo dados do Conselho (muito próximos aos da BP), com base nas informações dos países membros, as reservas mundiais eram, ao final de 2005, de 1.238 trilhões de barris (160 bilhões de toneladas), cerca de 18,6 m<sup>3</sup> acima dos valores ao final de 2002. A localização das reservas comprovadas pode ser vista na Tabela 2 (TZIMAS et al., 2005; VICHI et al., 2009; SANTOS, A. G. 2010).

**Tabela 2:** Localização das reservas comprovadas de petróleo.

<b>Região</b>	<b>Reservas (trilhões de barris)</b>	<b>Participação (%)</b>
Oriente Médio	755,3	61,0
Europa e Eurásia	143,7	11,6
África	117,5	9,5
América do Sul e Central	111,2	9,0
América do Norte	69,3	5,6
Ásia/Pacífico	40,8	3,3
Total	1237,8	100

Fonte: *BP Annual Statistical Review 2008*.

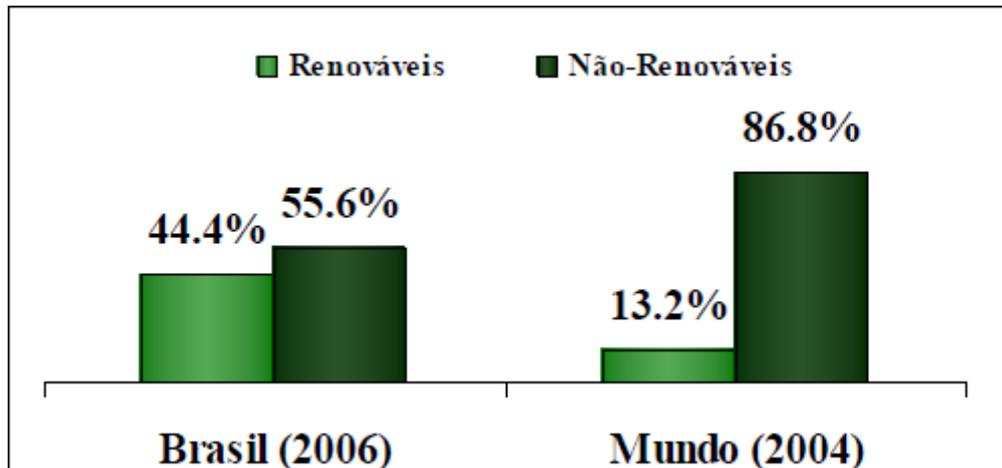
Além destas reservas, há, segundo algumas estimativas otimistas, a possibilidade de recuperação de 244 bilhões de toneladas adicionais, ou seja, um valor 52 % superior às reservas comprovadas atuais. Entretanto, espera-se um aumento do consumo de petróleo durante os próximos 30 anos, de 85 milhões de m<sup>3</sup>/dia em 2006 para 118 milhões de barris/dia em 2030. Além disso, o pico de produção de petróleo deverá ocorrer entre 2010 e 2020 (KOH et al., 2008; VICHI et al., 2009).

## 2.2 SITUAÇÃO ENERGÉTICA NO BRASIL

A matriz energética brasileira é uma das mais limpas do mundo, como mostra a Figura 4, ocupando posição de destaque quanto à participação de fontes renováveis (hidroeletricidade, biomassa etc.). De toda a energia consumida no Brasil, 44,4 % provém de fontes renováveis, ao passo que a participação dessas fontes na matriz energética mundial é de aproximadamente 13%. Entretanto, ainda como mostrado na Figura 4, as fontes não renováveis ainda são predominantes, respondendo por 55,6 % do fornecimento, dos quais

38,8 % provêm do petróleo e derivados; 9,5 %, do gás natural; 5,8 %, do carvão mineral; e 1,5 %, da energia nuclear (RODRIGUES et al., 2007; VICHI et al. 2009).

**Figura 4:** Participação de fontes renováveis e não renováveis na matriz energética.

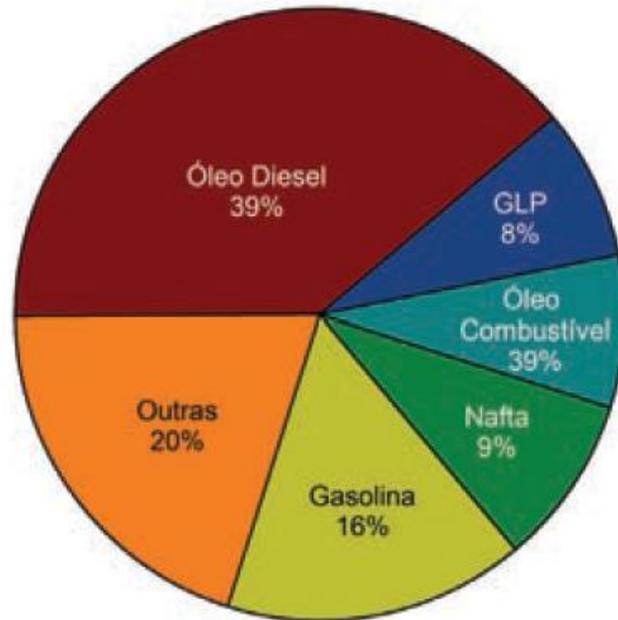


Fonte: Balanço energético nacional (EMPRESA, 2007; CHAVES et al., 2012).

Apesar de o Brasil mostrar destaque no uso de energias renováveis, o principal produto consumido neste país é o óleo diesel derivado do petróleo, fruto da estrutura de transporte de cargas, fortemente dependente do setor rodoviário. Em 2007, houve crescimento de 6 % no consumo de óleo diesel (VICHI et al., 2009).

O Brasil é um país de dimensões continentais, que não possui grandes acidentes naturais, sendo, portanto, talhado para o transporte ferroviário. As razões que levaram o país a optar pelo transporte rodoviário de cargas, em detrimento do transporte ferroviário são eminentemente políticas e fogem ao escopo deste trabalho. Entretanto, a transição para uma matriz energética mais eficiente e menos dependente dos combustíveis fósseis passa necessariamente por uma revisão deste modelo de transporte de cargas. Se considerarmos que aproximadamente 95 % do combustível de um automóvel ou caminhão são gastos para colocar o veículo em movimento e nas retomadas de velocidade, a superioridade do transporte ferroviário sobre o rodoviário fica ainda mais evidente. A estrutura do consumo de derivados de petróleo no Brasil é mostrada na Figura 5 (VICHI et al., 2009).

**Figura 5:** Estrutura do consumo de derivados de petróleo no Brasil



Fonte: VICHI et al., 2009; SANTOS, A. G. 2010.

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo constituído de uma mistura complexa de hidrocarbonetos (HC). Produzido a partir do refino do petróleo, ele é formulado através da mistura de gasóleos, nafta pesada, diesel leve e diesel pesado, proveniente de diversas etapas de processamento de petróleo pesado. A composição em hidrocarbonetos do óleo diesel é diversificada, podendo variar de hidrocarbonetos com 9 a 20 átomos de carbono, os quais podem ser classificados em categorias, tais como: parafinas, oleofinas, naftênicos e aromáticos de acordo com o tamanho e a estrutura química. A predominância depende do petróleo que o originou, assim como do processamento e tratamento a que foi submetido no refino. É utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressão, empregados nas mais diversas aplicações como: automóveis, ônibus, caminhões, locomotivas, máquinas de grande porte e navios, dentre outros (GALVÃO, 2007; SANTOS, A. G. 2010).

Seu principal problema é não ser renovável, nem ecologicamente correto, assim sendo o seu uso contínuo pode gerar futuras crises energéticas e agravar ainda mais os problemas ambientais que o mundo vem sofrendo. Na queima destes combustíveis são emitidas quantidades imensas de poluentes como dióxido e monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e compostos sulfurados, os quais estão diretamente relacionados ao efeito estufa e chuva ácida.

Os veículos movidos a óleo diesel são particularmente grandes emissores de material particulado e a presença de partículas de carvão (muito finas) também é prejudicial à saúde, pois quando inaladas, estimulam o desenvolvimento de tumores, especialmente se associadas com HC aromáticos. Aproximadamente 80 % do material particulado é fuligem (fumaça negra) e esta é composta principalmente de carvão, o qual absorve substâncias tóxicas, irritantes, e cancerígenas (KNOTHE et al., 2005). A fumaça negra é o carbono emitido na forma livre, denominado “coque”. Esta forma de carbono compreende um dos três componentes das emissões de particulados de escapamento dos combustíveis. O segundo é o material hidrocarbônico, o qual é absorvido nos agregados de carbono (chamados de fração solúvel) e também resulta da combustão incompleta do combustível. O terceiro componente é representado pelos sulfatos, que dependem do teor sulfídrico do combustível e da água retida. Os ônibus urbanos são considerados os maiores vilões devido ao grande número deles que circulam nos centros urbanos para fazer o transporte coletivo (SANTOS, A. G. 2010).

### 2.3 BIODIESEL COMO MINIMIZADOR DE IMPACTOS AMBIENTAIS

A maioria dos problemas ambientais existentes na atualidade é causada pela ação direta ou indireta do homem, dentre eles o aquecimento global do planeta, causado pelo chamado efeito estufa, é o que vem tendo maior destaque. A maior parte desta poluição é proveniente das emissões provocadas pela utilização de combustíveis de origem fóssil nos motores. Vários gases que existem naturalmente na atmosfera, quando emitidos em excesso, intensificam o efeito estufa. Os gases metano ( $\text{CH}_4$ ), óxido nitroso ( $\text{NO}_2$ ), ozônio ( $\text{O}_3$ ), hidrofluorcarbonos (HFCs) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), são atualmente os que mais contribuem para o aumento da temperatura do planeta (SANTOS, A. G. 2010).

Diante dos problemas expostos e das perspectivas de agravamento dessa situação, os países viram a necessidade de se reunir para discutir um acordo internacional a fim de minimizar as emissões dos gases do efeito estufa, que é conhecido como protocolo de Kyoto. Este documento previu que, entre 2008 e 2012, os países desenvolvidos reduziriam suas emissões em 5,2 % em relação aos níveis medidos em 1990. O tratado foi assinado por 84 países em 1997 em Kyoto – Japão. Além disso, o acordo, também, influencia o estímulo à substituição do uso dos derivados de petróleo pela energia elétrica e gás natural. Apesar da orientação, hoje em dia temos como possível substituto dos combustíveis derivados do

petróleo o biodiesel, que uma fonte alternativa oriunda de óleos vegetais e/ou gordura animal (PARENTE, 2003; MOURA, 2008; SANTOS, A. G. 2010; PINTO et al., 2012).

A principal vantagem na utilização do biodiesel como fonte alternativa de energia é a diminuição das taxas de emissões dos gases intensificadores de efeito estufa, conseqüentemente, ajuda na minimização da degradação do meio ambiente. Estudos realizados em relação ao biodiesel mostram que a utilização do mesmo ou de misturas deste com o diesel mineral apresentaram algumas vantagens e desvantagens (KEGL 2008; MACLEOD et al., 2008; LAPUERTA et al., 2008; SANTOS et al., 2011).

As principais vantagens estão listadas a seguir:

1. É uma fonte de energia renovável, por ser uma fonte de energia na qual a matéria prima pode ser cultivada;
2. Diminui os efeitos do aquecimento global, pois o uso do biodiesel diminui a emissão de gases na atmosfera, já que 1 tonelada de biodiesel evita a produção de 2,5 toneladas de CO<sub>2</sub>, um dos gases responsáveis pelo efeito estufa que está alterando drasticamente o clima em escala mundial;
3. Reduz 78 % das emissões de poluentes como o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), neste caso, o gás é constituído de carbono neutro, ou seja, quando gerado pela queima do biodiesel, o mesmo é reabsorvido pelas oleaginosas e, combinado com a energia solar, realimenta o ciclo, neutralizando suas emissões;
4. Apresenta reduções significativas nas emissões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs);
5. Desenvolve o setor agropecuário, pois contribui na geração de empregos no setor primário, que no Brasil é de suma importância para o desenvolvimento social e prioridade de nosso atual governo. Com isso, segura o trabalhador no campo, reduzindo o inchaço das grandes cidades e favorecendo o ciclo da economia auto-sustentável essencial para a autonomia do país;
6. Praticamente livre de enxofre, desta forma, seu uso reduz até 98 % de enxofre da atmosfera, já que os gases da combustão de óleos vegetais não emitem dióxido de enxofre, um dos causadores da chuva ácida;
7. É biodegradável, apresenta alta lubricidade, é eficiente como aditivo e ecologicamente correto. O biodiesel funciona em motores convencionais, não requerendo

nenhuma adaptação especial, pode ser usado sozinho ou misturado em qualquer quantidade de diesel de petróleo, aumenta a vida útil dos motores por ser mais lubrificante, é biodegradável, pois após o seu uso pode, em alguns casos, ser decomposto pelos microorganismos usuais no meio ambiente. Desta forma o material quando se decompõe, perde as suas propriedades químicas nocivas em contato com o meio ambiente. Não é tóxico, consome energia própria e depois de extraído o óleo, a torta que sobra, em alguns casos, ainda pode ser usada como ração animal. O biodiesel pode ainda ser usado como aditivo como é o caso do diesel B2 (GRIPPA, 2005; KEGL 2008; MACLEOD et al., 2008; LAPUERTA et al., 2008; RUDOLPH, 2008; DARIO et al., 2008; SYED et al., 2009; SALVADOR et al., 2009; SANTOS, A. G. 2010; SANTOS, et al., 2011; SOUZA et al., 2011; PINTO et al., 2011, GOMES, 2013).

#### 8. Diminuição das emissões de material particulado.

O Biodiesel apresenta, também, algumas desvantagens como:

1. Produz grandes volumes de glicerina. Quando o biodiesel é sintetizado a partir de uma catálise homogênea há produção de grandes volumes de glicerina como subproduto da reação de transesterificação. Este excesso pode diminuir o seu preço a patamares muito inferiores aos atuais e todo o mercado óleo-químico poderá ser afetado, não existindo uma visão clara sobre os possíveis impactos potenciais desta nova oferta de glicerina;

2. Produz energia ligeiramente mais baixa. Se comparada a um volume equivalente do diesel, produz menor quantidade de energia que a produzida na queima do diesel. Em alguns motores, pode haver um ligeiro aumento do consumo de combustível e diminuição da potencia. Em media, há uma redução de, aproximadamente 10 %, na potencia. Em outras palavras, é necessário aproximadamente 1,1 litro de biodiesel para equivaler a 1 litro de diesel tradicional;

3. É mais caro que o diesel regular, visto que depende da área e da matéria-prima utilizada, além de apresentar poucos pontos de abastecimento se comparado ao diesel regular;

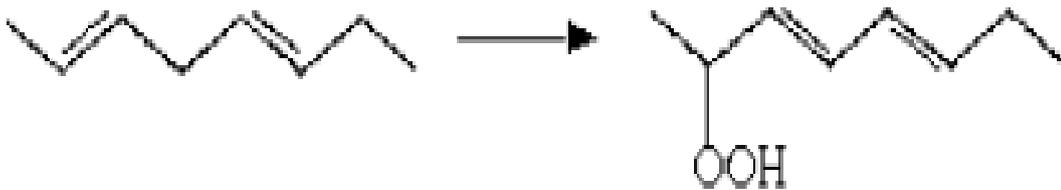
4. Aumenta em até 15 % as emissões de  $\text{NO}_x$ . Com uso do B100, pode ocorrer um aumento de 15 % de  $\text{NO}_x$ , que por exemplo, é o grande responsável pela baixa qualidade do ar em São Paulo;

6. Apresenta problemas com as variações de temperatura. Dependendo da matéria prima utilizada na síntese do biodiesel, o mesmo pode apresentar problemas com as variações de temperatura e em regiões de clima muito frio, o mesmo pode cristalizar, e

consequentemente, ter a viscosidade, a densidade e a tensão superficial aumentada, com os pequenos cristais formados podendo se unir e atrapalhar o funcionamento do motor (MOURA, 2008; SALVADOR et al., 2009; SANTOS, A. G., 2010);

7. A oxidação também é classificada como desvantagem, pois provoca a quebra das cadeias e como consequência variações na densidade e viscosidade do combustível fazendo com que sua qualidade seja afetada, visto que altas densidades e viscosidades são prejudiciais ao motor. A oxidação dos ácidos graxos poliinsaturados ocorre com formação de hidroperóxidos que são compostos altamente instáveis e podem ter suas cadeias quebradas, formando dienos e trienos conjugados (DC e TC respectivamente) com ligações duplas conjugadas (ver Figura 6) (VOIGT, 2009).

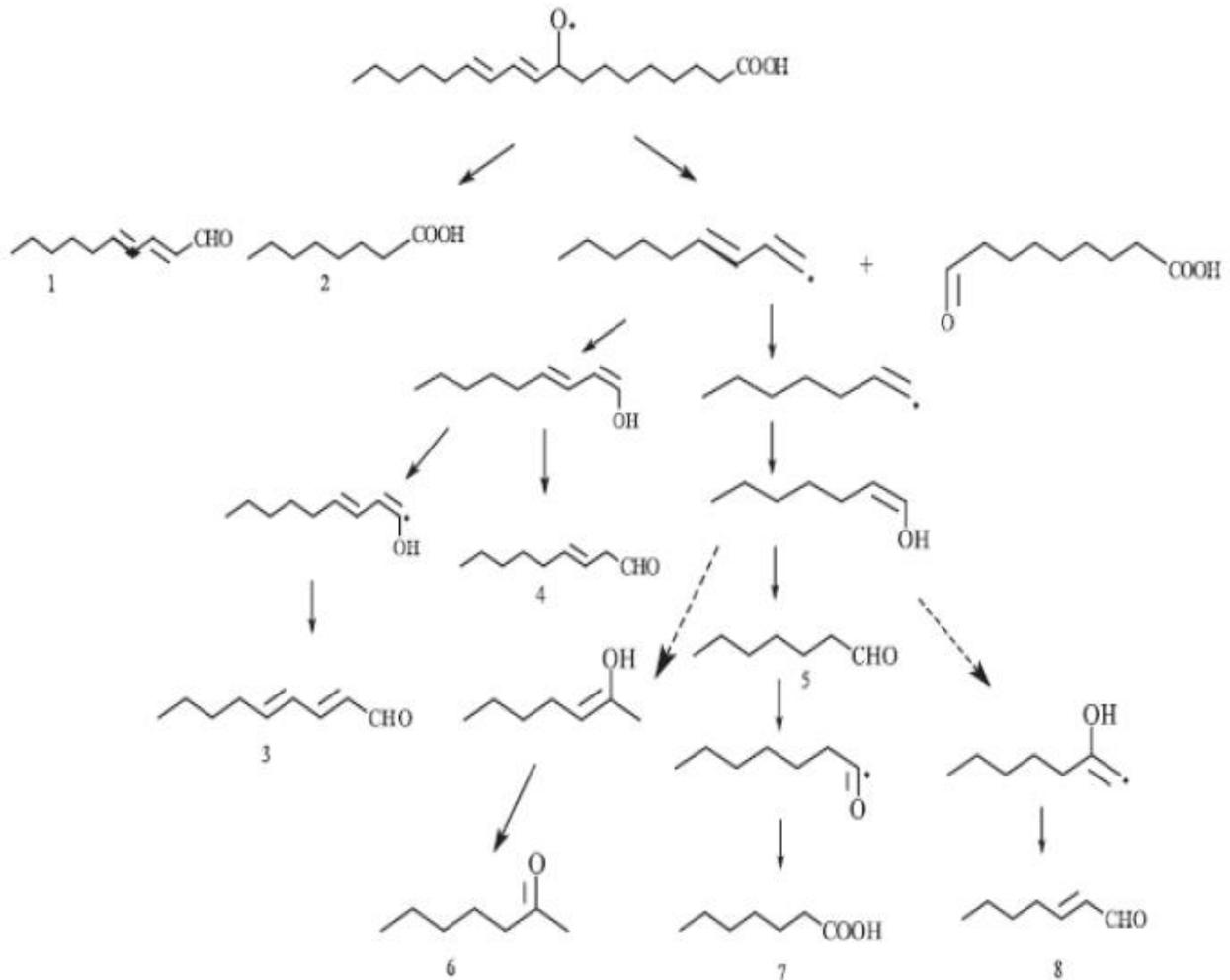
**Figura 6:** Formação de dienos conjugados.



Fonte: VOIGT, 2009.

Durante a estocagem, os hidroperóxidos termolábeis são degradados resultando em radicais alcoxil (Figura 7) e derivados carbonílicos e carboxílicos, contendo de quatro a dez carbonos que causam reversão do sabor do óleo, como sabor de sabão, por exemplo, inerente à hidrólise dos azeites de coco e dendê em alimentos de confeitaria (VOIGT, 2009).

**Figura 7:** Produtos da termoxidação do ácido linoléico.



(1): 2,4 – decadienal; (2): ácido octanóico; (3): 2,4 – nonadienal; (4): 3 – nonenal; (5): heptanal; (6): 2 – heptanona; (7): ácido heptanóico; (8): 2 – heptenal.

Fonte: VOIGT, 2009.

Porém existem diversas precauções que podem ser tomadas para contornar estes problemas e a boa notícia é que o uso de aditivos ou pequenas alterações nos motores, diminui as emissões consideravelmente, ou seja, a maioria das desvantagens têm remediações que podem ser feitas, deixando visível que o biodiesel pode ser uma boa alternativa renovável, socialmente e ambientalmente correta para a diminuição da poluição via queima de combustíveis fósseis. (SALVADOR et al., 2009).

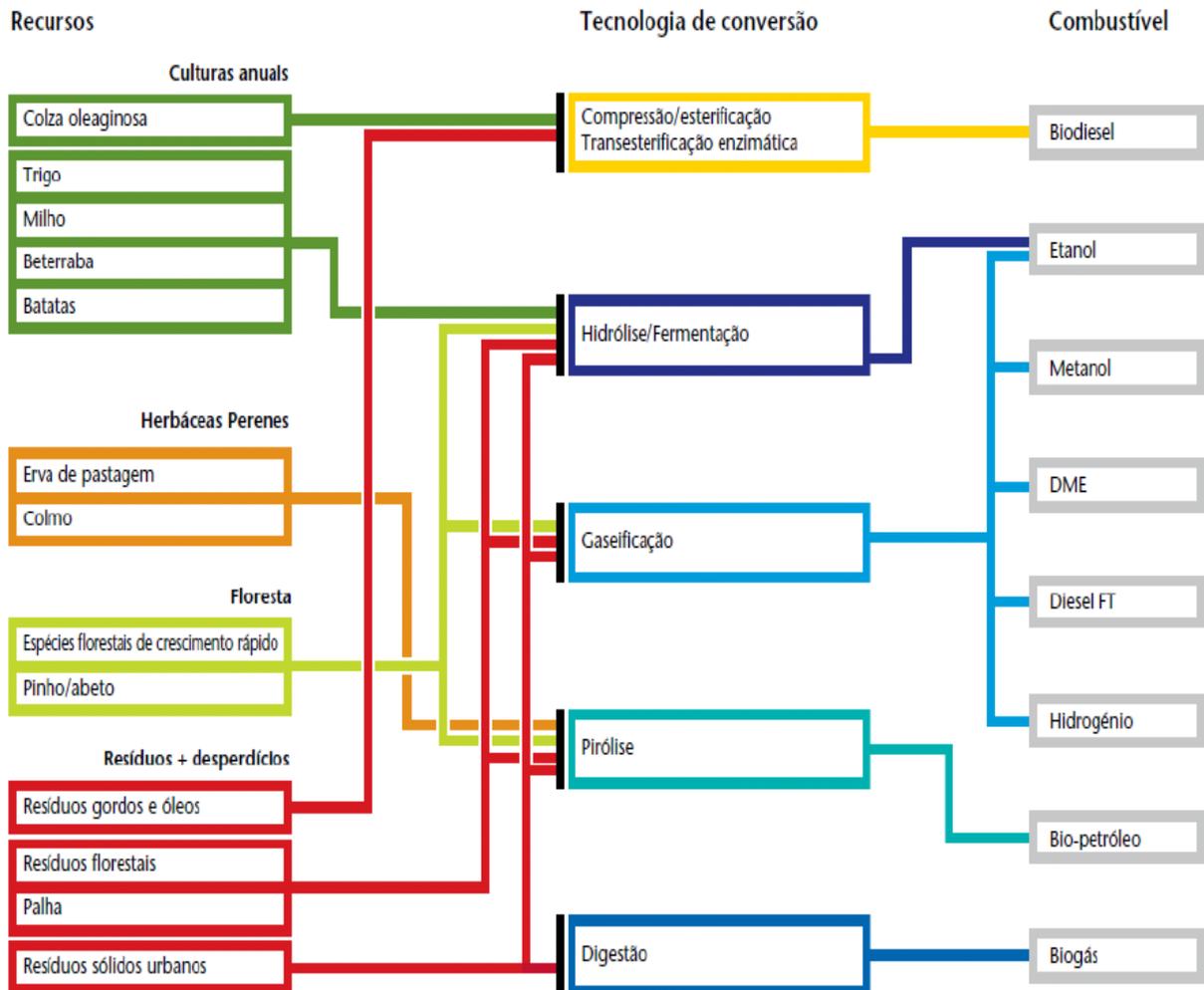
Além das relevantes potencialidades supracitadas, é importante ressaltar que a gordura animal, matérias-primas residuais de alguma atividade de âmbito comercial (como a pecuária) possui elevada potencialidade para produção do biodiesel. Daí a importância de se

estudar e aproveitar o seu potencial, pois a utilização da gordura animal como matéria-prima para produção de biodiesel evita a disposição inadequada de resíduos animais, que na maioria dos casos não recebem nenhum tipo de tratamento e acaba chegando aos rios e córregos provocando inúmeros problemas no meio ambiente, como o processo de eutrofização (TEIXEIRA et al., 2009).

## 2.4 BIOCOMBUSTÍVEIS COMO FONTES ENERGÉTICAS RENOVÁVEIS

O mundo enfrenta um forte e crescente aquecimento global, e dentre as formas de aumentar este efeito desastroso encontra-se a poluição direta causada pelo uso de combustíveis fósseis, visto que este combustível é a base da matriz energética mundial. Os recursos energéticos renováveis, em suas mais diversas vertentes, têm sido historicamente mencionados como um componente importante na busca de uma economia energética sustentável (KNOTHE et al., 2006; VOIGT, 2009; SANTOS, A. G. 2010; SOUZA et al., 2011). Dentre as várias possibilidades de combustíveis renováveis, uma das alternativas é o biodiesel, definido pela lei Nº 11.097 publicada em janeiro de 2005, como “biocombustíveis derivados de biomassa renovável, para o uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente o combustível de origem fóssil”. Nos biocombustíveis estão inseridos diferentes produtos e formas de produção (Figura 8).

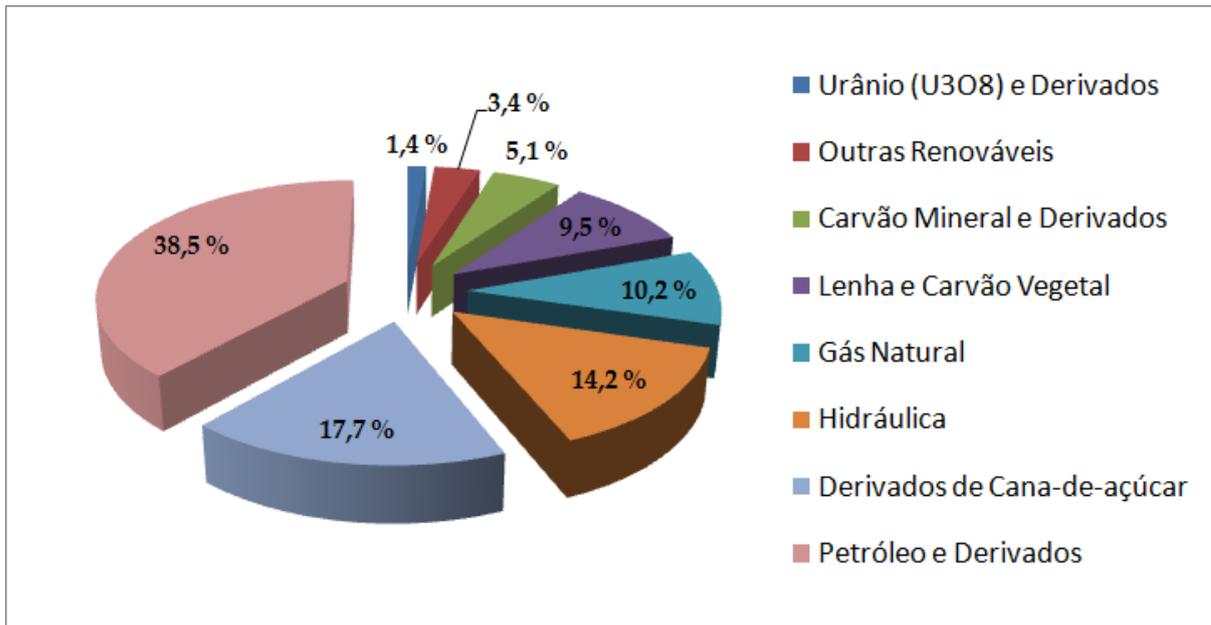
**Figura 8:** Conversão de energia a partir de biomassa e seus referentes produtos finais.



Fonte: PAULO, 2011.

O uso de fontes renováveis, no Brasil, soma um total que gira em torno de 45 % (derivados da cana-de-açúcar, hidráulica, lenhas e carvão vegetal e outras fontes) (Figura 9), porém duas matrizes energéticas (hidrelétricas e derivados da cana-de-açúcar) concentram 70 % dos recursos renováveis do país (GOMES, 2013). Esta situação mostra que o uso de outras fontes de biomassa renovável como a gordura animal, principalmente o sebo bovino, poderiam aumentar e diversificar a matriz renovável no Brasil.

**Figura 9:** Distribuição das fontes energéticas usadas no Brasil.



Fonte: TOLMASQUIM, 2012; GOMES, 2013.

O Brasil está em posição favorável diante desta realidade, devido a sua grande área territorial com potencial agrícola para produção de óleo, bem como para criação de animais e consequente produção do, subproduto sebo. A produção de biodiesel a partir de sebo bovino teve um grande aumento no ano de 2009, chegando a aproximadamente 20 % do biodiesel produzido no Brasil (vide Figura 1) e chegando hoje 41 % em algumas regiões do país (Tabela 1). Sendo, atualmente, a segunda maior matéria-prima utilizada na produção deste biocombustível. Considerando os problemas de abastecimento que vêm ocorrendo com algumas matérias-primas vegetais, a gordura animal (principalmente de bovinos) adquiriu significativa importância, inclusive pelo fato dos projetos industriais para produção de biodiesel poderem ser acoplados a plantas industriais já existentes para o abate de animais. Isto garantiria o abastecimento ao longo do ano, sem maiores preocupações com a procura e, principalmente, gastos com transporte da matéria-prima, podendo gerar economia ao produtor de biodiesel (KRAUSE, 2008). Desta forma, despertou-se para o papel estratégico que essa matéria-prima dispõe como a questão da produtividade de óleo (100 %), o abastecimento sem concorrência e o preço de sua produção (ÖNER et al., 2009; SANTOS, A. G. 2010).

A produção de biocombustíveis tem problemas e traz riscos, mas, por outro lado, viabiliza uma matriz energética, predominantemente, verde/renovável. Por outro lado, os riscos apresentados pelos biocombustíveis, notadamente na parte agrícola, mostram-se passíveis de serem significativamente minimizados a partir de iniciativas energético-

ambientais, político-governamentais e público-institucionais direcionadas à porção agrícola, tais como: a implementação de um efetivo zoneamento agrícola; o aproveitamento de terras devolutas ou de terras liberadas pelo crescente avanço da pecuária intensiva em detrimento da pecuária extensiva e o avanço nas técnicas de cultivo e consorciamento com culturas alimentares (GOMES, 2013). Para se tornarem uma alternativa viável, os biocombustíveis devem garantir ganho energético, benefícios ambientais (redução de emissões GIEE, reaproveitamento de material residual e subprodutos gerados no sistema de produção), competitividade econômica e potencial de produção em grandes quantidades, mas sem ameaçar a produção de bens alimentares (HILL et al., 2009).

## 2.5 BIODIESEL: DEFINIÇÕES, QUALIDADE E LEGISLAÇÃO

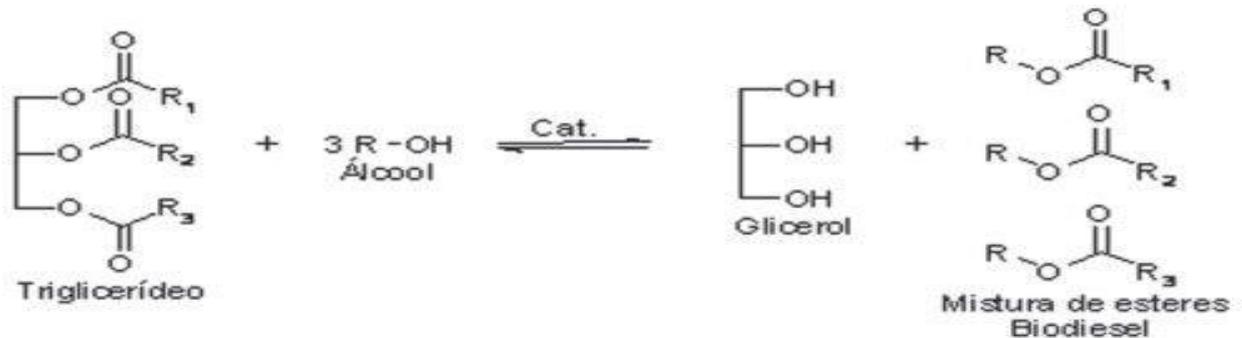
No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, definiu o Biodiesel como sendo um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”. A Resolução ANP nº 42 de 24 de novembro de 2004 delineou a definição contida na lei, como sendo um “combustível composto de alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais” e estabeleceu as normas e especificações do biocombustível, pois, quer seja obtido através de esterificação ou de transesterificação, este deverá ter características físico-químicas semelhantes ao diesel mineral, para que possa substituí-lo, mesmo que parcialmente (MOURA, 2008). O biodiesel é simples de ser usado, biodegradável, não tóxico e, essencialmente, livre de compostos sulfurados e aromáticos (PARENTE, 2003; MOURA, 2008).

Nos EUA o biodiesel é o único combustível alternativo a obter completa aprovação no *Clean Air Act* de 1990 e autorização pela Agência Ambiental Americana (EPA) para venda e distribuição. Os óleos vegetais puros não estão autorizados a serem utilizados como óleo combustível (MOURA, 2008).

Os óleos e/ou gorduras são transformados em biodiesel através da reação de transesterificação (Figura 10) passando suas características, como a sensibilidade a luz para o

mesmo, passando a sofrer oxidação por ação da luz e ou também por ação da temperatura ou de outras fontes de energia.

**Figura 10:** Reação de Transesterificação.



Fonte: SANTOS, A. G. 2010.

Nos Estados Unidos o biodiesel é definido como um mono-alkiléster derivado de óleo vegetal ou gordura animal conforme especificação ASTM D6751 para uso em motores diesel, refere-se ao combustível puro ou misturado com diesel, denotado “BX”, em que o “X” representa a percentagem de biodiesel nessa mistura (MOURA, 2008). O biodiesel encontra-se registrado na agência de Proteção Ambiental Americana – USA/EPA (*USA Environmental Protection Agency*) como combustível ou aditivo do mesmo, podendo ser usado puro a 100 % (B100), em misturas com o diesel de petróleo (ecodiesel) com uma proporção 1 a 5 % como aditivo (KRAUSE, 2008; GOMES, 2013).

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), prevê a substituição progressiva dos combustíveis fósseis por biodiesel via mistura deste no diesel mineral. Essa mistura é denominada óleo diesel B ou ecodiesel e, assim como o combustível de origem fóssil, requer determinados cuidados para que a qualidade do produto se mantenha ao longo de toda a cadeia de abastecimento, da produção até o consumidor final. A lei Nº 11.097 prevê a adição do biodiesel ao diesel mineral até porcentagens pré-determinadas. O combustível obtido dessa mistura pode apresentar várias proporções de biodiesel, sendo que em janeiro de 2010 a ANP colocou em vigência o uso do B5 (BRASIL, 2005). Esta mistura é utilizada na combustão do motor a diesel sem nenhuma modificação, visando minimizar efeitos nocivos ambientais do uso do diesel puro e os fatores que afetam a vida útil do motor no caso do uso puro ou de grandes quantidades de biodiesel na mistura (KNOTHE et al., 2006).

A ANP verificou uma crescente demanda de solicitações de autorização para uso experimental e específico de misturas contendo até 20 % de biodiesel em óleo diesel. Dessa forma, estabeleceu por meio da Resolução N° 2 de 12 de Janeiro de 2011 a liberação do ecodiesel B6 a B20 para uso experimental em frotas cativas ou em equipamento industrial específico, nos termos da regulamentação da ANP vigente (BRASIL, 2011). No entanto, para que isso ocorra, é necessário que este produto tenham qualidade comprovada, assim a resolução N° 14 da ANP estabelece o controle do padrão de qualidade e especificações para a produção e comercialização de biodiesel e ecodiesel visando proteger os consumidores e o meio ambiente de combustíveis de má qualidade (BRASIL, 2008). Diante das informações citadas, e levando-se em consideração a atual adição obrigatória de 5 % de biodiesel no óleo diesel e a resolução ANP N° 2, se faz necessário estudar o comportamento das misturas para observar se obedecem a legislação vigente e também avaliar a degradação termoxidativa com o tempo de estocagem (VOIGT, 2009; TAVARES, 2009). Pensando na forma correta de se manipular e armazenar este produto, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) elaborou e publicou um manual de orientações e procedimentos para o manuseio e armazenagem deste combustível (BRASIL, 2010).

## 2.6 ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL

É de suma importância cumprir a especificação do biodiesel, pois isso garante a sua qualidade, ou seja, um produto adequado ao uso. Existem dois grupos de cuidados na especificação de normas: os que pertencem ao que se denomina “padrão de identidade” e o que se denomina “padrão de qualidade”. O padrão de qualidade diz respeito ao uso do produto, as normas relacionadas têm a intenção de garantir um bom desempenho do motor a diesel, sem que se tenha qualquer tipo de problema. Desta forma, a padronização do biodiesel é um pré-requisito para ser introduzido no comércio. As normas que dizem respeito ao padrão de identidade têm o objetivo de assegurar que o produto não seja adulterado (MOURA, 2008).

No Brasil, a ANP editou as especificações, que regula os padrões e procedimentos, com as portarias: nº 240 (a qual consiste do uso de combustíveis não especificados, isto é, aqueles cujas características não estão definidas por dispositivos legais expedidos pela ANP), e a de nº 255 (trata das limitações que oferece para o aproveitamento de todos os óleos vegetais que se encontram disponíveis no território nacional). No entanto, é

importante frisar que a especificação define a qualidade do produto a ser utilizado puro, ou seja, sem a sua diluição com diesel de petróleo (MOURA, 2008).

A determinação das características do biodiesel é feita segundo as normas da “Associação Brasileira de Normas Técnicas” (ABNT), “*American Society for Testing and Materials*” (ASTM), “*International Organization for Standardization*” (ISO) e do “*Comité Européen de Normalisation*” (CEN), de acordo com a Portaria da ANP N°. 003 (Brasil, 2003) a padronização das qualidades físico-químicas das matérias primas e de todas as fases da cadeia produtiva é imprescindível, para a qualidade e para que se obtenham os benefícios desejados com o uso do biodiesel e ou do diesel B. A resolução N° 14/2012 da ANP estabelece o controle do padrão de qualidade (Tabela 3) e especificações para a produção e comercialização de biodiesel e diesel B visando proteger os consumidores e o meio ambiente de combustíveis de má qualidade.

**Tabela 3:** valores padrões de qualidade do biodiesel

<b>Característica</b>	<b>Unidade</b>	<b>Brasil ANP 07/2008</b>	<b>UE EM 14214</b>	<b>EUA ASTM D6751</b>
<b>Aspecto</b>	---	Límpido e isento de impurezas	---	---
<b>Massa específica*</b>	kg/m <sup>3</sup>	850-900 a 20 °C	860-900 a 15 °C	---
<b>Viscosidade Cinemática a 40 °C*</b>	mm <sup>2</sup> /s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
<b>Água e sedimentos, Max.*</b>	% volume	---	---	0,05
<b>Ponto de Fulgor, mín.*</b>	°C	100	120	130
<b>Enxofre Total, Max.*</b>	mg/kg	50	10	15
<b>Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.*</b>	°C	19	Por região	---
<b>Teor de éster, min.</b>	% massa	96,5	96,5	---
<b>Índice de acidez, máx.</b>	mg KOH/g	0,50	0,5	0,5
<b>Glicerina livre, máx.</b>	% massa	0,02	0,02	0,02
<b>Glicerina total, máx.</b>	% massa	0,25	0,25	0,24

<b>Monoglicéridos</b>	% massa	Anotar	0,8 (máx.)	---
<b>Diglicéridos</b>	% massa	Anotar	0,2 (máx.)	---
<b>Triglicéridos</b>	% massa	Anotar	0,2 (máx.)	---
<b>Índice de Iodo</b>	g I <sub>2</sub> /100g	Anotar	120 (máx.)	---
<b>Estabilidade à Oxidação a 110 °C, mín.</b>	h	6	6	---
<b>Água, máx.</b>	mg/kg	500	500	500
<b>Metil ésteres com mais de 4 insaturações</b>	% massa	---	1 máx.	---

\* Parâmetros típicos da normatização do diesel mineral

Fonte: LÔBO et al., 2009.

## 2.7 MATÉRIAS-PRIMAS USADAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

As matérias-primas para a produção de biodiesel são: óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais. Óleos vegetais e gorduras são basicamente compostos de triacilglicéridos, ésteres de glicerol e ácidos graxos. O termo monoacilglicérido ou diacilglicérido refere-se ao número de ácidos. No óleo de soja, o ácido predominante é o ácido oléico, no óleo de babaçu, o ácido laurídico e no sebo bovino, o ácido oleico. Para a extração de óleo vegetal, algumas fontes que podem ser utilizadas são: baga de mamona, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, amêndoa do coco de praia, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate e de nabo forrageiro, entre outras. Por outro lado, embora algumas plantas nativas apresentem bons resultados em laboratórios, como o pequi, o buriti, a macaúba etc, sua produção é extrativista e não há plantios comerciais que permitam avaliar com precisão as suas potencialidades. Isso levaria certo tempo, uma vez que a pesquisa agropecuária nacional ainda não desenvolveu pesquisas com foco no domínio dos ciclos botânico e agrônômico dessas espécies (MOURA, 2008).

As gorduras animais possuem estruturas químicas semelhantes aos óleos vegetais, sendo diferenciados na distribuição e nos tipos dos ácidos graxos combinados com o glicerol. Assim, podem ser transformados em biodiesel apresentando grande potencial para sua produção, o sebo bovino, os óleos de peixe, o óleo de mocotó e a banha de porco. Os óleos e

gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria-prima (MOURA, 2008; SANTOS, A. G., 2010).

O Brasil está em posição favorável diante desta realidade, devido a sua grande área territorial com potencial agrícola para produção de oleaginosas, criação de animais e consequente produção de sebo, bem como, criação de peixes, pois possui extenso litoral, além de ser um dos países mais ricos em água para este fim.

## 2.8 PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE SEBO BOVINO

O sebo bovino é uma das matérias-primas mais baratas dentre as disponíveis para a produção de biodiesel no Brasil. Enquanto, a mamona custa R\$ 4.100,00 por tonelada, o preço do sebo bovino é da ordem de R\$ 2.000,00 por tonelada. A oferta deste produto no Brasil é estimada em torno de 650 mil toneladas por ano. E com o avanço da produção de carne, o país tem quantidade suficiente para trabalhar com essa matéria-prima (MOURA, 2008).

A gordura animal se diferencia de outros óleos vegetais, por conta de suas propriedades químicas. Alguns óleos vegetais apresentam em sua composição maior quantidade de ácidos graxos insaturados, já na gordura animal, como sebo ou banha tem-se em sua composição uma maior quantidade de ácidos graxos saturados (Tabelas 4 e 5) (MOURA, 2008; MORAIS, 2011; SANTOS, A. G., 2010,).

**Tabela 4:** Valores de referência da composição dos ácidos graxos do sebo bovino.

<b>ÁCIDOS GRAXOS</b>	<b>VALORES DE REFERÊNCIA (%)</b>
<b>Ácido Mirístico (C14:0)</b>	1,0 – 6,0
<b>Ácido Palmítico (C16:0)</b>	20,0 – 37,0
<b>Ácido Palmitoleico (C16:1)</b>	1,0 – 9,0
<b>Ácido Margárico (C17:0)</b>	1,0 – 3,0
<b>Ácido Estearico (C18:0)</b>	25,0 – 40,0
<b>Ácido Oleico (C18:1)</b>	31,0 – 50,0

<b>Ácido Linoleico (C18:2)</b>	1,0 – 5,0
<b>Total de Ácidos graxos Saturados</b>	47 – 86
<b>Total de Ácidos graxos Insaturados</b>	33 – 64

Fonte: Valores de Referência: *Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats and Waxes* – AOCS; (SANTOS, A. G. 2010).

**Tabela 5:** Valores típicos das propriedades físico-químicas do sebo bovino.

<b>PROPRIEDADES</b>	<b>VALORES DE REFERÊNCIA</b>
<b>Massa Específica a 20 °C (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,903 – 0,907
<b>Índice de Refração 40 °C</b>	1,450 – 1,458
<b>Índice de Iodo (g I<sub>2</sub>/100g)</b>	33 – 47
<b>Índice de Saponificação (mg KOH/g)</b>	190 – 200
<b>Matéria Insaponificável (%)</b>	< 0,5
<b>Ponto de Fusão (°C)</b>	45 – 48

Fonte: Valores de Referência: *Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats and Waxes* – AOCS; (SANTOS, A. G. 2010).

Lebedevas et al., (2006) estudaram as propriedades físicas e químicas dos ésteres metílicos de ácido graxo de gordura animal, óleo vegetal e suas misturas. Determinaram suas características no motor, obtiveram a melhor composição de misturas de biocombustível, e executaram análises comparativas de emissões de gases e seus componentes prejudiciais. Observaram que ésteres metílicos puros de ácido graxo de gordura animal e óleo de linhaça não satisfazem as exigências e não podem ser usados diretamente em motores a diesel. As misturas de três componentes: biodiesel de canola, biodiesel de sebo bovino e biodiesel de óleo de linhaça podem ser usados como combustível. De acordo com as análises, essas misturas usadas no motor a diesel mostraram que as emissões de CO são reduzidas de 20 a 50% e as emissões de hidrocarbonetos (HC) de 50 a 60%, a opacidade da fumaça reduziu a 25 – 70%, a emissões de NOx não excede a 13% e não houve mudança significativa nas emissões de CO<sub>2</sub>. Quando foram testadas as misturas destes biodieseis ao diesel (B30), as emissões de CO reduziram de 15 a 40%, emissões de HC reduziram de 30 a 45%, a opacidade de fumaça reduziu de 25 a 30%, as emissões de NOx aumentaram 6% e não houve mudança notável nas emissões de CO<sub>2</sub> (MOURA, 2008).

Wyatt et al., (2005) prepararam ésteres metílicos a partir de sebo bovino e gordura de frango, através de transesterificação por catálise básica, para uso como combustível. Segundo as especificações da ASTM, o ponto frio do biodiesel de gordura animal foi menos desejável que o biodiesel de soja, mas a lubrificidade e a estabilidade oxidativa do biodiesel de gordura foi melhor que a do biodiesel de soja. Em relação ao óxido de nitrogênio (NOx) a mistura B20 de gordura animal apresentou uma emissão (3,2 – 6,2%) mais baixa que a B20 de soja.

## 2.9 PROCESSOS DE SÍNTESE DO BIODIESEL

O processo de síntese de biodiesel mais usado mundialmente é a transesterificação homogênea de triacilglicerídios, que abrange os óleos vegetais e as gorduras animais, com um álcool (geralmente metanol ou etanol) na presença de um catalisador (usualmente alcalino) para formar, majoritariamente, ésteres monoalquílicos, que compõem o biodiesel, e glicerol. No entanto, a literatura cita inúmeras rotas de síntese para obtenção do biodiesel e além da transesterificação, tem-se a hidroesterificação e esterificação como processos homogêneos (MOURA, 2008; SANTOS, A. G., 2010). A literatura ainda reporta que a síntese do biodiesel também pode ser realizada por catálise heterogênea. Esta apresenta vantagens técnicas e ambientais em relação à catálise homogênea, visto que facilita a purificação dos monoésteres alquílicos, permite a reciclagem do catalisador sólido ao longo de sua vida útil e minimiza a geração de efluentes. Além disso, facilita consideravelmente a recuperação e a purificação da glicerina (DI SERIO, et al., 2008; COLOMBO et al., 2009; SALZANO et al., 2010; ENDALEW et al., 2011; CORDEIRO et al., 2011) .

Na obtenção do biodiesel usam-se em geral, os procedimentos que empregam óleos, gorduras animais e graxos como matéria-prima. Os óleos e gorduras são substâncias de origem vegetal, animal ou microbiana, praticamente insolúveis em água e mais solúveis em solventes orgânicos. A distinção entre um óleo e uma gordura se faz na aparência e nas propriedades físicas dessas substâncias. Na temperatura ambiente, as gorduras são sólidas e os óleos são líquidos. Os principais fatores que determinam se um lipídio é uma gordura ou um óleo, é o seu grau de insaturação e o ponto de fusão. Assim, um lipídio contendo alto grau de ácidos graxos saturados será sólido em temperatura ambiente, com moderado grau de

insaturação será líquido podendo torna-se sólido no refrigerador, enquanto que um com alto grau de insaturação será líquido no congelador (SOLOMONS, 2009).

### 2.9.1 Transesterificação

A reação de transesterificação pode ser descrita, de maneira geral, como o processo químico mais viável para a produção do biodiesel. Basicamente, consiste na reação entre triacilglicerídeos e um álcool de baixo peso molecular (metanol ou etanol), na presença de um catalisador, obtendo como produto reacional um monoacilglicerídeo (biodiesel) e o glicerol (triálcool) (ver Figura 10). Esta transformação ocorre em três etapas sequenciais: inicialmente, as moléculas de triacilglicerídeos são convertidas em diacilglicerídeos, depois em monoacilglicerídeos produzindo um mol de éster a cada etapa reacional e liberando a glicerina como co-produto, que possui alto valor agregado, com importante aplicação comercial, por exemplo: nas indústrias químicas, farmacêuticas e de cosméticos (MOURA, 2008; GONDIM, 2009; SANTOS, A. G. 2010). O álcool, que é considerado o agente de transesterificação, deve conter até no máximo oito átomos de carbono em sua cadeia. No entanto, devido às propriedades conferidas ao produto, os alcoóis metílico e etílico, são os agentes de transesterificação mais empregados no processo. Observa-se, em decorrência da estequiometria da reação, que teoricamente a partir de um mol de triglicerídeos são obtidos três moles de ésteres (Figura 10) (MOURA, 2008; SANTOS, A. G. 2010).

A referida rota de síntese apresenta caráter reversível e prossegue, essencialmente, misturando os reagentes. Contudo, a presença de um catalisador (ácido ou base) acelera consideravelmente esta conversão, como também contribui para aumentar o rendimento da mesma (MEHER et al., 2006). Para uma transesterificação estequiométrica mais completa, uma proporção molar mínima 3:1 de álcool por triacilglicerídeo é necessária (LEUNG et al., 2010). Entretanto, devido ao caráter reversível da reação, o agente transesterificante (álcool) geralmente é adicionado em excesso contribuindo, assim, para aumentar o rendimento do éster, bem como permitir a sua separação (MOURA, 2008; SANTOS, et al., 2009; SALZANO et al., 2010; MENEGHETTI et al., 2013).

## 2.10 ESTABILIDADE TERMOXIDATIVA DO BIODIESEL

A estabilidade térmica de materiais é um parâmetro importante para avaliação da sua atuação em condições de processamento. No caso do sebo e do biodiesel está diretamente relacionado ao processo de estocagem (MOURA, 2008). De acordo com Santos (2010), o período de indução, também chamado de índice de estabilidade oxidativa, é um parâmetro comparativo muito utilizado para controle da qualidade da matéria-prima e eficiência da adição de antioxidante, entre outros.

O óleo diesel é composto por longas cadeias de HC's parafínicos, olefínicos e aromáticos, tornando-o bastante estável, em relação à estabilidade oxidativa. Já o biodiesel possui em sua constituição ésteres metílicos ou etílicos, sendo a composição deste dependente da matéria – prima que o originou. Óleos e gorduras são produtos susceptíveis ao processo de oxidação devido a sua composição química, conseqüentemente o biodiesel proveniente deste, também sofrem a auto-oxidação ou rancidez oxidativa (KNOTHE, 2006; VOIGT, 2009; SANTOS, A. G. 2010).

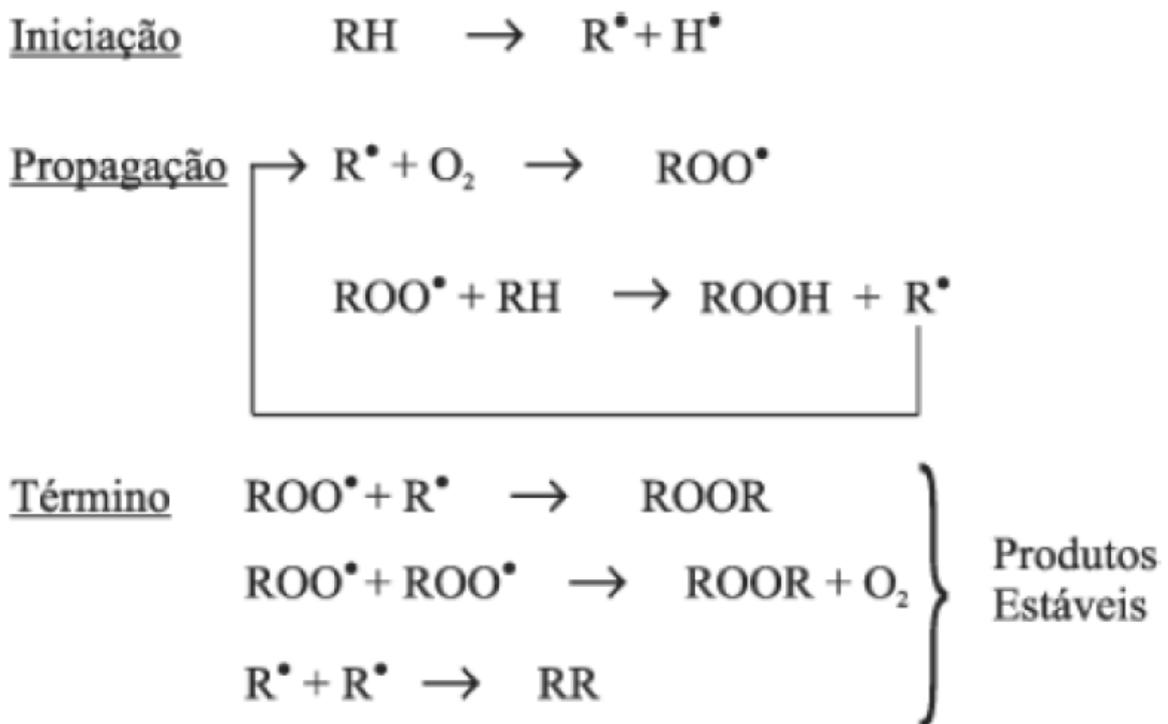
A oxidação é proveniente de sucessivas reações radicalares que ocorrem nas insaturações dos ésteres das cadeias graxas, em contato com o oxigênio atmosférico, sendo acelerada pela presença de íons metálicos, luz, temperatura, radiação ionizante e outros agentes oxidantes, de modo a formar peróxidos e, conseqüentemente, outros produtos oxidativos. A oxidação acontece através da reação em cadeia de radicais livres e pode ser dividida em três etapas, que são distinguidas pelos produtos formados e pelas características sensoriais de cada uma (LIANG et al., 2006; SANTOS, A. G. 2010).

Na fase inicial ou de indução formam-se radicais livres, não havendo alteração no odor. Ocorre um baixo consumo de oxigênio e baixa formação de peróxido. A formação do radical livre ( $R\bullet$ ) se dá pela supressão de um átomo de hidrogênio de carbono  $\alpha$  – metileno adjacente à dupla ligação alílica do ácido graxo insaturado e/ou estér. A formação dos primeiros radicais livres pode ser explicada pela ação da luz sobre o grupo alílico, pela presença de cátions de metais como Fe, Cu, Cr e pelo ataque do oxigênio singlete ( $^1O_2$ ) diretamente á dupla ligação. A segunda etapa da oxidação de óleos e gorduras é a propagação e já apresenta cheiro e sabor desagradáveis que tendem a aumentar rapidamente. A quantidade de peróxidos e de seus produtos de decomposição aumenta rapidamente nesta fase. Esta é a etapa mais importante do processo. A terceira etapa, conhecida como terminação, caracteriza-

se por odor e sabor forte, alterações da cor, da viscosidade e da composição do óleo e gordura (SANTOS, A. G. 2010; PINTO et al., 2011).

Os produtos finais são derivados da decomposição dos hidroperóxidos, que são formados durante a oxidação, gerando aldeídos, ácidos e outros compostos oxigenados que são gerados no processo de oxidação em cadeia. Entretanto, duplas ligações, também podem ser orientadas a reações de polimerização que levam produtos de maior massa molar e a um aumento da viscosidade do combustível. Isto pode ocasionar a formação de espécies insolúveis que poderão entupir linhas e bombas de combustíveis (PAOLI, VOIGT 2009). A Figura 11 mostra o mecanismo da auto-oxidação supracitada.

**Figura 11:** Esquema geral da auto-oxidação de ácidos graxos poliinsaturados.



$R^{\bullet}$  = Radical livre;  $RH$  = Ácido graxo insaturado;  $ROO^{\bullet}$  = Radical peróxido;  $ROOH$  = Hidroperóxido.

Fonte: RAMALHO et al., 2006.

A Tabela 6 mostra os diferentes tipos espécies reativas do oxigênio estruturalmente estáveis, sendo que a formação de radicais livres provoca a iniciação do mecanismo demonstrado acima.

**Tabela 6:** Espécies reativas do oxigênio.

<b>RADICAIS LIVRES</b>	<b>NÃO RADICAIS</b>
Radical hidroxila (OH•)	Peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
Radical nítrico (NO•)	Ácido hipocloroso (HOCl)
Radical superóxido (O <sub>2</sub> <sup>-</sup> •)	Oxigênio singlete ( <sup>1</sup> O <sub>2</sub> )
Radical peroxil (ROO•)	Ozônio (O <sub>3</sub> )
Radical alcoxil (RO•)	

Fonte: ALMEIDA, 2007; SANTOS, A. G. 2010.

Existem vários métodos para se determinar a resistência à oxidação de um óleo ou gordura, que são: Método de estufa, *Active Oxygen Method* (AOM), Rancimat, *Oil Stability Instrument* (OSI), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), Espectrometria de infravermelho, Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (P-DSC) e outras técnicas que possibilitam a identificação destas degradações (KNOTHE, 2007; SANTOS, A. G., 2010).

A Resolução N° 14/2012 da ANP, adota a determinação da estabilidade oxidativa no biodiesel pela norma EM 14112, utilizando um equipamento denominado Rancimat, nas condições de 3,0 g de amostra, à temperatura constante de 110 °C, em atmosfera de oxigênio puro com vazão de 10 L.h<sup>-1</sup> (SANTOS, A. G., 2010).

## 2.11 TÉCNICAS DE ANÁLISES DE BIOCOMBUSTÍVEIS

### 2.11.1 Caracterização físico-química

Atualmente, o biodiesel produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais deve atender às especificações estabelecidas pelo regulamento de técnicas ANP N°1/2008. Algumas das principais caracterizações usadas pra especificar o biodiesel estão relacionadas a seguir, sendo que os limites aceitáveis para sua especificação (LÔBO et al., 2009; SANTOS, A. G. 2010).

#### a) Índice de Acidez

O índice de acidez é a medida da quantidade de substâncias ácida no combustível. Esta é uma análise que orienta na escolha de matérias-primas adequadas para serem empregadas na produção de biodiesel, pois se o índice de acidez for elevado, indica uma acentuada presença de ácidos graxos livres, e neste caso a matéria-prima deve passar por um tratamento prévio, para poder ser utilizada em uma transesterificação básica.

Com relação ao biodiesel, valores elevados de índice de acidez, além de indicarem a insuficiência no processo de reação, mostram a presença de ácidos graxos livres no biodiesel, que podem afetar o rendimento do combustível e provocar danos ao motor (SANTOS, A. G. 2010).

#### b) Ácidos graxos livres

A análise de ácidos graxos livres determina de forma geral a porcentagem deste na amostra. Esta propriedade serve como indicativo da qualidade do óleo para consumo ou como carburante. Ela serve também como parâmetro para reação de transesterificação, pois dependendo do valor encontrado, pode-se definir se há necessidade de realizar um processo de neutralização do óleo, aumentar a quantidade de catalisador utilizado ou realizar um processo de purificação (DANTAS, 2006; SANTOS, A. G. 2010).

#### c) Índice de Iodo

O índice de iodo é uma medida qualitativa das insaturações dos óleos e gorduras e pode ser definido como a massa de halogênio em gramas, expresso como iodo absorvido por um grama da amostra. O mesmo está diretamente relacionado com o total de insaturações de um material lipídico, ou seja, o índice de iodo aumenta com o aumento na proporção de insaturações.

Entretanto, esta propriedade se mostra mais importante na avaliação da estabilidade à oxidação do combustível. Isto ocorre porque as reações de degradação são

favorecidas nos pontos vizinhos as duplas ligações, assim quanto maior a presença delas mais susceptível a degradação é o material (SANTOS, A. G. 2010).

#### d) Índice de Saponificação

O índice de Saponificação é definido como a massa em mg de hidróxido de potássio necessária para saponificar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de uma grama da amostra, sendo inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos presentes (DANTAS, 2006; SANTOS, A. G. 2010).

#### e) Massa específica

A medida de massa específica, também conhecida como densidade, é uma propriedade importante e pode restringir a utilização de alguns materiais para a produção de biodiesel. A densidade e outras características como volatilidade e viscosidade são geralmente independentes e exercem grande influência em processos como a injeção de combustível e a preparação destes para a ignição automática (MENEZES et al., 2006). Consequentemente, deve-se obter parâmetros aceitáveis para cada propriedade físico-química com o objetivo de otimizar o processo de combustão no motor. O estabelecimento de um valor mínimo para densidade, deve-se à necessidade de obter uma potência máxima para o motor, que usa o combustível com controle de vazão na bomba de injeção. Além disso, este valor estabelecido previne a formação de fumaça quando opera com potência máxima. (SANTOS, A. G. 2010).

#### f) Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática é a medida da resistência ao escoamento dos combustíveis. Esta propriedade é considerada uma das mais importantes, por influenciar na operação de injeção do combustível no motor, principalmente em baixas temperaturas, que ocasiona o aumento da viscosidade que afeta a fluidez do combustível. A viscosidade cinemática (a 40° C) se torna desta forma parâmetro necessário para os padrões de biodiesel

durante armazenagem, visto que esta aumenta continuamente com o decréscimo da qualidade do combustível.

A redução na viscosidade é a maior razão pelo qual os ésteres alquílicos são usados como combustível e não os óleos puros. A viscosidade do biodiesel é, levemente, maior que a do diesel mineral, porém é, consideravelmente, menor que a dos óleos ou gorduras de origem animal (SANTOS, A. G. 2010).

#### g) Ponto de Combustão

O ponto de combustão é a temperatura na qual o combustível se inflama na presença de uma chama e permanece em combustão. Ele está diretamente ligado ao rendimento do motor e deve estar em determinada faixa de temperatura para que não haja pré-ignição nem dificuldades de queima, o que acarretaria queda do rendimento do combustível (SANTOS, A. G. 2010).

#### h) Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor é a menor temperatura, na qual o combustível ao ser aquecido, sob condições controladas, gera vapores suficientes para formar com o ar uma mistura capaz de se inflamar (BAJPAI et al., 2006; SANTOS, A. G. 2010). Esta propriedade não exerce influencia direta no funcionamento dos motores, no entanto está relacionada à inflamabilidade e serve como indicativo das precauções que devem ser tomadas durante o manuseio, transporte e armazenamento do combustível. Com respeito ao biodiesel, as especificações do ponto de fulgor, tem como objetivo limitar a quantidade de álcool residual presente neste biocombustível (SANTOS, A. G. 2010).

#### i) Água e Sedimentos

A determinação do teor de água e sedimentos em amostras de biodiesel visa controlar a presença de contaminantes sólidos e água. Os sólidos podem reduzir a vida útil

dos filtros dos veículos, prejudicarem o funcionamento adequado dos motores e contribuir para o entupimento de válvulas de bicos injetores. A presença de água em excesso pode contribuir para a elevação da acidez do combustível, podendo torná-lo corrosivo. A presença de água nos óleos pode prejudicar a reação de síntese via catalise alcalina ou mesmo torna - lá inviável.

Água e sedimentos do biodiesel são normalmente mais elevados que o diesel. O biodiesel é higroscópico e a água pode gerar uma reação indesejada produzindo ácidos graxos livres, provocando o desenvolvimento de microorganismos, corrosão e gerando problemas no motor (SANTOS, A. G. 2010).

### 2.11.2 Análise Térmica

Segundo a *International Conferderation for Thermal Analysis and Calorimetry* (ICTAC), análise térmica consiste em um grupo de técnicas nas quais as propriedades física e/ou químicas de uma substância são medidas em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma temperatura constante ou a um programa de aumento controlado de temperatura, numa atmosfera específica (MOURA, 2008; GODIM, 2009; SANTOS, A. G. 2010).

Este tipo de análise consiste em um grupo de técnicas, na qual uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura. O surgimento da Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) e o grande avanço em equipamentos comerciais consagraram a análise térmica como um campo extremamente ativo, com aplicações em numerosos ramos de investigação científica e de aplicações industriais, tais como: alimentícia, catálise, cerâmica, engenharia civil, farmacêutica, inorgânica, orgânica, petroquímica, polímeros, vidros, dentre outras (MOURA, 2008; OLIVEIRA, 2010; SANTOS, A. G. 2010).

Dentre as vantagens da utilização da análise térmica destacam-se: a pequena quantidade de amostra para os ensaios, obtenção de uma variedade de resultados em um único gráfico e a não necessidade de preparo da amostra. Suas desvantagens são altos custos dos equipamentos e o fato de ser uma técnica destrutiva (MOURA, 2008).

As técnicas termoanalíticas têm-se tornado um instrumento quase essencial nos estudos da cinética e mecanismo das substâncias, principalmente, por fornecer informações muitas vezes ausentes em métodos convencionais. Para que uma técnica térmica seja considerada termoanalítica é necessário realizar a medição de uma propriedade física, expressar a medida direta ou indiretamente, em função da temperatura e ainda realizar a medida sob um controle de temperatura (DANTAS, 2006; MOURA, 2008; OLIVEIRA, 2010).

Dentre as principais técnicas de análise térmica destacam-se a Termogravimetria (TG); Análise Térmica Diferencial (DTA); Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC); Análise Mecânica Térmica (TMA) e Análise Mecânica-Dinâmica (DMA). A habilidade das técnicas de caracterizar os materiais é bastante aperfeiçoada quando combinada com outra técnica analítica. Dentre os vários sistemas simultâneos existentes, temos termogravimetria-cromatografia gasosa (TG-CG), termogravimetria espectrometria de massa (TG-MS) e termogravimetria-cromatografia gasosa-espectrometria de massa (TG-CG-MS) (DANTAS, M., 2006; MOURA, 2008; OLIVEIRA, 2010). A Tabela 7 mostra as principais técnicas termoanalíticas.

**Tabela 7:** Principais técnicas termoanalíticas.

<b>TÉCNICAS</b>	<b>PROPRIEDADE MEDIDA</b>	<b>ABREVIATURAS</b>
<b>Termogravimetria</b>	Mudança de massa	TG
<b>Termogravimetria derivada</b>		DTG
<b>Análise Térmica Diferencial</b>	Temperatura	DTA
<b>Calorimetria Exploratória Diferencial</b>	Entalpia	DSC
<b>Análise Termomecânica</b>	Propriedades Mecânicas	TMA
<b>Análise Dinâmico Mecânica</b>		DMA

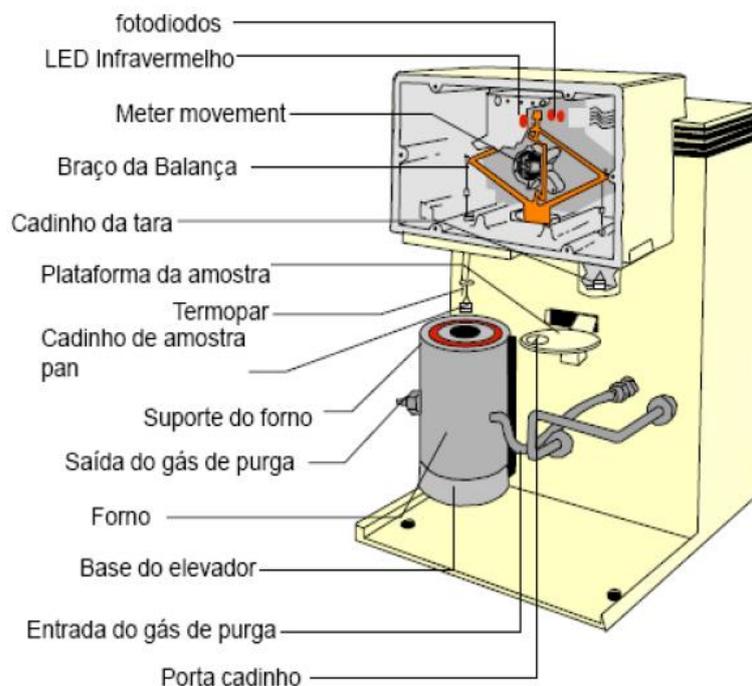
Fonte: OLIVEIRA, 2010.

Segundo Oliveira (2010), “ás técnicas termoanalíticas mais utilizadas são TG e DTA, seguidas por DSC e TMA”.

### 2.11.2.1 Termogravimetria (TG)

A Termogravimetria consiste no estudo da variação da massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura. A medida é realizada utilizando-se um equipamento denominado termobalança (Figura 12), que consiste na combinação de uma microbalança eletrônica acoplada a um forno e um programador linear de temperatura, permitindo a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, à medida que a amostra é aquecida ou resfriada (GALVÃO, 2007; MOURA, 2008; GONDIM, 2009; SANTOS, A. G. 2010; OLIVEIRA, 2010).

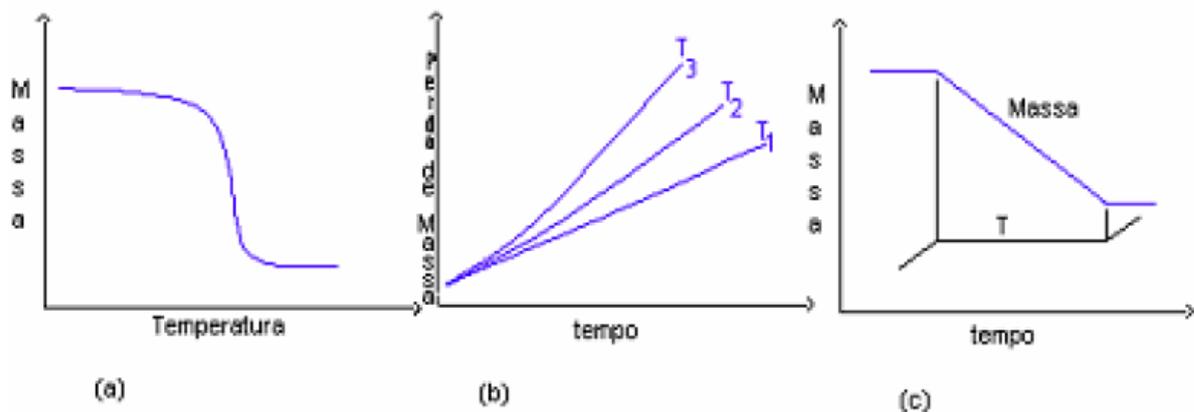
**Figura 12:** Principais componentes de um termobalança.



Fonte: SANTOS, A. G. 2010.

Os métodos termogravimétricos são classificados em dinâmico, isotérmico e quase-isotérmico, conforme se pode observar na Figura 13. No método dinâmico (Figura 13a), a perda de massa é registrada continuamente à medida que a temperatura aumenta. Este método é o mais geral, quando se utiliza o termo termogravimetria, normalmente refere-se a termogravimetria dinâmica. No método isotérmico (Figura 13c), a variação de massa da amostra é registrada em função do tempo, mantendo-se a temperatura constante, sendo geralmente utilizado em estudos cinéticos. No método quase-isotérmico (Figura 13b), a partir do momento em que começa a perda de massa da amostra, a temperatura é mantida constante até que a massa se estabilize novamente, neste momento recomeça-se o aquecimento e este procedimento é repetido em cada etapa da decomposição (MOURA, 2008).

**Figura 13:** Exemplos de curva de TG.



Fonte: MOURA, 2008.

A Termogravimetria Derivada (DTG) é a derivada primeira da curva termogravimétrica, ou seja, a derivada da variação de massa em relação ao tempo ou temperatura. A curva DTG apresenta as informações de uma forma mais acessível, visualmente, mostrando com mais clareza os pontos inicial e final do processo, sendo a área diretamente proporcional à variação de massa, levando à pronta determinação da temperatura do pico e indicando as temperaturas inicial e final do processo (DANTAS, 2006). Como aplicações da curva DTG, podem ser citadas: separação de reações sobrepostas, identificação de uma determinada substância, cálculo da variação de massa em reações sobrepostas, análise quantitativa por medida da altura do pico, distinção entre eventos térmicos, quando comparados com a curva DTA (MOURA, 2008; OLIVEIRA, 2010).

### 2.11.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é a técnica na qual mede-se a diferença de energia liberada ou absorvida pela amostra, em relação a um material de referência, termicamente inerte, em função da temperatura, enquanto a amostra e a referência são submetidas a uma programação de temperatura (MOURA, 2008). Quando um material sofre algum tipo de mudança de estado físico ou quando sofre reação química, ocorre liberação ou absorção de calor. O DSC mede as variações de energia térmica da amostra, durante o evento térmico. O equipamento utilizado nesta técnica é denominado de Calorímetro Exploratório Diferencial (DANTAS, 2006; MOURA, 2008; GALVÃO, 2007; OLIVEIRA, 2010).

Como aplicações do DSC, pode-se citar: determinação de calor específico, transição vítrea, pureza, polimorfismo, gelatinização, cinética de reações, comportamento de fusão e cristalização; identificação de substâncias através da forma, posição e número de picos endotérmicos ou exotérmicos; determinação quantitativa de substâncias; estabilidade térmica e oxidativa de derivados do petróleo, sendo utilizada nas áreas de polímeros, petroquímica, metalurgia, geologia, cerâmica, alimentos e fármacos (GALVÃO, 2007; MOURA, 2008; OLIVEIRA, 2010).

Mothé et al., (2005) obtiveram o biodiesel a partir de rejeito de gordura animal, e o caracterizaram por análise térmica e espectrometria de absorção na região do infravermelho, visando verificar o rendimento das reações e a eficiência nos processos de separação das fases, através da verificação da presença de glicerol, matérias-primas não reagidas e outros resíduos no biodiesel obtido.

No estudo termogravimétrico Dantas (2006), observou que o óleo de algodão apresentou três etapas de decomposição térmica, entre 180 e 600 °C, atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos triglicerídeos. O biodiesel metílico apresentou duas etapas de perda de massa, entre 122 e 416 °C, referente à volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos e o biodiesel etílico entre 120 a 320 °C, associada à volatilização e/ou decomposição dos ésteres etílicos.

Conceição et al., (2005) realizaram um estudo termoanalítico do óleo e do biodiesel metílico de mamona. Observaram que o óleo apresentou uma curva de TG com três etapas de decomposição térmica a intervalos de temperatura 196 – 390, 390 – 470 e 470 – 577

°C e a curva de DSC com três transições exotérmicas em 309, 419 e 531 °C, referente a volatilização e/ou decomposição dos ácidos graxos. O biodiesel apresentou uma TG com duas fases de decomposição térmica a intervalos de temperaturas 150 – 334, 334 – 513 °C e a DSC com quatro transições exotérmica em 259, 317, 431 e 516 °C, atribuídas ao processo de decomposição de ésteres metílicos. O processo de volatilização de biodiesel inicia e termina em temperaturas inferiores a volatilização do óleo, entretanto são próximas das temperaturas do diesel convencional. Conseqüentemente, o biodiesel tem potencial confirmado como uma alternativa para substituir o diesel.

Lima et al., (2007), realizaram o estudo do biodiesel de babaçu obtido por via etanólica. Observaram que na curva termogravimétrica do óleo de babaçu *in natura* ocorreu uma perda de massa de 96,46 %, com uma temperatura “onset” em 397,26 °C, que pode ser atribuída a uma única substância ou a uma mistura com pequenas diferenças de massas moleculares. Quando compararam as curvas termogravimétricas dos biodieseis metílico (BME) e etílico (BET), observaram um comportamento térmico similar, em termos de percentuais de perda de massa e faixa de temperatura. Nas curvas termogravimétricas dos biodieseis BME e BET, verificaram duas perdas de massa nas seguintes temperaturas 218,29 e 379,63 °C e 235,47 e 388,46 °C, respectivamente. Os maiores patamares de perdas de massas nas curvas dos biodieseis BME e BET corresponderam a 92,06 e 89,69 %, respectivamente, e podem ser atribuídos às misturas de ésteres metílicos e etílicos, derivados de ácidos graxos que fazem parte da constituição do óleo de babaçu. Além destas perdas de massa, observaram outras duas, correspondentes a 8,75 % na curva BME e 10,75 % na curva BET, as quais podem ser atribuídas a um resíduo do óleo *in natura* (P. E. 397 °C) que não reagiu e/ou a ésteres formados por ácidos graxos de cadeias carbônicas insaturadas (MOURA, 2008; OLIVEIRA, 2010).

### 2.11.2.3 Estabilidade oxidativa via Rancimat

O método Rancimat é aceito como padrão na norma EN 14214 e na RANP 07/08, para análise da estabilidade oxidativa do biodiesel (método EN 14112), com valor mínimo de período de indução de 6 h. Neste método, uma amostra do alquil-éster (biodiesel) é mantida em um vaso de reação, a temperatura de 110 °C e sob um fluxo de ar. Neste momento começam a se formar os peróxidos, que são os principais produtos formados na primeira etapa

de oxidação do biodiesel. Com a continuação do processo de oxidação, são formados compostos orgânicos voláteis, dentre estes, ácidos orgânicos de baixa massa molecular. Estes compostos são transportados pelo fluxo de ar para outro recipiente contendo água destilada, onde a presença dos ácidos orgânicos é então detectada pelo aumento da condutividade no sistema. O tempo decorrente até a detecção dos ácidos orgânicos é denominado de período de indução (GALVÃO, 2007; LÔBO et al., 2009; SANTOS, A. G. 2010).

#### 2.11.2.4 Período de indução oxidativa

Segundo a *Netzsch Thermal Analysis*, a estabilidade à oxidação pode ser determinada através da Temperatura de Oxidação Induzida/Tempo de Oxidação Induzida (TOI) (*Oxidative Induction Time (OIT)*) por meio de DSC com procedimentos padronizados. Entretanto, a maioria dos trabalhos trazem o PDSC como técnica utilizada para este fim (DUNN, 2006; MOURA, 2008; GONDIM, 2009; SANTOS, A. G., 2010, TEIXEIRA, 2010; SANTOS, et al., 2011, GALLINA, 2011, GALVÃO et al., 2011).

O OIT é definido como o tempo necessário para a detecção da oxidação de uma amostra exposta a uma atmosfera oxidante a uma temperatura isotérmica. Esta análise determina o intervalo de tempo entre o início do teste e o aparecimento da oxidação caracterizada por um evento exotérmico, onde há um aumento brusco de calor ou temperatura da amostra (GALVÃO, 2007; GONDIM, 2009; SANTOS, A. G. 2010).

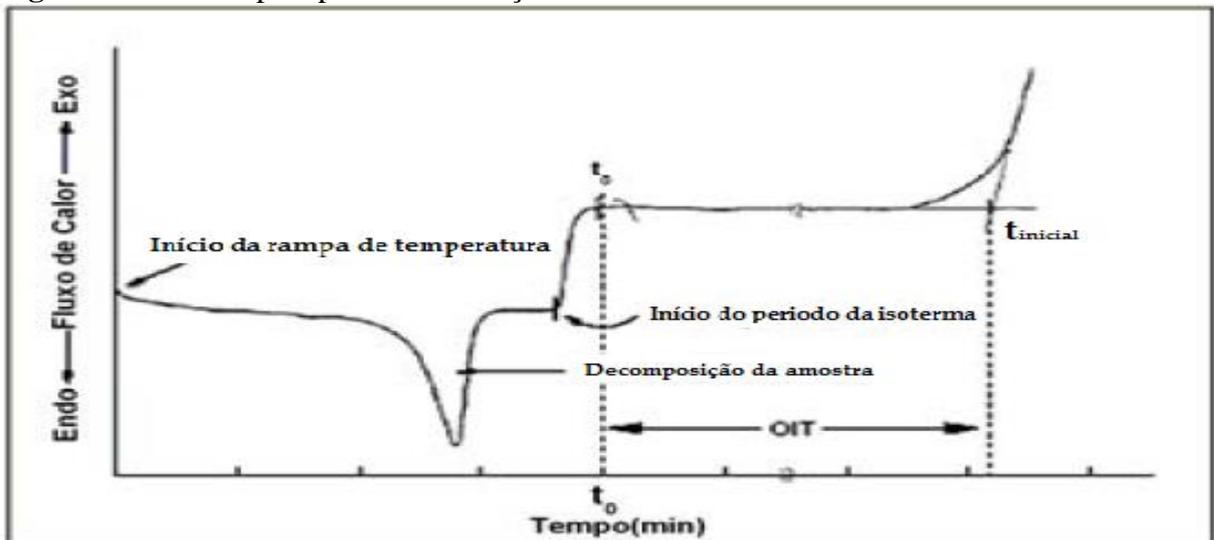
É de suma importância analisar o período de indução não só do biodiesel produzido e comercializado no mundo, mas também das matérias-primas utilizadas na síntese do mesmo, visto que influências externas como a radiação UV (luz), temperatura, oxigênio atmosférico, cargas (por exemplo, impurezas) ou meios químicos / biológicos levam materiais orgânicos ao envelhecimento prematuro, o que pode influenciar, consideravelmente, suas propriedades de uso ou pode até mesmo levar à falha das peças em que eles são utilizados como um componente. A causa mais comum de envelhecimento químico (por exemplo, a degradação da cadeia) é a oxidação, o que faz com que a estabilidade à oxidação seja um critério importante para as aplicações com óleos, gorduras, lubrificantes, combustíveis ou plásticos.

Na prática, utilizam-se dois métodos diferentes: testes OIT dinâmicos e isotérmicos. Na técnica dinâmica, a amostra é aquecida a uma taxa de aquecimento constante

definida, sob condições de oxidação até que se inicie a reação. O OIT (também chamada de Temperatura *onset* de Oxidação OOT) é a mesma que a temperatura de *onset* extrapolado do efeito DSC exotérmico que ocorre. Em testes OIT isotérmicos, os materiais, a serem investigados, são primeiro aquecidos sob atmosfera de gás inerte e, em seguida, mantida a uma temperatura constante durante vários minutos, para estabelecer o equilíbrio, e subsequentemente expostos a uma atmosfera oxidante (ar ou oxigênio). O intervalo de tempo entre o primeiro contacto com o oxigênio, até o início da oxidação é chamado OIT (NETZSCH, 2013).

Segundo Galvão (2007) o OIT pode ser medido usando o DSC programando a temperatura da amostra com o cadinho aberto, a partir da temperatura ambiente até a temperatura programada, sob uma atmosfera inerte. Ao alcançar a temperatura programada e equilíbrio estabilizado, o gás de purga é mudado para um gás oxidante (ar ou oxigênio) e neste momento o tempo é iniciado. Após o tempo de exposição ao oxigênio ( $t_0$ ) até o início da oxidação ( $t_i$ ) é definido como valor do OIT (Figura 14).

**Figura 14:** Curva típica para determinação do OIT.



Fonte: GALVÃO, 2007.

Gondim (2009) confirma este estudo ao mostrar que o início é sinalizado por um brusco aumento do calor ou temperatura da amostra. O tempo de indução é determinado pela extrapolação da temperatura *onset*, como apresentado por  $t_i$  na Figura 14. A determinação do OIT é utilizada devido à sua relativa facilidade e rapidez, em geral requer menor de duas horas. Se o tempo de indução for menor que 10 minutos, o teste deve ser repetido iniciando de

uma temperatura menor. Para o início do próximo teste a célula deve retornar a temperatura ambiente e ser limpa com tolueno.

### 2.11.3 Análise Espectroscópica

#### 2.11.3.1 Espectroscopia de absorção no Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho engloba os fenômenos associados à absorção e à emissão de energia radiante. O espectro na região do infravermelho é usualmente dividido em três regiões do espectro eletromagnético: Infravermelho próximo (NIR), infravermelho médio por transformada de Fourier (FT-IR) e Infravermelho distante (MIR). A Tabela 8 mostra a frequência e números de onda nas regiões espectrais do infravermelho (SKOOG et al., 2009; SUN, 2009; ALISKE, 2010; CORREIA, 2012).

**Tabela 8:** Regiões espectrais do infravermelho.

Região	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Comprimento de onda (nm)	Região em frequência (Hz)
NIR	12800 – 4000	780 – 2500	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
FT-IR	4000 – 400	2500 – 5000	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
MIR	200 – 10	5000 – 100000	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$

Fonte: SKOOG et al., 2009.

Para que as moléculas absorvam a radiações infravermelhas capazes de variar a amplitude de seus movimentos vibracionais ou rotacionais, é necessário que ocorra variações no momento de dipolo, que pode ser ocasionado pelo movimento vibracional ou rotacional. Apenas nessas situações o campo elétrico alternado da radiação é capaz de interagir com a molécula (SKOOG et al., 2009; GONDIM, 2009; SANTOS, A. G. 2010; CORREA, 2012)

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica analítica não-destrutiva que permite a determinação rápida, direta e segura de diversas propriedades, sem pré-tratamento

da amostra. Procedimentos que fazem uso dessa técnica são usados na indústria do petróleo para determinação de propriedades físicas e químicas de combustíveis e correntes industriais, e também para controlar a qualidade do biodiesel e de suas misturas com ecodiesel. Modelos de calibração multivariada, baseados em espectroscopia de infravermelho próximo ou médio, foram desenvolvidos a fim de determinar o teor de biodiesel em óleo diesel, considerando ou não a presença de óleo vegetal. Emprega-se, entre outras ferramentas, mínimos quadrados parciais, redes neurais artificiais e análise de componentes principais. A análise de componentes principais em regiões do infravermelho médio é viável para identificar contaminação com óleo vegetal no processo de produção e para revelar misturas ilegais de petrodiesel com óleo vegetal (GALVÃO, 2007; GONDIM, 2009; ALISKE, 2010).

Segundo Oliveira, R. (2012) a análise de espectroscopia de absorção no infravermelho pode ser utilizada em estudos de oxidação de biodiesel. Lira et al. (2010) anteriormente já havia estudado o emprego desta técnica e junto a calibração multivariada para o monitoramento de estabilidade e qualidade do biodiesel, demonstraram que modelos de calibração multivariada baseados em PLS, iPLS e MLR-SPA, aplicados em regiões do infravermelho próximo ou médio, podem ser usados para estimar parâmetros importantes relacionados com a estabilidade do biodiesel, como por exemplo: estabilidade oxidativa, teor de acidez e teor de água.

#### 2.11.3.2 Espectroscopia de absorção no Ultravioleta Visível (UV-Vis)

A espectroscopia de absorção molecular na região UV-Vis, método baseado na interação da radiação eletromagnética na faixa espectral de 190 a 800 nm com a matéria, apresenta-se como uma alternativa viável para determinação qualitativa de biodiesel por permitir construção de instrumentos mais baratos e com componentes de fácil aquisição em lojas de eletrônicos mesmo em cidades de porte médio (VÉRAS et al., 2012). Assim essa técnica pode, também, ser útil em estudos de oxidação termoxidativa, visto que a degradação vai alterar a qualidade de biodiesel presente e causa alterações nos espectros a medida que ocorre. No caso, da espectroscopia no UV-Vis, as transições que resultam em absorção de radiação eletromagnética nesta região do espectro ocorrem entre níveis de energia eletrônicos (PAVIA, 2010). Quando uma molécula absorve energia, um elétron é promovido de um orbital ocupado para um orbital desocupado de maior energia. Em geral, a transição mais

provável é do orbital ocupado mais energético (HOMO) para o orbital desocupado menos energizado (LUMO). As transições mais viáveis nessa região do espectro são do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$  por envolverem conteúdo menor de energia (ALMEIDA, 2007; SPUDEIT, 2009; VOIGT, 2009; GOMES, 2013).

A espectroscopia de absorção no ultravioleta tem sido considerada um meio viável para a quantificação de biodiesel em ecodiesel através dos padrões de absorbância. Essa técnica pode ser aplicada a misturas com óleo diesel e biodiesel de várias origens, fazendo-se a diluição prévia da mistura numa substância apropriada para a obtenção efetiva de dados. Um modo de realizar a medição do teor de biodiesel envolve a reação de ésteres com cloridrato de hidroxilamina em meio alcalino, transformando-o em sal alcalino do ácido hidroxâmico, o qual é complexado por uma solução de cloreto férrico, em um procedimento experimental conhecido como teste do ácido hidroxâmico, e que é convencionalmente usado para a confirmação da formação de ésteres em procedimentos de síntese orgânica. O complexo com cloreto férrico é extraído em hexano e a solução resultante é analisada por espectrofotometria no ultravioleta-visível (ALISKE, 2010).

Desta forma, o emprego destas técnicas de análise juntas é de suma importância, visto que ainda são poucos os trabalhos que utilizam essa metodologia, geralmente os trabalhos existentes usam apenas uma destas opções, sendo que o uso de várias técnicas de análises possibilita conclusões mais precisas para o estudo.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a estabilidade termoxidativa e a qualidade dos biocombustíveis (biodiesel e ecodieseis) obtidos a partir do sebo bovino, em função do tempo de estocagem e da temperatura de envelhecimento.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o sebo bovino;
- Caracterizar o diesel sem aditivos;
- Sintetizar e caracterizar o biodiesel de sebo bovino;
- Preparar, caracterizar e armazenar os ecodiesel de sebo bovino nas proporções B15 e B20;
- Avaliar a qualidade dos ecodieseis através das propriedades físico-químicas: viscosidade cinemática, densidade, água e sedimentos, índice de saponificação, e índice de acidez, ponto de fulgor e combustão, índice de iodo e peróxidos em função do tempo de estocagem;
- Avaliar a estabilidade termoxidativa dos ecodiesel B15 e B20 via análises térmicas;
- Avaliar a estabilidade termoxidativa do biodiesel através da espectroscopia do UV-visível;
- Analisar a estabilidade do ecodiesel em função das proporções e do tempo de estocagem;
- Avaliar a estabilidade termoxidativa do biodiesel através da espectroscopia de FT-IR ;
- Avaliar a estabilidade termoxidativa do biodiesel e das misturas B15 e B20 pelo método Rancimat
- Avaliar o tempo de indução oxidativa do biodiesel e das misturas B15 e B20 através do DSC.
- Comparar a qualidade das misturas com os padrões permitidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP;

- Interpretar as alterações na qualidade em função das mudanças causadas pela degradação nas estruturas dos compostos presentes nos biocombustíveis.
- Determinar, se possível, o tempo de vida útil na temperatura ambiente dos biocombustíveis com as técnicas usadas.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

#### 4.1.1 Sebo Bovino

A matéria-prima (Sebo Bovino) utilizada na síntese do biodiesel foi obtida junto ao Abatedouro Frigorífico Industrial de Mossoró S/A, localizado na Avenida Professor Antônio Campos, 50, Costa e Silva, na cidade de Mossoró – RN, o mesmo foi caracterizado e armazenado na geladeira do Laboratório de Catalise, Ambiente e Materiais - LACAM da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN. A caracterização físico-química do sebo bovino foi realizada no LACAM.

#### 4.1.2 Diesel mineral

O Diesel mineral puro utilizado na pesquisa foi gentilmente cedido pela PETROBRAS, sem nenhum tipo de aditivo, precaução necessária para que estes não interferissem nos resultados, visto que a estabilidade é influenciada pela presença de antioxidantes. A Tabela 9 mostra as propriedades físico-químicas do diesel.

**Tabela 9:** Propriedades físico-químicas do diesel mineral puro e metodologia usada em suas determinações.

Propriedades	Métodos	Diesel	Especificações (ANP, 2012)
Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	ASTM D 445	2,74	2,3 – 3,3
Massa específica a 20° C (kg/ m <sup>3</sup> )	ASTM D4052	825.8	833 – 837
Ponto de fulgor (C°)	NBR14598	44	min. 55
Número de cetano	ASTM D4737	52,1	52 – 54
Enxofre total (mg/kg)	ASTM 2622	10,89	max. 10

Destilação 50% (°C)	ASTM 86	270.4	min. 245
Destilação 85% (°C)	ASTM 86	352	345 – 350

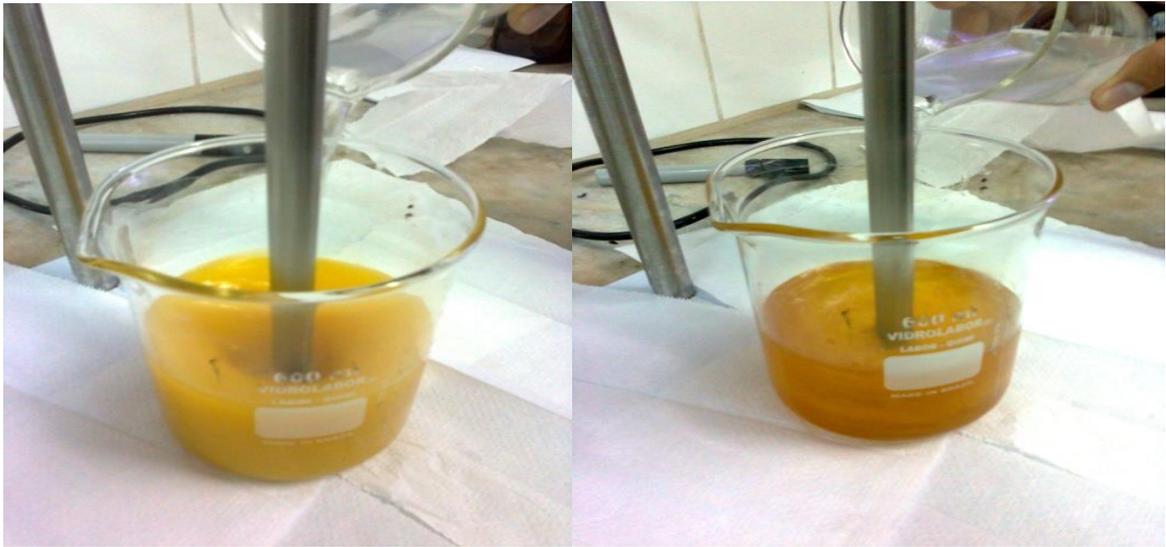
Fonte: SANTOS, A. G. 2010.

#### 4.2 SÍNTESE DO BIODIESEL DE SEBO BOVINO

A reação de transesterificação pode ser influenciada por propriedades indesejáveis do óleo e/ou gordura, o que dificulta o processo de obtenção do biodiesel, além de produzir um produto de má qualidade. Desta forma, se faz necessário analisar as qualidades físico-químicas das matérias primas utilizadas, no intuito de verificar se as mesmas podem ser utilizadas e ou determinar as condições de síntese, adaptando-a a matéria prima. Neste caso pode ser utilizado outro tipo, ou diferentes quantidades de álcool ou catalisador, bem como modificar outros fatores, como tempo de reação e temperatura. Outra possibilidade é fazer o tratamento do óleo para que se possa obter um biodiesel de qualidade. (SANTOS, A. G. 2010).

A síntese do biodiesel a partir da reação de transesterificação do sebo bovino, foi realizada com razão molar álcool/óleo de 3:1 e 4 % de hidróxido de potássio (KOH), no intuito de deslocar o sentido da reação para a formação dos produtos, obtendo-se uma produção maior de biodiesel. Primeiramente, o sebo bovino foi aquecido a 100 °C em um béquer de 500 mL sob agitação constante. Posteriormente, uma solução de métoxido, previamente preparada, foi adicionada neste béquer, e a mistura reacional foi submetida a agitação por 3 horas a temperatura ambiente (Figura 15).

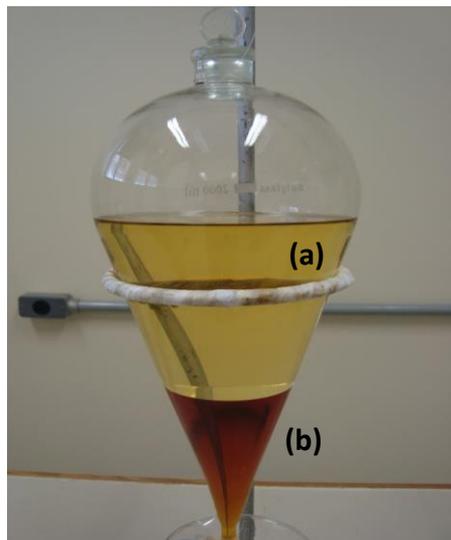
**Figura 15:** Sistema reacional utilizado na síntese do biodiesel de sebo bovino.



Fonte: Arquivo Pessoal, 2012.

Ao término da reação, o biodiesel foi transferido para um funil de separação onde permaneceu em repouso por até 24 horas (Figura 16). Em seguida o mesmo foi submetido ao processo de lavagem com água destilada previamente aquecida, com repetições frequentes (Figura 17). A este procedimento dá-se o nome de purificação e é realizado no intuito de remover o excesso de metóxido de potássio e/ou glicerina resultante da síntese.

**Figura 16:** Mistura reacional antes da lavagem, com as fases (a) biodiesel e (b) glicerina bem separadas.

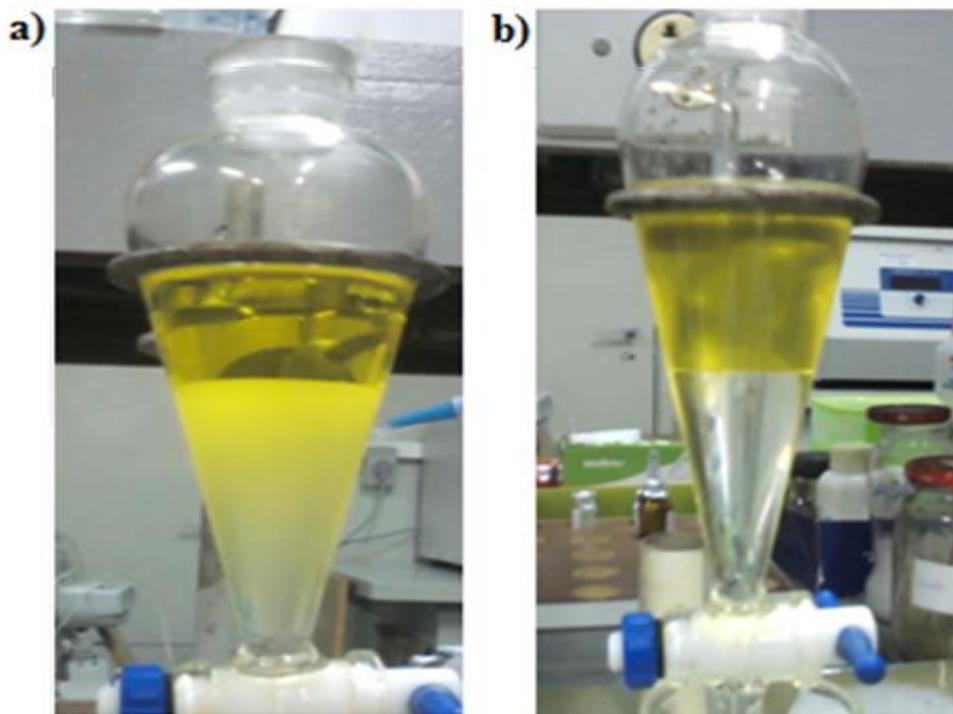


Fonte: Arquivo Pessoal, 2012.

Ao se adicionar a água ao biodiesel e após agitação, a fase inferior da mistura fica turva (Figura 17a) e adquire cor rósea, quando são adicionadas gotas de fenolftaleína, indicando a presença de resíduos de metóxido de potássio, o que deixaria o biodiesel alcalino e impuro. Essa água é separada seguindo o mesmo procedimento utilizado na separação do sistema biodiesel/glicerol, sendo repetida a lavagem até que não ocorra mais mudança de cor na presença de fenolftaleína. As águas de lavagem foram recolhidas e tratadas com ácido clorídrico 0,1 N até atingir a neutralidade e em seguida foram armazenadas em um recipiente, devidamente rotulado, e enviado para outro laboratório parceiro para ser tratada e recuperada. O procedimento é repetido até que a água esteja incolor na mistura (ver figura 17b) e sem reação com fenolftaleína, indicando que o biodiesel foi limpo das impurezas residuais supracitadas.

Após o tratamento de purificação com água destilada, o biodiesel foi posto numa estufa a, aproximadamente 70 °C, por 3 horas para a eliminação de resíduos de água e álcool. Em seguida foi caracterizado e armazenado.

**Figura 17:** Procedimento de purificação do biodiesel. a) início da purificação e b) final da purificação.



Fonte: Arquivo Pessoal, 2012.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

A caracterização físico-química do biodiesel é de suma importância para avaliar a qualidade do mesmo e deve ser feita antes da sua comercialização como combustível. Os valores encontrados devem estar dentro das especificações estabelecidas através de normas, portarias e resoluções. Após a síntese do biodiesel de sebo bovino, o mesmo foi caracterizado através: da viscosidade cinemática, da densidade, do teor de água e sedimentos, ponto de fulgor e combustão, índice de acidez, ácidos graxos livres e índice de saponificação. Em seguida, o biodiesel foi armazenado e essas propriedades físico-químicas foram monitoradas em função do tempo para verificação da conservação da qualidade.

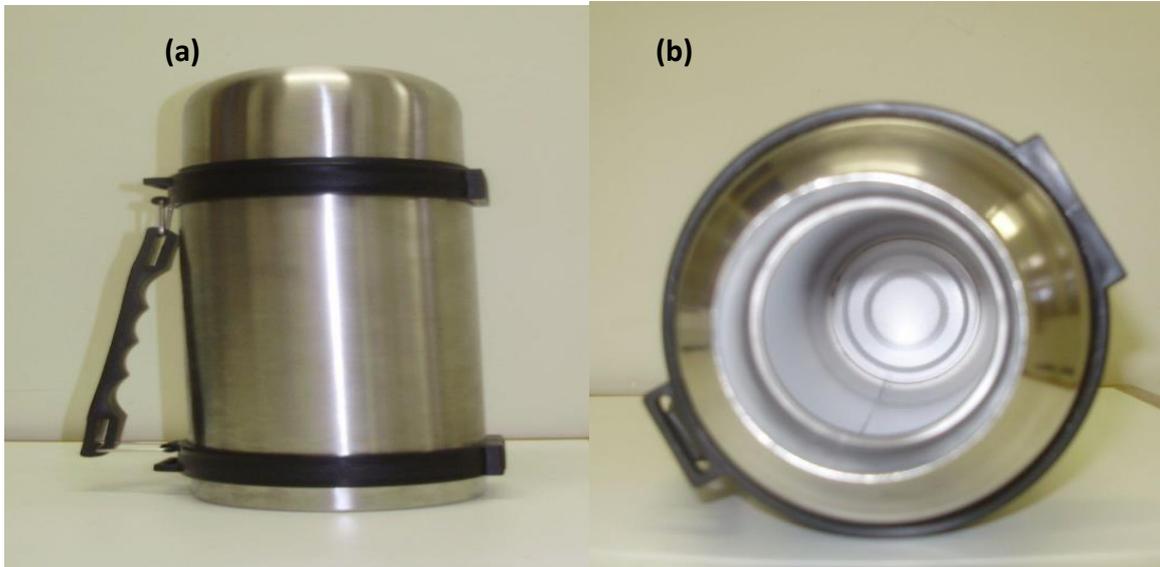
### 4.4 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ECODIESEIS

O biodiesel de sebo bovino foi adicionado ao diesel mineral puro nas proporções B15 e B20. Desta forma, cada 100 mL de ecodiesel tem-se 15 mL de biodiesel em 85 mL de diesel mineral para a obtenção do ecodiesel B15 e 20 mL de biodiesel em 80 mL de diesel através da viscosidade cinemática, densidade, teor de água e sedimentos, ponto de fulgor e combustão, índice de acidez, ácidos graxos livres e índice de saponificação. Posteriormente, os ecodieseis B15 e B20 foram armazenados e monitorados através das suas propriedades físico-químicas em função do tempo para verificação da conservação da qualidade.

### 4.5 ESTOCAGEM DOS BIOCOMBUSTÍVEIS (BIODIESEL E ECODIESEIS)

O biodiesel (B100) e os ecodieseis (B15 e B20) foram armazenados em recipientes de aço inox (Figura 18a e 18b) fabricados especialmente para este fim, de forma a reproduzir as condições encontradas nos tanques de combustíveis e as análises feitas nos materiais recém-preparados e repetidas várias vezes durante o tempo de estocagem a temperatura ambiente.

**Figura 18:** Exemplo de recipiente de aço inoxidável usado para armazenagem dos Biocombustíveis. (a) vista lateral mostrando a parte externa (b) vista superior mostrando a parte interna e os detalhes para travamento dos mesmos.



Fonte: Arquivo Pessoal, 2012.

#### 4.6 REALIZAÇÃO DAS MEDIDAS

A pesquisa foi realizada no LACAM do Departamento de Química da Universidade do Estado do Rio Grande – UERN e nos laboratório da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN e Universidade Estadual do Piauí – UESPI, instituições parceiras do trabalho, os laboratórios dispõem de todos os equipamentos necessários para a realização da pesquisa em perfeito funcionamento. As medidas foram realizadas e repetidas em intervalos de 1 mês, realizadas sempre em triplicata, exceto a densidade que foi repetida 5 vezes, considerando-se a média aritmética simples como sendo o resultado das mesmas.

As análises têm como padrão as normas da ASTM ou métodos desenvolvidos ou adaptados no LACAM e estão resumidas a seguir (SOUZA et al., 2006).

##### 4.6.1 Densidade

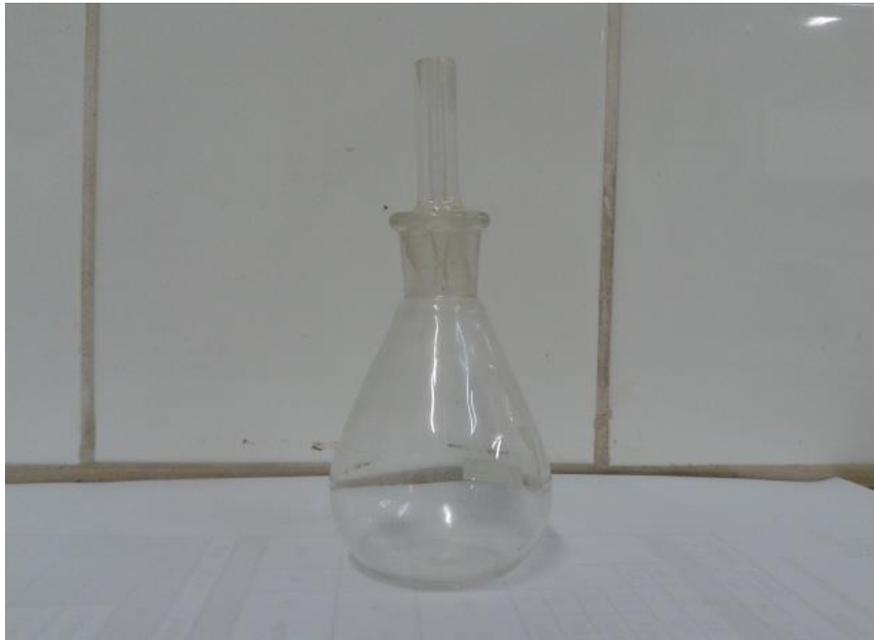
A determinação da densidade foi realizada conforme as normas da ASTM. Para a realização da medida utilizando-se vidraria específica para medir a densidade chamada

picnômetro (Figura 19). Para a medida é necessário a calibração da mesmo, que ocorre da seguinte maneira: O picnômetro é tarado na balança e preenchido com água, após isso o mesmo é pesado novamente e anota-se o peso, adotando-se a densidade da água na temperatura da medida em  $\text{g/cm}^3$  e aplicando-se a equação 1, encontra-se o volume do picnômetro.

$$V = \frac{m}{d} \quad (\text{equação 1}).$$

onde:  $d$  = densidade da água na temperatura de medida;  $m$  = massa de água no picnômetro e  $V$  = Volume do picnômetro.

**Figura 19:** Picnômetro usado na medição da densidade das amostras.



Fonte: Arquivo Próprio, 2014.

#### 4.6.2 Viscosidade cinemática

As medidas de viscosidade foram feitas em um viscosímetro Sayboulit na temperatura de  $40\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 20), para as amostras: sebo bovino, biodiesel (B100), óleo diesel e ecodieseis B15 e B20 , conforme a norma ASTM D 445.

**Figura 20:** Viscosímetro usado na medição da densidade das amostras.



Fonte: Arquivo Pessoal, 2012.

Repetiu-se a medida do tempo de escoamento de 70 mL da amostra, três vezes no furo universal e obteve-se a Viscosidade Sayboul Universal (SSU). Com os valores encontrados de SSU aplicou-se a equação adequada para obterem-se os resultados da viscosidade cinemática:

$$V_{cc} = 0,224 \times (SSU) - 185; \text{ para } 34 < SSU < 115 \quad (\text{equação 2}).$$

$$V_{cc} = 0,223 \times (SSU) - 155; \text{ para } 115 < SSU < 215 \quad (\text{equação 3}).$$

$$V_{cc} = 0,2158 \times (SSU); \text{ para } SSU > 215 \quad (\text{equação 4}).$$

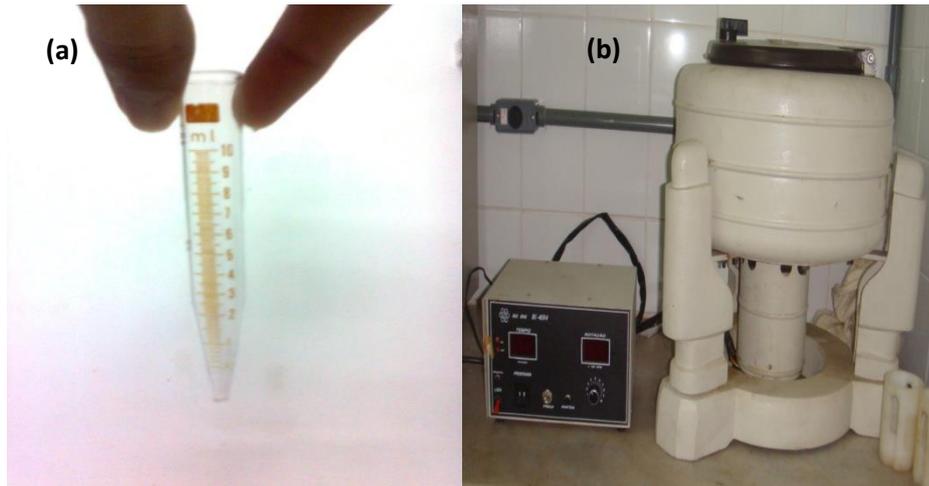
Em que:  $V_{cc}$  = viscosidade cinemática ( $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ); SSU = tempo de escoamento do Biodiesel no furo universal do viscosímetro.

#### 4.6.3 Água e Sedimentos

A determinação do teor de água e sedimentos foi realizada conforme a norma estabelecida na ASTM D2709. Neste caso específico foram utilizados 10 mL da amostra, centrifugada a uma frequência 1800 RPM, em um tubo graduado de 10 mL (Figura 21a) durante 10 minutos, utilizando uma centrífuga BIO ENG BE – 4004 (Figura 22b). Após a

centrifugação da amostra, o volume de água e/ou sedimentos é lido diretamente na parte inferior do tubo como o percentual volumétrico de água e/ou de sedimentos contidos na amostra. Para padronização com a norma o volume lido é multiplicado por 10, tendo em conta que a norma recomenda que a medida seja feita com 100 mL.

**Figura 21:** Centrifuga e tubo graduado usado para medir o teor de água e sedimentos (a) tubo volumétrico graduado usado e (b) Centrifuga com controle de velocidade usada.



Fonte: Arquivo Pessoal, 2012.

#### 4.6.4 Índice de Saponificação

Dá-se o nome de índice de saponificação à quantidade de KOH expressa em miligramas que é necessária para saponificar um grama de gordura. O método utilizado para se fazer esta análise foi a volumetria de neutralização, usando um sistema simples de titulação (Figura 22). Em um erlenmeyer de 125 mL, pesou-se aproximadamente 2g da amostra e acrescentou-se 20 mL de uma solução alcoólica, previamente preparada e padronizada, de KOH a 4 % e colocou-se para aquecer num sistema em refluxo em ebulição branda por 30 minutos. Em seguida, acrescenta-se 2 gotas do indicador fenolftaleína e fez-se a titulação da mistura com uma solução, também previamente preparada e padronizada, de ácido clorídrico 0,5 N até que a coloração rósea fique amarela indicando o fim da titulação. Para se fazer a análise do branco, colocou-se todos os reagentes necessários com exceção da amostra e repete-se o procedimento. O índice de saponificação é obtido através da equação 5: (CARVALHO et al., 2002; SANTOS, A. G. 2010)

$$I.S. = \frac{(V_a - V_b) \times N \times 28}{m} \quad (\text{equação 5}).$$

Onde: I.S. é o Índice de Saponificação,  $V_a$  é o volume em mL da solução de HCl a 0,5 N gasto na titulação da amostra;  $V_b$  é o volume em mL da solução de HCl a 0,5 N gasto na titulação da solução do solvente (Branco);  $N$  é a concentração da solução de HCl;  $m$  é a massa (g) da amostra e 28 é um fator de correção estequiométrico. O resultado obtido é expresso em mg de KOH/g de amostra (GODIM, 2009; SANTOS, A. G. 2010).

**Figura 22:** Sistema usado para fazer a titulação volumétrica.



Fonte: Arquivo Pessoal, 2012.

#### 4.6.5 Índice de Acidez

Para esta análise usou-se o mesmo sistema usado para o índice de saponificação (Figura 22). O índice de acidez corresponde à quantidade em mg de KOH ou NaOH necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1g de gordura. Para determinar este índice, utilizou-se um erlenmeyer de 125 mL e nele adicionou-se aproximadamente 2g da amostra e acrescentou-se em seguida 25 mL de solução neutra de éter etílico e álcool etílico, respectivamente 2:1, agitando até homogeneizar. Adicionou-se então 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se com uma solução previamente padronizada de hidróxido de sódio a 0,1 N até que se obteve a coloração rósea. O branco e feito repetindo-se

o processo com todos os reagentes necessários, exceto da amostra. O índice de acidez é obtido através da equação 6 (CARVALHO et al., 2002; SANTOS, A. G. 2010):

$$I.A. = \frac{(V_a - V_b) \times N \times 28}{m} \quad (\text{equação 6}).$$

Onde: I.A. é o índice de acidez,  $V_a$  é o volume em mL da solução de NaOH a 0,1 N gasto na titulação da amostra;  $V_b$  é o volume em mL da solução de NaOH a 0,1 N gasto na titulação da solução (Branco); N é a concentração da solução de NaOH obtida na padronização da mesma; m é a massa (g) da amostra e 5,61 é fator de correção estequiométrica. O resultado obtido foi expresso em mg de NaOH/g de amostra. (GODIM, 2009; SANTOS, A. G. 2010).

#### 4.6.6 Ácidos Graxos Livres

A determinação dos ácidos graxos livres nas amostras foi realizada seguindo o mesmo método e sistema das análises de acidez e saponificação (Figura 22). Pesou-se 5 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 50 mL de álcool etílico a 95%, previamente neutralizado com solução aquosa padrão de NaOH aproximadamente 0,1 M. Em seguida, aqueceu-se a solução sobre um aquecedor magnético até iniciar-se a ebulição. Utilizando 0,5 mL de solução etanólica de fenolftaleína a 1%, como indicador, titulou-se a quente com solução aquosa de NaOH aproximadamente 0,1N, até coloração rósea persistente por 15 segundos. O cálculo do teor de ácidos graxos livres baseou-se na equação 7 (CARVALHO et al., 2002; SANTOS, A. G. 2010):

$$\%AGL. = \frac{(V_a - V_b) \times f \times 28}{m} \quad (\text{equação 7.})$$

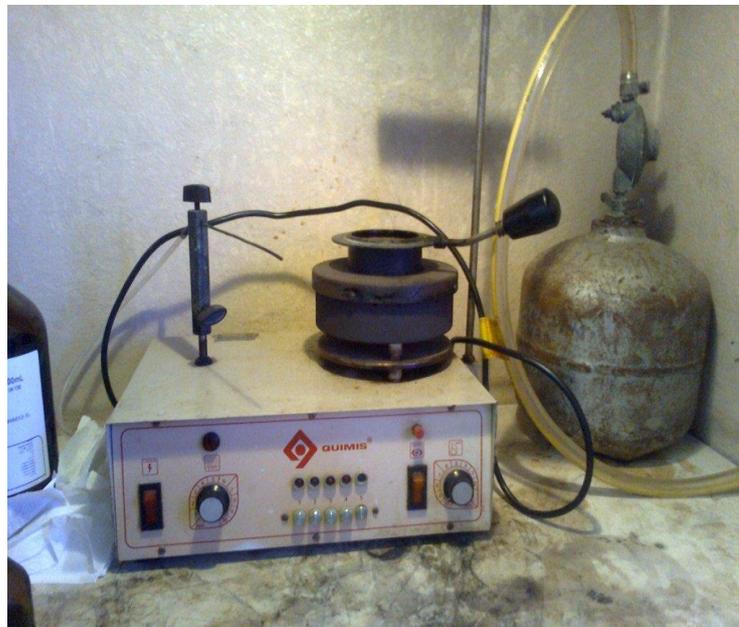
Onde: %AGL é o teor de ácidos graxos livres;  $V_a$  é o volume em mL da solução de NaOH a 0,1 N gasto na titulação da amostra;  $V_b$  é o volume em mL da solução de NaOH a 0,1 N gasto na titulação da solução (Branco); f é o fator da solução de hidróxido de sódio e m é a massa (g) da amostra.

#### 4.6.7 Ponto de fulgor e Combustão

Para a determinação dos pontos de fulgor e combustão, baseado na norma da ASTM D93 foi realizada em um equipamento Químis, vaso aberto, modelo Q-292-2 (Figura 23). Este equipamento consiste de uma cuba de teste (cobre), uma fonte de aquecimento e dispositivo de fonte de ignição (gás butano). O ponto de fulgor é determinado colocando-se amostra até uma marca registrada no interior da cuba (aproximadamente 75 mL). Em seguida, o termômetro digital é colocado em um local determinado no equipamento e a chama teste é acesa. A fonte de ignição é aplicada a partir de uma temperatura pré-determinada a cada 2 °C. O ponto de fulgor é detectado quando a fonte de ignição aplicada provoca um feixe de chama distinto no interior da cuba teste.

O ponto de combustão é determinado realizando-se o mesmo procedimento do ponto de fulgor, com uma única diferença, a medida é detectada quando a amostra entra e permanece em combustão (SANTOS, A. G. 2010).

**Figura 23:** Equipamento utilizado para as medidas de ponto de fulgor e combustão.



Fonte: Arquivo Pessoal, 2012.

## 4.7 ANALISES TÉRMICAS

A avaliação da estabilidade térmica do B100 em diferentes temperaturas (ambiente, 60°, 80° e 110° C) em uma estufa (Figura 24). O B100 foi mantido em estresse térmico por 8 horas seguidas nas temperaturas pré-determinadas e a cada 2 horas de aquecimento retirou-se uma alíquota de 0,05 g para realizar a análise térmica. Através deste procedimento pode-se analisar o processo de degradação.

**Figura 24:** Estufa utilizada na análise de estresse térmico do B100



Fonte: Arquivo Pessoal, 2012.

### 4.7.1 Análise de OIT por Rancimat

O período de indução do biodiesel e ecodieseis B15 e B20 foi analisado a partir do método do Rancimat, que é reconhecido como padrão, segundo a norma Européia (EN14112). As análises foram realizadas no equipamento de marca METROHM e modelo Rancimat 843, na Universidade Estadual do Piauí – UESPI.

O sebo bovino foi analisado sob aquecimento a uma temperatura de 110 °C e fluxo constante de ar 10L/h. Já para o biodiesel e os ecodieseis B15 e B20 foram realizadas na

temperatura de 110, 120, 130 e 140 °C. O fator de correção da temperatura ( $\Delta T$ ) foi fixado em 0,9 °C, conforme recomendado pela EM 14112. A massa das amostras foi de 3,0 g. A medida é finalizada quando o sinal alcança os 100% da escala, o que ocorre normalmente ao alcançar 200 $\mu$ S. Os produtos formados pela decomposição são soprados por um fluxo de ar dentro de uma célula de medição abastecida por água destilada. O tempo de indução é determinado pela medida da condutividade. As condições utilizadas podem ser vista no ANEXO A.

#### 4.7.2 Análise de OIT por DSC

As curvas calorimétricas para o sebo bovino e para o biodiesel foram obtidas na UERN, em um Calorímetro Diferencial de Varredura Shimadzu DSC 60A (Figura 25) em atmosfera de nitrogênio, fluxo de 50 mL/min, com temperatura de 25 até 550 °C, razão de aquecimento de 10 °C/min, com cadinho de alumínio aberto, com em média 5 gramas de amostra.

**Figura 25:** Calorímetro Diferencial de Varredura Shimadzu DSC 60A utilizado para as análises de DSC.



Fonte: Arquivo Pessoal, 2012.

#### 4.7.3 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A análise termogravimétrica foi realizada com o objetivo de estudar a degradação térmica, e o processo de vaporização e decomposição do sebo bovino e seus respectivos biocombustíveis e avaliar o grau e conversão do biodiesel.

As curvas termogravimétricas foram obtidas por meio de um analisador térmico, marca STA 449F3-Júpiter (Figura 26), com variação de temperatura de 30 a 600 °C e razão de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio, as amostras foram pesadas em cadinho de alumina com aproximadamente 6 mg.

**Figura 26:** Analisador térmico STA 449F3-Júpiter utilizado para fazer as análises de TG/DTG.



Fonte: Arquivo Pessoal, 2012.

#### 4.9 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE ABSORÇÃO NO UV-VÍIS.

A caracterização espectroscópica no UV-Vís foi utilizada na avaliação da estabilidade termoxidativa dos bicompostíveis por ser uma alternativa viável para estudos de degradação de biodiesel conforme mostram alguns trabalhos já publicados (ALMEIDA, 2007; VOIGT, 2009; VÉRAS et al., 2012). Foram retiradas alíquotas de 0,05 g retiradas a cada 2

horas de aquecimento nas temperaturas de 60, 80 e 110 °C, estas foram diluídas em álcool isopropílico originando soluções na proporção de 1:1000, respectivamente. As soluções foram acondicionadas em cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico e levadas ao aparelho de UV-vis para leitura da absorbância.

Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro shimadzu modelo MultiSpec 1501 (Figura 27), operando na região de 190 – 350 nm e medindo as absorbâncias em Å (VOIGT, 2009, VÉRAS et al., 2012,). O emprego desta técnica de análise é de suma importância, visto que ainda são poucos os trabalhos que utilizam essa metodologia e ela permite fazer analogias com os resultados das técnicas físico-químicas usadas para estudar as características estruturais dos compostos que estão sendo degradados.

**Figura 27:** Equipamento de análise espectroscópica UV-vis, utilizado na análise da estabilidade termooxidativa.



Fonte: Arquivo Pessoal, 2012.

#### 4.10 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO MÉDIO POR TRANSFORMADA DE FOURRIER - FT-IR .

A caracterização estrutural do sebo, biodiesel e ecodieseis B15 e B20 foi realizada através da janela de KBr, utilizando em espectrômetro de infravermelho médio por transformada de Fourier (FT-IR ) da BOMEN, modelo ABB, série MB 104, na faixa de 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Foi usado o método de KBr como agente dispersante

numa pressão de 4,5 torr por 3 minutos formando uma pastilha fina e translúcida que foi analisada pra obtenção dos espectros.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO SEBO BOVINO

A caracterização físico-química da matéria-prima utilizada na síntese do biodiesel de sebo bovino é de suma importância, visto que a mesma fornece resultados que permitem prever e preparar as condições mais adequadas para a reação de transesterificação, pois a mesma é influenciada pelas propriedades indesejáveis da matéria-prima utilizada, consequentemente, produzindo biocombustível de má qualidade. Desta forma, foi necessária a caracterização do sebo bovino utilizado para verificar a viabilidade de seu uso e as condições mais adequadas para a síntese. Foram analisados o índice de acidez, ácidos graxos livres, índice de saponificação, índice de iodo, índice de peróxido a viscosidade, tensão superficial, densidade, água e sedimentos e ponto de fulgor e combustão. A tabela 10 mostra os resultados obtidos nas análises.

**Tabela 10:** Caracterização físico-química do sebo bovino.

Características	Sebo Bovino	Valores de referência
Índice de acidez (mg KOH/g)	3,2	3,3
Ácidos graxos livres (%)	0,80	0,85
Índice de saponificação (mg KOH/g)	247,2	246,1
Índice de iodo (g de Iodo/100g)	31,16	33 – 47
Índice de peróxido (meq/kg)	4,02	5
Viscosidade a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	5,57	5,67
Tensão superficial (mN/m)	17,3	16,1
Densidade a 20 °C (kg/m <sup>3</sup> )	874	875,7
Água e sedimentos (%)	0,5	0,5
Ponto de fulgor (°C)	295	297,0
Ponto de Combustão (°C)	300	303,0
Teor de umidade (%)	0,758	0,760

FARIAS et al., 2012.

Os resultados obtidos na caracterização mostram que o sebo bovino apresenta valores semelhantes aos encontrados na literatura (MOURA, 2008). Com relação aos

resultados obtidos para as propriedades fluidodinâmicas (viscosidade, tensão superficial e massa específica) se comparados com outras matérias-primas utilizadas, são valores favoráveis para a produção de biodiesel (SANTOS, A. G. 2010), este resultado já era esperado, pois como já foi ressaltado na Tabela 3, o sebo bovino é constituído por praticamente 50 % de compostos saturados, dificultando os intercruzamentos nas ligações moleculares, o que aumentaria a rigidez e, conseqüentemente, a viscosidade, tornando um problema para a funcionalidade do motor, além disso, valores baixos de viscosidade significam maior mobilidade, logo, o tempo de síntese também diminui e esta pode ser feita em temperaturas menores.

Da mesma forma, a tensão superficial e massa específica também são influenciadas pelas insaturações presentes, bem como pelo tamanho das cadeias. Os valores obtidos para estas propriedades são considerados satisfatórios, pois estão dentro das especificações da ANP, o que deixa a matéria-prima ainda mais sugestiva ao estudo, pois valores altos de tensão superficial, que sofre influencia de ligações secundárias, fariam com que a vaporização no motor fosse insatisfatória, já valores altos de densidade trariam problemas de fluxo, pois juntamente com a viscosidade estão relacionadas com a fluidez do combustível no motor.

Os resultados de ponto de fulgor e combustão confirmam os argumentos supracitados, pois quanto maior for a molécula, ou seja, o peso molecular, maior será a energia necessária para o combustível atingir o fulgor (*flash* de chama) e em seguida entrar em combustão, isso traria problemas ao motor, visto que, pela dificuldade de queima, o mesmo precisaria chegar a temperatura maiores causando danos a algumas peças.

Segundo Knothe et al., (2006), o índice de acidez deve apresentar valores inferiores a 1mg de KOH/g de óleo ou gordura, porém o sebo bovino apresentou valores fora dessa perspectiva. Desta forma, para resolver esse problema, optou-se por usar uma quantidade maior de catalisador, visto que a catálise foi realizada de forma alcalina. A literatura indica que as condições ideais para a produção de biodiesel, no que se refere à umidade, são valores de até 0,5 % em virtude de não ocasionarem formação de sabão, além de favorecerem o rendimento da reação. Considerando que o sebo apresentou um valor acima do pertinente, para evitar reações indesejáveis de hidrólise e saponificação, a amostra foi seca na estufa antes de passar pelo processo de síntese (MOURA, 2008; SANTOS, A. G. 2010). Esta explicação se aplica aos valores de águas e sedimentos, bem como para os valores de ácidos graxos livres, que tem implicação direta na reação de transesterificação, onde para atingir o

rendimento máximo da reação o valor deve ser inferior a 0,5%, valor mais uma vez superado pelo encontrado na caracterização do sebo bovino utilizado.

Os resultados obtidos para iodo confirmam a existência das insaturações nas moléculas do sebo bovino. Desta forma, quanto menor a proporção de compostos insaturados, menor será o valor encontrado para esta propriedade. Se comparado a outras oleaginosas, o sebo apresenta um valor menor de insaturações (ALMEIDA, 2007; GONDIM, 2009; SANTOS, A. G. 2010). Este resultado indica que o sebo tem tendência a solidificação, essa característica é confirmada ao estudá-lo, visto que o mesmo apresenta-se no estado sólido a temperatura ambiente. Porém, esta mesma propriedade indica outro resultado importante, visto que a presença de insaturações nos compostos indica a tendência de sofrerem autooxidação, o valor baixo indica que o sebo bovino teria maior resistência a oxidação.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

A Tabela 11 mostra os resultados referente a caracterização do biodiesel obtido a partir de sebo bovino.

**Tabela 11:** Caracterização físico-química de biodiesel de sebo bovino.

<b>Características</b>	<b>Biodiesel de Sebo Bovino</b>	<b>Valores de referência</b>
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,13	0,5
Ácidos graxos livres (%)	12,08	-
Índice de iodo (g de Iodo/100g)	31,23	Anotar
Índice de peróxido (meq/kg)	10,14	-
Viscosidade a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	13,74	3,0 – 6,0
Densidade a 20 °C (g/cm <sup>3</sup> )	881	850 – 900
Água e sedimentos (%)	0,0	0,5
Ponto de fulgor (°C)	180	>100
Ponto de Combustão (°C)	200	-

Fonte: Arquivo pessoal, 2013.

Os resultados obtidos para o biodiesel revelam um aumento na viscosidade em relação a matéria-prima utilizada, ficando fora dos padrões estabelecido pela legislação, isso é preocupante, pois segundo Zheng et al., (2006), valores altos dessa propriedade podem gerar problemas como desgaste das partes lubrificantes do sistema de injeção, além de causar problemas de vazamento da bomba de combustível e atomização incorreta na câmara. Este aumento de viscosidade, provavelmente, está relacionado com a degradação do material e formação de compostos ácidos, o que é indicado pelo aumento do índice de peróxidos e ácido graxos livres.

O que deveria acontecer seria uma diminuição, visto que a cadeia dos ésteres metílicos formados na transesterificação é menor que a do triglicerídeo que os originou. Todavia, as moléculas formadas após a síntese, possivelmente, formaram ligações cruzadas, gerando redes que dificultam a mobilidade no meio, aumentando a viscosidade, o que seria possível, visto que a composição do sebo bovino é de aproximadamente 1:1 de compostos saturados e insaturados (Tabela 4). Este resultado é confirmado pelo aumento da densidade, o que ocorre devido a interação intercruzada das moléculas que, além de dificultar a movimentação, reduz o volume entre estas, facilitando o empacotamento, o que aumenta a fração massa/volume.

Embora esse efeito tenha sido identificado, as análises de ponto de fulgor e combustão não aumentaram, pois dependem da massa molar das moléculas que compõem o biodiesel, assim sendo, mesmo as moléculas apresentando ligações cruzadas, as mesmas continuam apresentando massa molar menor, o que facilita a volatilização, conseqüentemente, apresenta valores menores em relação ao triglicerídeo de origem.

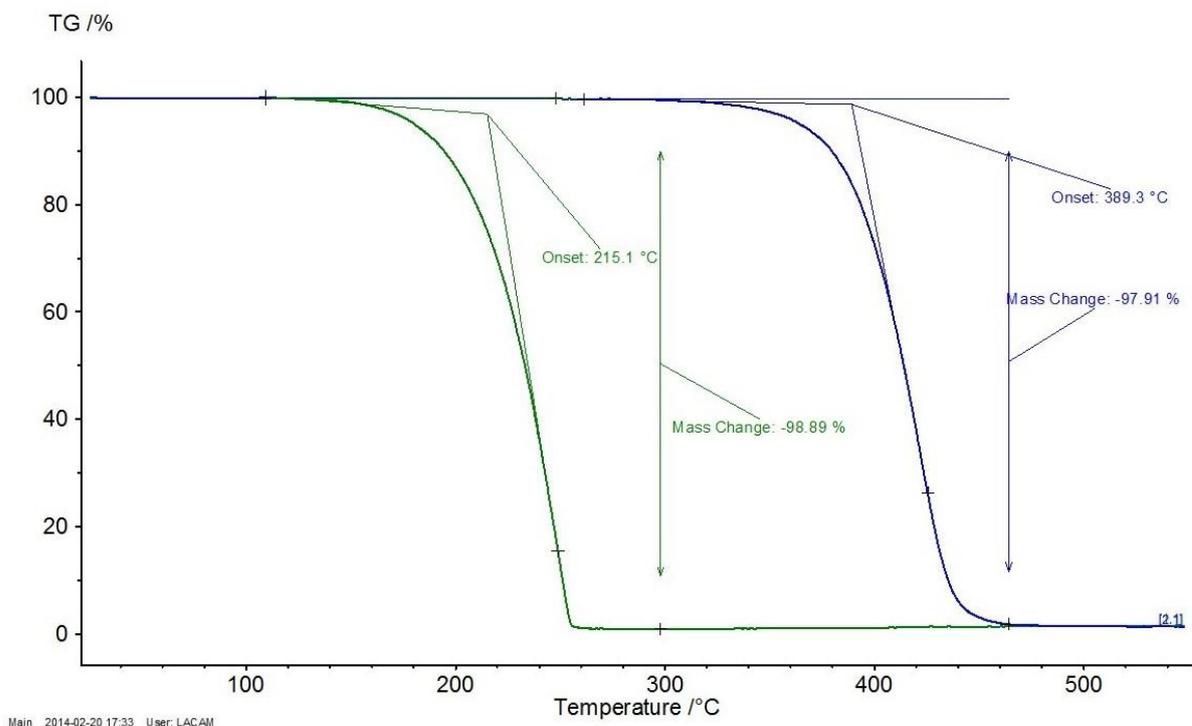
O resultado obtido para água e sedimento mostra que o biodiesel está livre de contaminantes sólidos e água, confirmando que o processo de lavagem e secagem foi realizado com eficiência. É um ótimo resultado, visto que, as presenças de contaminantes sólidos implicariam em, principalmente, entupimentos dos bicos injetores de combustível e a presença de água acarretaria na hidrólise no biodiesel, deixando-o mais ácido e provocando corrosão do motor.

Em relação ao índice de acidez, nota-se uma diminuição expressiva após a síntese, indicando que, possivelmente, houve boa taxa de conversão dos ácidos graxos livres em ésteres metílicos, fato confirmado pelas análises de termogravimetria.

### 5.2.1 Análise termogravimétrica.

A análise termogravimétrica foi realizada no sentido de avaliar o comportamento térmico do sebo bovino e do seu biodiesel. As curvas de TG/DTG das amostras possibilitam a verificação das temperaturas de decomposição das mesmas, sendo possível identificar a taxa de conversão dos triglicerídeos do sebo em ésteres metílicos do biodiesel pela % de biodiesel que se degrada. A Figura 28 mostra as curvas de TG do sebo bovino e do seu biodiesel sobrepostas para facilitar a compreensão do resultado obtido.

**Figura 28:** Curvas de TG para sebo bovino (curva azul a direita) e biodiesel sobrepostas.



Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

Observa-se, que tanto o óleo quanto o biodiesel, apresentam uma única perda de massa, resultante da volatilização e/ou decomposição da amostra, no caso, os diversos ácidos graxos presentes no sebo e os ésteres metílicos presentes no biodiesel. A Tabela 12 apresenta a temperatura inicial em que a amostra começa a perder massa devido a volatilização dos ésteres metílicos, a temperatura onde ocorre o máximo de perda e o percentual de perda de massa total, sendo que este corresponde a taxa de conversão da reação de transesterificação e está de acordo com os resultados de rendimento obtidos e com a normativa da união europeia

que exige um mínimo de 96 % de conversão (MOURA, 2008, OLIVEIRA, 2010, SANTOS, A. G. 2010). Os resultados mostram, também que não existe umidade (não tem perda próximo ao ponto de vaporização da água) e que a quantidade de impurezas é muito pequena e de aproximadamente 1%.

Estes resultados são coerentes com os resultados das análises físico-químicas água e sedimentos e dos pontos de fulgor e combustão que identificam estaticamente o momento em que os compostos começam a evaporar e a entrar em combustão (180 e 200 °C respectivamente), os quais se encontram dentro da faixa dinâmica da corrida de TG.

**Tabela 12:** Dados termogravimétricos do sebo bovino e seu biodiesel.

<b>Amostras</b>	<b>T (°C)</b>	<b>T Max. (°C)</b>	<b>Perda de Massa (%)</b>
<b>Sebo bovino</b>	389,3	421,7	97,9
<b>B100 de Sebo bovino</b>	215,1	249,1	98,9

Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

Os resultados das curvas de TG mostram que a perda de massa para o biodiesel foi de aproximadamente 99 %, isso indica que a síntese foi eficiente, ou seja, a conversão dos ácidos graxos em ésteres metílicos foi quase completa. Outro resultado importante é que ambas as curvas estão uniformes e com apenas uma única perda de massa, sem a presença, significativa, de qualquer contaminante ou água nas amostras, o que é confirmado, também, pela quantidade muito pequena de resíduos no final da corrida.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DO DIESEL

A Tabela 13 mostra os resultados obtidos na caracterização do diesel mineral. Os resultados indicam que o diesel doado pela Petrobras está dentro dos padrões estabelecidos pela ANP, com exceção da densidade, ponto de fulgor, enxofre total e destilação a 85%, lembrado que o mesmo foi cedido de forma pura, portanto sem a presença de antioxidantes, visto que o trabalho visa estudar a estabilidade termoxidativa em função do tempo de estocagem (FARIAS, et al., 2012).

**Tabela 13:** Caracterização físico-químicas do diesel mineral puro e metodologia usada em suas determinações.

Amostras/ Características	Método	Diesel	Especificações
Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	ASTM D 445	2,74	2,3 – 3,3
Massa específica a 20° C (kg/ m <sup>3</sup> )	ASTM D4052	835.8	833 – 837
Ponto de fulgor (C°)	NBR14598	44	min. 55
Número de cetano	ASTM D4737	52,1	52 – 54
Enxofre total (mg/kg)	ASTM 2622	10,89	max. 10
Destilação 50% (°C)	ASTM 86	270.4	min. 245
Destilação 85% (°C)	ASTM 86	350	345 – 350

Fonte: ANP, 2012.

O resultado obtido para ponto de fulgor indica que os compostos encontrados no diesel adquirido são um pouco menores do que o convencionalmente comercializado, necessitando de uma temperatura menor para o início da queima,

#### 5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ECODIESEIS

Após serem preparados nas proporções B15 e B20, os ecodieseis foram caracterizados, com o intuito de analisar a viabilidade de seu uso. Os resultados da caracterização estão disponíveis na Tabela 14.

**Tabela 14:** Caracterização físico-química das misturas B15 e 20 produzidos a partir de biodiesel de sebo bovino.

Características	Ecodiesel B15	Ecodiesel B20	Valores de referência (B5)
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,03	0,03	0,5

Ácidos graxos livres (%)	3,19	3,2	-
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	148,8	150,63	-
Índice de iodo (g de Iodo/100g)	9,94	13,28	-
Índice de peróxido (meq/kg)	0,0	0,0	-
Viscosidade a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	11,26	12,18	2,5 – 5,5
Densidade a 20 °C (g/cm <sup>3</sup> )	862	873	820 – 880
Água e sedimentos (%)	0,0	0,0	0,5
Ponto de fulgor (°C)	77	87	Mín. 38 °C
Ponto de Combustão (°C)	78	89	-

Fonte: ANP, 2012.

Comparando-se os resultados obtidos com as especificações do ecodiesel usada atualmente, percebe-se que os ecodieseis estudados estão dentro dos padrões estabelecidos pela legislação, com exceção da viscosidade, esse resultado mostra que a mistura sofre grande influência do biodiesel presente, visto que a viscosidade do diesel é muito inferior ao valor encontrado, ou seja, mesmo em proporções maiores na mistura, o diesel possui compostos menores e sofre influencia dos compostos maiores presentes no biodiesel, que como já foi discutido, dificulta a mobilidade das moléculas no meio, aumentando a viscosidade, neste caso, ambos sofrem esse efeito. Entretanto, os ecodiesel apresentam resultados significativos para as outras propriedades.

Observando o índice de acidez, percebe-se uma diminuição após a mistura, que é um resultado favorável para o uso, visto que valores altos podem causar corrosão no motor. Note-se uma diminuição na densidade, uma vez que a concentração de biodiesel na mistura é baixa, porém ainda permanece dentro das normas. Outro resultado interessante foi o de ponto de fulgor, que aumentou, esse resultado é considerado ótimo, visto que temperaturas maiores tornam o armazenamento e transportes mais seguros.

O índice de iodo mostra que a proporção de insaturações no B20 supera o número encontrado no B15, resultado esperado, visto que as moléculas de diesel não apresentam

insaturações, logo, o valor encontrado é proveniente do biodiesel adicionado, sendo maior quando a proporção de B100 no diesel é maior. Não foi possível determinar o índice de peróxidos no ecodieseis, possivelmente, devido a pequena proporção de biodiesel nas misturas.

### 5.5 EFEITO DO ENVELHECIMENTO NO BIODIESEL E ECODIESEIS B15 E B20 A TEMPERATURA AMBIENTE.

O envelhecimento das amostras em estudo foram monitoradas suas propriedades físico e química, durante o armazenamento. A Tabela 15 mostra os resultados deste estudo.

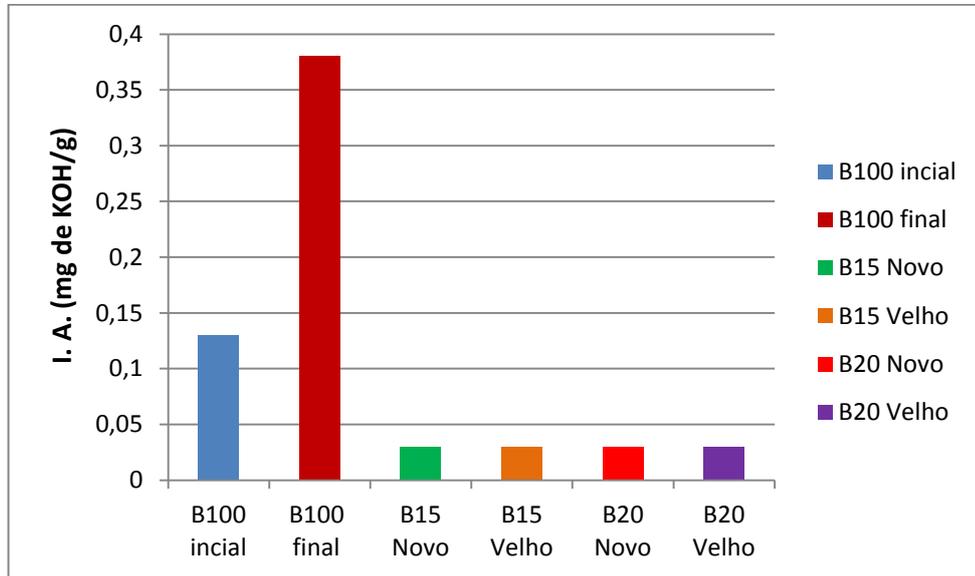
**Tabela 15:** Propriedades físico-químicas das amostras.

Propriedades	Biodiesel		Ecodiesel B15		Ecodiesel B20	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,13	0,38	0,03	0,03	0,03	0,03
Ácidos graxos livres (%)	12,08	18,21	3,19	3,73	3,20	4,73
Índice de Saponificação (mgKOH/g)	-	-	148,91	150,18	151,09	153,12
Índice de iodo (g de Iodo/100g)	31,23	25,69	9,94	8,18	13,28	12,43
Índice de peróxido (meq/kg)	10,14	310,63	0,0	0,0	0,0	0,0
Viscosidade a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	12,41	12,63	11,2	11,7	12,01	11,98
Densidade a 20 °C (g/cm <sup>3</sup> )	881	875	867	859	886	867
Água e sedimentos (%)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ponto de fulgor (°C)	180	141	71	85	79	89
Ponto de Combustão (°C)	200	170	73	85	81	96

Fonte: Arquivo pessoal, 2013.

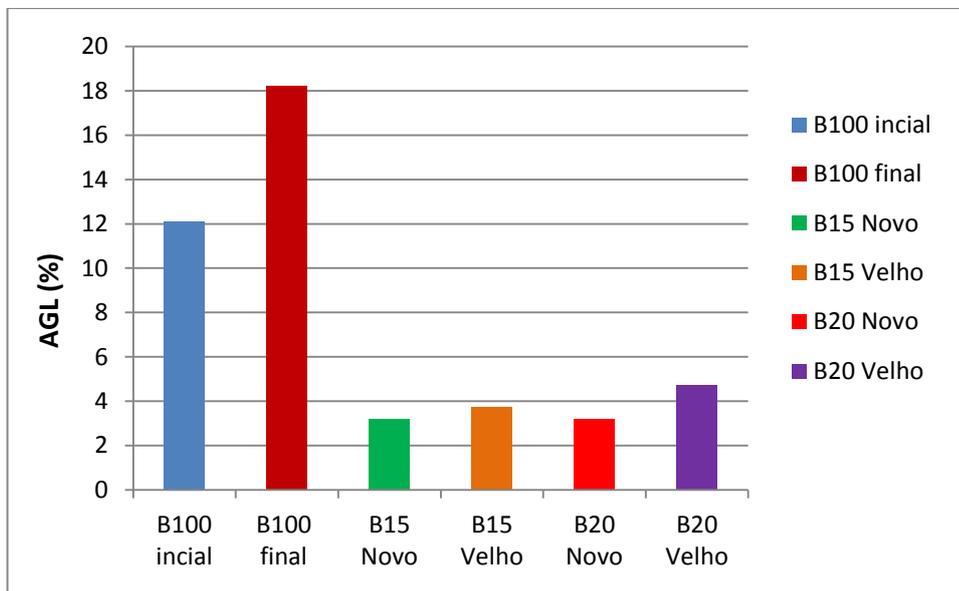
Os resultados da tabela são melhores visualizados nas figuras de 29 a 37 seguir.

**Figura 29:** Índice de acidez (I. A.) inicial e final do biodiesel e ecodieseis B15 e B20.



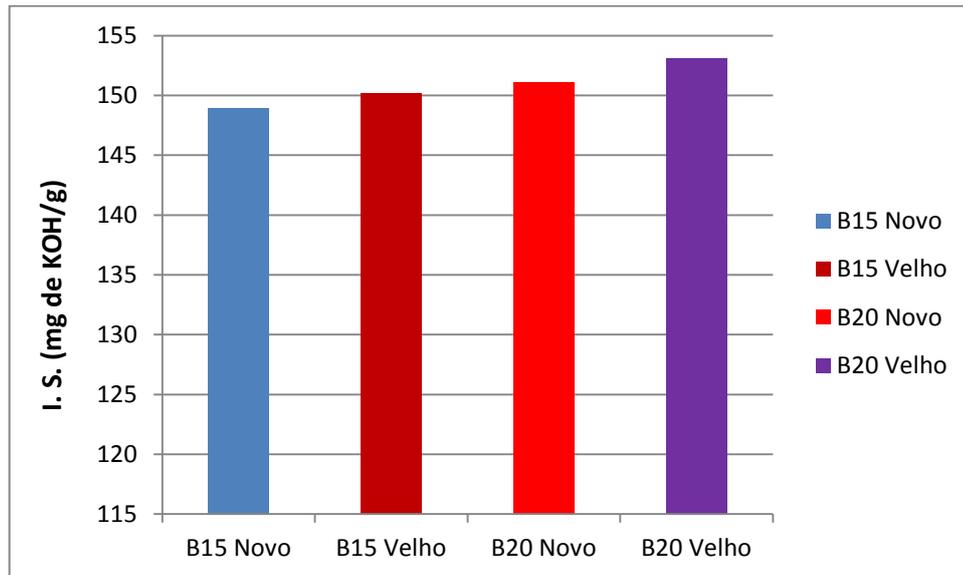
Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

**Figura 30:** Ácidos graxos livres (AGL) inicial e final do biodiesel e ecodieseis B15 e B20



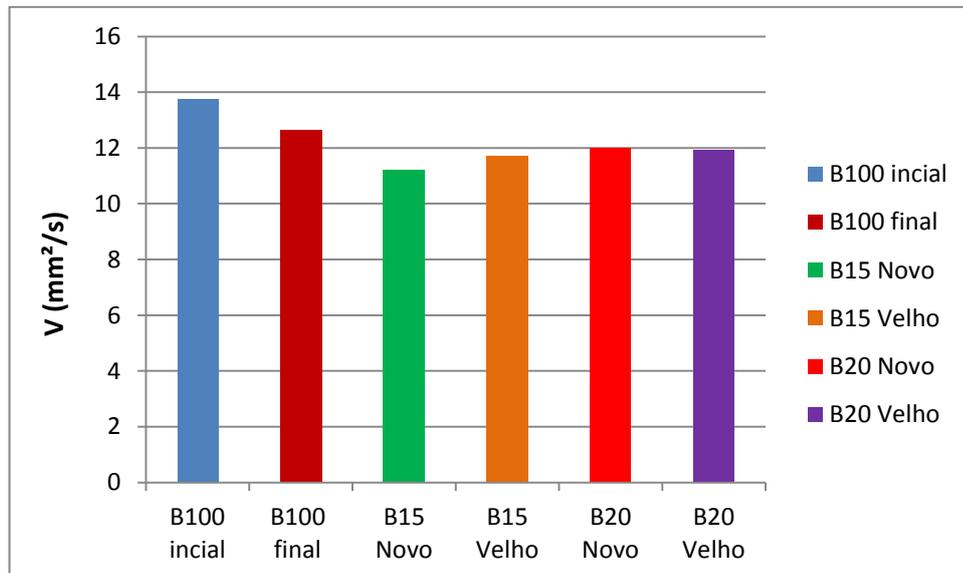
Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

**Figura 31:** Índice de Saponificação (IS) inicial e final dos ecodieseis B15 e B20.



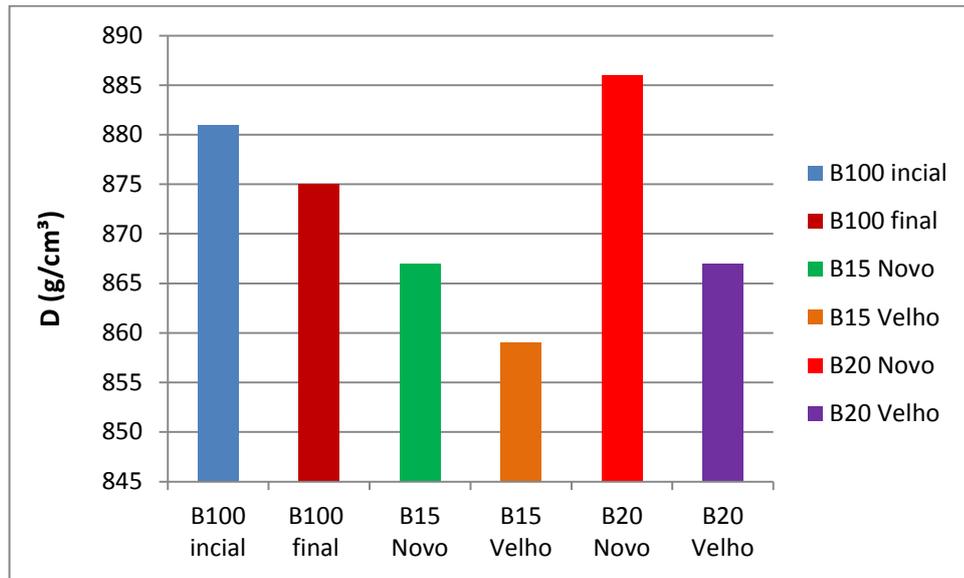
Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

**Figura 32:** Viscosidade (V) inicial e final para biodiesel e ecodieseis B15 e B20.



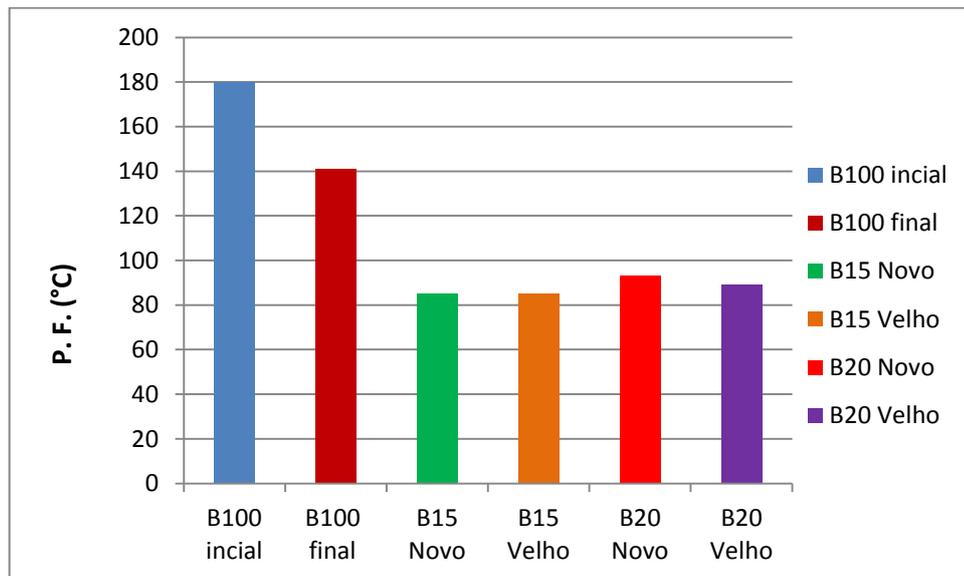
Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

**Figura 33:** Densidade (D) inicial e final biodiesel e ecodieseis B15 e B20.



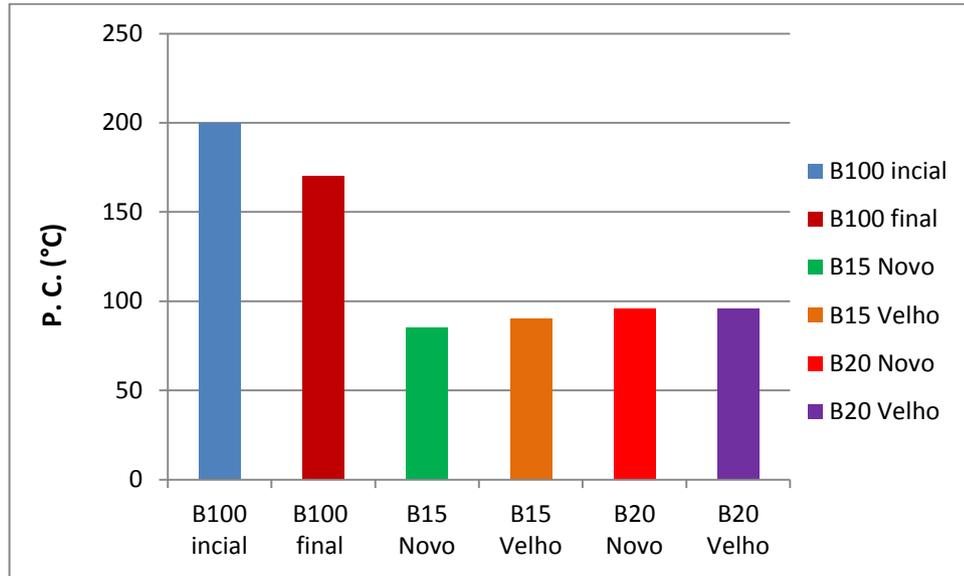
Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

**Figura 34:** Ponto de fulgor (P. F.) inicial e final biodiesel e ecodieseis B15 e B20.



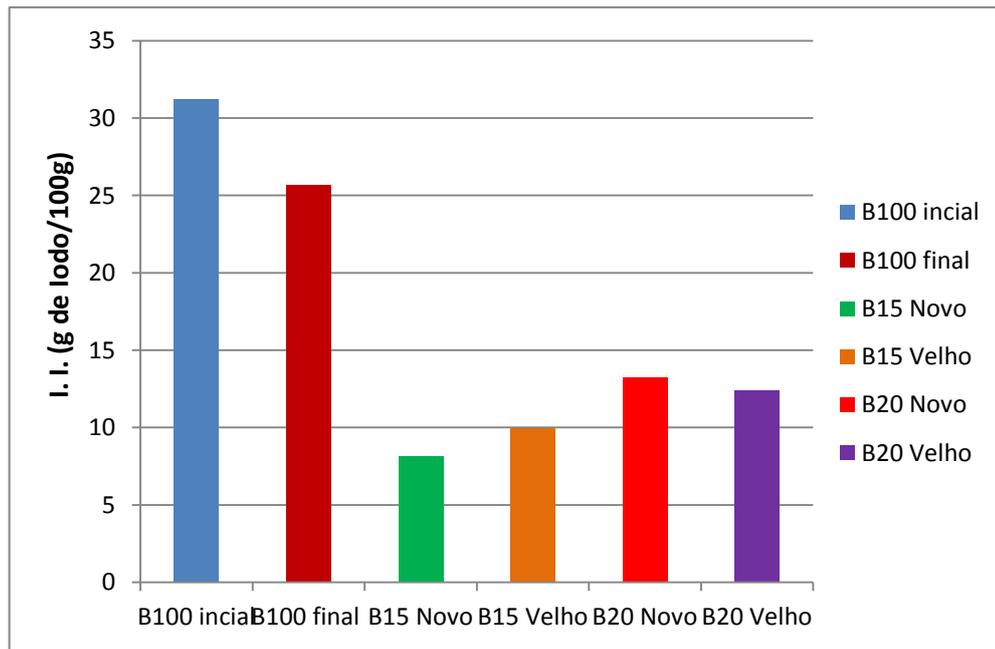
Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

**Figura 35:** Ponto de combustão (P. C.) inicial e final biodiesel e ecodiesel B15 e B20.



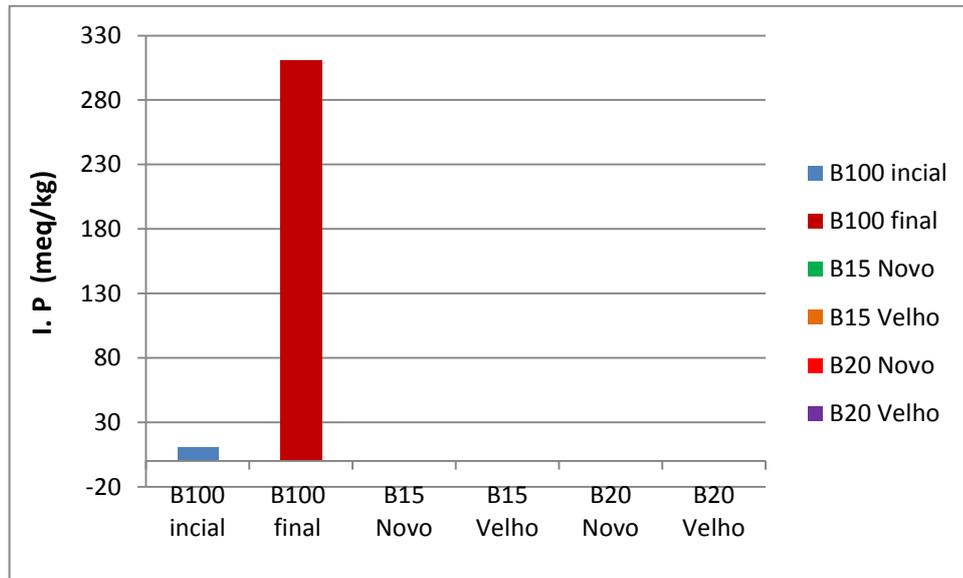
Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

**Figura 36:** Índice de Iodo (I. I.) inicial e final biodiesel e ecodiesel B15 e B20.



Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

**Figura 37:** Índice de Peróxido (I. P.) inicial e final biodiesel e ecodieseis B15 e B20.



Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

Os resultados obtidos mostram que ocorreu degradação durante o tempo em que os biocombustíveis ficaram armazenados. Este resultado é comprovado ao se observar o aumento do índice de acidez (Figura 29), visto que a degradação resulta na quebra das cadeias e formação de radicais livres, que são pontos reacionais que se ligam ao oxigênio e provocam o aumento observado. Para os ecodieseis o efeito não é observado, possivelmente, pela pequena proporção de biodiesel na sua composição, o que torna o valor muito baixo e impossibilita sua detecção por esta técnica. Os resultados de ácidos graxos livres (Figura 30), como esperado, estão de acordo com o efeito observado para acidez, e neste caso conseguem ver, também, o efeito nos ecodieseis, bem como o efeito da concentração destes na degradação, indicando que o aumento de biodiesel no ecodiesel aumenta a degradação.

O índice de saponificação (Figura 31) mostra comportamento compatível com o efeito de degradação observado anteriormente, pois esta propriedade é inversamente proporcional a massa molar dos compostos presentes no biocombustível, sendo que, com a quebra das moléculas suas massas molares sofrem diminuição, o que aumenta o valor desta propriedade. O efeito da estocagem no ponto de fulgor e combustão (Figuras 32 e 33 respectivamente) provoca redução dos valores no final do estudo. Essa redução confirma a degradação, pois quanto menores forem as cadeias dos compostos, menor será a energia necessária para causar o fulgor e depois a combustão do biodiesel. O efeito inverso é visualizado no ecodieseis, o que pode ser explicado pelo fato da degradação do biodiesel

presente na mistura produzir compostos, em média, maiores que os compostos do diesel, o que causa o aumento nessas propriedades proporcional a concentração de biodiesel no diesel.

Observa-se que a densidade diminuiu e a viscosidade aumenta (Figuras 34 e 35, respectivamente). Este resultado mostra que, provavelmente, a reação de degradação pode apresentar caráter reversível, pois os valores de densidade indicam que embora as moléculas tenham degradado, o que provocaria seu aumento, elas podem se religar formando, novamente, molécula maiores, dificultando o empacotamento e diminuindo a densidade, sendo que as novas pontas de cadeia resultantes da degradação podem interagirem entre si através de ligações secundárias, aumentando sua rigidez (rede) e, conseqüentemente, aumentando a viscosidade do biocombustível.

Os resultados de iodo e peróxidos, também, confirmam a degradação das amostras. O índice de iodo (Figura 36) mostra que o número de insaturações reduzem depois do tempo de armazenagem, confirmando a quebra nas duplas ligações que originam a degradação (Figura 7) em ambas as amostras, visto que as insaturações são suscetíveis ao ataque oxidativo, sendo mais intenso onde há maior proporção de biodiesel.

O índice de peróxidos (Figura 37), também, está de acordo com a degradação, pois, identifica-se um aumento nesta propriedade, o que indica que o número de compostos de oxidação são extremamente elevados no final do experimento, este resultado mostra que o biocombustível está sendo degradado a medida que o tempo passa nas condições de estocagem usadas, as quais tentam reproduzir a estocagem comercial. Uma confirmação visual deste processo é fornecida pela cor do combustível que passou de amarelo claro para incolor durante os 10 meses de estocagem (Figura 38).

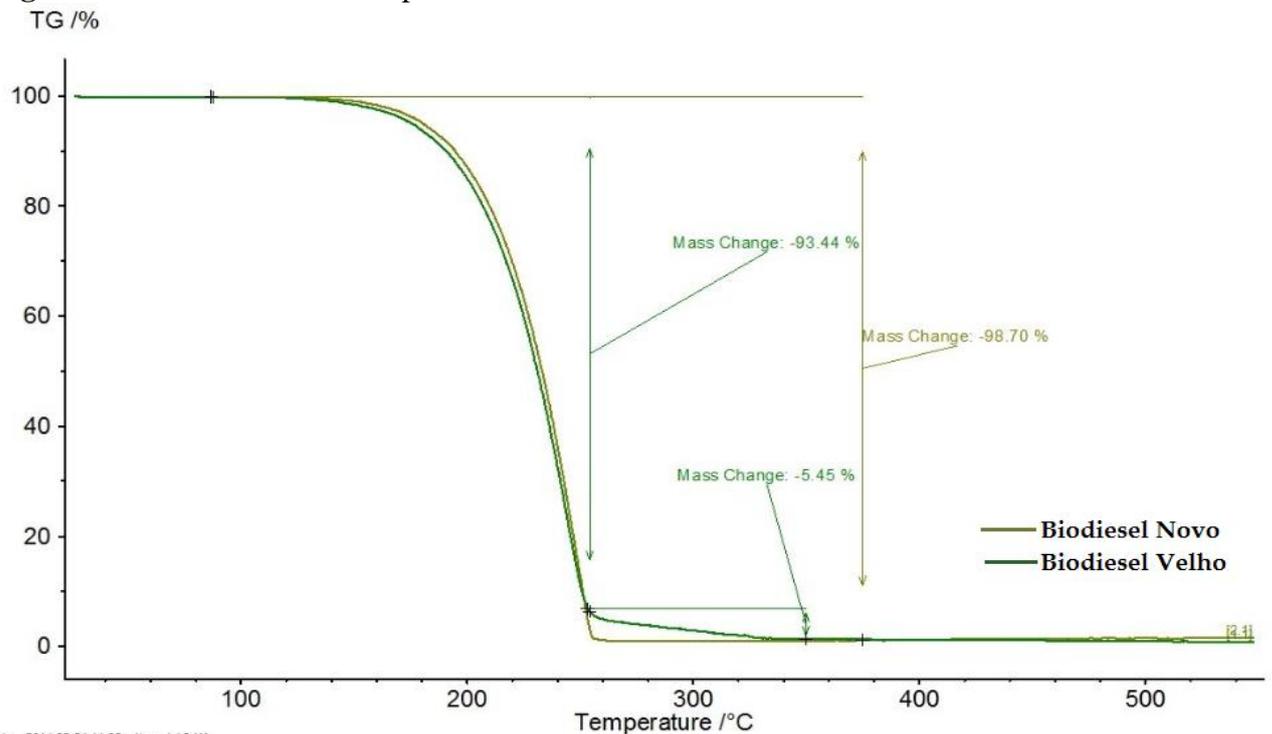
**Figura 38:** Efeito do envelhecimento na coloração do biodiesel (Novo e amarelo a esquerda e velho e branco a direita).



Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

O efeito da degradação pode ser visto, também, na comparação das curvas de TG do biodiesel novo com o biodiesel velho (Figura 39).

**Figura 39:** Curvas de TG sobrepostas do biodiesel novo e velho.



Fonte: 2014.02.24 11:08 - User: LADAM

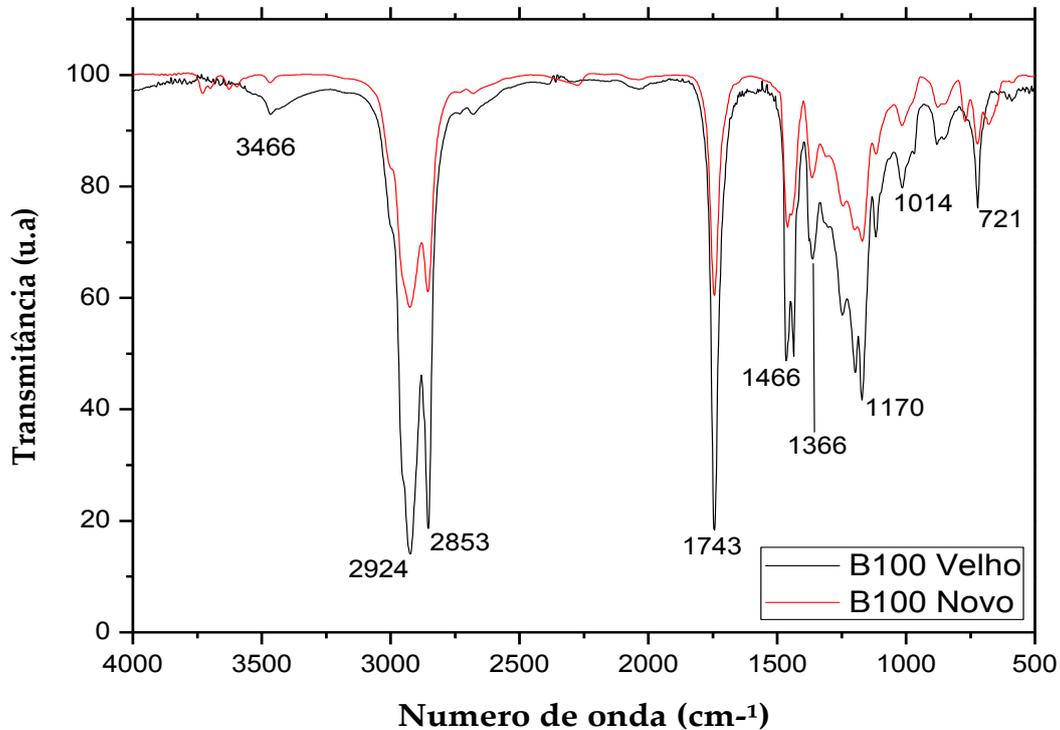
Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

A sobreposição das curvas termogravimétricas do biodiesel novo e velho mostra que ambos apresentam perda de massa total praticamente iguais, entretanto, o biodiesel velho apresenta duas perdas, uma com 93,44 % da perda total, que ocorre entre aproximadamente 130 e 250 °C e outra com aproximadamente 5,42 % da perda total que ocorre entre aproximadamente 250 e 350 °C. Este resultado indica que no biodiesel velho existem compostos de maior massa molecular gerados pela degradação que ocorreu durante o envelhecimento, e que estes sofrem oxidação em faixas de temperaturas diferentes dos compostos iniciais, encontrados no biodiesel novo. Outro fenômeno observado ratifica a esse comportamento, ou seja a sobreposição das curvas mostra que o biodiesel velho começa a oxidar primeiro (curva verde escura) até a temperatura de 250 °C, visto que o mesmo apresenta compostos menores derivados da degradação durante a estocagem, e que, conseqüentemente, volatilizam em temperaturas menores. Porém, acima de 250 °C este fenômeno sofre uma inversão, mostrando que, também se formam compostos de massa molar maiores durante o envelhecimento. A presença desses diferentes compostos é coerente com as alterações detectadas pelas medidas físico-químicas alteradas.

## 5.6 ACOMPANHAMENTO DO ENVELHECIMENTO POR ESPECTROSCÓPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO MÉDIO POR TRANSFORMADA DE FOURRIER.

A técnica de FTIR consiste em medir a transição entre os estados vibracionais que ocorrem quando uma molécula absorve energia na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Sabe-se que os diferentes grupos funcionais e os seus tipos de ligações têm frequências e intensidades de absorções distintas. Assim sendo, de acordo com estudos realizados por Oliveira, R. (2012) e Lira et. al., (2010), o uso dessa técnica nos permite verificar as diferentes frequências destas amostras e, conseqüentemente, a formação dos ésteres do biodiesel e a formação de compostos de degradação nos biocombustíveis recém-produzidos e após dez meses de armazenamento, como pode ser observado nas figuras 40 a 44.

**Figura 40:** Espectros de FT-IR (Transmitância) sobrepostos do B100 novo e envelhecido por dez meses na região de 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Arquivo próprio, 2014.

Os resultados observados na figura 40 mostram que o B100 novo e o velho apresentam comportamento semelhante, porém com intensidades diferentes. A sobreposição dos espectros mostra que a transmitância aumenta com o tempo de estocagem. Isso ocorre devido a formação de compostos mais oxigenados derivados do processo de degradação do biodiesel presente na mistura. Assim como Oliveira, R. (2012) e Silverstein et. al., (2007) sugerem, a formação de compostos oxigenados (C–O) derivados de processos oxidativos aumentam a intensidade das bandas próximas da região de 1400 e 721  $\text{cm}^{-1}$ , este resultado ratifica a degradação do biocombustível, visto que a transmitância aumenta com o tempo de estocagem, indicando que houve alteração na estrutura dos compostos do B100 durante o armazenamento.

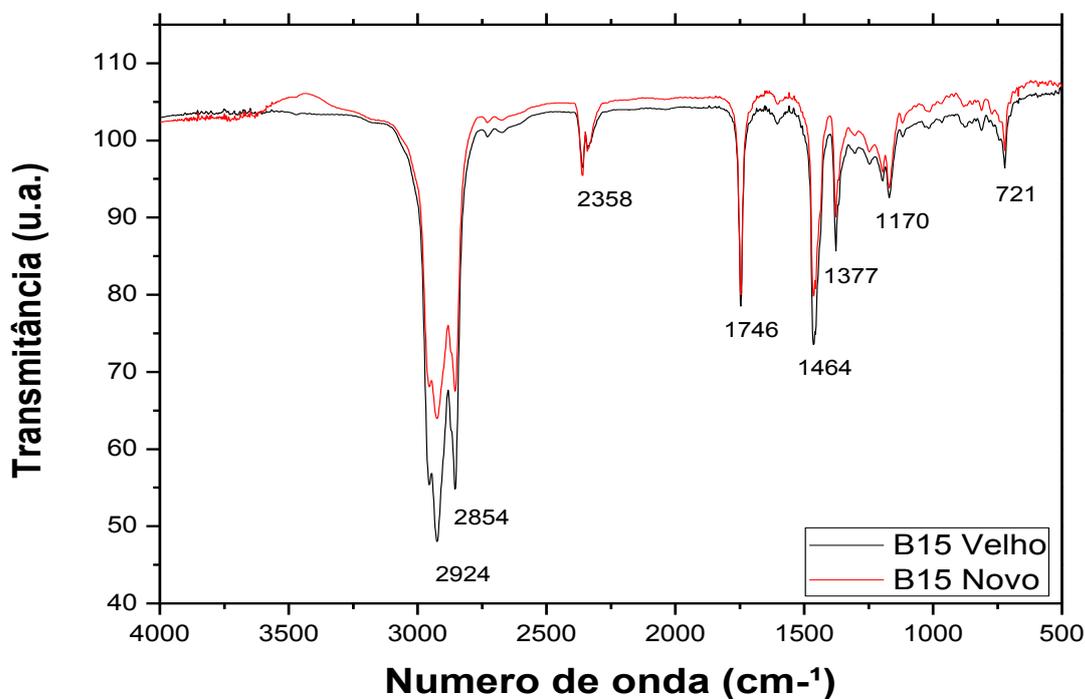
Pode-se, ainda, observar bandas de baixa intensidade na região próxima a 3466  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente a estiramentos OH  $\text{cm}^{-1}$ , indicando que o envelhecimento pode levar também a reações de degradação que produzem compostos com grupamento hidroxila. O resultados

mostram bandas intensas na região de 2924 e 2853  $\text{cm}^{-1}$ , referentes à deformação axial assimétrica e simétrica, respectivamente, da ligação C–H e na região entre 1735 a 1743  $\text{cm}^{-1}$ , referente a deformação axial do grupo carbonila (C=O), característico de compostos como cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos e principalmente, ésteres. Entretanto, com base na literatura ésteres metílicos de ácidos graxos de cadeia longa podem ser observados nos espectros e apresentam um padrão com três bandas próximas a 1250, 1205 e 1175  $\text{cm}^{-1}$ , sendo esta última mais intensa. Observou-se este padrão na mesma região mas ligeiramente deslocado para comprimentos de onda de 1245, 1195 e 1170  $\text{cm}^{-1}$ , que se referem a deformação axial assimétrica da ligação C–C(=O)–O. A banda observada em aproximadamente 1015  $\text{cm}^{-1}$  representa a deformação axial assimétrica da ligação O–C–C de éster. A banda em 721  $\text{cm}^{-1}$  refere-se a deformação angular fora do plano de C–H de carbonos insaturados (SLIVERSTIEN et. al., 2007; TEIXEIRA, 2010; OLIVEIRA, R. 2012).

Estes resultados confirmam a reação de transesterificação e indicam ainda que o envelhecimento leva a alterações na intensidade das bandas das amostras e o aparecimento de bandas relacionadas a degradação do material, coerentes com os produtos que se formariam como mostrado na figura 7.

As figuras 41 e 42 mostram os espectros infravermelhos dos ecodieseis B15 e B20. Os resultados mostram que ambos os ecodieseis apresentam comportamento semelhante ao B100, porém, a intensidade dos picos aumentam com o envelhecimento das amostras

**Figura 41:** Espectro de FT-IR (Transmitância) sobreposto B15 novo e envelhecido por dez meses na região de 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

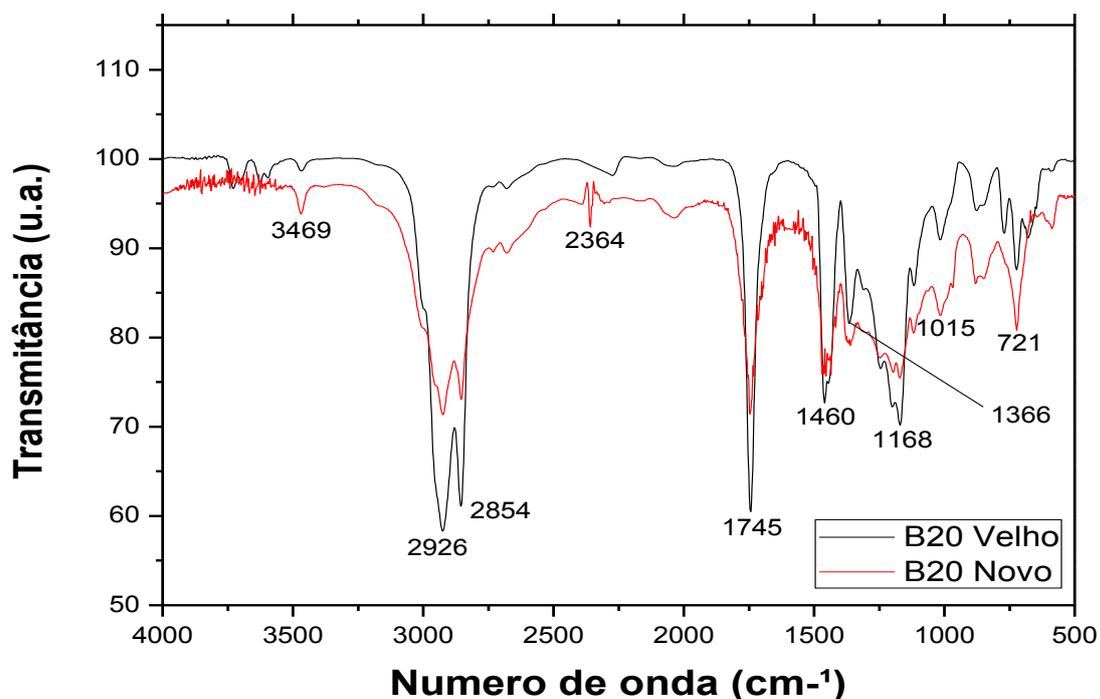


Fonte: Arquivo próprio, 2014.

A figura 41 mostra que o efeito da degradação oxidativa também ocorre no B15. Todavia, a intensidade dos picos é reduzida devido a baixa concentração de biodiesel na mistura. Ainda assim, pode-se observar a presença das bandas que caracterizam os ésteres metílicos que fazem parte do biodiesel com transmitâncias nas regiões próximas as regiões de 2924 e 2853  $\text{cm}^{-1}$  (C-H), 1735 a 1743  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1245, 1195 e 1170  $\text{cm}^{-1}$  (C-C(=O)-), 1015  $\text{cm}^{-1}$  (O-C-C, do éster) e 721  $\text{cm}^{-1}$  (C-H).

Podem-se observar bandas de baixas intensidades na região 2358  $\text{cm}^{-1}$ , as quais são provenientes de  $\text{CO}_2$  do ar durante a medida, razão por que não aparecem no B100, conforme amplamente demonstrado pela literatura (SLIVERSTIEN et. al., 2007; LIMA, 2009; TEIXEIRA, 2010; OLIVEIRA, R. 2012).

**Figura 42:** Espectro de FT-IR (Transmitância) sobreposto B20 novo e envelhecido por dez meses na região de 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

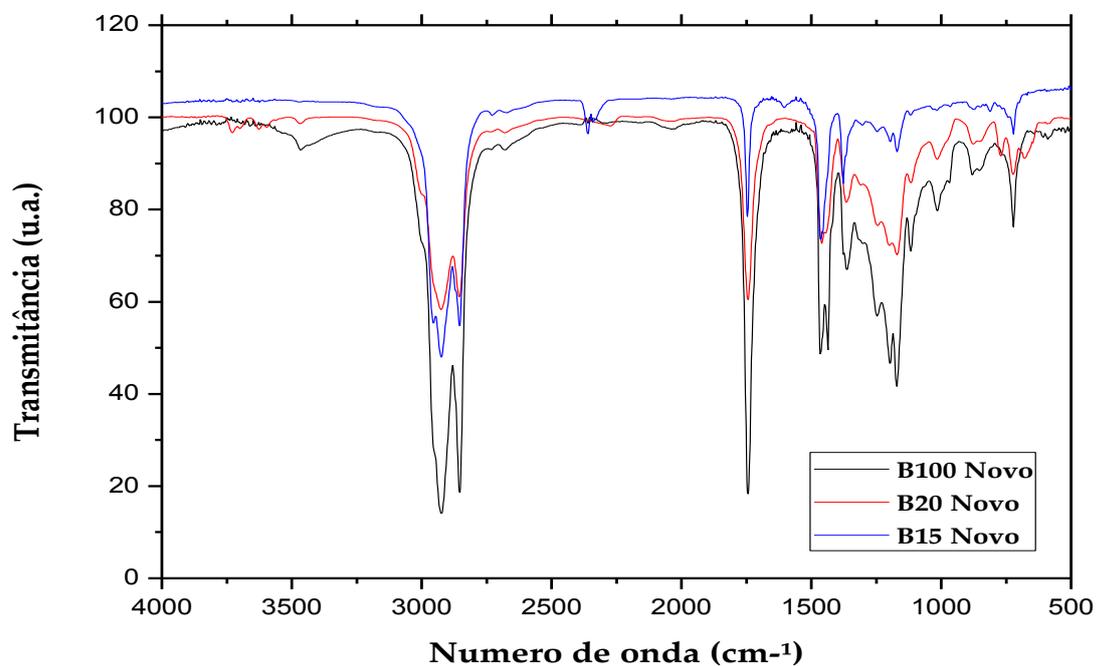


Fonte: Arquivo próprio, 2014.

A figura 42 mostra que o efeito da degradação oxidativa também ocorre no B20 com intensidade de picos maiores que o B15, esse efeito pode ser explicado pela diferença de concentração de biodiesel puro nos dois ecodieseis, isso permite que o processo oxidativo seja visualizado com maior facilidade no B20 em relação ao B15. Embora existam diferenças nas concentrações, as regiões em que os picos aparecem é a mesma observada em ambos.

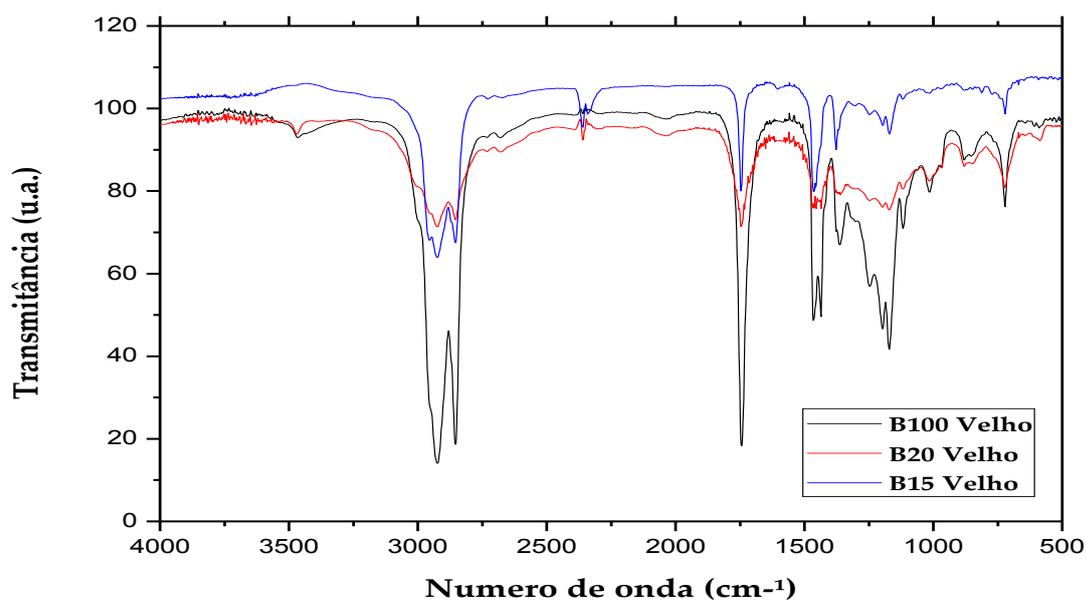
As figuras 43 e 44 mostram os espectros infravermelhos do B100 e dos ecodieseis B15 e B20 novos e envelhecidos sobrepostos. Os resultados destes espectros ratificam o efeito da concentração na degradação oxidativa destes biocombustíveis e indica que este estudo pode ser acompanhado por FT-IR.

**Figura 43:** Espectros de FT-IR (Transmitância) sobrepostos do biodiesel, ecodiesel B15 e B20 novos, na região de 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Arquivo próprio, 2014.

**Figura 44:** Espectros de FT-IR (Transmitância) sobrepostos do biodiesel, ecodiesel B15 e B20 após dez meses de estocagem, na região de 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Arquivo próprio, 2014.

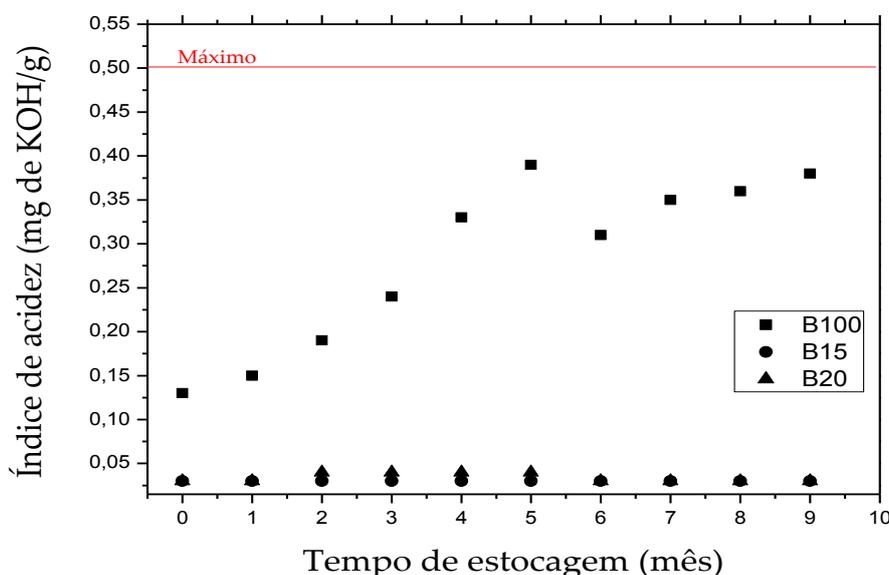
Os resultados obtidos nos espectros das Figuras 43 e 44 mostram que as bandas são mais intensas e visualizadas quanto maior for a concentração de biodiesel puro em misturas BX, visto que trabalhos sobre o acompanhamento do processo oxidativo de biodiesel e materiais graxos por FT-IR mostram que quanto maior for o número de composto oxigenados, mais intensas serão as bandas espectroscópicas correspondentes a estes materiais (SLIVERSTIEN et. al., 2007; LIMA, 2009; TEIXEIRA, 2010; OLIVEIRA, R. 2012).

## 5.7 ACOMPANHAMENTO DO ENVELHECIMENTO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS A TEMPERATURA AMBIENTE

O acompanhamento da oxidação em função do tempo de envelhecimento reforça os resultados discutidos no item 5.5 e 5.6, pois através das análises mês a mês, pôde-se compreender melhor e acompanhar os efeitos do envelhecimento durante o armazenamento a temperatura ambiente.

As Figuras 45, 46 e 47 mostram o resultado do efeito do tempo de estocagem sobre a acidez dos compostos, o índice de saponificação e ácidos graxos livres, respectivamente.

**Figura 45:** Índices de acidez em função do tempo de estocagem para B100, B15 e B20.  
 ----- Especificações da ANP



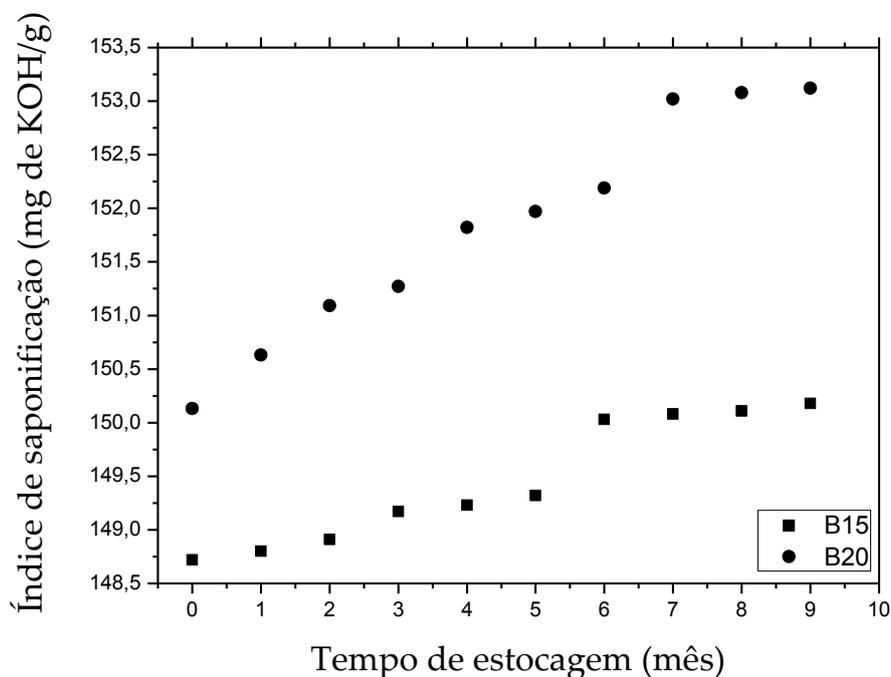
Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

O resultado da Figura 45, indica que até o quinto mês o B100 se torna, constantemente, mais ácido, o B15 não sofre alterações de acidez e o B20 sofre apenas um pequeno aumento de acidez após dois meses de envelhecimento. Este aumento nas propriedades é explicado pelas quebras das cadeias do biodiesel (em geral por ataque de átomos de oxigênio as duplas ligações, onde essa quebra é facilitada) em compostos menores e oxigenados razão de sua característica ácida. A quebra das cadeias, em geral, ocorre por questões energéticas e de estabilidade das substancias e ocorre nos hidrogênios alílicos (hidrogênios vizinhos a duplas ligações), pelo ataque do oxigênio, aumentando a acidez e diminuindo a massa molecular dos compostos envolvidos. Esta reação, em geral, é catalisada pelo aumento de temperatura.

Porém, o comportamento sofre uma inversão na medida feita no sexto mês. Este resultado indica que as moléculas inicialmente quebradas em moléculas menores, começam a reagir e formar moléculas maiores novamente. Isso faz com que o índice de acidez (sensível ao tamanho das moléculas presentes no material) diminua. A seguir no sétimo mês de envelhecimento ocorre um novo aumento, indicando, aparentemente, um novo ciclo de quebras de moléculas como as que ocorreram do primeiro ao quinto mês.

O índice de saponificação que é inversamente proporcional ao tamanho dos compostos, mostra este efeito de diminuição da massa (Figura 31 e 46) para os dois ecodieseis, já que o teste para o biodiesel não pode ser feito, em função da saponificação, produzir grande quantidade de espuma que impede a visualização do ponto de viragem.

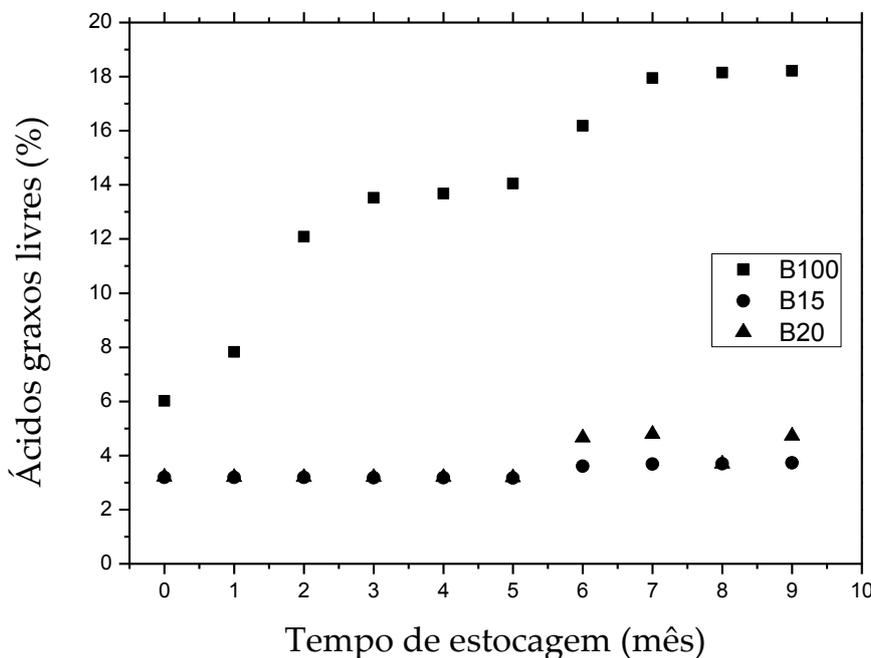
**Figura 46:** Índice de saponificação em função do tempo de estocagem para B15 e B20.



Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

Estes resultados são confirmados pelo índice de ácidos graxos livres (Figura 47), com a diferença que, no início do processo, a medida de ácidos graxos livres não é capaz de detectar a mudança vista nos dois ensaios anteriores para o caso dos ecodiesel, ou seja, a quantidade de ácidos graxos livres formados nos ecodiesel é muito pequena para ser detectada por este método. Este resultado é coerente com a quantidade de diesel mineral que não tem ligações duplas e, portanto, dificulta a ocorrência deste fenômeno. A partir do quinto mês, no entanto, o comportamento segue o mesmo padrão das análises anteriores.

**Figura 47:** Índice de ácidos graxos livres em função do tempo de estocagem para B100, B15 e B20.



Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

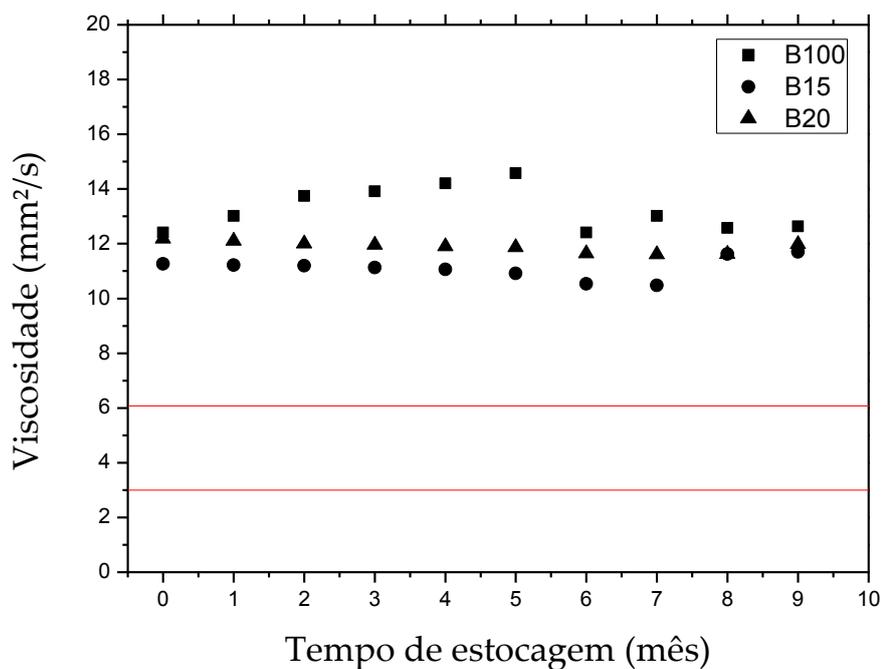
Comparando os resultados para os dois ecodiesel fica evidente a influência do percentual de biodiesel nos resultados e que quanto maior a % de biodiesel maior a degradação do ecodiesel. Os resultados mostram, também, o efeito do tempo nos dois ecodiesel, sendo que quanto maior o tempo de estocagem maior a degradação e maior o índice de acidez e de saponificação. Estes resultados são coerentes com outros trabalhos sobre degradação de biocombustíveis encontrados na literatura (GALVÃO, 2007; MOURA, 2008; TAVARES, 2009; SANTOS, A. G. 2010, GALVÃO et al., 2011).

As Figuras 48 e 49 mostram os resultados das medidas fluidodinâmicas, (viscosidade e densidade respectivamente), e ratificam o mesmo comportamento observado pelas medidas de acidez, saponificação e ácidos graxos livres. Porém, na análise de viscosidade é observado um comportamento inverso nos ecodiesel, provavelmente, por que as moléculas formadas da quebra do biodiesel são, em sua maioria, formadas por substâncias com massas molares maiores e mais polares que as moléculas apolares que formam o diesel e assim dificultam a sua mobilidade e resulta numa diminuição proporcional de viscosidade.

Por outro lado, cabe a ressalva que as novas moléculas que se formam podem, também, formar ligações de hidrogênio e assim redes que dificultam a mobilidade e aumentam a viscosidade do material com o tempo de estocagem.

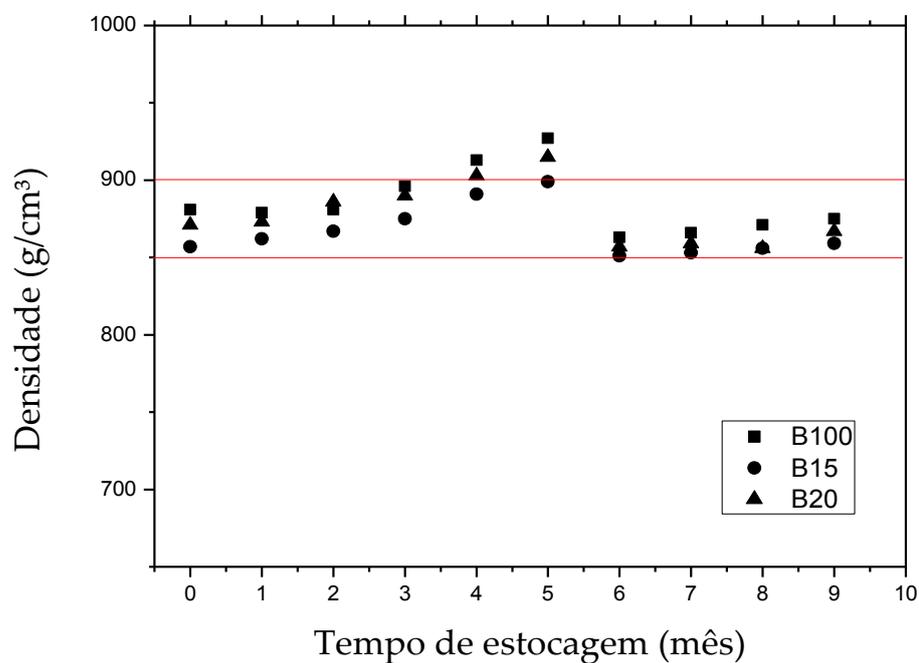
Assim, para os ecodiesel, a viscosidade aumenta com a adição de biodiesel e diminui devido a degradação do mesmo com o tempo de escoamento. A Figura 49 mostra as mudanças que ocorrem na densidade do material mostrando que, no geral, a mesma aumenta continuamente com o tempo de estocagem, sendo este aumento maior, quanto maior for a % de B100 nos ecodiesel.

**Figura 48:** Viscosidade em função do tempo de estocagem para B100, B15 e B20.  
----- Especificações da ANP.



Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

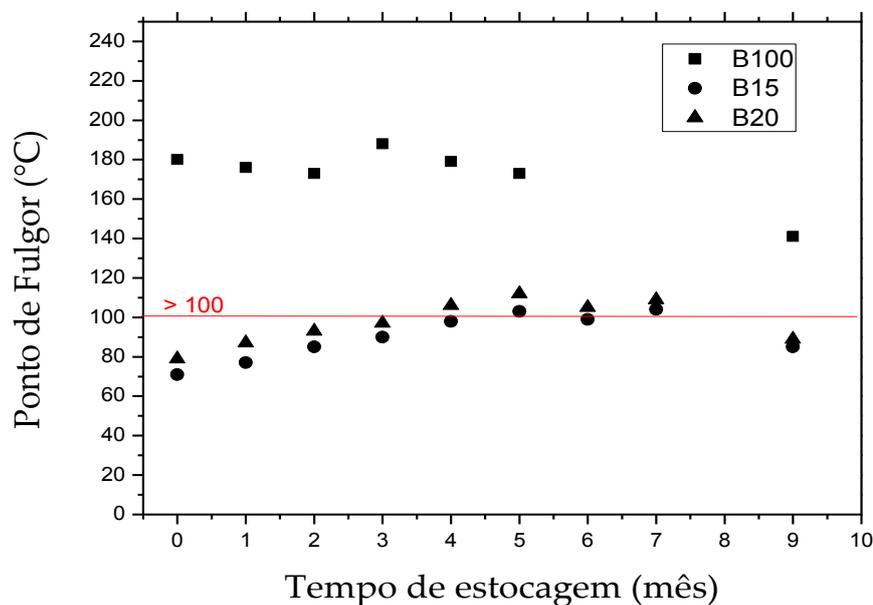
**Figura 49:** Densidade em função do tempo de estocagem para B100, B15 e B20.  
 ----- Especificações da ANP.



Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

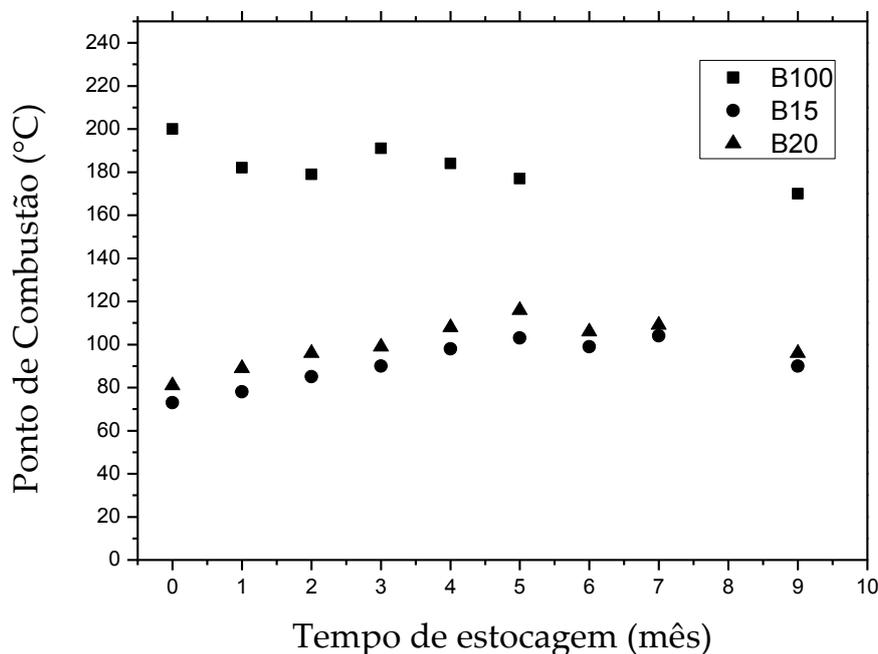
As Figuras 50 e 51 mostram os efeitos da degradação sobre os pontos de fulgor e combustão dos materiais.

**Figura 50:** Ponto de fulgor em função do tempo de estocagem para B100, B15 e B20.  
 ----- Especificações da ANP.



Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

**Figura 51:** Ponto de combustão em função do tempo de estocagem para B100, B15 e B20.



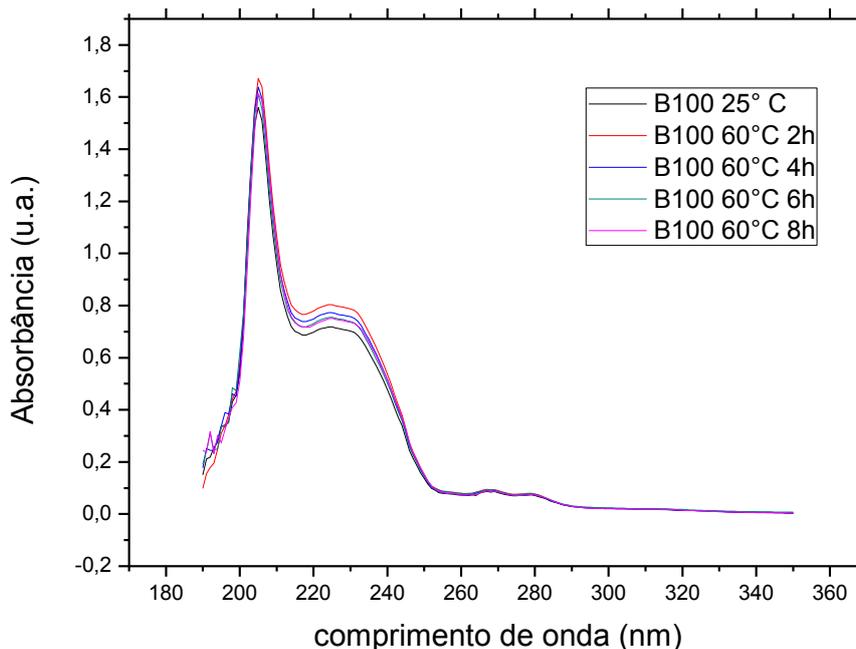
Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

No biodiesel, ocorre uma tendência de diminuição com o tempo de estocagem devido a constante quebra das cadeias em compostos menores. Fica evidente que a adição de biodiesel aumenta o ponto de fulgor dos ecodieseis, resultado esperado, devido ao aumento da massa molar dos compostos presentes na mistura. Os resultados mostram, também, que o ponto de fulgor aumenta em função do tempo de estocagem nos ecodieseis até o 7<sup>a</sup> mês, o que ocorre em função da degradação introduzida na mistura, maior quantidade de substâncias de maior massa molar. Nos ecodieseis, estes compostos formados da degradação do biodiesel adicionado, ainda são maiores que as moléculas presentes no diesel e assim aumentam o ponto de fulgor e combustão dos materiais a medida que ocorre a degradação do biodiesel com o tempo de estocagem. No final do processo, no entanto a degradação origina moléculas menores e essa propriedade também começa a ter seu valor diminuído ficando somente um pouco maior que no início do processo. Os resultados para ponto de combustão seguem o mesmo comportamento pelos mesmos motivos.

## 5.8 ACOMPANHAMENTO DO ENVELHECIMENTO A ALTA TEMPERATURA E TEMPERATURA AMBIENTE VIA UV-VIS.

Visando entender melhor o que, verdadeiramente ocorreu, monitoramos com UV-vis o envelhecimento do biodiesel sob aquecimento em temperaturas mais elevadas que a ambiente. Segundo Voigt (2009) “Os ácidos graxos oxidados, formam dienos conjugados que absorvem radiação UV próximo a 232 nm; e trienos conjugados que absorvem próximo a 272 nm. Assim, pode-se monitorar a estabilidade à oxidação do biocombustível, medindo-se as absorções nestes comprimentos de onda.” A Figura 52 mostra um exemplo típico encontrado (no caso para o envelhecimento a 60° C) indicando que realmente ocorrem alterações significativas das bandas de absorção nessas regiões, com 4 picos que podem ser visualizados nas regiões de absorção próximas aos comprimentos de onda de 205, 225, 268 e 278 nm. Os dois picos de comprimentos de absorções menores tem sido interpretados como transições eletrônicas do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  que ocorrem em dienos e trienos com ligações duplas isoladas e conjugadas respectivamente (VOIGT, 2009; VÉRAS et al., 2012). As demais curvas de absorção para 80 e 110 °C estão nos apêndices.

**Figura 52:** Curva de absorção no UV-Vis para o B100 em 2, 4, 6 e 8 horas sob estresse térmico a 60 °C. e Absorção do pico 2 em função das temperaturas ambiente, 60, 80 e 110 °C.

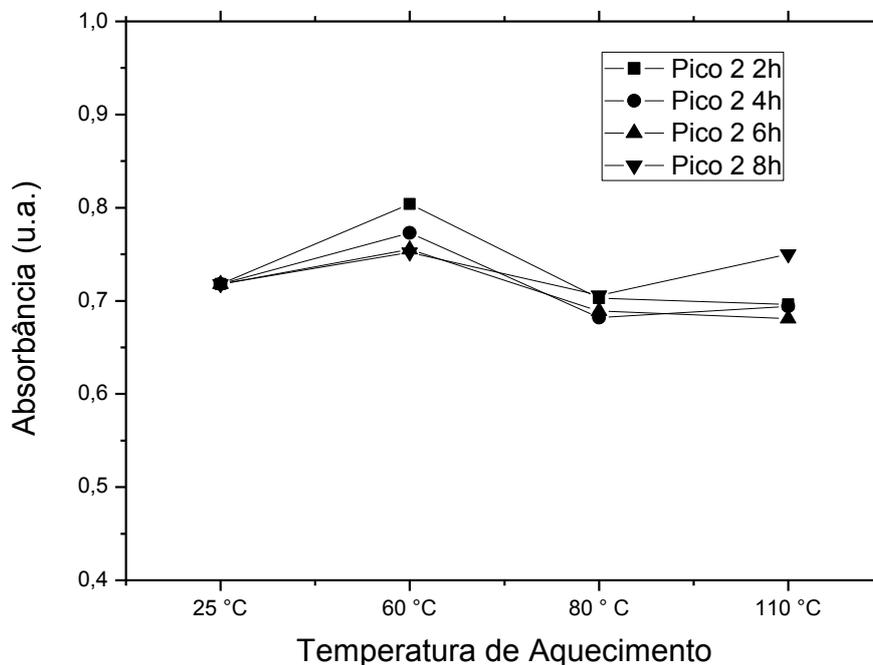


Quanto maiores forem os valores de absorvância próximo a 220 nm, mais elevado será o conteúdo em peróxidos, ou seja, dienos conjugados (produtos da oxidação primária), correspondente, portanto, ao processo de oxidação. Quanto maiores forem os valores de absorvância próximo a 272 nm, maior será o teor de trienos conjugados (compostos secundários da oxidação). Estas absorções correspondem a transições das ligações C=C isoladas (200-220 nm) e C=C conjugadas (230-240 nm), provenientes dos ácidos graxos oléico e linoléico respectivamente. Pode-se verificar na Figura 52 que no intervalo de comprimento de onda que vai de 200-240 nm, há inicialmente um grande aumento e em seguida uma diminuição dos picos de absorção com o tempo em que o material fica sob envelhecimento térmico a 60 °C, tendendo a permanecerem constantes após 6 horas de envelhecimento, o que indica que houve inicialmente a quebra das duplas ligações e formação de produtos de oxidação (peróxidos) de menor massa molecular (o que causou o aumento das absorções) e que em seguida estes produtos tendem a reagir novamente dando origem a compostos maiores que os iniciais na média o que altera o tamanho, a composição e a forma de organização dos mesmos na mistura. Este resultado confirma os resultados das medidas físico-químicas mostradas nas figuras de 45 a 51.

Os resultados mostram que as absorvâncias variam com o tempo de envelhecimento e apresentam uma tendência rítmica que alternam aumentos com decréscimos de seu valor. Isso indica que os compostos formados inicialmente na quebra das duplas ligações, podem tornar a reagir e formar novamente as duplas ligações em compostos maiores ou menores que os iniciais, de acordo com o ponto em que ocorrerem as quebras nos compostos que formam a mistura, como já mostrado na literatura (VOIGT, 2009; VÉRAS et al., 2012).

A Figura 53 mostra um exemplo típico (no caso pico 2) do efeito do aumento da temperatura neste fenômeno para os 4 picos (Figura 52). O fenômeno observado é igual para os quatro picos, mudando apenas a intensidade das absorvâncias em função do tempo de estocagem e da temperatura de envelhecimento.

**Figura 53:** Absorção do pico 2 em função das temperaturas ambiente, 60, 80 e 110 °C.



Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

Deve-se destacar que estes resultados ilustram o que ocorre em termos de degradação, mas não são comparáveis com os obtidos com os compostos envelhecidos a temperatura ambiente por meses seguidos, em função da cinética dos mesmos ser catalisada pela temperatura.

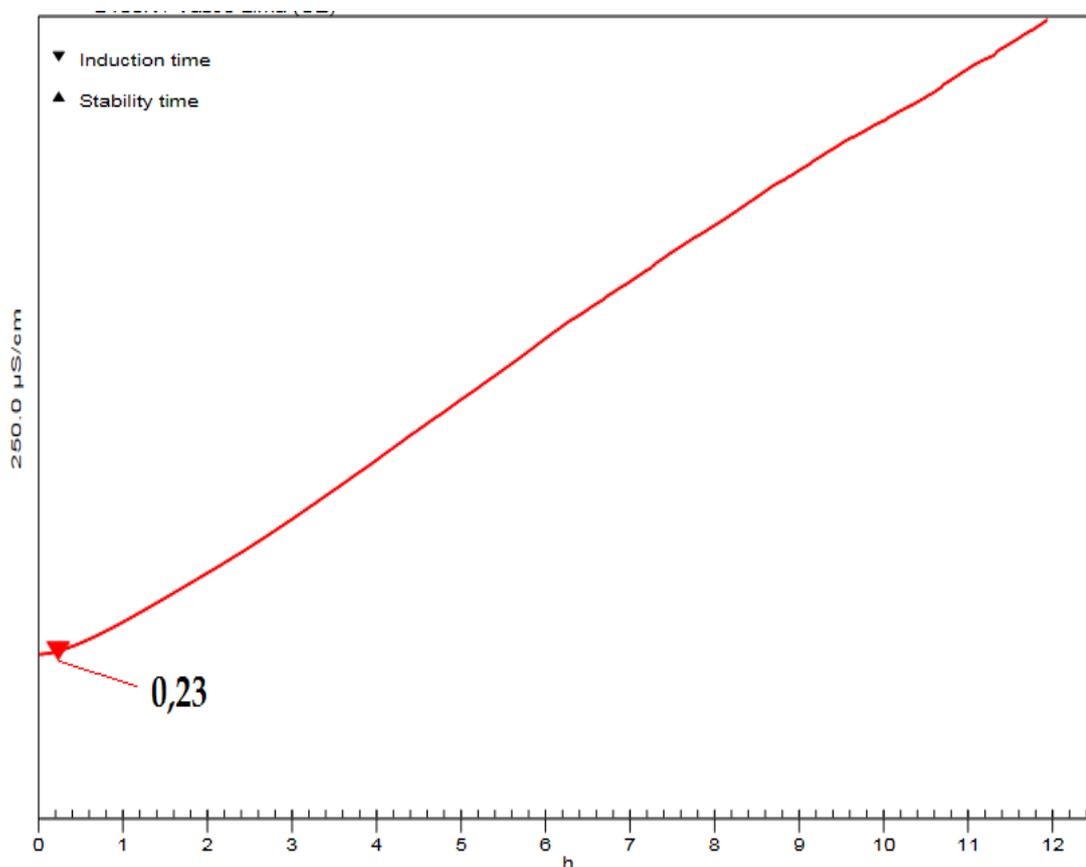
Os resultados obtidos permitem correlacionar os resultados das análises físico-químicas com os obtidos com a técnica UV-visível, pois ambos mostram as variações nas estruturas que ocorrem em função da degradação oxidativa que ocorre no combustível e que esta é dependente do tempo e da temperatura, sendo acelerada em temperaturas maiores.

## 5.9 ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA

O método mais usado e considerado padrão para a análise do OIT é o Rancimat, que fornece resultados precisos sobre onde se inicia a oxidação, porém outros métodos estão sendo usados como o DSC (NETZCH, 2013).

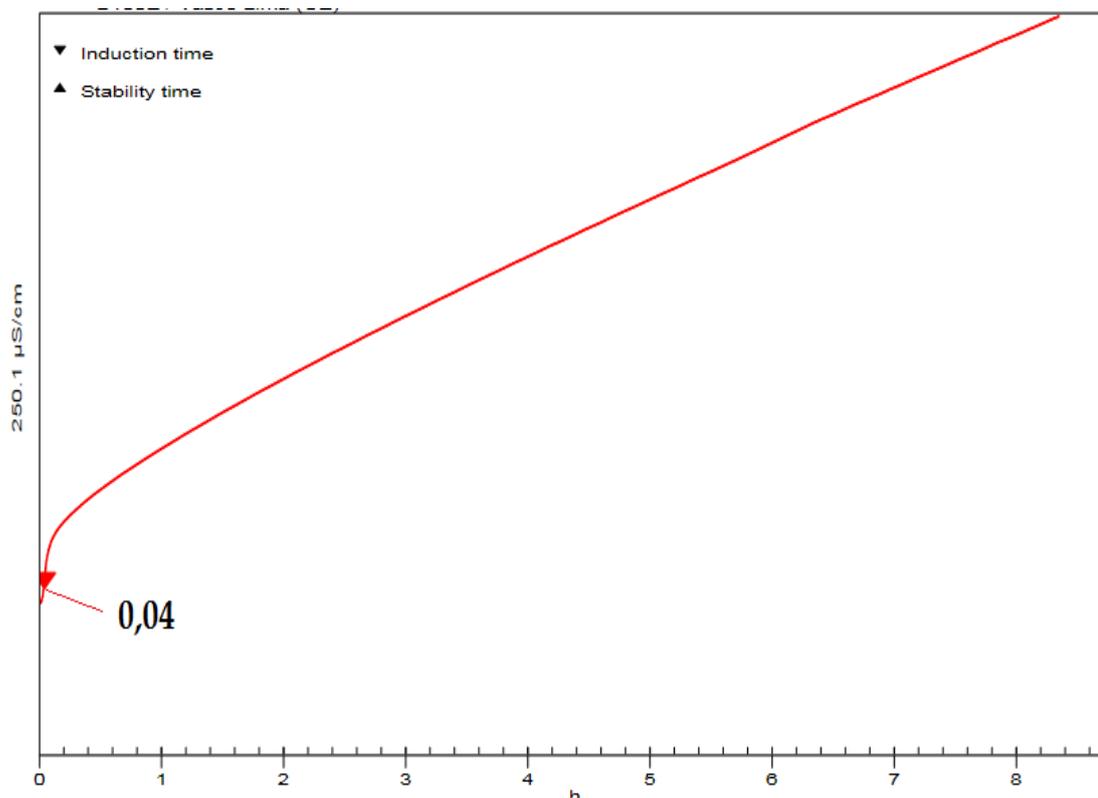
As Figuras 54 e 55 mostram os resultados obtidos para os biodieseis velho e novo. Os resultados das análises de Rancimat mostram OIT's muito baixos para as amostras de biodiesel velho e novo quando comparados com resultados da literatura (SANTOS, et al., 2011; FARIAS, 2011). Este comportamento era esperado, tendo em vista que o biodiesel velho, armazenado durante dez meses, estava bastante oxidado, e, conseqüentemente, teria menor tempo de indução. O biodiesel novo, como esperado, apresentou tempo de indução maior do que a amostra estocada, no entanto, o valor é baixo levando-se em consideração a literatura (SANTOS, A. G. 2010).

**Figura 54:** Curva de Rancimat para o biodiesel novo.



Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

**Figura 55:** Curva de Rancimat para o biodiesel velho.

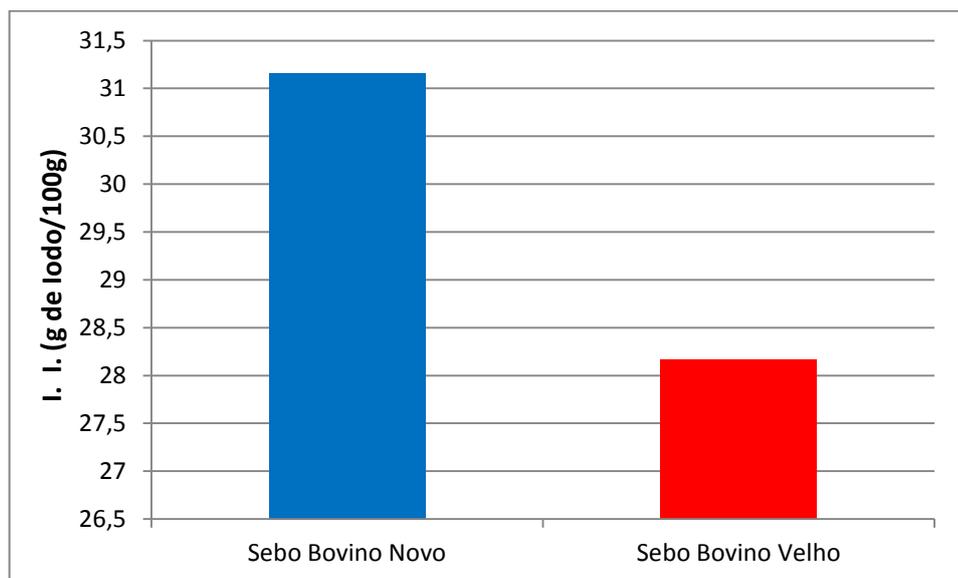


Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

Os resultados podem ter apresentado essa peculiaridade, devido a própria matéria-prima (sebo usado) já estar oxidada, pois já estava armazenada a mais de três anos a aproximadamente 4 °C, tempo suficiente para a oxidação ocorrer, mesmo estando nesta baixa temperatura. Devemos ressaltar que como não se esperava que houvesse degradação nesta temperatura e não havia meios para se fazer a análises de Rancimat no local da pesquisa, (estas foram realizadas no Piauí), optou-se por esperar até o final e analisar da pesquisa e enviar as amostras toda de uma vez para se fazer as análises de rancimat.

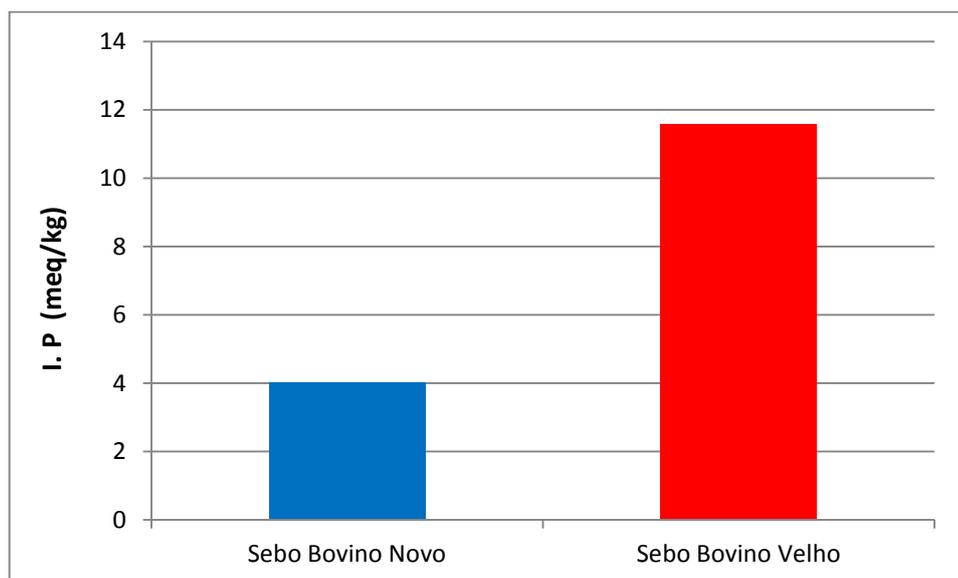
Assim para comprovar que a matéria-prima estava oxidada, obteve-se uma amostra de sebo nova e fez-se a caracterização do sebo bovino novo (SBN) e velho (SBV), via análises de iodo e peróxido dos dois sebos bovinos, para verificar a diferença de insaturações e formação de compostos de oxidação que comprovariam o envelhecimento do material durante a estocagem. As Figuras 56 e 57 mostram os resultados de iodo e peróxidos obtidos.

**Figuras 56:** Índice de iodo (I. I.) para o sebo bovino novo e velho.



Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

**Figuras 57:** Índice de peróxido (I. P.) para o sebo bovino novo e velho.

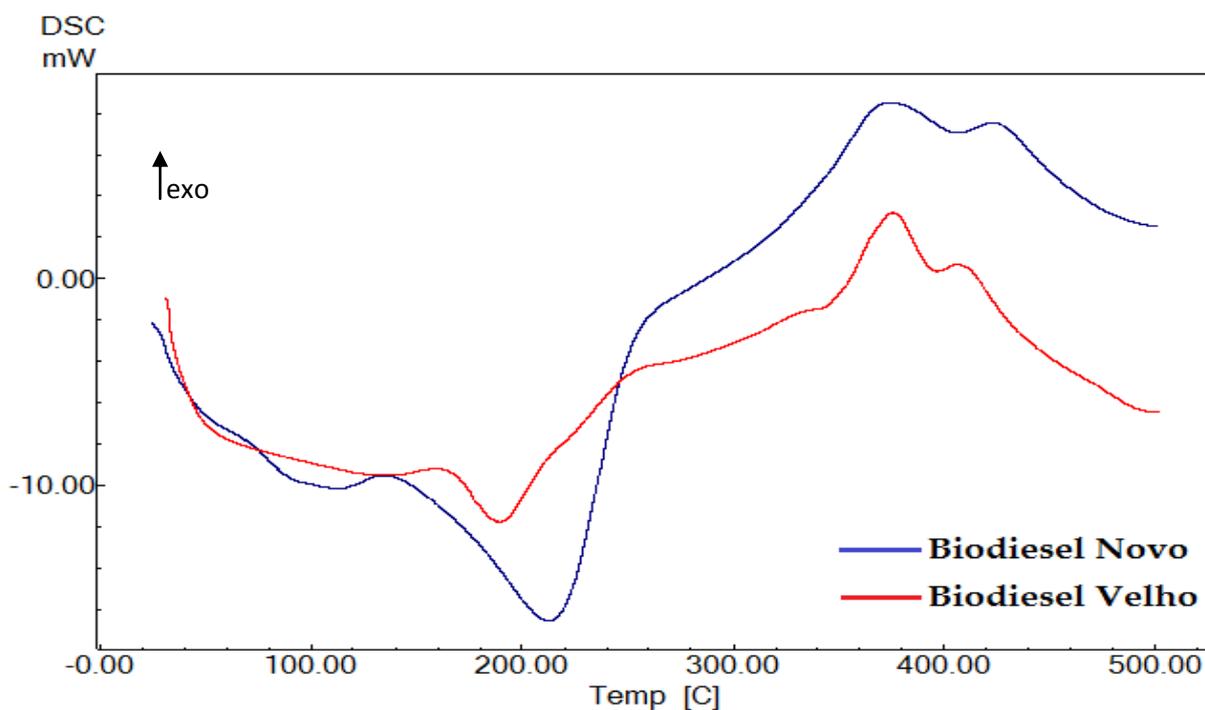


Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

Os resultados de iodo e peróxidos mostram que a matéria-prima mesmo estocada em baixas temperaturas estava oxidada, fazendo com que as análises de Rancimat apresentassem valores tão diferentes do que se vê na literatura (SANTOS, et al., 2011; FARIAS, 2011).

Estes resultados de índice de peróxidos e iodo e os resultados de oxidação do biodiesel encontrados via análises no Rancimat, são confirmados com os resultados de DSC, como mostrado na Figura 58 para o biodiesel velho e novo.

**Figuras 58:** Curva de DSC para o biodiesel de sebo bovino inicial e final.



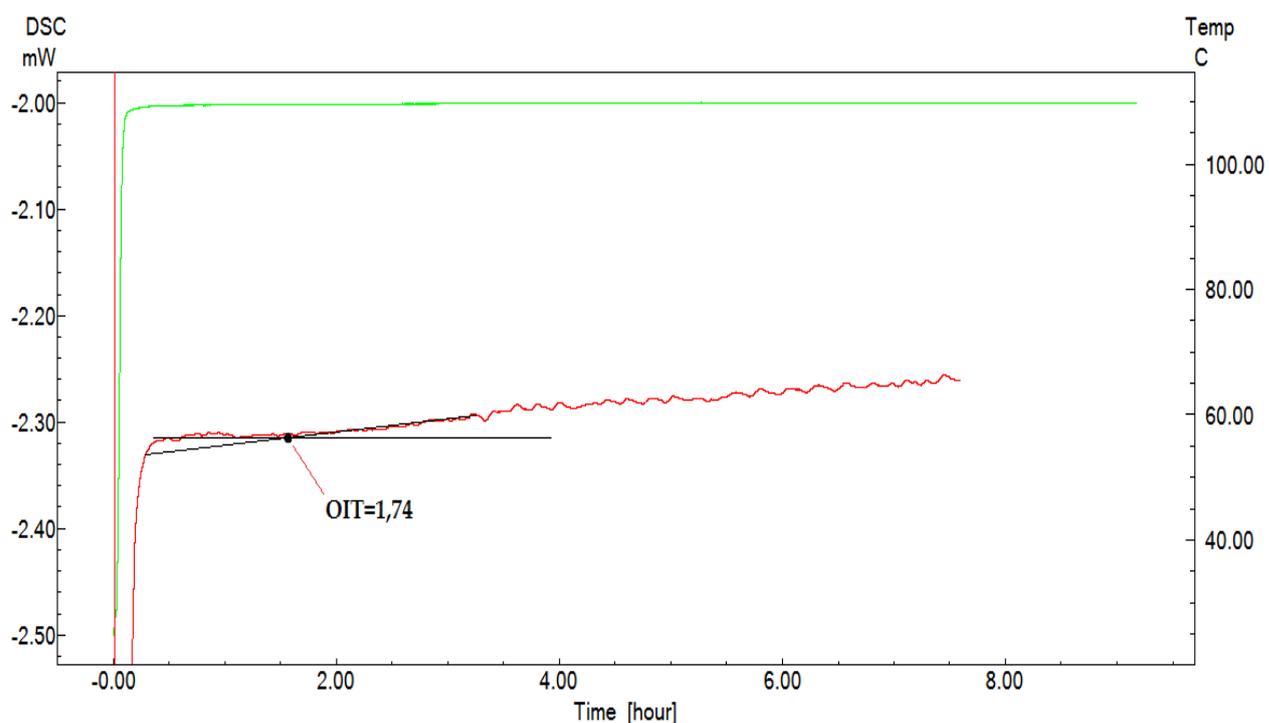
Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

Observa-se que o biodiesel novo apresenta um evento de volatilização próximo a 100 °C, que pode ser identificado como saída de água residual do processo de lavagem e secagem do biodiesel, já o pico próximo a 200 °C mostra que os compostos presentes no biodiesel sofrem volatilização (evento endotérmico) nesta temperatura. Este mesmo resultado é percebido no biodiesel velho, porém em temperatura menor e com intensidade diferente, esse resultado indica que o material degradou, pois a energia necessária pra volatilizar seus compostos diminuiu, caracterizando cadeias menores oriunda da oxidação das cadeias iniciais do biodiesel. Outro ponto que pode ser analisado é que após a volatilização próxima a 200 °C, pode-se visualizar outros eventos próximo a região de 400 °C, onde o aparelho detecta a degradação (evento exotérmico). Mais uma vez a energia utilizada para degradar os compostos do biodiesel novo, é maior que a do biodiesel velho, e além disso, neste são visualizados pequenos ombros em temperaturas menores (260 e 340 C), fato que indica a

presença de compostos de oxidação que não estavam presentes no início do processo. A volatilização e a degradação do biodiesel velho começam em temperaturas menores, indicando que neste biodiesel existem compostos de menor massa molecular oriundos da degradação sofrida com o tempo de estocagem, porém as presenças de picos extras de degradação indicam a formação de novos compostos durante a degradação.

Para avaliar o tempo de indução oxidativa, seguiu-se o método proposto pela NETZCH, 2013, e fez-se a análise do OIT por DSC nas temperaturas de 110, 120, 130 e 140 °C, e em seguida calculou-se o OIT como sugere Galvão, (2007), que mostra que o mesmo pode ser medido através da programação da temperatura da amostra com o cadinho aberto, começando a temperatura ambiente e indo até a temperatura previamente programada, sob atmosfera inerte e em seguida ligando o gás de purga e mudando para uma atmosfera de gás oxidante (ar ou oxigênio), contando-se a tempo de análise a partir deste momento. Gondim, (2009) reforça este procedimento indicando que o OIT é sinalizado por um brusco aumento na linha base da curva de energia. A Figura 59 mostra um exemplo típico de OIT para as análises de biodiesel feitas sob aquecimento á 110 °C, os demais resultados são mostrados no Apêndice A.

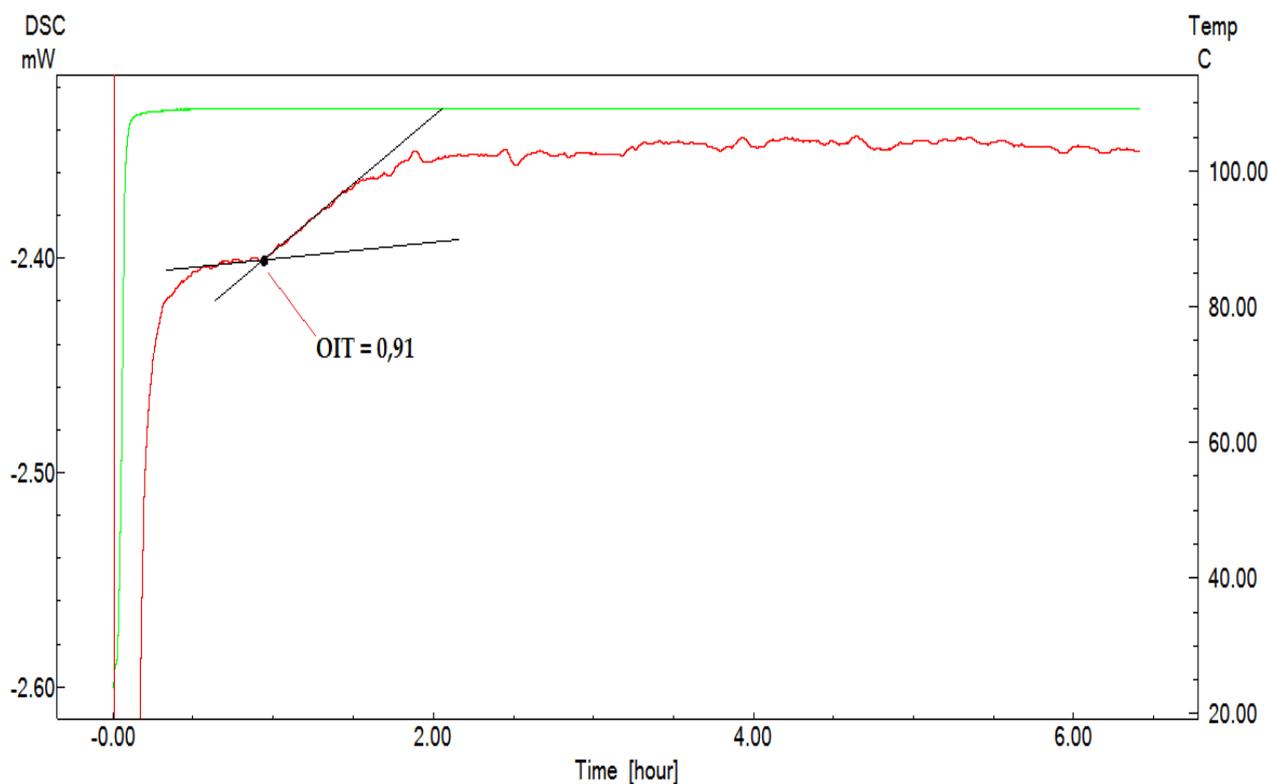
**Figuras 59:** Análise de OIT do biodiesel de sebo bovino via DSC á 110 °C.



Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

Para comprovar o caráter degradado do sebo bovino realizou-se, também, o OIT do mesmo (Figura 60).

**Figuras 60:** Análise de OIT do sebo bovino via DSC á 110 °C.

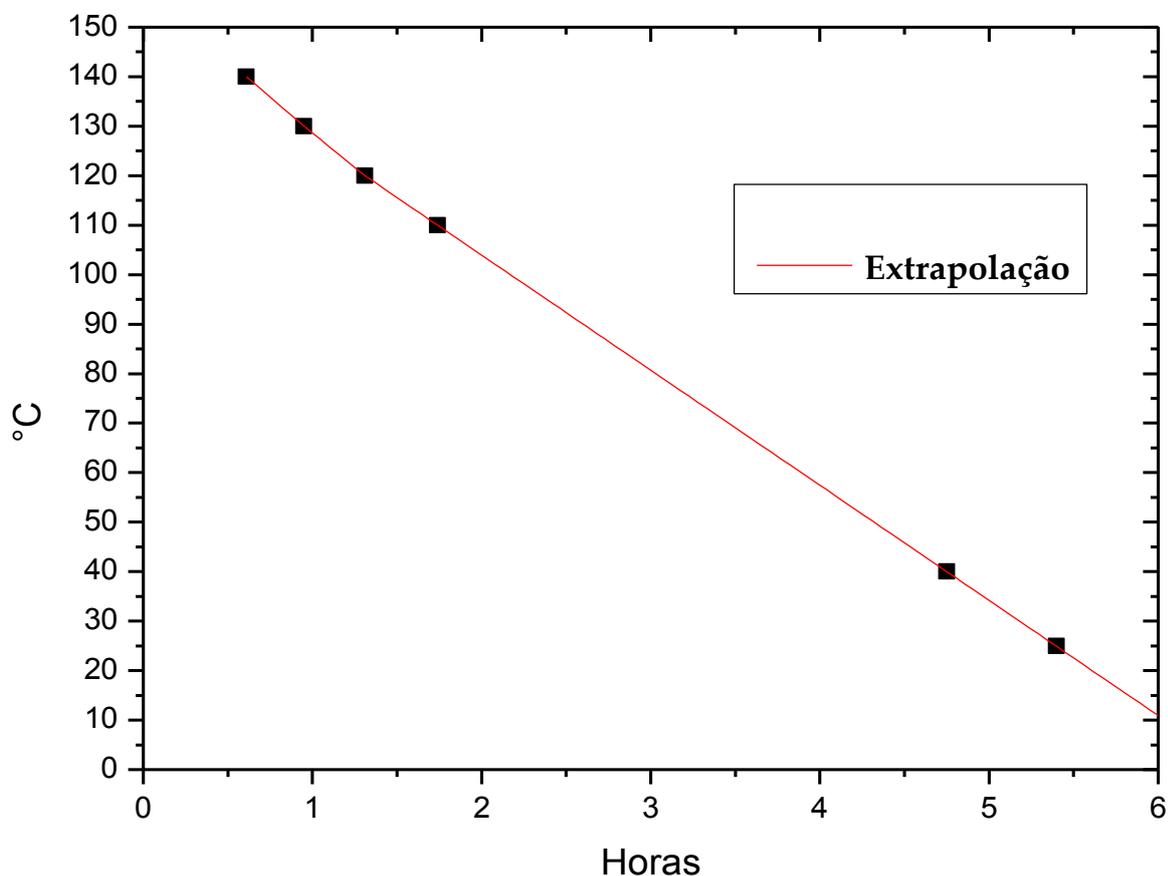


Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

Os resultados apresentados nas Figuras 59 e 60 confirmaram a hipótese de que a matéria-prima utilizada já estava degradada e confirmaram os resultados já discutidos de Rancimat, índice de iodo e peróxidos, pois de acordo com os resultados de Santos, (2010), feitos com o método padrão, o valor deveria ser acima de 7 horas para o biodiesel e 2,57 horas para o sebo bovino.

Repetindo os experimentos de OIT via DSC em diferentes temperaturas (120, 130 e 140 °C) foi possível plotar um gráfico de OIT em função tempo e fazer a extrapolação dos resultados para as temperaturas de 25 e 40 °C, muito mais próximas da real em que os combustíveis são armazenados no Nordeste. Os resultados mostram que com a matéria-prima utilizada a degradação do biodiesel velho começa a partir de 5,40 horas a 25 °C e 4,75 horas a 40 °C (Figura 61). Estes valores são inferiores as 6 h, de acordo com a resolução da ANP N° 14 de 11 de Maio de 2012.

**Figuras 61:** Curva de extrapolação dos OIT do biodiesel de sebo bovino obtidos via DSC.



Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

Estes resultados são importantes pois orientam as próximas pesquisas em relação a degradação da matéria-prima, que não deve ser armazenada, mesmo em temperaturas bem baixas (4 °C), por muito tempo, visto que a mesma pode sofrer degradação o que influencia os resultados e altera a qualidade do biodiesel.

Analisando-se os resultados de Rancimat e DSC, percebe-se que embora os valores não tenham sido próximos, como se esperava, o comportamento observado e o mesmo, como pode ser observado na Tabela 16.

**Tabela 16:** Relação dos dados de DSC e Rancimat para estudo da estabilidade oxidativa.

Amostras	Análise de Tempo de Indução Oxidativa	
	DSC (horas)	Rancimat (horas)
<b>Sebo Bovino</b>	0,91	-
<b>B100 novo á 110 °C</b>	1,74	0,23
<b>B100 novo á 120 °C</b>	1,31	-
<b>B100 novo á 130 °C</b>	0,93	-
<b>B100 novo á 140 °C</b>	0,62	-
<b>B100 velho á 110 °C</b>		0,04
<b>B15 novo á 110 °C</b>		13,11
<b>B15 velho á 110 °C</b>		0
<b>B20 novo á 110 °C</b>		32,59
<b>B20 velho á 110 °C</b>		0

A Tabela mostra que os valores de DSC e Rancimat, embora com valores absolutos diferentes, tem o OIT diminuído a medida que o biodiesel e os ecodieseis envelhecem. Eles mostram, também, ratificando os resultados anteriores que a concentração de biodiesel no ecodiesel altera o OIT e que, tanto o biodiesel, quanto os ecodieseis, estocados por 10 meses já se encontram muito oxidados resultando em valor de OIT igual ou muito próximo de zero. Estes resultados corroboram os resultados obtidos com TG, FTIR, UV-vis e medidas físico-químicas mostrando que os materiais sofrem reações que modificam suas estruturas e propriedades durante o envelhecimento, tanto em baixas, quanto em altas temperaturas.

## 6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que:

1- o envelhecimento que ocorre durante o armazenamento a temperatura ambiente, e mesmo na temperatura de 4 °C para o sebo, altera as estruturas e as propriedades do sebo, do biodiesel e dos ecodieseis estudados;

2 este processo é fortemente catalisado pela temperatura no caso do biodiesel e acontece até mesmo para o sebo estocado a quatro graus centígrados;

3- estas alterações puderam ser compreendidas com base nas alterações estruturais causadas pela degradação, sendo que no geral, as duplas ligações presentes nos ésteres do biodiesel são atacadas pelo oxigênio e dão origem a novos compostos maiores ou menores que os iniciais e também de outras funções químicas que alteram as propriedades físicoquímicas (índice de acidez, iodo, saponificação, viscosidade...) dos mesmos;

4- No biodiesel todas as propriedades medidas aumentam, exceto os pontos de fulgor e combustão confirmando a diminuição da massa molar do produto e a formação de novos compostos ácidos;

5- Para os ecodieseis todas as propriedades aumentam exceto a viscosidade que diminui. Tanto o decréscimo da viscosidade, quanto o aumento do ponto de fulgor tornam o ecodiesel mais próximo aos padrões de qualidade recomendados pela ANP;

6- A viscosidade para todos os combustíveis e em todos os tempos estudados, a densidade entre 4 e 6 meses e o OIT para o biodiesel se mostraram fora dos padrões recomendados pela ANP;

7- o aumento de densidade torna os ecodieseis fora dos padrões recomendados pela legislação após 6 meses, assim o efeito da concentração de biodiesel, tempo e temperatura de envelhecimentos devem ser melhores estudados, já que esse comportamento se mostrou dependente do tempo de envelhecimento, voltando a diminuir posteriormente, bem como, indica a necessidade do uso de antioxidantes no produto;

8- o uso da técnica de UV-Vis se mostrou viável para o monitoramento dos fenômenos que ocorrem, sendo uma metodologia viável para ser utilizada em função do seu baixo custo e simplicidade;

9- os resultados de TG/DTG, FT-IR e DSC, confirmam que o sebo e os biocombustíveis (B100, B15 e B20) sofrem degradações a baixas temperaturas (0 °C para o sebo e aproximadamente 25 °C para os biocombustíveis) que alteram suas composições, estruturas e propriedades e podem inviabilizar o seu uso após grandes tempos de estocagem devido a perda da qualidade recomendada;

10- usando dados de OIT determinados via DSC foi possível verificar que o biodiesel já apresenta sinais de oxidação perceptíveis após aproximadamente, 5 horas de estocagem na temperatura de 25 °C ou 4,5 horas na temperatura de 40 °C.

11- as mudanças nas propriedades resultam numa forte mudança de cor do biodiesel, o que confirma a viabilidade do uso da técnica de UV-Vis para estudo do problema e proporciona uma forma rápida e fácil de verificar a qualidade, a qual pode ser usada para que todos avaliem visualmente a qualidade do biodiesel puro.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, A. A. F. **Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicos espectroscópicos.** 2007. Dissertação (Mestrado em Química) – universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2007.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official and Tentative Methods (AOCS).** 3. Ed. Chicago: 1985. V.1.

AMIN S. **Review on biofuel oil and gas production processes from microalgae.** Energy Conversion and Management, vol. 50, p. 1834–1840. 2009.

ASTROPT, **Degelo “Recorde” na Groenlândia – Motivo de Preocupação?**, 2012. Disponível em: <http://astropt.org/blog/2012/07/27/degelo-recorde-na-groenlandia-motivo-de-preocupacao/>.. Acessado em 09 de Fevereiro de 2014.

BAJPAI, D.; TYAGI V. K. (2006). **Biodiesel: Source, Production, Composition, Properties and Its Benefits.** J. Oleo Sci., 55 (10): 487-502. BP Statistical Review 2008; Disponível em: [www.bp.com/](http://www.bp.com/), acessado em 11 de Fevereiro de 2014.

BARBI, J.H.T. E LÚCIO, C.G. **Qualidade e digestibilidade de gorduras e óleos na alimentação de aves.** XI Congreso de la AMENA y I del CLANA. Mexico. P.159-177. 2003.

BELLAVER, C., LIMA, G. J. M. **Parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos protéicos de origem animal.** Palestra apresentada na Conferencia APINCO, Santos – SP, 2004.

BOTELHO, G. J. C., **Investigação de técnicas de extracção de óleo a partir de biomassa.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), UA, Aveiro - POR, 2008.

BRASIL, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, **Orientações e procedimentos para o manuseio e armazenagem de óleo diesel B.** publicado em Setembro de 2010. Disponível em: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br), acessado em 11 de Fevereiro de 2014.

BRASIL, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução N° 2 de 12 de Janeiro de 2011. Disponível em: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br), acessado em 11 de Fevereiro de 2014.

BRASIL, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução N° 14 de 11 de Maio de 2012. Disponível em: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br), acessado em 11 de Fevereiro de 2014.

BRASIL, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Boletim Mensal do Biodiesel. **Superintendência de Refino, Processamento de Gás Natural e Produção de Biocombustíveis**. Disponível em: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br), Boletim ANP, acessado em 11 de Fevereiro de 2014.

BRASIL, MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME – BEM, 2006). Disponível em: <http://www.educacao.cc/ambiental/energia-eletrica-no-brasil-e-o-ministerio-de-minas-e-energia/>. Acessado em 11 de Fevereiro de 2014.

BRASIL. Presidência da República. Lei 11.097. Brasília: 2005. Disponível em <http://www.anp.gov.br/?id=470> Acessado em 11 de Fevereiro de 2014.

CAPOBIANCO, J.P.R.; **Do Rio Copenhague, sem escala em Kyoto**. Política Externa, São Paulo, v. 18, n. 4, p. 37-43, mar./abr./maio, 2010.

CARVALHO, H. H., JONG E. V., BELLÓ, R. M., SOUZA, R. B., TERRA, M. F., **Alimentos: Métodos Físicos e químicos de análises**, Ed. Universidade/UFRGS, 2002.

CHAVES, E. S.; SANTOS, E. J.; ARAUJO, R. G. O.; OLIVEIRA, J. V.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. **Metals and phosphorus determination in vegetable seeds used in the production of biodiesel by ICP OES e ICP-MS**. Microchemical Journal 96: 71-76, 2010.

CHAVES, M. C. C.; GOMES, C. F. S. **Avaliação de biocombustíveis utilizando o apoio multicritério à decisão**. Print version ISSN 0103-6513. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-65132013005000035>. UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, Brasil, 2012

CHISTOU, C.; HADJIPASCHALIS, I.; POULLIKAS, A. **Renewable and sustainable**. Energy Reviews, 12, 2459. 2008.

COLOMBO, K., BARROS, A. A. C., **Utilização de catalisadores heterogêneos na produção de Biodiesel**. Evidência, Joaçaba v. 9 n. 1-2, p. 7-16, 2009.

CONCEIÇÃO, M. M.; FERNANDES, V. J. J.; SOUZA, A. G.; CANDEIA, R. A.; BEZERRA, A. F.; SILVA, F. C. **Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel**. Renewable & Sustainable Energy Reviews, In press, v. 11, p. 964-975, 2007.

CORDEIRO, C. S., SILVA, F. R., WYPYCH, F., RAMOS, L. P., **Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel)**. Quím. Nova vol.34 no.3, São Paulo, 2011.

CRIPPA, T. M.: **A inserção do biodiesel no brasil: aspectos regulatórios e técnicoeconômicos. Trabalho de UFRJ – Rio de Janeiro, 2005.**

DANTAS, H. J. **Estudo termoanalítico, cinético e reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão (*Gossypium hirsutum*).** João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, Dissertação (Mestrado em Química), 2006.

DANTAS, M. B. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho (*Zea mays L.*).** João Pessoa, Programa de Pós- Graduação em Química, UFPB, Dissertação (Mestrado em Química), 2006.

DARIO, O. L.; VERGÍLIO, P. S.; TÂNIA, C. C. C. **Uma análise sobre o mercado mundial do biodiesel.** IN: Congresso de Economia, Administração e Sociedade Rural, 2008.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros.** 2. ed. São Paulo,SP: João Carlos de Andrade, 2008. 228 p.

DI SERIO, M., TESSER, R., PENGMEI, L., SANTACESARIA, E.: **Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production,** *Energy & Fuels*, 22: 207-217 (2008).

DUNN, R. O. **Oxidative stability of biodiesel by dynamic mode pressurized–differential scanning calorimetry (P–DSC).** *Transactions of the ASABE*, Vol. 49(5): 1633–1641, 2006.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE. **Balço Energético Nacional 2007: ano base 2006.** Rio de Janeiro: EPE, 2007. Relatório Final. Disponível em: <[https://ben.epe.gov.br/downloads/BEN2007\\_Versao\\_Completa.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/BEN2007_Versao_Completa.pdf)>. Acessado em 20 de Setembro de 2013.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE. **Balço Energético Nacional 2008: ano base 2007.** Rio de Janeiro: EPE, 2008. Disponível em: <[https://ben.epe.gov.br/downloads/BEN2007\\_Versao\\_Completa.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/BEN2007_Versao_Completa.pdf)>. Acessado em 20 de Setembro de 2013.

ENDALEW, A. K., KIROU, Y., ZANZI, R. **Heterogeneous catalysis for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil (JCO).** *Energy*, 2011, doi:10.1016/j.energy.2011.02.010.

FARIA, M. C.; **Educação ambiental, o homem e o meio ambiente,** Universidade Candido Mendes - UCM, Pós-graduação Lato Sensu Instituto AVM, Brasília - DF, 2011.

FARIAS, P. N. ; PINTO, V. L. ; SILVA, A. A. L. ; FERNANDES, C. G. B. ; SANTOS, A. G. D.; SOUZA, L. D.. **Estudo da estabilidade termodinâmica de biodiesel e ecodiesel de sebo bovino**. Anais do VIII Salão de Iniciação Científica/ I Encontro de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, 2012.

FILHO, R. M. F.; FERREIRA, W.C.; **Sociedades, mundos naturais e historiografia: perspectivas holísticas**. Cadernos de História, Belo Horizonte, v.13, n. 19, 2º sem. 2012

GALLINA, A. L. **Uma alternativa sustentável para a produção de biodiesel: *Cyperus esculentus***. Dissertação (Mestrado em Química) UNICENTRO, Guarapuava – PR, 2011.

GALVÃO, L. P. F. C. **Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal – RN. 2007.

GHISI M., **Determinação de Cu e Fe em Biodiesel por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica e Estudo do Efeito Catalítico destes Metais sobre a Estabilidade Oxidativa do Biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Química) UFMA, São Luis – MA, 2011.

GIACHINI, E.P.; **A cidade do pensamento único**. 1ª Ed. Pretrópolis – RJ, Editora Vozes, 2000.

GOMES, A. F.; **Obtenção e Caracterização do Material Lipídico e Biodiesel Proveniente da Microalga *Monoraphidium sp.*** Dissertação (Mestrado em Química) UFRN, Natal – RN, 2013.

GONDIM, A. D. **Avaliação da Estabilidade Térmica e Oxidativa do Biodiesel de Algodão**. Programa de Pós-Graduação em Química, Tese (Doutorado em Química), UFRN, 2009, Natal – RN.

HILL, J.; POLASKY, S.; NELSON, E.; TILMAN, D.; HUO, H.; LUDWIG, L.; NEUMANN, J.; ZHENG, H.; BONTA, D.; (2009); **Climate change and health costs of air emissions from biofuels and gasoline**; Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 106, 2077-2082.

HUBER, M. L. **Emissions trading of global and local pollutants, pollution havens and free riding**. Energy and Fuels, v. 22, p. 3249, 2008.

KEGL, B. **Effects biodiesel on emissions of a bus diesel engine**. Bioresource Technology. V. 88, p. 836-873, 2008.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P.; **Manual de Biodiesel**, 1ª edição, São Paulo: Edgard Blucher, , páginas 133 à 145, 2006.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. **Lubricity of components of biodiesel and petrodiesel. The origin of biodiesel lubricity.** Energy Fuels, v 19. P. 1192-1200, 2005.

KOH, L. P.; GHAZOUL, J.; **Biological Conservation**, 2008, 141, 2450.

KRAUSE, L. C. **Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal.** Tese (Doutorado em Química) – UFRS, Porto Alegre – RS, 2008.

LAPUERTA, M.; RODRIGUEZ-FERNANDEZ, J.; AGUDELO, J. R. **Diesel particulate emissions from used cooking oil biodiesel,** Bioresource Technology, v. 99, p.731-740. 2008.

LEBEDEVAS, S.; VAICEKAUSKAS, A. **Use of waste fats of animal and vegetable origin for the production of biodiesel fuel: quality, motor properties, and emissions of harmful components.** Energy & Fuels, 20:2274, 2006.

LIMA J. R. O., SILVA R. B. E SILVA C. M. **Bidiesel de babaçu (Orignya sp.) obtido por via etanólica,** Química Nova,30: 600, 2007.

LIMA, L. M. R. **Estudo da degradação térmica oxidativa de graxas lubrificantes.** Tese (Doutorado em Química) – UFPB, João Pessoa – PB, 2009.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos.** Química Nova, Vol. 32, No. 6, 1596-1608, 2009.

MACLEOD, C. S.; HARVEY, A. P.; LEE, A. F.; WILSON, K. **Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production.** Chemical Engineering Journal, vol. 135, p. 63-70. 2008.

MEHER, L.C.; SAGER, D.V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. **Renewable and Sustainable. Energy Reviews**, vol 10, p. 248–268. 2006.

MENEGHETTI, S. M. P., MENEGHETTI, M. R., BRITO, Y. C. **A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel.** Rev. Virtual Quim., 5 (1), 63-73, 2013.

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

MORAES, M. S. A.; ZINI, C. A.; GOMES, C. B.; BORTOLUZZI, J. H.; MÜHLEN, C.; CARAMÃO, E. B. **Uso da cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) na caracterização de misturas biodiesel/diesel: aplicação ao biodiesel de sebo bovino**. Quím. Nova [online]. 2011, vol.34, n.7 ISSN 0100-4042.

MOTHÉ, C. G.; CORREIA, D. Z.; CASTRO, B. C. S. de; CAITANO, M.; ARANDA, D. A. G., **Biodiesel obtido a partir de rejeito de gordura animal**. Anais do II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Varginha - MG, 2005.

MOURA, K R M ; BRANDÃO, K.R.S. ; SILVA, F.C. ; SOUZA, A.G. ; CONCEIÇÃO, M.M. . **Estabilidade térmica do sebo bovino e do biodiesel metílico e caracterização**. Revista Biodiesel, v. 13, p. 34-36, 2007.

MOURA, K. R. M. **Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do Sebo bovino aplicando um delineamento composto central Rotacional (dccc) e a avaliação da estabilidade térmica**. Tese (Doutorado em Química) UFPB, João Pessoa – PB, 2008.

NASA – National Aeronautics and Space Administration, **Satellites See Unprecedented Greenland Ice Sheet Surface Melt**. 2012. Disponível em: <http://www.nasa.gov/topics/earth/features/greenland-melt.html>. Acessado em 09 de Fevereiro de 2014.

NOGUEIRA, N. S., **Análise Delphi e SWOT das Matérias-primas de Produção de Biodiesel: Soja, Mamona e Microalgas**. Dissertação (Mestrado em Ciências). UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, 2010.

OLIVEIRA, L. E. **Análise Térmica dos biodieseis obtidos por rota enzimática e suas respectivas matérias-primas**. Dissertação (Mestrado em Ciências) EEL – USP, Lorena – SP, 2010.

OLIVEIRA, L. E. **Análise térmica dos biodieseis obtidos por rota enzimática e suas respectivas matérias-primas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) USP, Lorena – SP, 2010.

ÖNER, C., ALTUN, S. **Biodiesel production from inedible animal tallow and an experimental investigation of its use as an alternative fuel in a diesel injection engine**. Applied Energy, v. 86, p. 2114-2120, 2009.

PARENTE, E. J. S., **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Unigráfica, Fortaleza, 2003.

PAULO, V. P. F. **Optimização da produção de açúcares por microalgas para a produção de bioetanol**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2011.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 4<sup>o</sup> ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PINTO, V. L. ; Oliveira, FAG ; SOUZA, L.D. ou Souza, L. ; SOUZA, L.D. ou Souza, L. ; SANTOS, Anne Gabriella Dias . **Evolução da degradação oxidativa de ecodieseis de Girassol e Algodão**. Química: Ciência tecnologia e sociedade, v. 1, p. 25-36, 2012.

PINTO, V. L., SANTOS, A. G. D., ARAÚJO, A. M. M., OLIVEIRA, F. A. G., SOUZA, L.D. - **Caracterização de óleos de algodão e girassol, biodiesel e ecodiesel (B5)** - Anais do 4<sup>o</sup> Congresso Norte-Nordeste de Química/2<sup>o</sup> Encontro Norte-Nordeste de Ensino de Química (AQB), Natal – RN, Abril de 2011.

PINTO, V. L.; FARIAS, P. N.; SOUZA, L. D.; SANTOS, A. G. D. **Caracterização físico-química do biodiesel de sebo bovino e seus ecoecodieseis B15 e B20 e estudo da estabilidade fototermoxidativa do biodiesel de via espectroscopia de UV-vis**. Anais do II Encontro Nacional de Química/III Encontro Regional de Química, Mossoró – RN, Novembro de 2013.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. **Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos**. Química Nova, v.29, p. 755-760, 2006.

RICUPERO, R.; **De Bali a Copenhague**. Política Externa, São Paulo, v. 16, n. 4, p. 51-64, mar./abr./maio, 2008.

RODRIGUES, R. A.; ACCARINI, J. H. **Biocombustíveis no Brasil: realidades e perspectivas**. Programa Brasileiro de Biodiesel. In: BRASIL. Ministério das relações exteriores – MRE (Org.). Brasília: Arte Impressora Gráfica LTDA, 2007. p. 158-181.

RÓS, P. C. M., **Avaliação de óleos de cianobactérias como matéria-prima lipídica para síntese de biodiesel pela rota etílica**. Tese (Doutorado em Ciências), USP, Lorena – SP, 2012

RUDOLPH, E. L. V. **Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel over MgO-Functionalized Mesoporous Catalysts**, Energy e Fuels, 2008, vol. 22, 145 – 149.

SALVADOR, A. A.; RIBAS, C.; MASO, L., PALHARES. **Biodiesel: Aspectos gerais e produção enzimática**. UFSC, 2009, Florianópolis – SC.

SALZANO, E., BASCOI, A., DI SERIO, M., SANTACESARIA, E. **The risk of biodiesel production by trans-esterification of oils**. Processes and technologies for a sustainable energy, ischia, jun 27-30, 2010.

SANTOS A.G. D., GALVÃO, L. P. F. C., BARBOSA, M. N., GONDIM, A. D., ARAUJO, A. S., SOUZA, L.D., JUNIOR, G. E. L., ARAÚJO, A. M. M., CALDEIRA, V. P. S. **Estudo da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel produzido a partir do sebo bovino**. Anais do 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, Florianópolis – SC, 2011.

SANTOS, A. G. D.; CALDEIRA, V. P. S.; FARIAS, M. F.; ARAÚJO, A. S.; SOUZA, L. D.; BARROS, A. K. **Characterization and kinetic study of sunflower oil and biodiesel**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry JCR*, vol. 106, p. 747-751, 2011.

SANTOS, A. G. D.; **Avaliação da Estabilidade Térmica e Oxidativa do Biodiesel de Algodão, Girassol, Dendê e Sebo Bovino**. Dissertação (Mestrado em Química) UFRN, Natal – RN, 2010.

SANTOS, A. P. B., PINTO, A. C. **Biodiesel: Uma Alternativa de Combustível Limpo**. *Química Nova na Escola*, 58 Vol. 31 N° 1, 2009.

SILVA, G. A. M. **Síntese enzimática, caracterização físico-química e térmica de biodiesel de sebo bovino por rota etílica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) USP, Lorena – SP, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7ª Ed. Tradução Ricardo Bicca de Alemcastro. Rio de Janeiro, LTC, 2007. 490 p.

SOLOMONS, T. W., GRAHAM F., CRAIG, B.; JOHNSON, ROBERT, G. **Química Orgânica V. 2**, 9ª edição: LCT, Rio de Janeiro, 2009.

SOUZA, L.D. ou SOUZA, L.; SANTOS, A. G. D. **Comparative study of oxidative stability of sunflower and cotton biodiesel through p-dsc**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry JCR*, vol. 134, p. 345-354, 2011.

SOUZA, L.D; SANTOS, A.G.D.; BARROS NETO, E.L.; NUNES, A.O.; **Caracterização segundo normas padronizadas de óleos, diesel e biodiesel produzidos ou consumidos no RN**. Anais do I congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do biodiesel, Brasília, 2006.

SYED, A. B. K.; RAJA, G. S.; JEBARA, J. **A review on biodiesel production, combustion, emissions and performace.** Renewable and sustainable energy reviews, 2009; 13: 1628-1634.

TAVARES, M. L. A. **Análise termo-oxidativa do biodiesel de Girassol (*Helianthus annuus*),** Tese (Doutorado em Química). João Pessoa – PB, 2009.

TEIXEIRA, L.S.D; ASSIS, J.C.R.; MENDONÇA D.R.; SANTOS I.T.V.; GUIMARÃES P.R.B.; PONTES, L.A.M.; TEIXEIRA J.S.R. **Comparison between conventional and ultrasonic preparation of beef tallow biodiesel.** Fuel Processing Technology, v. 90, 1146-1166, 2009.

TOLMASQUIM, M. T. **Perspectivas e planejamento do setor energético no Brasil.** Química Nova, vol. 26, p. 249-260. 2012.

TZIMAS, E.; STARR, F.; PETEVES, S. D.; **A large scale test facility for the production of hydrogen and electricity - The HYPOGEN Project,** European Commission Joint Research Center, Institute for Energy, report EUR 21651EN, 2005.

VASUDEVAN, P.T., BRIGGS, M. **Biodiesel production – current state of the art and challenges.** Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, vol. 35, p. 421–430. 2008.

VÉRAS, G.; BRITO, A. L. B.; SILVA, A. C.; SILVA, P.; COSTA, G. B.; FÉLIX, L. C. N.; FERNANDES, D. D. S.; FONTES, M. M.. **Classificação de biodiesel na região do visível.** Química Nova, São Paulo. v. 35, no.2, 0100-4042. 2012.

VICHI, F. M.; MMANOR, M. T. C. **Energia, Meio Ambiente e Economia: O Brasil no contexto mundial.** Química Nova, v. 32, p. 757-767, 2009.

VOIGT, C. L.; **Síntese e caracterização espectroscópica de biocombustível de óleo de fritura.** UEPG, Ponta Grossa – PR, 2009.

WYATT, V. T.; HESS, M. A.; DUNN, R. O.; FOGLIA, T. A.; HAAS, M. J.; e MARMER, W. N., **Fuel Properties and Nitrogen Oxide Emission Levels of Biodiesel Produced from Animal Fats.** Journal of the American Oil Chemists' Society, 82: 585, 2005.

ZHENG, S., KATES, M., DUBÉ, M. A., MCLEAN, D. D. **Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil.** Biom. & Bioenergy, v. 30, p. 267 – 272, 2006.

## 8. ANEXOS

### 8.1 ANEXO A

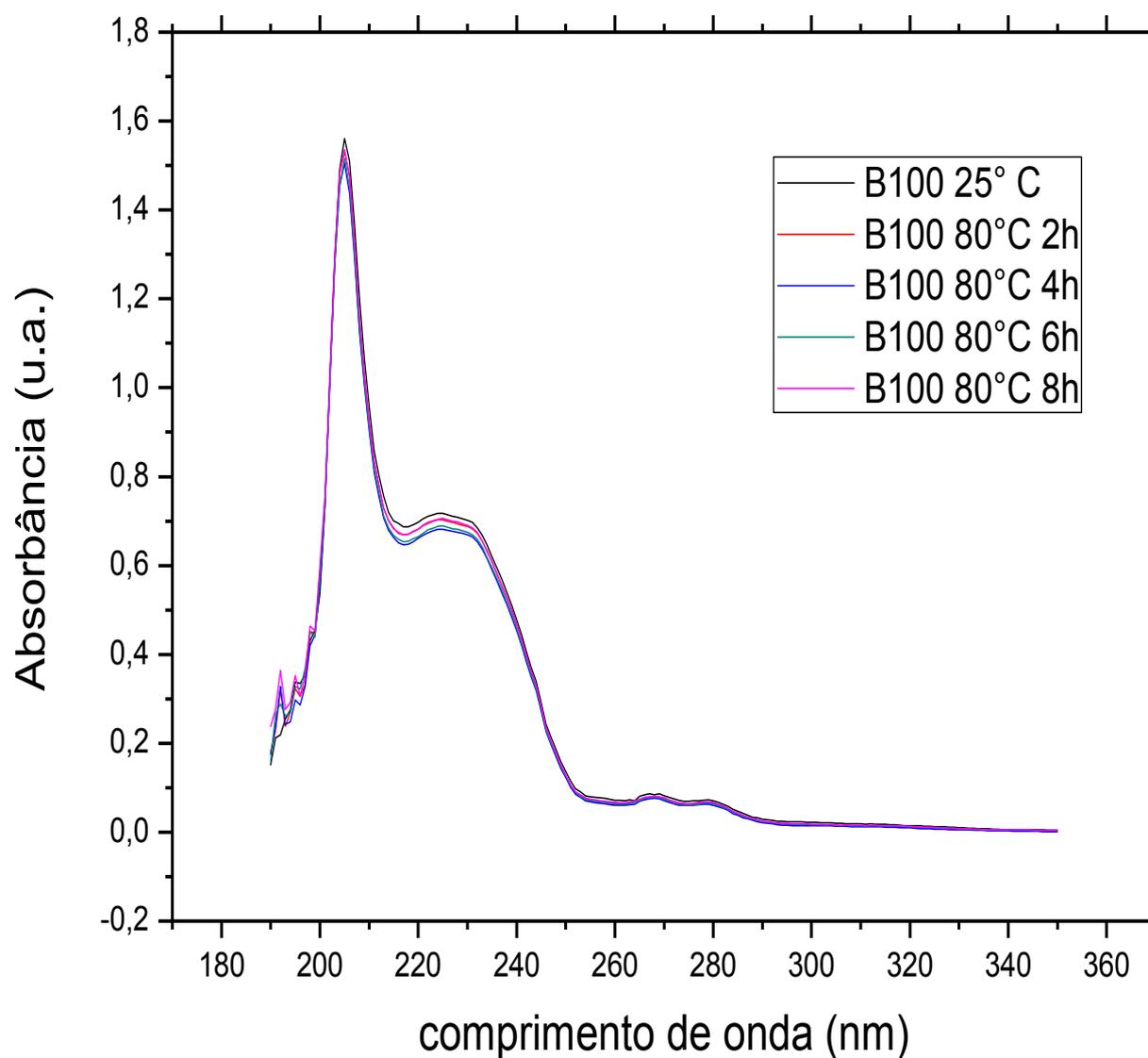
Method "ENB14112" print. date 11/02/2014 07:56

Creator	unknown
Creation date	11/02/2014 07:56
<b>Parameters</b>	
Temperature	110 °C
Delta T	0,90 °C
Gas flow	10 L/h
Use pump	Yes
Start delay	0 min
Start mode	per channel
Stop criteria Time	No
Time	0,0 h
Stop criteria Conductivity	Yes
Conductivity	200 uS/cm
Stop criteria Endpoint(s)	No
Shut off heater at end of determination	Yes
Shut off gas flow at end of determination	Yes
<b>Evaluation</b>	
Evaluate induction time	Yes
Evaluate stability time	No
Delta kappa	0
Interpretation delay	0,0 h
Interpretation suppression Start	0,0 h
Interpretation suppression End	0,0 h
Evaluation sensitivity	1,0
<b>Curves</b>	
Time-axis (x) scaling	Automatic
End Value	6,0 h
Conductivity-axis (y) scaling	Automatic
End Value	200 uS/cm
<b>Formulas</b>	
Formula 1 for induction time	No
Formula R1 = InductionTime * 1,000/1,000 + 0,0	
Formual 2 for stability time	No
Formula R2 = StabTime <sup>2</sup> * 0,000 + StabTime * 1,000/1,000 +0,000	
Formual 3 for stability time	No
Formula R3 = StabTime <sup>2</sup> * 0,000 + StabTime * 1,000/1,000 +0,000	
<b>Standards</b>	
Standard formula active	No
Formula according to	free
Factor	2,000
Target temperature	110,0 °C
<b>Documentation</b>	
Include Header	Yes
Include Results	Yes
Include induction time	Yes
Include stability time	No
Include formula 1 result	Yes
Include formula 2 result	No
Include formula 3 result	No
Include standards result	Yes
Include Curve(s)	Yes
Include Method Parameters	Yes
Include Description	No
Send to Printer	Yes
Send to File	No
Directory	
<b>Description</b>	

## 9 APÊNDICES

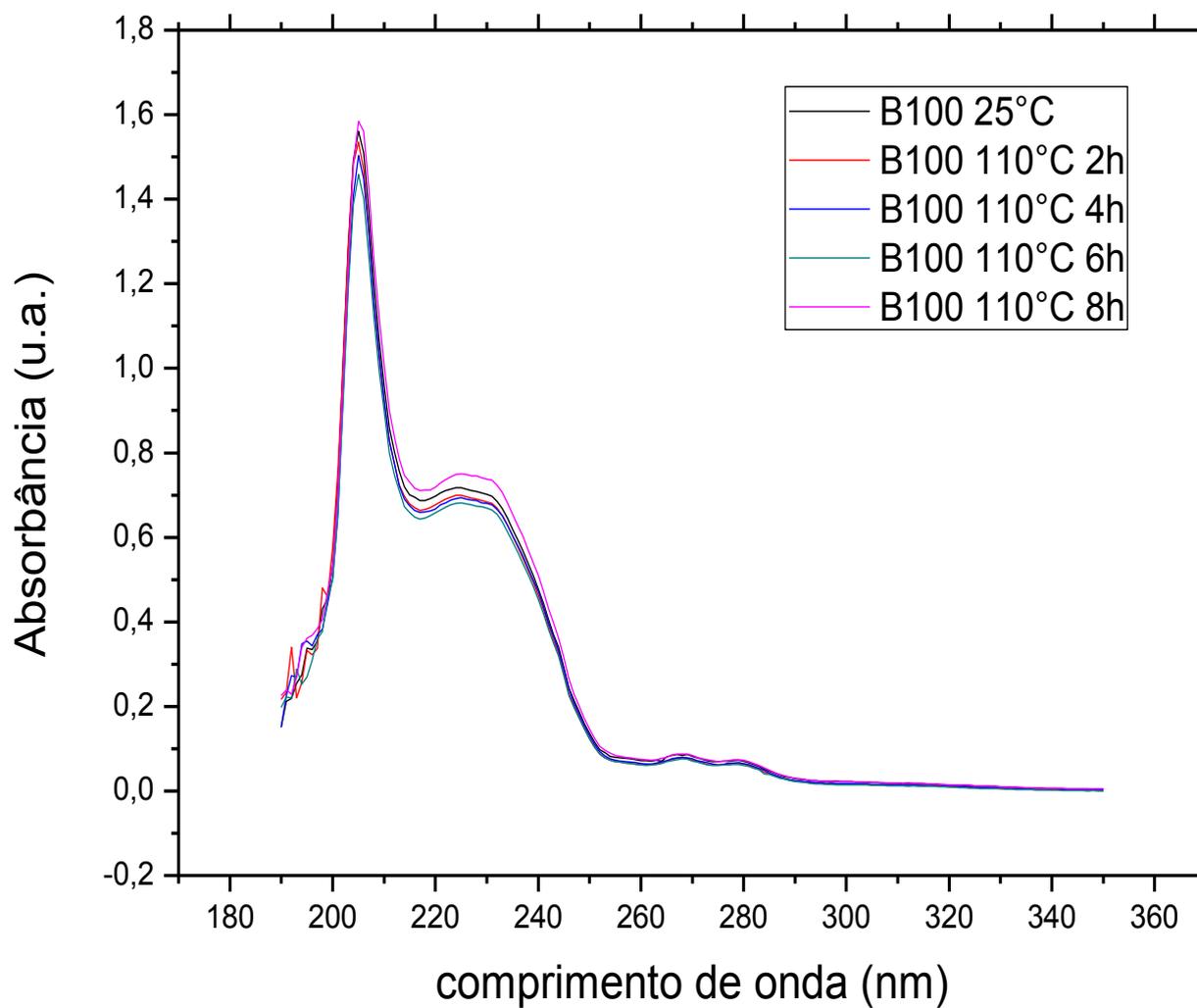
### 9.1 APÊNDICE A

**Figura 62:** Efeito do tempo de envelhecimento na intensidade da banda de absorção de UV-Vis para o B100 na temperatura de envelhecimento térmico de 80 °C.



Fonte: Arquivo Próprio, 2014.

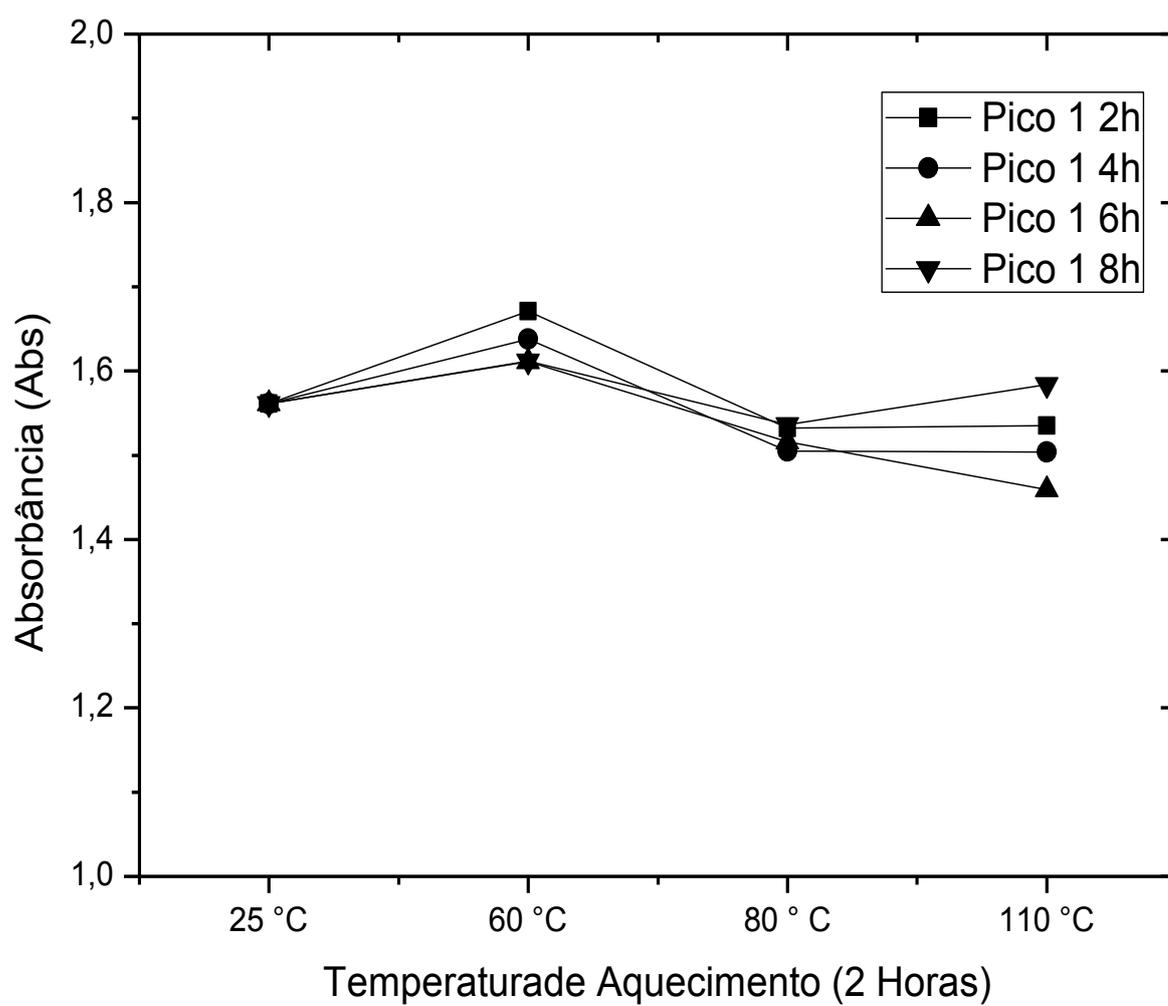
**Figura 63:** Efeito do tempo de envelhecimento na intensidade da banda de absorção de UV-Vis para o B100 na temperatura de envelhecimento térmico de 110 °C. Fonte: Arquivo Próprio, 2014.



Fonte: Arquivo Próprio, 2014.

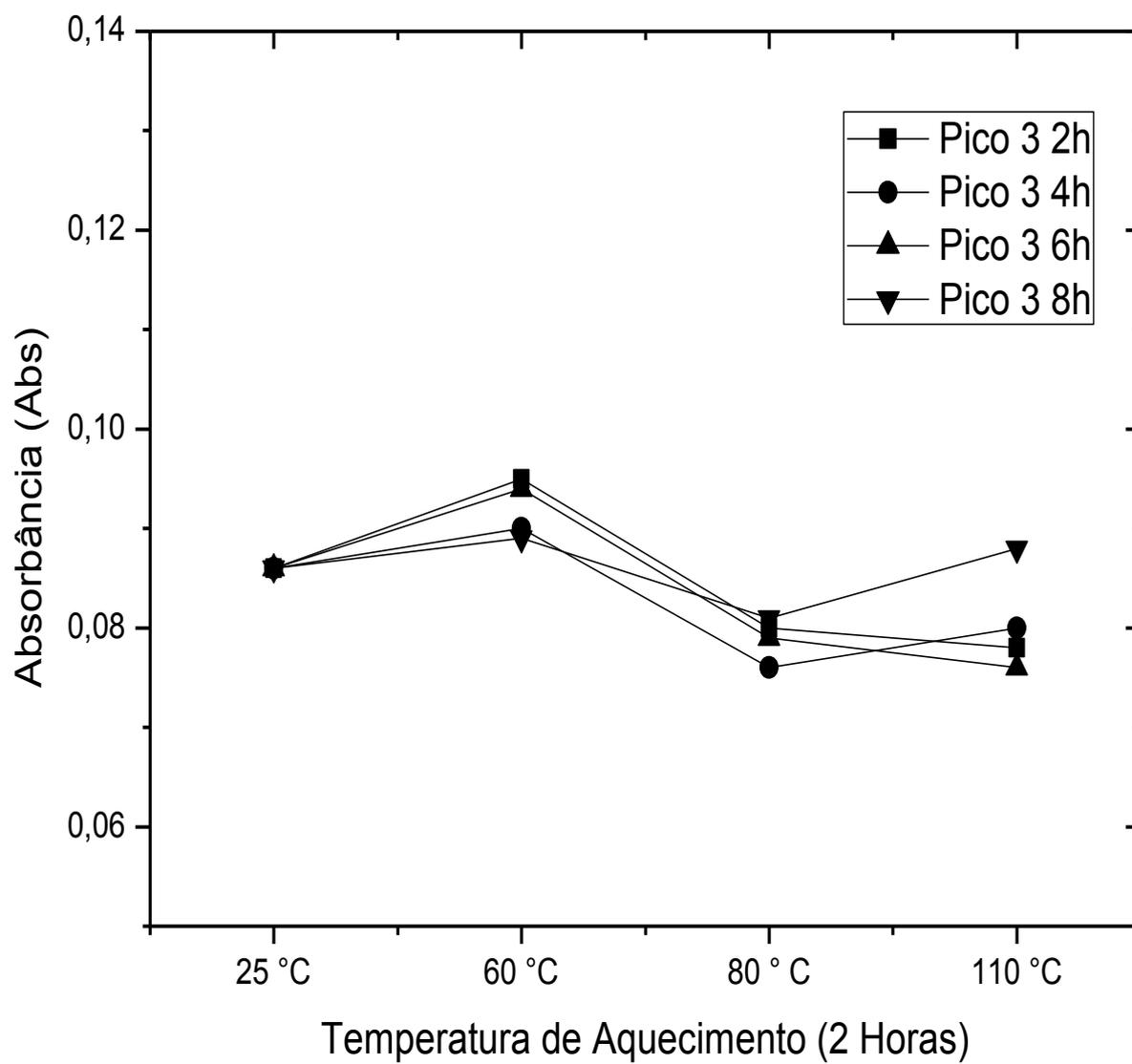
## 9.2 APÊNDICE B

**Figura 64:** Efeito da temperatura na intensidade da banda de absorção de UV-Vis do pico 1 para diferentes tempos de envelhecimento do B100.



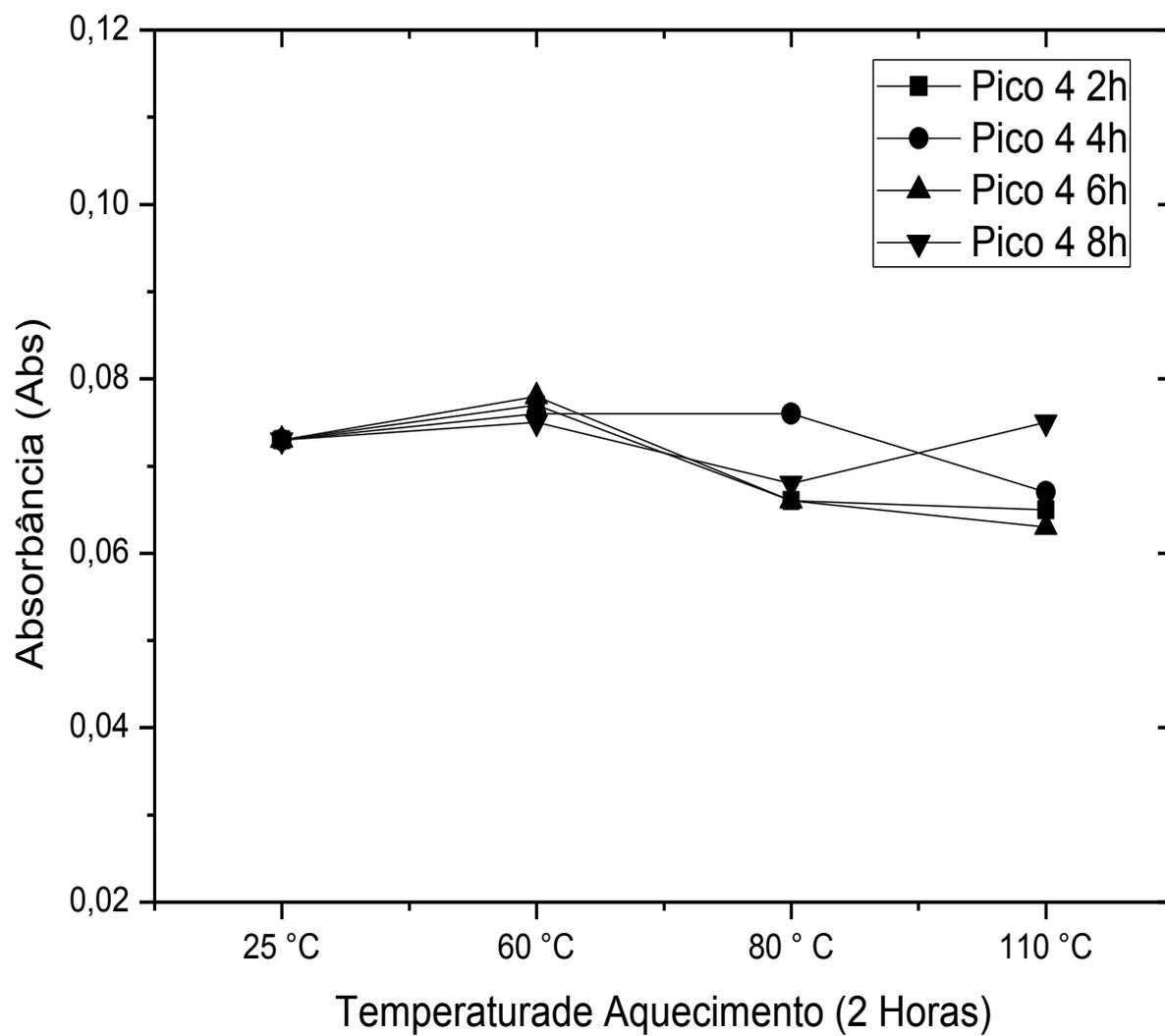
Fonte: Arquivo Próprio, 2014.

**Figura 65:** Efeito da temperatura na intensidade da banda de absorção de UV-Vis do pico 3 para diferentes tempos de envelhecimento do B100.



Fonte: Arquivo Próprio, 2014.

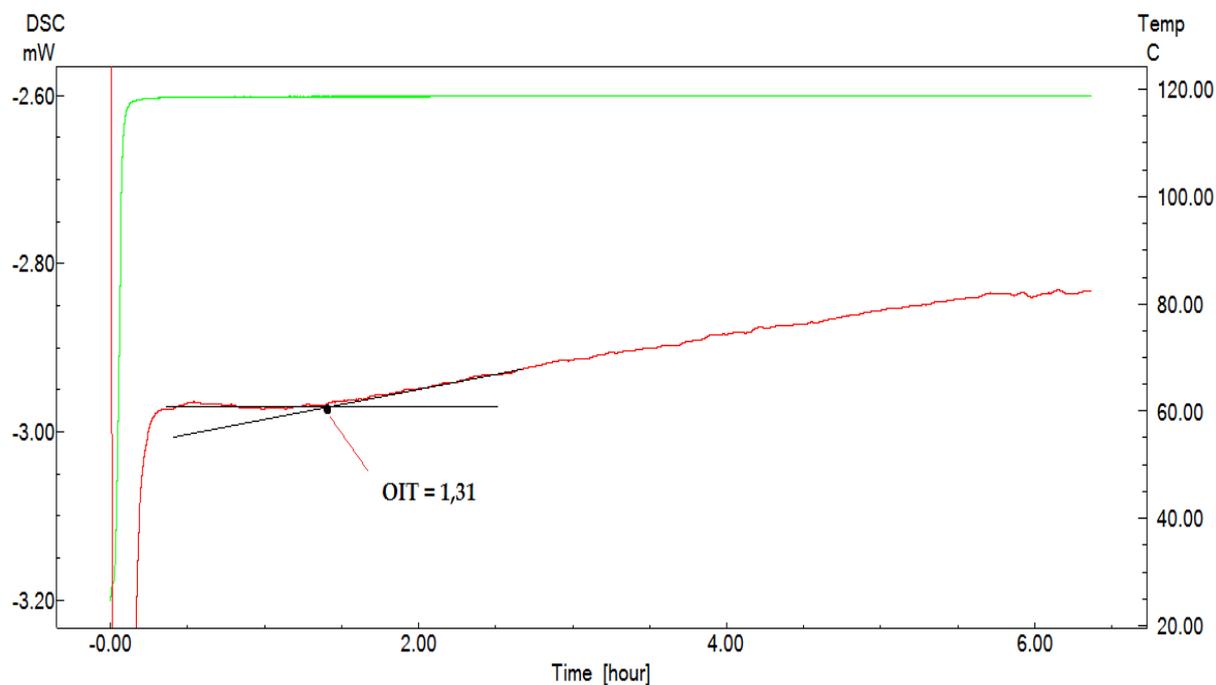
**Figura 66:** Efeito da temperatura na intensidade da banda de absorção de UV-Vis do pico 4 para diferentes tempos de envelhecimento do B100.



Fonte: Arquivo Próprio, 2014.

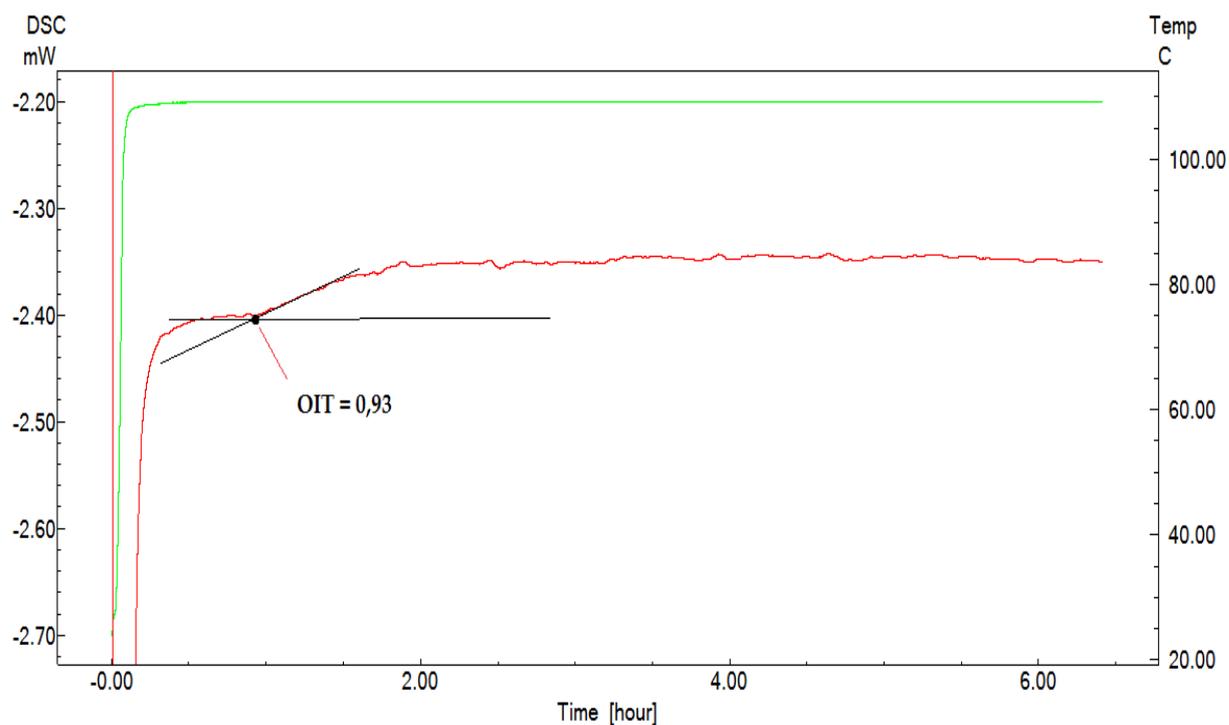
### 9.3 APÊNDICE C

**Figuras 67:** Análise de OIT do biodiesel de sebo bovino via DSC á 120 °C.



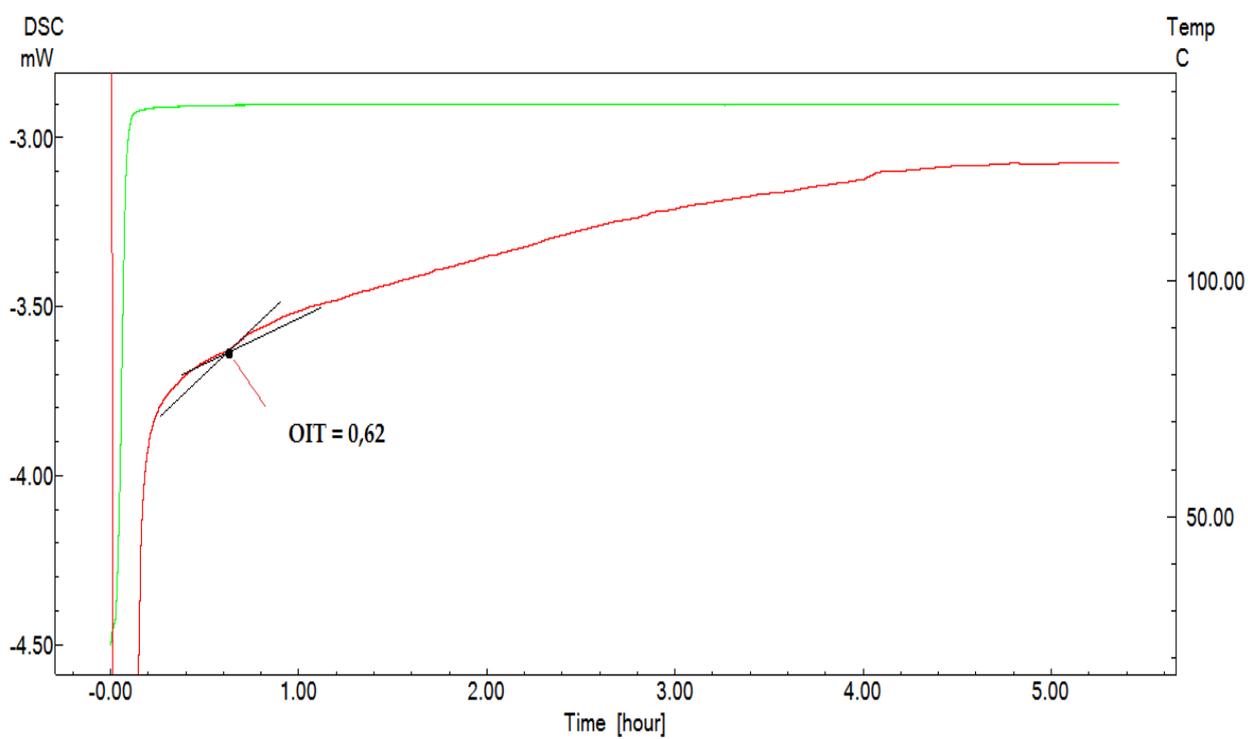
Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

**Figuras 68:** Análise de OIT do biodiesel de sebo bovino via DSC á 130 °C.



Fonte: Arquivo pessoal, 2014.

**Figuras 69:** Análise de OIT do biodiesel de sebo bovino via DSC á 140 °C.



**Fonte:** Arquivo pessoal, 2014.