

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO DE MISTURAS BINÁRIAS DE BIODIESEL METÍLICO E ETÍLICO,
PRODUZIDOS PELO MÉTODO TDSP, E DE BLENDS TERNÁRIAS DE DIESEL-
BIODIESEL-ETÍLICO/METÍLICO

KAUANA SILVEIRA MELLO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PORTO ALEGRE

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

KAUANA SILVEIRA MELLO

**ESTUDO DE MISTURAS BINÁRIAS DE BIODIESEL METÍLICO E ETÍLICO,
PRODUZIDOS PELO MÉTODO TDSP, E DE BLENDA TERNÁRIAS DE DIESEL-
BIODIESEL-ETÍLICO/METÍLICO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Ruaro Peralba
Orientadora

Porto Alegre, Janeiro de 2015

A presente dissertação foi realizada inteiramente pela autora, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto de 2012 e janeiro de 2015, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Maria do Carmo Ruaro Peralba. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Luiz Antônio Mazzini Fontoura

Prof^a. Dr^a. Clarisse Maria Sartori Piatnicki

Prof^a. Dr^a. Márcia Messias da Silva

Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Ruaro Peralba
Orientadora

Kauana Silveira Mello

AGRADECIMENTOS

Aos meus avôs Maria Helena e Miguel Mário Mello por sempre apoiarem minhas escolhas, por acreditarem no meu potencial e por estarem sempre ao meu lado.

Aos meus tios, Rinaldo Mello, Núbia Oliveira Melo e João Melo, que desde sempre foram grandes incentivadores da minha educação e formação.

Ao meu grande amigo, meu irmão, Jonas Daci Serres, por todos os incentivos, acolhimentos, e principalmente por ser meu melhor exemplo e minha maior inspiração.

À professora Maria do Carmo Ruaro Peralba, pela oportunidade, paciência e orientação durante a realização desse trabalho.

À professora Adriana Aiub Casagrande, pela oportunidade de voltar ao ambiente acadêmico.

Ao Rafael Guzatto, ao professor Dimitrius Samios, e ao Diego Defferrari pelas sugestões, orientações e colaborações durante a realização desse estudo.

Ao meu grande amigo e companheiro dessa jornada Vilmar Júnior Missio, e aos colegas do Laboratório D110, Adriana Mombach, Janaína Berne da Costa, Thaísa Hengles, Danielle Reppold, Aline Celuppi e Juciana Cazarolli, pela amizade e companheirismo.

Aos amigos e colegas de mestrado Rodrigo Borges, Marcileia Zanatta, Fernando Fontanive, Maria Eduarda Contreira, Eliane Lazzari, e Diego Soares de Moura, pela amizade e por todos os momentos que desfrutamos juntos.

Aos funcionários do LABCOM, em especial ao Alexandro Flores Helgueira, Marcos Fernandes, Ana Maria Nucci e Daniela Libardi, pelas análises e contribuições nesse trabalho.

À Rúbia Carla Plocharsk, ao professor Carlos Itsuo Yamamoto, e aos funcionários do LACAUT da UFPR, pela receptividade, atenção e disponibilidade.

À Capes pela bolsa de estudos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS.....	VIII
ABREVIATURAS.....	X
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1. ASPECTOS HISTÓRICOS	17
2.2. ÓLEO DIESEL	18
2.3. BIODIESEL	20
2.4. MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL	21
2.5. PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS	25
2.6. ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL E DAS BLENDS	29
2.7. ANTIOXIDANTES	32
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	33
3.1. MATERIAIS UTILIZADOS	33
3.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	34
3.2.1. PRODUÇÃO DO BIODIESEL	34
3.2.2. CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL.....	37
3.2.3. CONFECÇÃO DAS MISTURAS DE BIODIESEL-ETÍLICO/METÍLICO E DAS BLENDS DE ÓLEO DIESEL-BIODIESEL.....	38
3.2.4. CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS DE BIODIESEL	40

3.2.5. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DIESEL E DAS BLENDA	40
3.2.6. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	40
3.2.7. TERMOGRAVIMETRIA	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1. GRAU DE CONVERSÃO DO ÓLEO EM BIODIESEL	46
4.2. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DIESEL E DO BIODIESEL POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	51
4.3. PERFIL TERMOGRAVIMÉTRICO DOS DIESEIS, BIODIESEIS E DAS MISTURAS BIODIESEL-ETÍLICO/METÍLICO	55
4.4. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS BIODIESEIS E DAS MISTURAS BIODIESEL- ETÍLICO/METÍLICO	57
4.5. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DAS BLENDA ÓLEO DIESEL-BIODIESEL- ETÍLICO/METÍLICO	74
4.5.2. ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO	79
5. CONCLUSÕES	82
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Produção mundial de biodiesel no ano de 2011	18
Figura 2. Esquema de um motor Diesel	19
Figura 3. Reação de transesterificação de óleo e gorduras	20
Figura 4. Matérias – primas utilizadas na produção do biodiesel em novembro de 2014..	22
Figura 5. Mecanismo da catálise ácida	26
Figura 6. Mecanismo de catálise básica.....	27
Figura 7. Estrutura molecular da terc-butil-hidroquinona (TBHQ)	32
Figura 8. Síntese do biodiesel em escala laboratorial	35
Figura 9. Lavagem do biodiesel. (a) biodiesel metílico, (b) biodiesel etílico.....	36
Figura 10. Esquema da síntese do biodiesel através da metodologia TDSP modificada....	36
Figura 11. Esquema do processo de purificação do biodiesel	37
Figura 12. Espectro de ^1H -RMN do óleo de soja.....	47
Figura 13. Espectro de ^1H -RMN do biodiesel metílico	48
Figura 14. Espectro de ^1H -RMN do biodiesel etílico	49
Figura 15. Espectro de infravermelho do óleo diesel S500	52
Figura 16. Espectro de infravermelho do óleo diesel S10	53
Figura 17. Espectros de infravermelho do óleo soja, do biodiesel metílico e do biodiesel etílico	54
Figura 18. Curvas de TG para os biodieseis etílico e metílico puros, para os dieseis S10 e S500 e para as misturas de biodiesel-etílico/metílico	56
Figura 19. Curvas de DTG para os biodieseis etílico e metílico puros, para os dieseis S10 e S500 e para as misturas de biodiesel-etílico/metílico	56
Figura 20. Valores de massa específica a 20 °C versus a percentagem de biodiesel etílico presente nas misturas biodiesel-etílico/metílico.....	58
Figura 21. Valores de viscosidade cinemática a 40 °C versus a percentagem de biodiesel etílico presente nas misturas biodiesel-etílico/metílico	60
Figura 22. Valores de ponto de fulgor versus a percentagem de biodiesel etílico presente nas misturas biodiesel-etílico/metílico	61
Figura 23. Valores obtidos para teor de enxofre versus a percentagem de biodiesel etílico presente nas misturas biodiesel-etílico/metílico	63

Figura 24. Valores obtidos para índice de iodo versus a percentagem de biodiesel etílico presente nas misturas biodiesel-etílico/metílico	64
Figura 25. Valores obtidos para (Na + K) e (Ca + Mg) versus a percentagem de biodiesel etílico presente nas misturas biodiesel-etílico/metílico	66
Figura 26. Valores obtidos para PEFF versus a percentagem de biodiesel etílico presente nas misturas biodiesel-etílico/metílico	67
Figura 27. Valores obtidos para estabilidade à oxidação versus a percentagem de biodiesel etílico presente nas misturas biodiesel-etílico/metílico	69
Figura 28. Valores obtidos para o teor de água versus a percentagem de biodiesel etílico presente nas misturas biodiesel-etílico/metílico	70
Figura 29. Valores obtidos de glicerina total, mono-, di-, e triglicerídeos versus a percentagem de biodiesel etílico presente nas misturas biodiesel-etílico/metílico	72
Figura 30. Estabilidade à oxidação dos biodieseis e de suas misturas.....	79
Figura 31. . Estabilidade à oxidação das blendas de diesel-biodiesel, com os dieseis S500 e S10	80
Figura 32. Estabilidade à oxidação das blendas com os dieseis S500 e S10 e com a mistura biodiesel-etílico/metílico com 75% de biodiesel etílico	81

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Composição característica do óleo de soja	23
Tabela II. Análises e especificações para o biodiesel, de acordo com a ANP.....	30
Tabela III. Análises e especificações para o diesel rodoviário, de acordo com a ANP.....	31
Tabela IV. Denominação das amostras de biodiesel e das misturas de biodiesel etílico/metílico e suas percentagens de biodiesel etílico e metílico	38
Tabela V. Denominação e descrição das blendas de óleo diesel-biodiesel-metílico, diesel-biodiesel-etílico e diesel-biodiesel-etílico/metílico, tipo de óleo diesel utilizado (segundo o teor de enxofre), e percentagem do diesel na blenda	39
Tabela VI. Dados termogravimétricos dos biodieseis etílico e metílico puros, dos dieseis S10 e S500 e das misturas de biodiesel-etílico/metílico	55
Tabela VII. Limite estabelecido pela ANP e valores de massa específica para os biodieseis e para suas misturas	58
Tabela VIII. Limite estabelecido pela ANP e valores de viscosidade cinemática para os biodieseis e para suas misturas	59
Tabela IX. Limite estabelecido pela ANP e valores de ponto de fulgor para os biodieseis e para suas misturas	61
Tabela X. Limite estabelecido pela ANP e valores de teor de enxofre para os biodieseis e para suas misturas	62
Tabela XI. Limite estabelecido pela ANP e valores de índice de iodo para os biodieseis e para suas misturas	64
Tabela XII. Limite estabelecido pela ANP e valores de Na + K e de Ca + Mg presentes nos biodieseis e em suas misturas	65
Tabela XIII. Limite estabelecido pela ANP e valores de PEFF para os biodieseis e para suas misturas	67
Tabela XIV. Limite estabelecido pela ANP e valores estabilidade à oxidação para os biodieseis e para suas misturas	68
Tabela XV. Limite estabelecido pela ANP e valores de teor de água para os biodieseis e para suas misturas	70
Tabela XVI. Limite estabelecido pela ANP e valores de massa específica para os biodieseis e para suas misturas	71

Tabela XVII. Limite estabelecido pela ANP e valores de glicerina livre e total para os biodieseis e para suas misturas	72
Tabela XVIII. Limite estabelecido pela ANP e valores de teor de éster dos biodieseis e para suas misturas	73
Tabela XIX. Limites estabelecidos pela ANP e valores obtidos para as blendas de óleo diesel S500 e biodiesel nas proporções de biodiesel no diesel de 7% (B7), 10% (B10) e 20% (B20)	76
Tabela XX. Limites estabelecidos pela ANP e valores obtidos para as blendas de óleo diesel S500 e biodiesel nas proporções de biodiesel no diesel de 7% (B7), 10% (B10) e 20% (B20)	77
Tabela XXI. Limites estabelecidos pela ANP e valores obtidos para as blendas B7, B10 e B20, com óleos dieseis S500 e S10, e com 75% de mistura de biodiesel-etílico/metílico..	78

ABREVIATURAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM - *American Society for Testing and Materials*
AGL – Ácidos Graxos Livres
ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
B6 – Blenda de diesel/biodiesel com 6 % de biodiesel
B7 – Blenda de diesel/biodiesel com 7% de biodiesel
B10 – Blenda de diesel/biodiesel com 10% de biodiesel
B20 – Blenda de diesel/biodiesel com 20% de biodiesel
B100 – Biodiesel puro
CECOM - Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos
CEN - *Comité Européen de Normalisation*
CO – Monóxido de carbono
CO₂ – Dióxido de carbono
CO₂eq – Equivalência em dióxido de carbono
DCN – Número de Cetano Derivado
DTG – Termogravimetria Derivada
FAO – Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação
FTIR - Infravermelho com transformada de Fourier
HMN - 2,2,4,4,6,8,8 – Heptametilnonano
¹H-RMN - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico
IQT - Analisador de Qualidade de Ignição
ISO - *International Organization for Standardization*
KOH – Hidróxido de Potássio
LACAUT – Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos
LAMAT – Laboratório Multiusuário de Análise Térmica
NaOH – Hidróxido de sódio
NC – Número de Cetano
PEFF – Ponto de Entupimento de Filtro a Frio
PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

ppm – partes por milhão

PROBIODIESEL - Programa Brasileiro de Biodiesel

SO_x – Óxidos de Enxofre

SO₂ – Dióxido de Enxofre

S10 – Óleo diesel com 10 mg.kg⁻¹ de enxofre em sua composição.

S500 – Óleo diesel com 500 mg.kg⁻¹ de enxofre em sua composição.

TG - Termogravimetria

TDSP - *Transesterification Double Step Process* (Processo de Transesterificação em Duas Etapas)

UFPR - Universidade Federal do Paraná

IQ/UFRGS – Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo o estudo do comportamento de blendas de biodieseis-etílico/metílico produzidos pelo processo "*Transesterification Double Step Process*" (Processo de Transesterificação em Duas Etapas), TDSP, com os dieiseis S500 e S10, em várias proporções, tanto das blendas diesel-biodiesel (B7, B10 e B20), como do percentual de mistura biodiesel-etílico/metílico nas proporções de 25, 50 e 75% de biodiesel etílico em relação ao metílico. Os biodieseis puros e suas misturas foram analisados por espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, por Termogravimetria e por análises físico-químicas de massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C, teor de água, estabilidade à oxidação a 110 °C, ponto de fulgor, teor de metais (Ca, Na, K e Mg), teor de éster, mono-, di-, e triglicerídeos, teor de etanol/metanol, teor de glicerina livre e total, índice de iodo, ponto de entupimento de filtro a frio e teor de enxofre. A partir dos resultados preliminares, os quais mostraram que a mistura biodiesel-etílico/metílico 75% etílico se enquadrava dentro dos valores estabelecidos pela ANP, foram confeccionadas blendas com os dieiseis S500 e S10, nas proporções de 7, 10 e 20% da mistura biodiesel-etílico/metílico 75%, bem como com os biodieseis etílico e metílico puros. As blendas foram avaliadas através das análises de enxofre total, ponto de fulgor, número de cetano, viscosidade cinemática a 40 °C, ponto de entupimento de filtro a frio, estabilidade à oxidação a 110 °C e resíduo de carbono de Ramsbottom. Com exceção das variáveis de estabilidade à oxidação e teor de água, as misturas de biodiesel-etílico/metílico 75% etílico apresentaram resultados de acordo com os limites estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, indicando que a mesma poderá ser utilizada em blendas com o diesel nas proporções de B7, B10 e B20, desde que estudos para aumentar a estabilidade à oxidação e para reduzir o teor de água aos valores estabelecidos sejam realizados.

ABSTRACT

This work aimed to studying the behavior of blends of ethyl-methyl esters produced by the "*Transesterification Double Step Process*" (TDSP) with diesel S500 and S10, in several proportions, both of diesel-biodiesel blends (B7, B10 and B20) as the mixtures of ethyl and methyl biodiesel, in 25, 50 and 75 % of ethyl esters relative to methyl esters. The biodiesels and mixtures were analyzed by Fourier Transform Infrared spectroscopy, by Thermogravimetry and by physico-chemical analyses of specific gravity at 20 °C, kinematic viscosity at 40 °C, water content, oxidation stability 110 °C, flash point, metal content (Ca, Na, K and Mg) content of ester, mono-, di- and triglycerides, content of free and total glycerin, content of ethanol/methanol, iodine value, cold filter plugging point and sulfur content. From the preliminary results, which demonstrate that the mixture of biodiesel-ethyl/methyl with 75% of ethyl esters was in accordance with the limits established by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP), blends of biodiesel-diesel S500 and S10, in the proportions of 7, 10 and 20 % of the mixture biodiesel-ethyl/methyl, as well as ethyl and methyl esters pure were made. The blends were evaluated by analysis of total sulfur, flash point, cetane number, kinematic viscosity at 40 °C, cold filter plugging point, oxidation stability at 110 °C, and Ramsbottom carbon residue. With the exception of the variables oxidation stability and water content, the mixtures of biodiesel-ethyl/methyl with 75 % of ethyl esters had results according to the limits established by the ANP, indicating that it may be used in blends with diesel in proportions B7, B10 and B20, since studies to increase the oxidative stability and reduce the water content to values established are performed.

1. INTRODUÇÃO

Na busca por novas formas de energia alternativa, o avanço no setor dos biocombustíveis tem ganhado foco devido às oscilações do preço do petróleo aliado aos benefícios que a utilização desses pode trazer para o setor agrícola, promovendo o desenvolvimento regional sustentável, bem como a redução dos efeitos ambientais causados pelo uso de derivados de petróleo.¹ Os biocombustíveis têm sido apontados como uma das opções mais viáveis para a redução de emissões de carbono no setor de transporte.^{2,3} Segundo a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO), eles forneceram, até 2006, 1% da energia consumida no transporte no mundo, com previsão de atingir 6% em 2030.⁴

Dentre os biocombustíveis, o biodiesel tem se destacado devido à escassez de reservas de petróleo e ao aumento da demanda energética mundial, já que é um combustível biodegradável muito semelhante ao diesel petrolífero, sendo miscível a ele em qualquer proporção.⁵ O Brasil tem no biodiesel um referencial, que é a possibilidade de induzir cadeias de produção de energia aliadas ao desenvolvimento regional.⁴

Introduzido no país pela Lei 11.097/2005, que tornou mandatória a adição de biodiesel ao diesel de petróleo, a partir de janeiro de 2008, e desde novembro de 2014, o diesel vendido nos postos brasileiros possui 7 % de biodiesel e 93 % de diesel, sendo essa mistura denominada B.^{4,6} Com o B5, utilizado até 30 de junho de 2014, a emissão de cerca de 5,2 milhões de toneladas de CO₂eq por ano foram evitadas. O uso de B10 no Brasil representaria cerca de 10,4 milhões de toneladas evitadas de CO₂eq por ano, e o B20 cerca de 20,8 milhões de toneladas.⁷

O biodiesel pode ser definido como uma mistura de alquil ésteres de ácidos graxos, obtidos principalmente pela transesterificação de óleos ou gorduras com álcoois de cadeia curta, sendo o metanol o mais utilizado, e em presença de um catalisador, geralmente básico. A disponibilidade e o custo econômico são os fatores que mais afetam a produção do biodiesel.

Esse biocombustível é mais vantajoso ao meio ambiente, por ser mais biodegradável e exibir menor emissão de gases poluentes. Além disso, pode ser produzido com o álcool etílico que é uma fonte renovável, e o Brasil é autossuficiente em sua produção, diferentemente do metanol, que é produto de importação, de origem fóssil, e tóxico.⁸ A transesterificação via

catálise alcalina é a mais utilizada por exibir alta conversão do óleo em ésteres de ácidos graxos e por ter um curto tempo de reação. Outros métodos, não tão comuns, tais como pirólise, reação enzimática, e microemulsões, também podem ser utilizados na obtenção de biocombustível.⁹

O biodiesel somente é liberado para comercialização após a realização de algumas análises especificadas pela Resolução ANP 45/2014, da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), e caso não venha a ser comercializado no prazo de 30 dias após a emissão do Certificado de Qualidade pelo fabricante, ele deverá ter suas análises refeitas. Dentre as análises exigidas para assegurar a qualidade desse combustível estão: teor de éster, viscosidade cinemática a 40 °C, teor de água, estabilidade à oxidação a 110 °C, número de cetano, ponto de fulgor, etc.¹⁰

Desta maneira, o presente trabalho se insere nesse contexto a fim de avaliar as propriedades físico-químicas das misturas de biodiesel-etílico/metílico, nas proporções de 25, 50 e 75% de biodiesel etílico presente na mistura, bem como dos biodieseis puros, produzidos através da metodologia *Transesterification Double Step Process* modificada (TDSP)^{11,12,13}, que tem apresentado altas taxas de conversão e rendimentos elevados nas reações para obtenção do biodiesel. Pretendeu-se também analisar as propriedades físico-químicas das blendas ternárias de óleo diesel-biodiesel-etílico/metílico, bem como das misturas binárias óleo diesel-biodiesel-etílico, e óleo diesel-biodiesel-metílico, todas nas proporções de 7, 10 e 20% de biodiesel (ou mistura de biodiesel), e avaliar também as propriedades apresentadas pelos óleos dieiseis, S10 (diesel de metrópole) e S500 (diesel de interior), empregados nesse estudo.

1.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral determinar as propriedades físico-químicas dos biodieseis etílico e metílico (100%), produzidos pela metodologia TDSP modificada; e das misturas biodiesel-etílico/metílico com 25, 50 e 75% de ésteres etílicos; e de blendas da mistura de biodiesel-etílico/metílico com óleo diesel, nas proporções de 7, 10 e 20% (B7, B10 e B20, respectivamente), a fim avaliar a possibilidade de substituição do biodiesel metílico pelo etílico.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

I - Obtenção dos biodieseis metílico e etílico pelo método TDSP e avaliação de suas propriedades físico-químicas, tais como massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C, teor de água, estabilidade à oxidação a 110 °C, ponto de fulgor, teor de metais (Ca, Na, K e Mg), teor de éster, mono-, di-, e triglicerídeos, teor de etanol/metanol, teor de glicerina livre e total, índice de iodo, ponto de entupimento de filtro a frio e teor de enxofre;

II - Caracterização dos biodieseis produzidos e do óleo vegetal de partida por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹H – RMN) e por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);

III - Determinação da melhor mistura biodiesel-etílico/metílico, com os parâmetros físico-químicos dentro dos limites da ANP, e que possua a maior percentagem possível de ésteres etílicos na mistura;

IV- Confeção de blendas ternárias diesel-biodiesel-etílico/metílico, com a mistura de biodiesel-etílico/metílico em 7, 10 e 20% no óleo diesel (S10 e também S500), de acordo com a legislação vigente;

V - Avaliação físico-química dos óleos dieseis utilizados nesse trabalho e das blendas confeccionadas, através de análises de enxofre total, ponto de fulgor, número de cetano, viscosidade cinemática a 40 °C, ponto de entupimento de filtro a frio, estabilidade à oxidação a 110 °C e resíduo de carbono de Ramsbottom.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ASPECTOS HISTÓRICOS

O primeiro registro do uso de óleos vegetais como combustível para motores de combustão interna foi em 1900, quando o engenheiro francês Rudolf Diesel utilizou o óleo de amendoim.^{14,15,16} A pirólise de diferentes triglicerídeos também fora usada como combustível alternativo em vários países. A China produzia hidrocarbonetos através da pirólise do óleo de tungue, e os usava como combustível líquido¹⁷ e também já havia a utilização de ésteres de ácidos graxos obtidos por transesterificação de óleos vegetais, ou esterificação de ácidos graxos combinada com a transesterificação de triglicerídeos.^{18,19}

No Brasil, embora o uso de óleos vegetais como combustível tenha começado já nos anos 1920, somente em 2002 o país veio a especificar o biodiesel obtido de oleaginosas, através da criação do Programa de Desenvolvimento Tecnológico de Combustíveis Alternativos (PROBIODIESEL). Em 2004, o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) foi instaurado através da definição de metas para misturar o biodiesel com o óleo diesel.^{19, 20, 21, 22} O principal propósito para a exigência de misturar o biodiesel ao óleo diesel foi o potencial de geração de empregos e renda em áreas rurais pobres, através da ampla variedade de oleaginosas disponíveis. Outros motivos que levaram à criação do PNPB foram o potencial de melhora na balança comercial, já que o país é importador de óleo diesel; a grande disponibilidade de plantas oleaginosas no país; e o potencial de redução de emissão de CO₂.^{23,24} Em 2010, o Brasil tornou-se o segundo maior produtor de biodiesel, com a produção de 2,4 milhões de m³. Entretanto, em 2011 o país ficou na quarta posição, apesar da produção ter aumentado para 2,6 milhões de m³ (Figura 1).^{24,25}

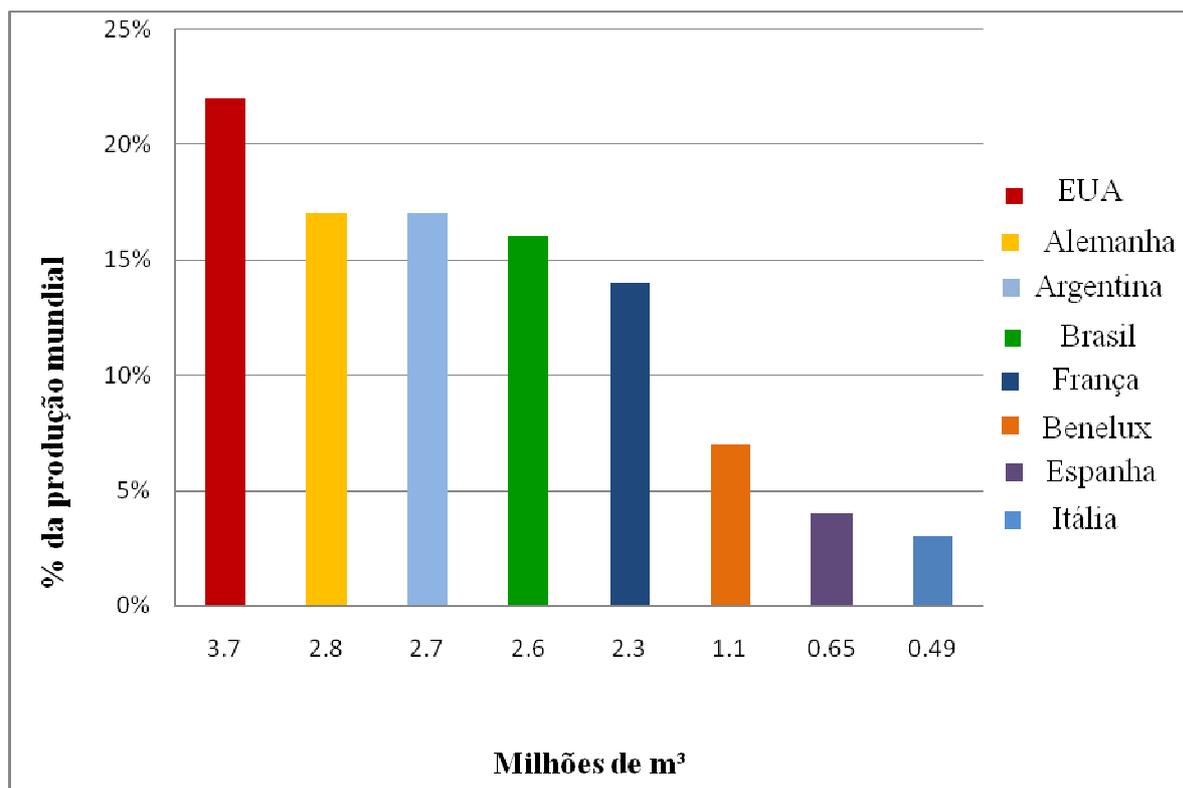


Figura 1. Produção mundial de biodiesel no ano de 2011

Desde 1º de julho de 2014, segundo a Medida Provisória nº 647, de 28 de maio de 2014, o diesel comercializado no país possui adição de 6% de biodiesel (B6). Essa mesma Medida Provisória determinou que, a partir de 1º de novembro de 2014, o total de biodiesel adicionado ao diesel é de 7%.⁶ O biodiesel puro, B100, já é utilizado em diversas cidades no mundo, e no Brasil, os testes com B100 estão sendo realizados nos transportes coletivos de Curitiba e do Rio de Janeiro.²⁶

2.2. ÓLEO DIESEL

O óleo diesel é um derivado da destilação do petróleo bruto, constituído por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos, com cadeia carbônica de 6 a 30 átomos de carbono, também apresenta em sua composição, em baixas concentrações, compostos de enxofre, nitrogênio e oxigênio. É utilizado como combustível em motores de combustão interna e ignição por compressão, também chamados de motores do Ciclo Diesel, ou simplesmente motores Diesel. Os motores Diesel estão presentes em carros, caminhões, ônibus, máquinas industriais, locomotivas, navios e geradores estacionários.^{5,27-30}

A maioria dos motores Diesel atuais funciona basicamente pelo mesmo processo de quatro tempos de combustão interna que o do motor desenvolvido por Rudolf Diesel no século XIX.^{5,30} No interior de um motor Diesel há cilindros, cada um deles com um injetor de combustível, uma válvula de admissão de ar, uma válvula de escape e um pistão que se move verticalmente. Durante o ciclo, o ar e o óleo diesel são submetidos a uma pressão de compressão na câmara de combustão, resultando na explosão e expansão dos gases, o que evidencia a transformação de energia térmica em mecânica, permitindo a movimentação do veículo e recomeço do ciclo.³¹

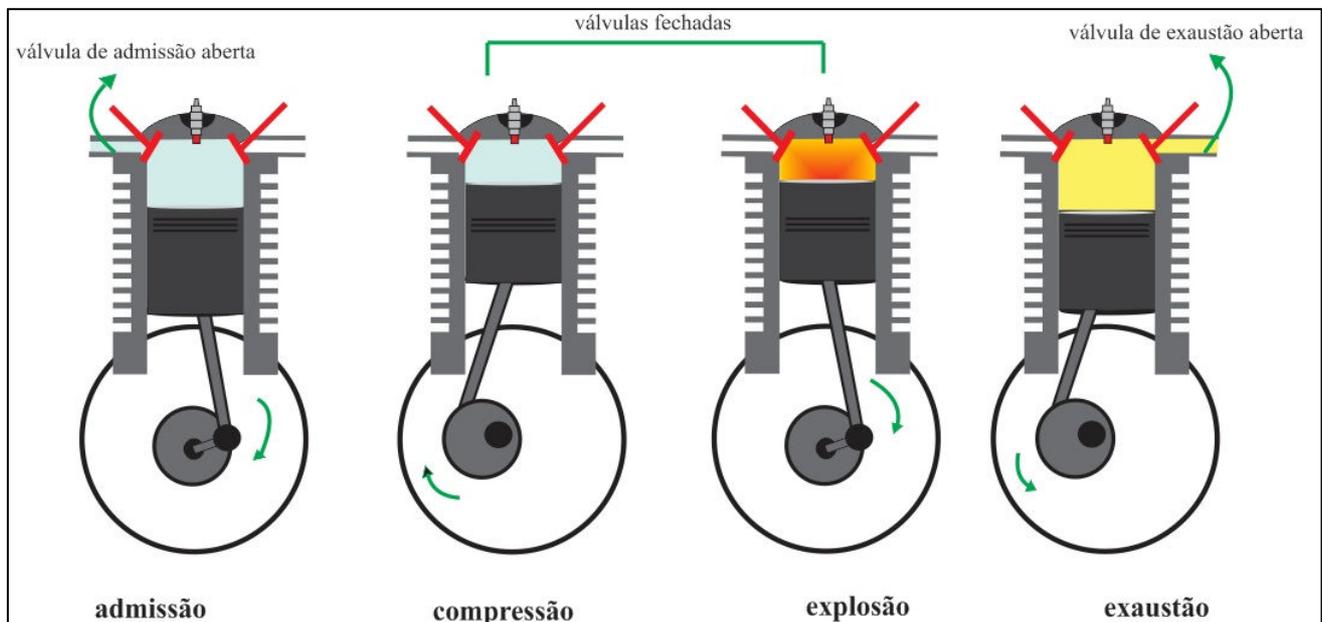


Figura 2. Esquema de um motor Diesel

O óleo diesel, além de apresentar maior potencial energético do que a gasolina, tem maior energia por volume de combustível, por possuir uma maior densidade. Motores movidos a diesel convertem cerca de 45% da energia química do combustível em trabalho mecânico, enquanto que motores a gasolina convertem aproximadamente 30%.^{27,28}

O diesel pode ser classificado de acordo com o percentual de biodiesel adicionado, e pelo teor máximo de enxofre presente em sua composição. Denomina-se óleo diesel do tipo A, aquele sem adição de biodiesel. O Óleo diesel do tipo B é uma mistura de óleo diesel do tipo A, com biodiesel em percentual determinado pela legislação vigente. Quanto à quantidade de enxofre, o óleo diesel pode ser classificado como S10, S50, S500 e S1800, sendo cada valor a faixa limítrofe de enxofre em mg.kg^{-1} (ppm).^{32, 33} Em 2013, os teores de enxofre que eram admitidos até 1800 mg.kg^{-1} para óleo diesel utilizado em cidades do

interior, foram limitados a 500 mg.kg⁻¹. O óleo diesel que possuía 500 mg.kg⁻¹, e era utilizado em grandes centros urbanos, passou a ter um limite máximo de 10 mg.kg⁻¹ de enxofre.

2.3. BIODIESEL

No Brasil, a ANP, por meio da Resolução ANP 45/2014, define o biodiesel como um "combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos oriundos de óleos vegetais ou de gorduras animais, designado por B100 (biodiesel puro)",³⁴ podendo ser definido também segundo a Lei 11.097/2005, como "biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores de combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil".²¹

O biodiesel é geralmente obtido pelo processo de transesterificação de óleos ou gorduras com álcoois de cadeias curtas, em presença de um catalisador básico.²⁷

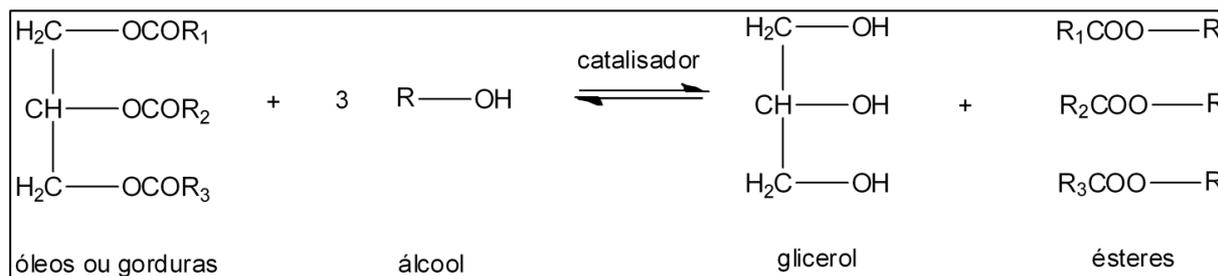


Figura 3. Reação de transesterificação de óleo e gorduras

É composto, basicamente, por oito tipos de ésteres de ácidos graxos, tais como oleato (C18:1; onde o a molécula com 18 carbonos possui 1 insaturação), palmitato (C16:0), estereato (C18:0), linoleato (C18:2), miristato (C14:0), linolenato (C18:3), etc. A concentração desses ésteres varia de acordo com o tipo de matéria-prima utilizada na reação de transesterificação.^{35,36} O biodiesel é compatível com o óleo diesel em praticamente todas as suas propriedades e pode ser misturado a ele em qualquer proporção. É um combustível não inflamável, biodegradável, e também não tóxico. Seu uso evita a emissão de óxidos de enxofre (SOx), e diminui a emissão de CO, CO₂, particulados e de hidrocarbonetos, devido ao seu alto teor de oxigênio, e devido à ausência de compostos aromáticos e sulfurados.^{5,37}

O biodiesel, quando usado em blendas com o óleo diesel, melhora as propriedades lubrificantes e de anti-desgaste desse combustível. Sua ótima lubricidade lhe confere

vantagem, já que o óleo diesel de baixo teor de enxofre, comercializado atualmente, tem tal propriedade parcialmente perdida em seu processo de produção.³⁸

2.4. MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

2.4.1. ÓLEOS E GORDURAS

O biodiesel pode ser produzido fazendo-se uso de uma ampla variedade de matérias-primas. Podem ser utilizados óleos vegetais tais como óleos de soja, canola, algodão, palma, amendoim, girassol, coco, óleo de algas, entre outros. Gorduras animais (sebo) também podem ser usadas na síntese de ésteres de ácidos graxos, bem como óleos de descarte. Essas matérias-primas são constituídas basicamente por triacilgliceróis, e a mais comumente utilizada na fabricação do biodiesel é o óleo vegetal. O óleo vegetal também pode ser utilizado como combustível diretamente no motor Diesel, no entanto, sua combustão e vaporização são incompletas, devido à sua alta viscosidade e baixa volatilidade, o que pode ocasionar problemas operacionais no motor. A produção do biodiesel a partir dessas matérias-primas surgiu como solução, já que esse combustível possui menor viscosidade do que seus óleos de partida.^{5,39,40,41}

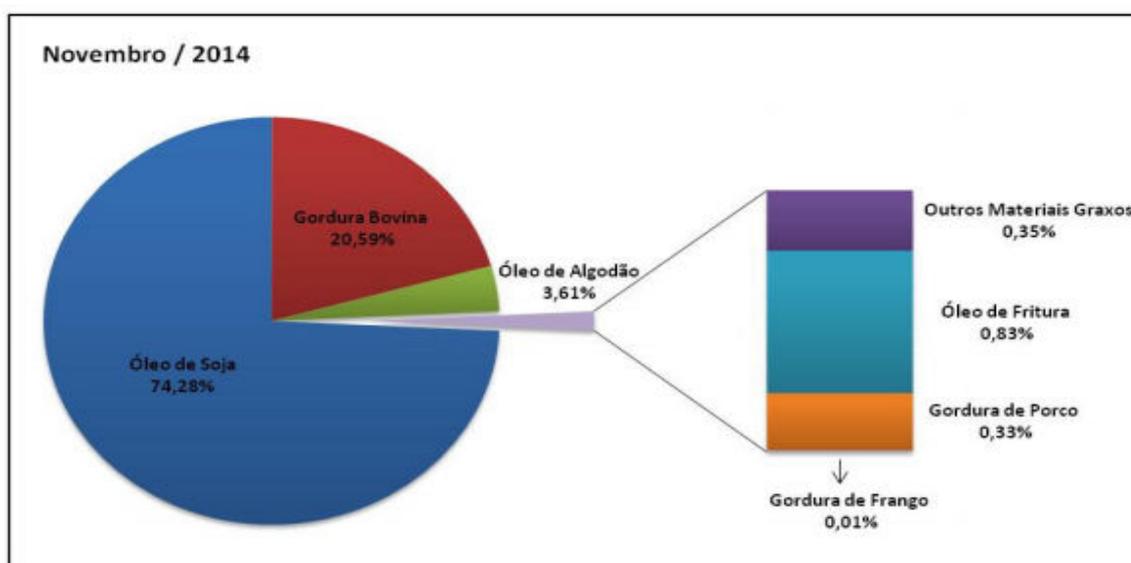
A principal oleaginosa do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) inicialmente foi a mamona, mas essa matéria-prima acabou não atendendo a demanda de produção de biodiesel. Além disso, os ésteres de ácidos graxos produzidos a partir dessa oleaginosa possuem viscosidade elevada, o que impossibilita que sejam utilizados na forma pura, devendo ser misturados a outros óleos para que o desempenho e a durabilidade dos motores dos veículos não venham a ser comprometidos.^{42,43}

O uso de óleos vegetais como matéria-prima para o biodiesel tornou-se relevante, pois as plantações e infraestruturas, relacionadas a essa indústria já estão bem estabelecidas na maioria dos países.⁴⁴ O óleo de soja tem sido o material de partida de maior uso para a produção do biodiesel no país. Além do Brasil, países como Argentina e Estados Unidos utilizam o óleo de soja na maior parte de sua produção de biodiesel, enquanto que países da União Européia utilizam o óleo de canola. Outros países como Colômbia, Malásia, e Indonésia utilizam mais comumente o óleo de palma.^{39,45,46}

A soja, matéria-prima de origem do óleo de soja, tem sua cadeia de produção bem organizada, suas tecnologias modernas e bem definidas, e o seu cultivo é adaptado para render em igual eficiência por todo o país, podendo ser armazenada por longos períodos, o que torna

essa oleaginosa um dos produtos de maior importância na agroindústria brasileira. A soja é utilizada não somente como matéria-prima na fabricação de alimentos, tanto para humanos quanto para animais, mas também na produção de outros produtos industriais, e de subprodutos, como o farelo e a farinha. Não obstante, o principal produto derivado da soja é o seu óleo vegetal, que representa, predominantemente, o valor econômico dessa oleaginosa.^{47,48}

Segundo a ANP, em 2013, mais de 70 % da produção de biodiesel no país, cerca de 2,2 milhões de m³, foram provenientes de óleo de soja. Na Figura 4, demonstra-se a participação das principais matérias-primas na produção do biodiesel no país, no ano de 2013. A parcela de 1,6 % corresponde ao uso dos óleos de palma, amendoim, nabo-forrageiro, girassol, mamona, sésamo, do óleo de fritura, entre outros.⁴⁹ No cenário atual do país, a soja é a oleaginosa que é produzida em quantidades necessárias e disponíveis para a produção imediata em larga escala de biodiesel.⁵⁰



Fonte: boletim mensal do biodiesel ANP (dezembro/2014)

Figura 4. Matérias – primas utilizadas na produção do biodiesel em novembro de 2014

Óleos e gorduras possuem em sua composição cerca de 98 % de triacilgliceróis, e em menores quantidades os compostos mono- e diacilgliceróis, fitoesteróis, ceras, carotenóides, hidrocarbonetos, tocoferóis e fosfatídeos. Diferentes tipos de óleos apresentam diferentes tipos de ácidos graxos. Na Tabela I está descrita a composição característica do óleo de soja.⁴¹

Tabela I. Composição característica do óleo de soja⁴¹

Ácido graxo	Nomenclatura	Fórmula Empírica	Composição (% m/m)
Linoleico	Ácido cis-9,cis-12-octadecadienóico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (18:2)	49-57
Oleico	Ácido cis-9-octadecanóico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂ (18:1)	18-25
Palmítico	Ácido hexadecanóico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂ (16:0)	8 – 12
Linolênico	Ácido cis-9,cis-12,cis-15-octadecatrienóico	C ₁₈ H ₃₀ O ₂ (18:3)	6 – 11
Estearico	Acido octadecanóico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂ (18:0)	3 -5
Mirístico	Ácido tetradecanóico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂ (14:0)	< 0,5
Araquídico	Ácido eicosanóico	C ₂₀ H ₄₀ O ₂ (20:0)	< 0,5
Behênico	Ácido docosanóico	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ (22:0)	< 0,5

2.4.2. ÁLCOOIS

Os álcoois mais comumente utilizados na produção do biodiesel são os de cadeia curta, como o metanol e o etanol. Álcoois tais como butanol e propanol também são utilizados, porém com menor frequência. Álcoois de cadeias longas, ramificados ou não, produzem ésteres com pontos de congelamento inferiores aos dos álcoois de cadeias curtas. No entanto, os álcoois de cadeia longa possuem alto custo, sendo mais viável o uso de aditivos comerciais para a melhora de propriedades como a anteriormente citada, e quando empregados na transesterificação podem formar emulsões e sabão, comprometendo as posteriores etapas de purificação do biodiesel.^{5,51,52}

Estudos indicam que quanto mais volátil for o álcool utilizado na produção do biodiesel, maiores serão as emissões de hidrocarbonetos e particulados.⁵³ A escolha do álcool a ser utilizado na transesterificação influencia a cinética da reação, podendo tornar o tempo de reação mais curto ou mais estendido, bem como as propriedades do biodiesel a ser produzido.⁵⁴

2.4.2.1 METANOL

Na reação de transesterificação para produção de biodiesel, o metanol é o álcool mais comumente usado em escala comercial, principalmente por apresentar vantagens durante a síntese do biodiesel, devido a suas propriedades físicas e químicas, tais como polaridade e tamanho da cadeia carbônica.⁵⁵

No processo de transesterificação, a rota metílica apresenta menor tempo de reação que a rota etílica, bem como uma melhor separação do biodiesel e da glicerina, e um rendimento de reação elevado. No entanto, o metanol é uma matéria-prima de alta toxicidade, de origem fóssil, e há a necessidade de importação de tal produto. Devido ao uso quase exclusivo e alto consumo desse álcool para a produção do biodiesel, a indústria do biodiesel pode lidar com problemas tais como a falta de oferta desse álcool e os altos preços, visto que o Brasil é importador histórico desse produto.⁵⁶

2.4.2.2 ETANOL

O uso do etanol como insumo para a produção de biodiesel no Brasil traz várias vantagens econômicas ao país, como a geração de empregos na cadeia produtiva desse álcool, e a diminuição de importações. Em 2002, a transesterificação com o uso de etanol era considerada a principal rota para a fabricação do biodiesel, no programa brasileiro de substituição do óleo diesel, PROBIODIESEL. A rota etílica foi sugerida até o ano de 2005, no entanto, o uso do etanol na produção do biodiesel apresenta algumas limitações técnicas, tais como necessidade de maior quantidade de álcool na síntese e formação de emulsão com a água, que influenciou o aumento no uso do metanol para a obtenção desse combustível, tornando-o o álcool mais utilizado pela indústria do biodiesel, apesar da vasta produção de etanol no país.^{57,58}

Em termos ambientais e econômicos, o etanol tem a preferência na produção do biodiesel, quando comparado ao metanol, por ser um produto da agroindústria brasileira, por ser uma matéria-prima de fonte renovável, e também porque o uso dos ésteres etílicos proporciona uma menor emissão de óxidos de enxofre (SO_x), monóxido de carbono e particulados. Além disso, o biodiesel de etanol apresenta elevado número de cetano e poder calorífico, e melhores pontos de entupimento de filtro a frio e pontos de névoa do que os ésteres metílicos.^{59,60,61}

2.5. PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Vários métodos têm sido investigados para realizar a redução da viscosidade de óleos vegetais, tornando possível o seu uso em motores Diesel, tais como pirólise, microemulsificação, hidroesterificação e transesterificação.⁵

2.5.1. PIRÓLISE OU CRAQUEAMENTO

No processo de pirólise ou craqueamento, ligações químicas de moléculas de óleos ou gorduras sofrem clivagem, formando uma mistura de moléculas menores com propriedades semelhantes às do óleo diesel. Essa reação é feita utilizando-se temperaturas acima de 350 °C, podendo haver presença de catalisador.^{55,62,63,64}

2.5.2. HIDROESTERIFICAÇÃO

Esse processo permite a utilização de qualquer matéria-prima graxa, que é totalmente transformada em biodiesel, independentemente de sua acidez ou umidade, o que é vantajoso frente ao procedimento convencional de transesterificação por catálise alcalina, que exige matérias-primas semi-refinadas. O procedimento tem uma etapa de hidrólise seguida de uma etapa de esterificação. Na hidrólise, há uma reação entre a fonte lipídica e a água, produzindo ácidos graxos e glicerol. Em seguida, os ácidos graxos gerados são esterificados com um álcool, obtendo-se ésteres. Tal procedimento apresenta rendimentos elevados.⁵⁵

2.5.3. MICROEMULSÕES

As microemulsões são dispersões equilibradas de microestruturas fluidas isotropicamente isotrópicas, com dimensões entre 1-150 nm, formadas espontaneamente a partir de dois fluidos imiscíveis, e um ou mais componentes anfífilicos que podem ser iônicos ou não-iônicos. Microemulsões de óleos vegetais com álcoois são utilizadas para reduzir a viscosidade desses triglicerídeos. Comumente são empregados álcoois tais como metanol, etanol e butanol. Esses álcoois têm solubilidade limitada em óleos vegetais, o que torna necessária a adição de componentes anfífilicos para que a solubilidade seja aumentada.^{5,65}

2.5.4 TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação é o processo mais usado para a obtenção de biodiesel a partir de óleos e gorduras. Nessa reação, os triglicerídeos da fonte lipídica reagem com álcool, na presença de um catalisador, formando ésteres e glicerol. O álcool é adicionado em excesso a fim de deslocar o equilíbrio da reação para um máximo de rendimento de ésteres. Nessa tecnologia de produção do biodiesel é possível fazer uso de inúmeros catalisadores, podendo ser eles heterogêneos, ácidos, alcalinos ou enzimáticos.⁶⁶

2.5.4.1. CATÁLISES EMPREGADAS NA TRANSESTERIFICAÇÃO

2.5.4.1.1. CATÁLISE ÁCIDA

O processo de transesterificação por catálise ácida emprega catalisadores ácidos tais como ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido sulfônico. Esse procedimento apresenta altos rendimentos, porém seus tempos de reação são longos e requerem temperaturas acima de 100 °C. Essa metodologia é útil quando há a utilização de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres.⁵⁵

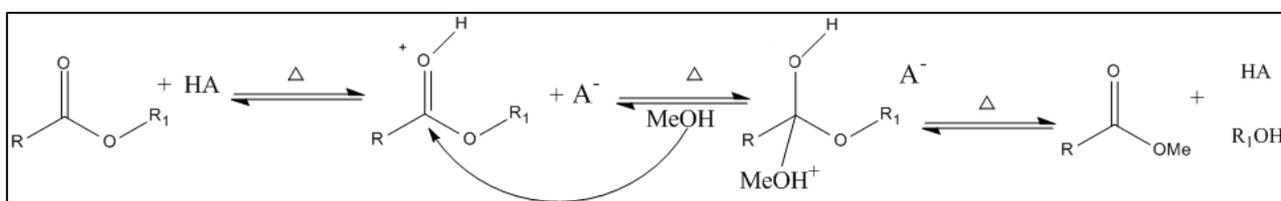


Figura 5. Mecanismo da catálise ácida

2.5.4.1.2. CATÁLISE BÁSICA

A transesterificação via catálise básica exige tempos mais curtos de reação do que quando produz-se biodiesel via catálise ácida, e também exibe altos rendimentos de reação.⁵⁵

A catálise alcalina é a predominante na indústria do biodiesel. A principal desvantagem desse método é a possibilidade da formação de sabões, devido à presença de ácidos graxos ou de água, o que torna a viscosidade do combustível mais elevada e dificulta a separação dos produtos. O uso do hidróxido de potássio (KOH) oferece vantagens frente ao uso do hidróxido de sódio (NaOH), apesar de ter preço mais elevado que esse, pois facilita na

separação das fases de glicerina e ésteres, formando menos emulsões durante a produção do biodiesel.⁶⁷

Apesar da transesterificação via catálise alcalina ser o procedimento mais utilizado e mais efetivo na produção de biodiesel, quando há o uso de etanol nesse processo para a produção de ésteres etílicos, há perda na eficácia dessa metodologia. A reação de transesterificação alcalina empregando o etanol é extremamente sensível a pequenas mudanças na temperatura, na razão molar entre os reagentes, e na presença de água durante a reação.⁶¹

Na transesterificação via catálise alcalina, ocorrem três reações reversíveis e consecutivas, onde triglicerídeos são convertidos primeiramente em diglicerídeos, e esses convertidos em monoglicerídeos. Os monoglicerídeos são então convertidos em glicerol. Em cada etapa há a produção de uma molécula de éster.^{55,68}

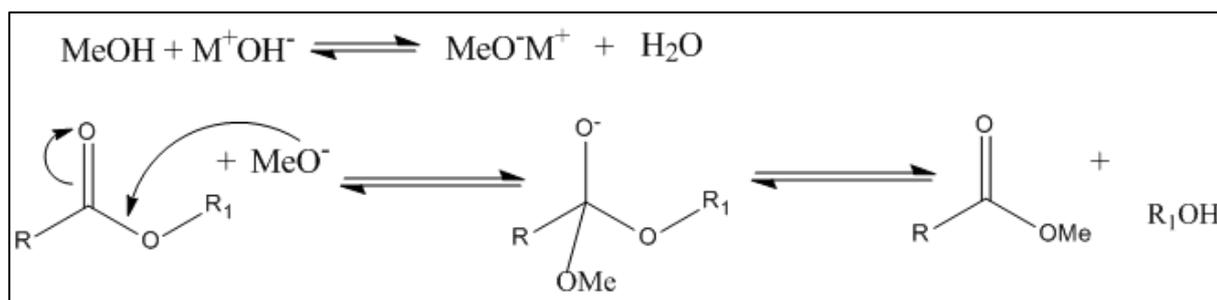


Figura 6. Mecanismo de catálise básica

2.5.4.1.3. CATÁLISE ENZIMÁTICA

A utilização de lipases (glicerol éster hidrolases) como biocatalisadores para a síntese do biodiesel permite esterificar os ácidos graxos e transesterificar triglicerídeos em apenas uma etapa, e o glicerol produzido por essa via apresenta teor mínimo ou totalmente livre de contaminantes. Além disso, os biocatalisadores podem ser reciclados. No entanto, esses catalisadores possuem custos elevados, e podem ser inativados pela presença de contaminantes na matéria-prima ou por álcoois polares que tenham baixa massa molecular.

2.5.4.1.4. CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Os catalisadores heterogêneos são utilizados na transesterificação e oferecem algumas vantagens técnicas e ambientais quando comparados aos catalisadores homogêneos. São insolúveis no sistema e podem ser reutilizados, facilitam o processo de purificação do biodiesel, e diminuem a produção de resíduos gerados no processo. Os catalisadores heterogêneos mais comumente utilizados são zeólitas, sais e óxidos inorgânicos, resinas trocadoras de íons, líquidos iônicos, ácidos e bases orgânicas, entre outros.^{5,68}

2.5.5. PROCESSOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO EM DOIS ESTÁGIOS

O processo de produção do biodiesel por transesterificação em dois estágios é principalmente utilizado quando há o emprego de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres (AGL). Esse processo também é utilizado por não exibir algumas desvantagens técnicas, tais como longos tempos de reação e formação de sabões, apresentadas pela transesterificação alcalina e também pela ácida. A primeira etapa desse processo é a catálise ácida, que promove a esterificação dos AGL do material de partida com o álcool, diminuindo a presença dos AGL a níveis menores que 1%. Na segunda etapa há a transesterificação através da catálise básica.⁵⁶

2.5.5.1. METODOLOGIA TDSP

Os métodos de transesterificação, geralmente utilizados para a síntese do biodiesel, apresentam algumas desvantagens, como formação de sabões e tempo de reação, principalmente quando se emprega o álcool etílico. Essas desvantagens foram superadas pelo processo de transesterificação em duas etapas modificado, *Transesterification Double Step Process* – TDSP, desenvolvido pelo grupo de Samios e colaboradores.¹¹⁻¹³ Nessa metodologia, a primeira etapa é realizada com a utilização de um catalisador básico, seguida por uma etapa com catalisador ácido. As etapas são em seqüência, sem a necessidade de interrupção da reação. Assim, sabões que poderiam ser formados na catálise alcalina são esterificados com a adição do ácido, e como a grande maioria das moléculas de triglicerídeo já sofreu clivagem, não é necessário o uso de longos tempos de reação na etapa de catálise ácida.^{11,12} O processo TDSP modificado, em comparação com o TDSP original, apresentou

altos níveis de conversão e maiores rendimentos. Além disso, o novo processo desenvolvido otimizou parâmetros como concentrações dos catalisadores e tempos de duração das etapas.¹³

Com a transesterificação realizada através dessa metodologia, a produção do biodiesel por rota etílica apresentou rendimentos superiores a 97% para vários óleos de partida utilizados, resultado consideravelmente elevado quando comparado aos resultados apresentados pelos processos de catálise básica e pelos processos de catálise em dois estágios.¹²

A metodologia TDSP, ao ser comparada aos métodos convencionais de transesterificação, demonstrou ser um procedimento mais rápido, que apresenta clara separação das fases de biodiesel e glicerol, não necessita da utilização de materiais anidros e não é realizado em temperaturas muito elevadas, produzindo biodieseis metílicos ou etílicos de alta pureza. No entanto, a metodologia TDSP necessita maior quantidade de álcool e de catalisador, e a temperatura de reação é mais elevada quando se compara a rota etílica com a metílica.¹³ Apesar dessas desvantagens, o uso da rota etílica evita a utilização do metanol, reagente tóxico e derivado do petróleo.

2.6. ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL E DAS BLENDDAS

No Brasil, as especificações dos padrões de qualidade do biodiesel são determinadas pela ANP, que tem seus limites atrelados às normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e às normas internacionais, como a *American Society for Testing and Materials* (ASTM), *International Organization for Standardization* (ISO) e *Comité Européen de Normalisation* (CEN), sendo essas regulamentadas, no Brasil, no ano de 2008. O biodiesel, o óleo diesel, e as blendas diesel-biodiesel, devem atender às especificações mínimas de qualidade a fim de preservar a integridade dos veículos automotores e de atender aos padrões internacionais. As Tabelas II e III apresentam as análises exigidas pela ANP para caracterização físico-química e certificação da qualidade do biodiesel e do diesel rodoviário (tipo A e B, S10 e S500), com seus respectivos limites estabelecidos pela mesma.^{10,69}

Tabela II. Análises e especificações para o biodiesel, de acordo com a ANP¹⁰

Propriedade	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	Límpido e sem impurezas	-	-	-
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	850 – 900	7148 14065	1298 1052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0 – 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água (máx.)	mg/kg		200	6304	EN ISO 12937
Contaminação total (máx.)	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662 NBR 15995
Ponto de fulgor (mín)	°C	100	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster (mín.)	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono (máx.)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas (máx.)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total (máx.)	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + potássio (máx.)	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + magnésio (máx.)	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo (máx.)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre (máx.)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de cetano	-	anotar	-	613 6890	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio (máx.)	°C	^a RS (maio-setembro) - 5	14747	6371	EN 116
Índice de acidez (máx.)	mgKOH/g	0,50	14448	664	EN 14104
Glicerina livre (máx.)	% massa	0,02	15341 15771	6584	EN 14105 EN 14106
Glicerina total (máx.)	% massa	0,25	15344 15908	6584	EN 14105
Monoacilglicerol (máx.)	% massa	0,80	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Diacilglicerol (máx.)	% massa	0,20	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Triacilglicerol (máx.)	% massa	0,20	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Metanol/etanol (máx.)	% massa	0,20	15342 15344 15908	-	EN 14110
Índice de iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação (mín)	h	-	-	-	EN 14112 EN 15751

^(a) O limite máximo para o ponto de entupimento de filtro a frio varia de acordo com o mês e com a região do país

Tabela III. Análises e especificações para o diesel rodoviário, de acordo com a ANP⁶⁹

Propriedade	Unidade	Limite		Método	
		Tipo A e B		ABNT NBR	ASTM/EM
		S10	S500		
Aspecto	-	Límpido, isento de impurezas		14954	D4176
Cor	-	-	vermelho		
Cor ASTM	-	3,0		14483	D1500 D6045
Teor de biodiesel	% volume	6 (até 31/10/14)		15568	EN 14078
Enxofre total (máx.)	mg/kg	10	-	-	D2622 D5453 D7039 D7212 D7220
		-	500	14533	D2622 D4294 D5453 D7039 D7220
		180	anotar		
		245 - 295	245-310		
		-	360	9619	D86
Destilação					
10% vol., recuperados (mín.)		180	anotar		
50% vol., recuperados		245 - 295	245-310		
85% vol., recuperados (máx.)	°C	-	360	9619	D86
90% vol., recuperados		-	anotar		
95% vol., recuperados (máx.)		370	-		
Massa específica a 20°C	kg/m ³	815-850	815-865	7148 14065 7974	D1298 D4052 D56
Ponto de fulgor (mín.)	°C	38		14598	D93 D3828
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	2 - 4,5	2 - 5	10441	D445
Ponto de entupimento de filtro a frio (máx.)	°C	RS, maio – setembro, 0		14747	D6371
Número de cetano ou número de cetano derivado (mín.)	-	48	42	-	D613 D6890 D7170
Resíduo de carbono de Ramsbottom no resíduo dos 10% finais da destilação (máx.)	% massa	0,25		14318	D524
Cinzas (máx.)	% massa	0,010		9842	D482
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C (máx.)	-	1		14359	D130
Teor de água (máx.)	mg/kg	200	500	-	D6304 EN ISO 12937
Contaminação total (máx.)	mg/kg	24	-	-	EN 12662
Água e sedimentos (máx.)	% volume	0,05		-	D2709
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (máx.)	% massa	11	-	-	D5186 D6591
Estabilidade à oxidação (máx.)	mg/100 mL	2,5	-	-	D2274 D5304
Índice de neutralização	mg KOH/g	anotar	-	14248	D974
Lubricidade (máx.)	µm	-	-	-	ISO 12156 D6079
Condutividade elétrica (mín.)	pS/m	25	25	-	D2624 D4308

^(a) O limite máximo para o ponto de entupimento de filtro a frio varia de acordo com o mês e com a região do país

2.7. ANTIOXIDANTES

Os processos oxidativos promovem um aumento na viscosidade através da ocorrência de reações de condensação. Essas reações, em estágios mais avançados podem levar à formação de materiais insolúveis, que podem entupir filtros e sistemas de injeção dos motores. A oxidação de óleos insaturados é um processo complexo, que envolve reações entre radicais livres, oxigênio molecular e outras espécies. A presença de ar, calor, luz, umidade, ou de pró-oxidantes tais como metais e hidroperóxidos, é comumente responsável pelo desencadeamento de reações de oxidação. O aumento da acidez e a presença de hidroperóxidos, decorrentes do processo oxidativo, podem causar a corrosão do sistema de componentes do motor.^{70,71,72}

O uso de antioxidantes é indicado para uma melhoria na estabilidade à oxidação dos biodieseis, e é de importância fundamental para que a qualidade desse combustível seja mantida. Os antioxidantes podem ser naturais ou sintéticos, e são classificados de acordo com sua forma de atuação: primários, sinérgicos, biológicos, quelantes, entre outros. Os antioxidantes primários são compostos fenólicos que removem ou inativam radicais livres, formados na iniciação ou na propagação da reação. A estrutura desses compostos fenólicos permite que eles hidrogênio aos radicais livres, regenerando a molécula do éster e interrompendo o processo oxidativo.^{72,73,74,75}

A *tert*-butil-hidroquinona (TBHQ), $C_{10}H_{14}O_2$, é um antioxidante comercial solúvel em lipídeos. Por ser um antioxidante fenólico, ele pode reagir com radicais peroxil formando híbridos de ressonância de semiquinonas. Esses radicais intermediários semiquinona podem sofrer diversas reações e formar produtos mais estáveis. Eles também podem reagir entre si formando dímeros, dismutar e regenerar. Na Figura 7, está representada a estrutura molecular da *tert*-butil-hidroquinona.^{72,74}

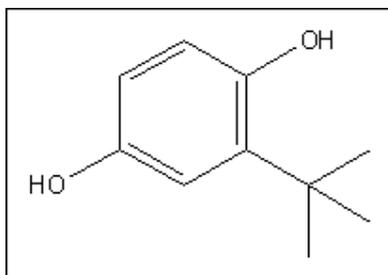


Figura 7. Estrutura molecular da *tert*-butil-hidroquinona (TBHQ), comumente utilizado como antioxidante em biodiesel

3. PARTE EXPERIMENTAL

Inicialmente, foram produzidos biodiesel metílico e etílico por transesterificação utilizando-se a metodologia TDSP modificada. Os produtos obtidos e o óleo de partida foram caracterizados pelas técnicas de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio ($^1\text{H-RMN}$) e de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Em seguida, foram preparadas misturas de biodiesel etílico/metílico, nas proporções de 25, 50 e 75 % de biodiesel etílico na mistura e essas, bem como os biodieseis puros, foram caracterizadas pela realização das seguintes análises: massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C, teor de água, ponto de fulgor, enxofre total, teor de metais (Na, Ca, Mg, K), número de cetano, ponto de entupimento de filtro a frio, teor de metanol/etanol, índice de iodo e estabilidade à oxidação a 110 °C. Os dieiseis, os biodieseis e as misturas foram analisados termicamente por termogravimetria. Para os biodieseis puros, ainda realizaram-se análises de glicerina livre, glicerina total e teor de éster, e mono-, di-, e triglicerídeos. A partir da mistura que apresentou os resultados em conformidade com os limites da ANP¹⁰, e que também possuía o maior teor de biodiesel etílico, foram preparadas blendas de óleo diesel-biodiesel com os biodieseis metílico e etílico puros, e com a mistura de biodiesel etílico/metílico escolhida. As blendas foram preparadas com óleos dieiseis S10 e também S500 (B7, B10 e B20), e foram analisados com a realização dos seguintes ensaios: enxofre total, ponto de fulgor, número de cetano, viscosidade cinemática a 40 °C, ponto de entupimento de filtro a frio, estabilidade à oxidação a 110 °C e resíduo de carbono de Ramsbottom. Estas etapas são descritas detalhadamente nos itens abaixo.

3.1. MATERIAIS UTILIZADOS

Para a confecção das misturas de biodiesel etílico e metílico e posteriormente, para as blendas de óleo diesel-biodiesel-etílico/metílico, foram utilizados biodieseis metílicos e etílicos de óleo de soja, produzidos em laboratório pelo método TDSP.^{12,13}

O óleo utilizado foi o de soja, da marca Cocamar[®]. Em geral, a composição média da maioria dos óleos de soja comercializados no país é de cerca de 95% de triacilglicerídeos. Na reação de transesterificação, os catalisadores empregados foram o hidróxido de potássio (KOH) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4). Na confecção das blendas de óleo diesel-biodiesel, o

diesel utilizado foi o S500 e S10 puros, gentilmente cedidos pela REFAP S.A. O solvente utilizado nas análises de $^1\text{H-RMN}$ foi o clorofórmio deuterado.

A origem e a pureza dos reagentes empregados foram: óleo de soja comercial (Cocamar Cooperativa Agroindustrial, Maringá/PR), álcool metílico (CH_3OH , 99% PA-ACS, F.Maia), álcool etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 95%, PA-ACS, F.Maia), catalisadores hidróxido de potássio (KOH, J. T. Baker, 88%) e ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Baker ACS, 95-98% PA), antioxidante TBHQ (Acros Organics, 97%) e clorofórmio deuterado (99 8% D, Cambridge Isotope Laboratories).

3.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.2.1. PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Para a síntese do biodiesel foi utilizado a metodologia TDSP modificada, processo de transesterificação com duas etapas consecutivas, sendo a primeira delas uma etapa de catálise básica seguida de uma etapa de catálise ácida.^{12,13} Na primeira etapa do processo de transesterificação do biodiesel metílico, o hidróxido de potássio é dissolvido em metanol aquecido a 40 °C, formando-se metóxido de potássio, espécie ativa do catalisador básico. A mistura é então adicionada ao balão de reação contendo óleo de soja, pré-aquecido a 60°C e sob agitação, com o sistema permanecendo em refluxo por 40 minutos. Nessa etapa, a razão molar álcool/óleo/catalisador é de 10:1:0,974. Na segunda etapa do processo, etapa de catálise ácida, o ácido sulfúrico é adicionado lentamente à mistura reacional, seguido da adição de metanol, mantendo-se a temperatura do sistema a 60 °C por mais 1 hora. A razão molar álcool/óleo/catalisador correspondente foi de 5:1:0,19. Para a síntese do biodiesel etílico, o mesmo processo foi utilizado, porém, na segunda etapa, elevou-se a temperatura até 80 °C e a mistura reacional foi mantida sob agitação por mais 2 horas e 30 minutos. A razão molar álcool/óleo/catalisador na primeira etapa foi de 20:1:0,35. Na segunda etapa, a razão molar álcool/óleo/catalisador foi de 10:1:1,4.¹³



Figura 8. Síntese do biodiesel em escala laboratorial

Depois do término da segunda etapa, as misturas reacionais foram removidas do sistema de refluxo e filtradas para a eliminação do resíduo sólido (K_2SO_4). As misturas filtradas continham duas fases, biodiesel (fase superior) e glicerol (fase inferior), e álcool residual em ambas. As fases foram então separadas e, em seguida, o álcool residual foi removido da fase que continha o biodiesel através de evaporação sob vácuo e aquecimento. Na síntese do biodiesel etílico, depois da filtração, é feita a evaporação do álcool residual, a fim de que as fases de biodiesel/glicerol estejam mais definidas para a separação. A fase contendo glicerol foi recolhida como resíduo e o álcool recuperado foi utilizado em sínteses posteriores. Após a evaporação do álcool, o biodiesel foi lavado com água purificada aquecida a cerca de 80-90 °C (20% v/v) até atingir pH próximo ao neutro, e foi submetido a aquecimento e agitação, a fim de evaporar os resíduos de água.

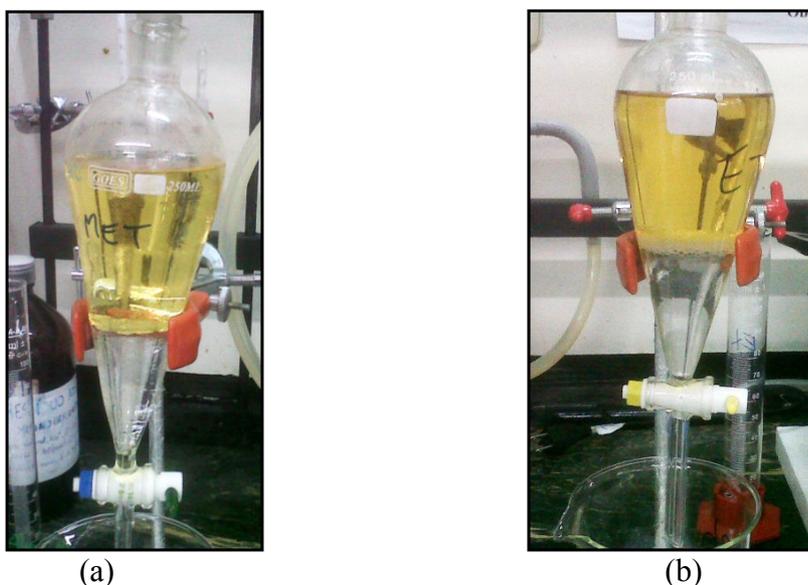


Figura 9. Lavagem do biodiesel. (a) biodiesel metílico, (b) biodiesel etílico

O biodiesel foi então resfriado a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), estocado em vidro âmbar e levado à estufa, aquecida a 110°C, por, aproximadamente, 2 horas, a fim de tornar o produto adequado ao limite de teor de água da ANP (200 mg.kg⁻¹).¹⁰ Por último, acrescentou-se cerca de 100 mg.kg⁻¹ do antioxidante TBHQ ao biodiesel.

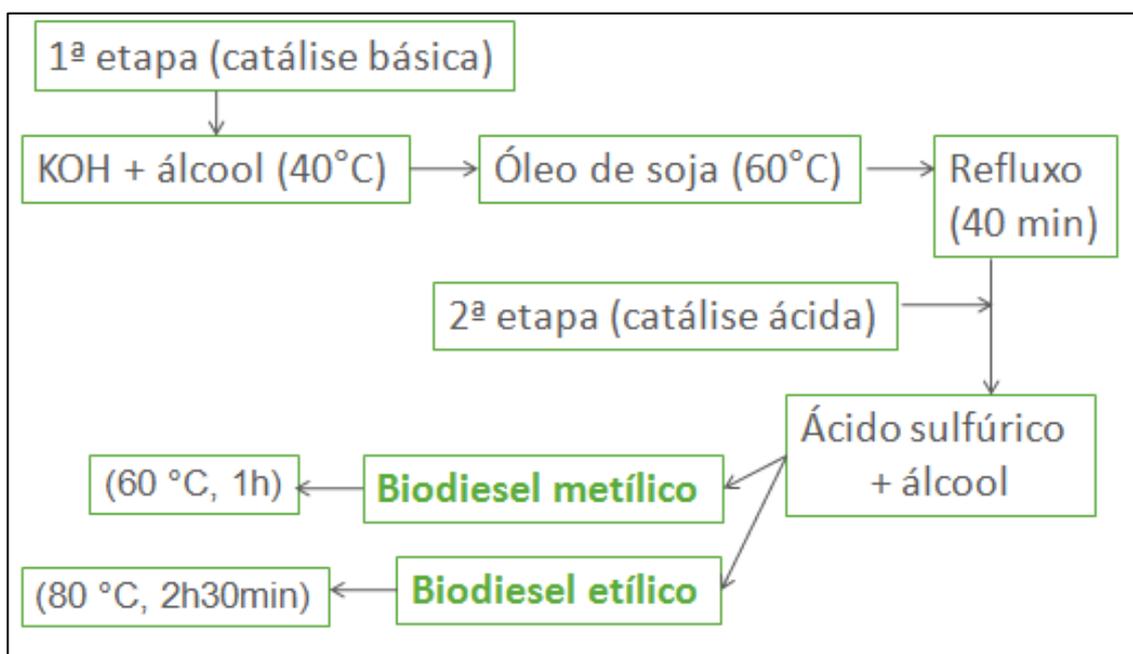


Figura 10. Esquema da síntese do biodiesel através da metodologia TDSP modificada

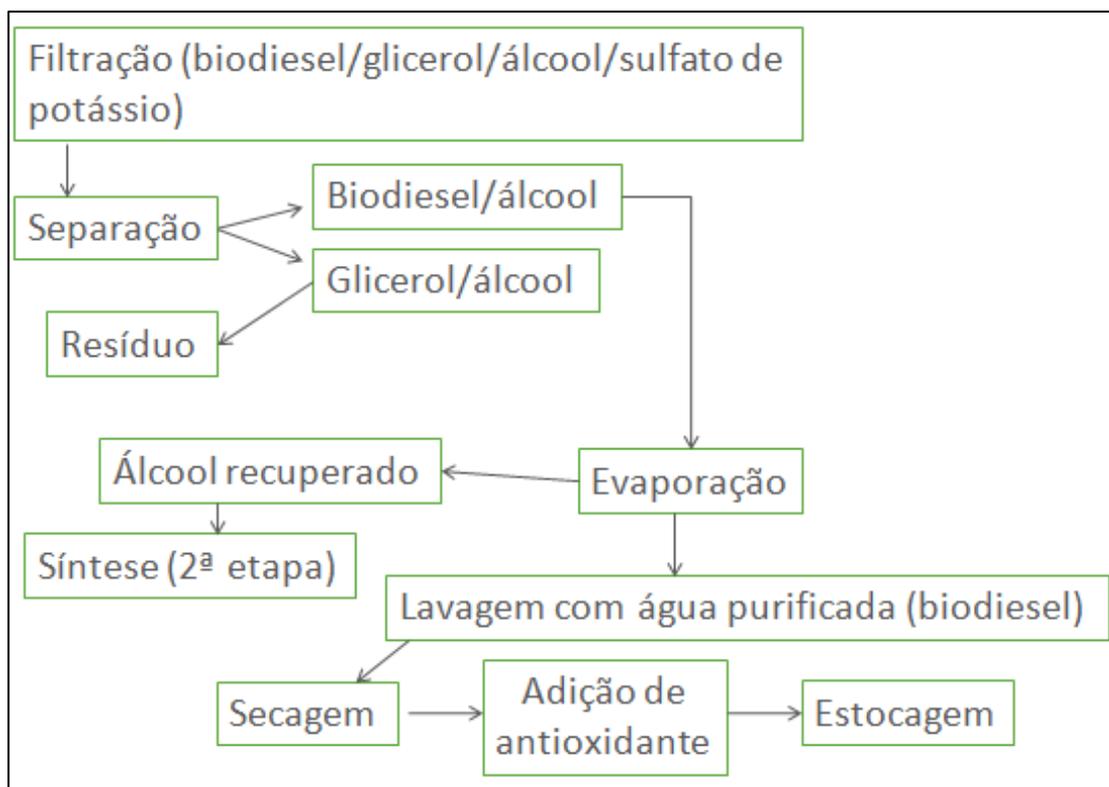


Figura 11. Esquema do processo de purificação do biodiesel

3.2.2. CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

O óleo de soja utilizado neste trabalho e os biodieseis produzidos foram caracterizados utilizando-se a técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN- H^1), com o uso de um equipamento Varian, modelo Inova-400MHz, em soluções de clorofórmio deuterado. Também se fez uso da técnica de Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, utilizando-se um equipamento da marca Shimadzu, modelo Prestige-21, e cristal de KBr. A espectroscopia de RMN- H^1 foi realizada a fim de verificar o grau de conversão da reação de transesterificação e o rendimento médio do processo. Os biodieseis também foram analisados para verificar os teores de glicerina livre, glicerina total, éster, e mono-, di-, e triglicerídeos. Analisaram-se termicamente os biodieseis produzidos e suas misturas por termogravimetria. A fim de comparar os parâmetros dos biodieseis puros com as misturas, foram feitas as seguintes análises: massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C, teor de água, ponto de fulgor, enxofre total, teor de metais (Na, Ca, Mg, K), número de cetano, ponto de entupimento de filtro a frio, teor de metanol/etanol, índice de iodo e estabilidade à oxidação a 110 °C.

3.2.3. CONFECÇÃO DAS MISTURAS DE BIODIESEL-ETÍLICO/METÍLICO E DAS BLENDS DE ÓLEO DIESEL-BIODIESEL

A partir dos biodieseis metílico e etílico de soja, produzidos em laboratório pela metodologia TDSP, foram preparadas as misturas de biodiesel etílico com biodiesel metílico. Com a finalidade de analisar a influência do biodiesel etílico nas propriedades físico-químicas do biodiesel metílico, foram confeccionadas misturas de biodiesel-etílico/metílico nas proporções de 25, 50 e 75% de biodiesel etílico. Após a realização das análises dessas misturas e posterior avaliação, foram preparadas blends de óleo diesel com os biodieseis puros e também com a mistura de biodiesel etílico/metílico escolhida por estar de acordo com os parâmetros exigidos pela ANP e também por apresentar o maior percentual de biodiesel etílico. As blends de óleo diesel-biodiesel-metílico, óleo diesel-biodiesel-etílico, e óleo diesel-biodiesel-etílico/metílico foram preparadas utilizando-se óleo diesel S10 e S500, separadamente, nas proporções de 7, 10 e 20 % de biodiesel (B7, B10 e B20). Nas Tabelas IV e V abaixo, encontram-se as denominações das amostras de biodieseis puros, das misturas de biodieseis, e das blends, com suas proporções.

Tabela IV. Denominação das amostras de biodiesel e das misturas de biodiesel-etílico/metílico e suas percentagens de biodiesel etílico e metílico

Denominação	% (v/v) de biodiesel etílico na mistura	% (v/v) de biodiesel metílico na mistura
BM100	0	100
BE100	100	0
BE25	25	75
BE50	50	50
BE75	75	25

Tabela V. Denominação e descrição das blendas de óleo diesel-biodiesel-metílico, diesel-biodiesel-etílico e diesel-biodiesel-etílico/metílico, tipo de óleo diesel utilizado (segundo o teor de enxofre), e percentagem do biodiesel na blenda

Denominação	Descrição	S10 ou S500	% (v/v) de biodiesel na blenda
S10	Óleo diesel	S10	0
S500	Óleo diesel	S500	0
B7E100S10	Blenda diesel-biodiesel-etílico	S10	7
B7E100S500	Blenda diesel-biodiesel-etílico	S500	7
B7M100S10	Blenda diesel-biodiesel-metílico	S10	7
B7M100S500	Blenda diesel-biodiesel-metílico	S500	7
B7E75S10	Blenda diesel-biodiesel-etílico/metílico	S10	7
B7E75S500	Blenda diesel-biodiesel-etílico/metílico	S500	7
B10E100S10	Blenda diesel-biodiesel-etílico	S10	10
B10E100S500	Blenda diesel-biodiesel-etílico	S500	10
B10M100S10	Blenda diesel-biodiesel-metílico	S10	10
B10M100S500	Blenda diesel-biodiesel-metílico	S500	10
B10E75S10	Blenda diesel-biodiesel-etílico/metílico	S10	10
B10ES500	Blenda diesel-biodiesel-etílico/metílico	S500	10
B20E100S10	Blenda diesel-biodiesel-etílico	S10	20
B20E100S500	Blenda diesel-biodiesel-etílico	S500	20
B20M100S10	Blenda diesel-biodiesel-metílico	S10	20
B20M100S500	Blenda diesel-biodiesel-metílico	S500	20
B20E75S10	Blenda diesel-biodiesel-etílico/metílico	S10	20
B20E75S500	Blenda diesel-biodiesel-etílico/metílico	S500	20

3.2.4. CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS DE BIODIESEL

Para as misturas de biodiesel-etílico/metílico, citadas anteriormente, foram realizadas as seguintes análises físico-químicas: análises de massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C, teor de água, estabilidade à oxidação, ponto de fulgor, teor de metais (Ca, Na, K e Mg), teor de éster, mono-, di-, e triglicérides, teor de etanol/metanol, índice de iodo, ponto de entupimento de filtro a frio, e enxofre total. Todas as análises foram realizadas nos laboratórios do Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos (CECOM) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IQ/UFRGS). Também foram realizadas análises de termogravimetria. Essas análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT) do IQ/UFRGS.

3.2.5. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DIESEL E DAS BLENDS

O óleo diesel utilizado (S10 e S500) e as blends confeccionadas foram analisados com a realização dos seguintes ensaios: enxofre total, ponto de fulgor, número de cetano, viscosidade cinemática a 40 °C, ponto de entupimento de filtro a frio, estabilidade à oxidação a 110 °C e resíduo de carbono de Ramsbottom. Com exceção da análise do número de cetano, realizada no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LCAUT) da Universidade Federal do Paraná (UFPR), todas as demais análises foram realizadas nos laboratórios do CECOM do IQ/UFRGS. Os óleos dieiseis tiveram suas estabilidades térmicas analisadas por termogravimetria. Essas análises foram realizadas no LAMAT do IQ/UFRGS.

3.2.6. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Para a avaliação dos óleos dieiseis, dos biodieiseis produzidos, bem como das misturas e das blends confeccionadas, foram realizadas análises físico-químicas, citadas anteriormente. Estes ensaios realizados são descritos nos itens abaixo.

3.2.6.1. PONTO DE FULGOR

A análise para verificação do ponto de fulgor (Método ABNT NBR 14598) foi realizada em um equipamento para ensaio de ponto de fulgor, Herzog Pensky-Martens. Primeiramente é adicionado cerca de 60 mL da amostra em uma cuba acoplada com um sensor de temperatura. A amostra é então aquecida a uma taxa de 5-6 °C, sob agitação. A agitação é interrompida quando a temperatura alcança cerca de 20 °C antes do ponto de fulgor estimado, e uma chama é direcionada para o interior da cuba a intervalos de 1 °C, atuando como fonte de ignição. O ponto de fulgor é determinado quando há a ignição do vapor gerado pela amostra.

3.2.6.2. MASSA ESPECÍFICA A 20 °C

O ensaio para a avaliação da massa específica a 20 °C (Método ABNT NBR 14065) foi realizado em um densímetro digital modelo DMA 4500, da Anton Paar. Para a realização dessa análise, um tubo em formato de "U" é introduzido em um cilindro de vidro preenchido com a amostra. O tubo então permanece oscilando a uma frequência contínua (inversamente proporcional à densidade da amostra), através de um sistema eletromagnético. Esse período de oscilação é medido e convertido em densidade.

3.2.6.3. ENXOFRE TOTAL

As análises referentes ao enxofre total (Método ASTM D 5453) das amostras foram realizadas utilizando-se um aparelho para detecção de enxofre por fluorescência UV, Antek série 9000S. A amostra é vaporizada, em presença de oxigênio, a uma temperatura superior a 1000 °C. Os produtos da oxidação, que contêm SO₂, passam através de um sistema para a remoção de água e, posteriormente, são expostos à radiação ultravioleta. A radiação é absorvida pelos elétrons das moléculas, que são excitados a níveis mais elevados de energia e que, ao retornarem para seus níveis de energia originais, liberam a energia na forma de luz, que é detectada em comprimentos de onda específicos. A emissão fluorescente é proporcional à quantidade de enxofre que está presente na amostra.

3.2.6.4. NÚMERO DE CETANO (NC)

Para a determinação do NC (Método ASTM D6890), as análises foram realizadas em um equipamento com câmara de combustão de volume constante, denominado Analisador de Qualidade de Ignição, *Ignition Quality Tester*, (IQT), do Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUT) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). O sistema de injeção do combustível e variáveis como temperatura e pressão são controlados por um computador. O resultado da análise é o tempo transcorrido entre o início da injeção do combustível na câmara de combustão e o início da combustão. O equipamento também fornece valores de Número de Cetano Derivado (DCN), através de uma correlação matemática.⁷⁵

O NC é dado em uma escala de 0 a 100, sendo que, em um motor padronizado operado em laboratório e em condições pré-especificadas, há a injeção de n-hexadecano ou cetano, e o tempo entre a sua injeção e detonação (atraso de ignição), caracteriza um NC igual a 100, ou um combustível com zero teor de aromáticos. O 2,2,4,4,6,8,8 – heptametilnonano (HMN), ou isocetano, estabelece o NC igual a 15 na escala. Ambos compostos são utilizados como padrão do teste.^{5,76} Primeiramente, uma amostra de combustível é filtrada em um filtro Millipore de 0,5 µm acoplado a uma seringa de vidro, a fim de evitar entupimentos no bico injetor. Posteriormente, aproximadamente 40 mL de combustível são carregados na câmara que alimenta o bico injetor. O sistema de controle automático do equipamento executa seqüencialmente 47 medidas, sendo as 15 primeiras não consideradas, servindo apenas como purga de ensaios anteriores. As medidas posteriores geram o DCN e representam a operação regular de um pistão de motor.

3.2.6.5. TEOR DE ÁGUA

Para a análise do teor de água no biodiesel (Método ASTM D-6304), foi utilizado o método de Karl-Fischer. Nesse método, a presença de água é detectada a partir da reação da água com o iodo, em presença de dióxido de enxofre, de uma base e de um álcool. Utilizou-se um equipamento Coulometro Karl Fischer Metrohm, modelo 756. Uma alíquota da amostra é injetada dentro do vaso de titulação do aparelho Karl Fischer coulométrico, e o iodo é gerado coulometricamente no ânodo. Quando toda a água presente no combustível é titulada, o excesso de iodo é detectado, dando fim à titulação.

3.2.6.6. VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40 °C

Na determinação da viscosidade do biodiesel (Método ABNT NBR 10441), foi utilizado um viscosímetro da Herzog modelo HVB 438. Nesse ensaio, cerca de 30 mL de amostra são colocados em um tubo viscosímetro e condicionados em um banho de silicone do equipamento a 40 °C. Em seguida, a amostra é succionada até o menisco superior do tubo, e o tempo de escoamento até o menisco inferior desse é medido e a viscosidade calculada.

3.2.6.7. ÍNDICE DE IODO

A determinação do índice de iodo (Método EN 14111) é feita através da reação da amostra com halogênios em excesso, que se adicionarão às duplas ligações das moléculas. Nesse ensaio, cerca de 5 mL de amostra são dissolvidos em uma solução 1:1 de ciclohexano e ácido acético glacial. À essa mistura adiciona-se o reagente de Wijs (monocloreto de iodo em ácido acético), e a mistura agitada e estocada em ausência de luz por cerca de 1 hora. Em seguida, adiciona-se iodeto de potássio e água, e então a titulação é realizada com uma solução padrão de tiosulfato de sódio, que titula o excesso de halogênios que não reagiu com a amostra. A titulação segue até que a mistura perca a coloração amarela, e então adiciona-se algumas gotas de uma solução de amido, prosseguindo a titulação até a mistura tornar-se azul.

3.2.6.8. PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO

No ensaio para a determinação do PEF (Método ABNT NBR 14747), calcula-se a temperatura mais baixa em que o combustível flui, sem restrições. Para a análise foi utilizado o equipamento de PEF da Herzog, modelo HCP 842. Primeiramente, cerca de 45 mL de amostra é resfriada. Então essa amostra é succionada através de um filtro-tela, sob vácuo. Esse procedimento é repetido até que a circulação da amostra seja interrompida pela formação de cristais ou que essa ultrapasse 60 segundos. O PEF é a temperatura em que a última filtração foi iniciada.

3.2.6.9. TEOR DE SÓDIO E POTÁSSIO (Na + K), E DE CÁLCIO E MAGNÉSIO (Ca + Mg)

A análise dos íons sódio, potássio (Método ABNT NBR 15556), e cálcio e magnésio (Método ABNT NBR 15556), foi realizada por Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS), em um equipamento Espectrômetro de Absorção Atômica de Chama Vario 6, da Analytik Jena. O método para detecção dos teores de sódio, potássio, magnésio e cálcio é válido para concentrações iguais ou superiores a 0,1 mg/kg; 0,5 mg/kg; 0,1 mg/kg e 1,0 mg/kg, respectivamente. Os teores de sódio, potássio, magnésio e cálcio são determinados nos comprimentos de onda de 589,0 nm; 766,5 nm; 285,2 nm; 422,7 nm, respectivamente. Para a realização dessa análise, as amostras são diluídas em xileno.

3.2.6.10. TEOR DE METANOL/ETANOL

O teor de álcool residual no biodiesel pode ser utilizado também para avaliar o processo de purificação do biodiesel. O resíduo de álcool da reação de transesterificação pode ocasionar a corrosão de metais, e prejudicar propriedades como ponto de fulgor, número de cetano e lubricidade.⁵

A análise de teor de metanol/etanol (Método EN 14110) foi realizada através da técnica de cromatografia à gás, utilizando-se um cromatógrafo à gás Shimadzu, modelo GC2010, equipado com detector de ionização por chama, injetor tipo split/splitless, no modo split, e coluna de sílica fundida com fase estacionária 95% dimetilpolisiloxano, e 5% fenilmetilpolisiloxano para altas temperaturas, de dimensões de 25m x 0,32mm x 0,1µm.

3.2.6.11. ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO A 110 °C

Para as análises, foi utilizado um equipamento Rancimat, modelo 743 da Metrohm. Nessa análise (Método EN 14112), cerca de 3g de amostra são mantidas sob aquecimento constante (110 °C), e nessa há a passagem de fluxo de ar (10 L.h⁻¹). Esse ar é recebido e lavado em água deionizada, que é monitorada constantemente por um condutivímetro. A perda da estabilidade oxidativa da amostra é manifestada quando há um aumento na condutividade elétrica da água. O tempo decorrente entre o início da medição e o

momento que a formação de produtos de oxidação aumenta bruscamente, é chamado de período de indução.⁷⁷

3.2.6.12. MONO-, DI-, E TRIACILGLIERÍDEOS

A análise do teor de mono-, di-, e triglicerídeos (Método ASTM D-6584) presentes nas amostras foi realizada por cromatografia à gás, utilizando-se um cromatógrafo à gás Shimadzu, modelo GC2010, equipado com detector de ionização por chama, *on-column*, e coluna de sílica fundida com fase estacionária 95% dimetilpolisiloxano, e 5% fenilmetilpolisiloxano para altas temperaturas, de dimensões de 25m x 0,32mm x 0,1µm.

3.2.6.13. TEOR DE ÉSTER

O ensaio de determinação do teor de éster (Método ABNT NBR 15764) foi realizada por cromatografia à gás, conforme equipamento descrito na seção 3.2.6.12.

3.2.6.14. GLICERINA LIVRE E TOTAL

A análise do teor de glicerina livre e total (ASTM D-6584) presentes nas amostras foi realizada por cromatografia à gás, conforme equipamento descrito na seção 3.2.6.12.

3.2.6.15. RESÍDUO DE CARBONO DE RAMSBOTTOM

Na realização do ensaio (Método ABNT NBR 14318) utilizou-se um equipamento de Resíduo de Carbono Precision Cientific Petroleum Instruments, modelo TS 75024 AY 7. A amostra é colocada em bulbo de vidro especial com uma abertura capilar, que em seguida é colocado em um forno mantido a aproximadamente 550 °C. A amostra é rapidamente aquecida até que toda matéria volátil seja evaporada para fora do bulbo, sendo que o resíduo mais pesado que permanece sofre pirólise e coqueificação. Ao final, o resíduo de carbono sofre decomposição lenta ou leve oxidação promovida pela entrada de ar no bulbo. O resíduo de carbono é medido como percentual em massa do resíduo em relação à massa da amostra.

3.2.7. TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A termogravimetria é uma técnica que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura ou do tempo. Dessa maneira, é possível analisar a variação de massa dessa amostra, resultante de uma transformação física (mudança de estado) ou química (degradação, decomposição, oxidação). Através da TG é possível obter informações relacionadas à composição e à estabilidade térmica do material que está sendo analisado.⁷⁸⁻⁸¹

A termogravimetria derivada (DTG) são curvas correspondentes à derivada primeira das curvas de TG. Através da DTG é possível determinar as áreas dos picos que são proporcionais às perdas de massa da amostra. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, com a utilização de um equipamento de termogravimetria da TA Instruments, modelo SDT Q600, em atmosfera de ar, com as amostras aquecidas até 500 °C, e com razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. GRAU DE CONVERSÃO DO ÓLEO EM BIODIESEL

O grau de conversão do óleo de soja em biodiesel foi verificado através da análise dos espectros de ¹H-RMN.⁸² Nas Figuras 10, 11 e 12, encontram-se, respectivamente, os espectros do óleo de soja utilizado na produção do biodiesel, e dos biodieseis metílico e etílico puros obtidos.

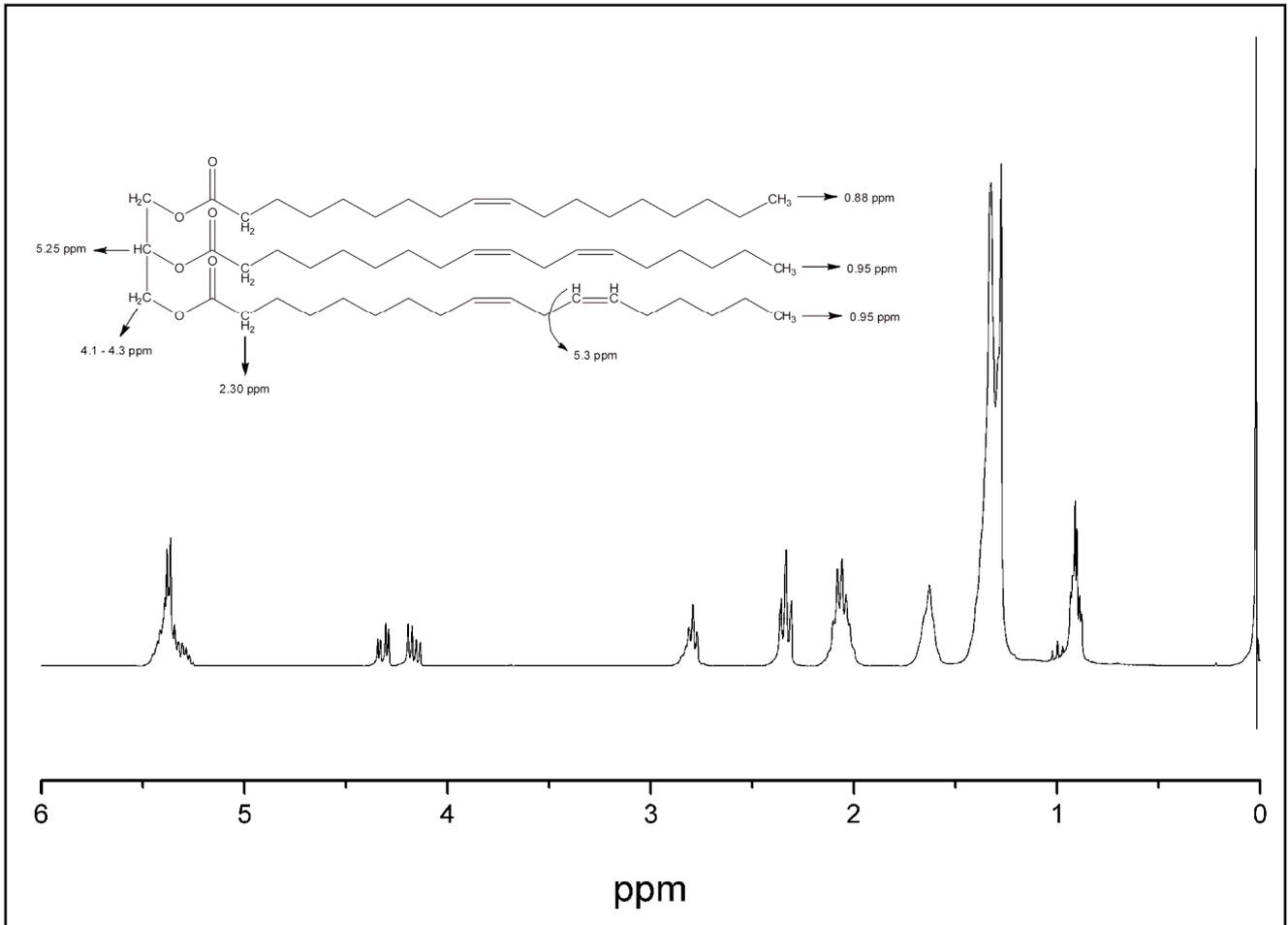


Figura 12. Espectro de ¹H-RMN do óleo de soja

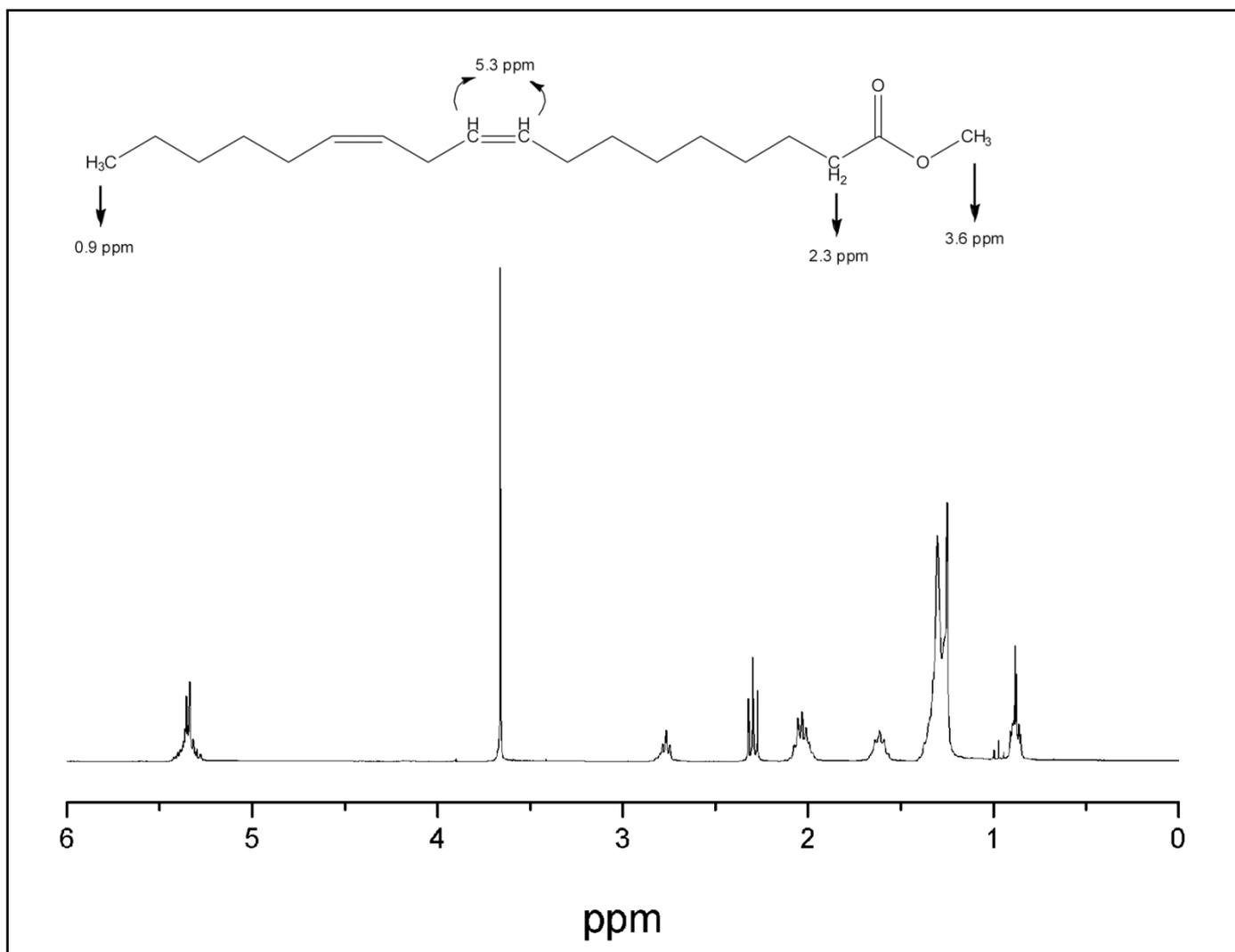


Figura 13. Espectro de ¹H-RMN do biodiesel metílico

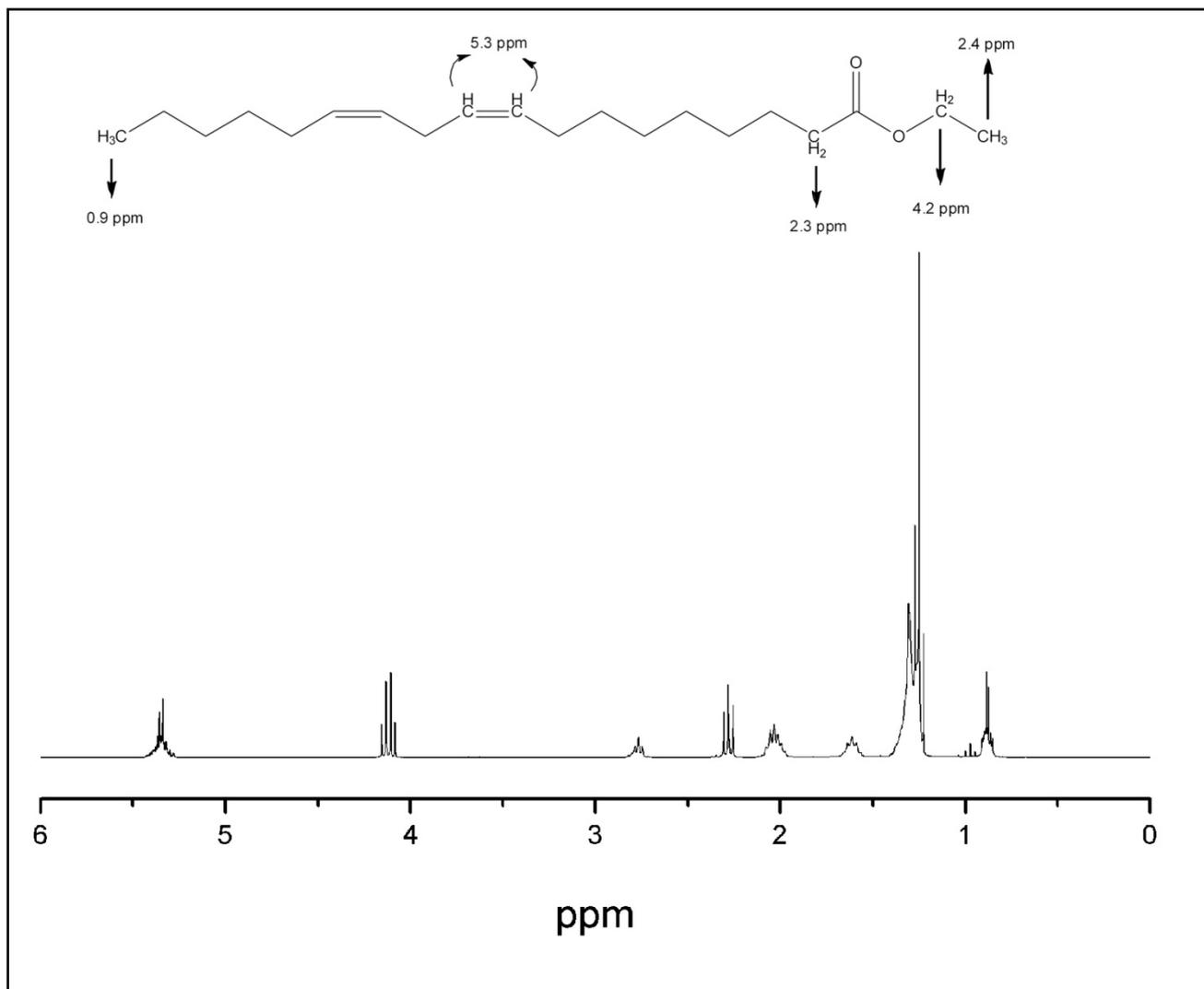


Figura 14. Espectro de ¹H-RMN do biodiesel etílico

Os hidrogênios da parcela glicéridica (-CH₂-CH-CH₂-), que estão localizados entre 4,1 e 4,3 ppm no espectro da Figura 10, referente ao óleo de soja, são utilizados para a quantificação de mono, di e triglicerídeos residuais nos biodieseis produzidos. Essa faixa do espectro corresponde a quatro hidrogênios, considerando-se que o sinal do grupo metino (-CH-) está localizado em 5,2 ppm, junto aos sinais dos hidrogênios das duplas ligações.^{11, 12, 83} Com a substituição do sinais de 4,1 a 4,3 ppm pelo quarteto na região de 4,2 ppm, na Figura 12, correspondentes ao biodiesel metílico e etílico, pode-se inferir que não há resíduos expressivos de mono, di e triglicerídeos em tais biodieseis, visto que eles podem estar presentes em níveis abaixo do limite de detecção dessa técnica.^{11,12}

No espectro do biodiesel metílico (Figura 11), o sinal intenso localizado em 3,6 ppm demonstra a formação de ésteres metílicos, pois tal pico encontra-se na região dos hidrogênios

do grupo metoxila (-OCH₃). Para calcular a conversão desses ésteres, utiliza-se o sinal em 2,3 ppm, que corresponde ao hidrogênio do grupo metileno que está adjacente a carbonila do éster. Esse grupo está presente em derivados de triglicerídeos, tais como sabões e qualquer outra espécie de cadeia carbônica longa que possa ter sido formada durante a reação, além de óleo não reagido, e a percentagem de tais moléculas é somada ao sinal em 2,3 ppm.

A equação (a) é utilizada para calcular a conversão dos ésteres metílicos (C_{ME}), associando as integrais dos sinais dos hidrogênios do grupamento éster metílico (-OCH₃) e do metileno adjacente à carbonila.^{11,12}

$$C_{ME} = 100 \left(\frac{I_{ME} / 3}{I_{\alpha CH_2} / 2} \right) \quad (a)$$

Na equação acima, I_{ME} corresponde ao valor da integral do sinal dos hidrogênios do grupo éster metílico, α-CH₂ é o grupo metileno próximo à carbonila, e I_{α-CH₂} corresponde ao valor da integral do sinal dos hidrogênios desse grupo. A correção das integrais é feita através da inserção dos fatores 3 e 2, correspondendo ao número de hidrogênios de cada um dos sinais: o grupamento éster metílico contém três hidrogênios (-OCH₃, em 3,6 ppm) e o grupamento metileno próximo à carbonila contém dois hidrogênios (α-CH₂, em 2,3 ppm).

Para os ésteres etílicos, a conversão deve ser calculada considerando-se o sinal do quarteto em 4.1 – 4,3 ppm, correspondente ao grupo éster etílico (-CH₂). A presença de sinais de menor intensidade nessa região do espectro indica que há resíduos de mono, di e triglicerídeos e que a reação foi incompleta. Assim, a equação abaixo descreve a conversão do óleo de soja em biodiesel etílico (C_{EE}), associando os valores das integrais dos hidrogênios do grupamento éster etílico (-CH₂), aos átomos de hidrogênio do grupamento metileno, adjacente ao grupo carbonila (α-CH₂). Na equação (b) I_{EE-CH₂} corresponde ao valor da integral do pico do grupo do éster etílico e I_{α-CH₂} é o valor da integral do grupo metileno próximo à carbonila. A correção das integrais é realizada com a inserção do fator 2 no denominador dos dois valores de integral, já que ambos correspondem a dois átomos de hidrogênio.¹³

$$C_{EE} = 100 \left(\frac{I_{EE-CH_2} / 2}{I_{\alpha-CH_2} / 2} \right) \quad (b)$$

Dessa maneira, o grau de conversão do óleo de soja em biodiesel foi acima de 98% para os biodieseis metílicos produzidos nesse trabalho, e acima de 97,5% para os biodieseis etílicos.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DIESEL E DO BIODIESEL POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho mede a transição entre estados vibracionais que acontece quando uma molécula absorve energia nessa região do espectro eletromagnético. As frequências e intensidades de absorção são distintas de acordo com o grupo funcional e o tipo de ligação presente na molécula.⁸⁴

Para a produção do biodiesel, a espectroscopia no infravermelho permite acompanhar as alterações dos grupos funcionais, através da análise da transmitância das absorções dos grupamentos C=C e ROO, local da clivagem oxidativa e formação de peróxido nos hidrogênios alílicos, e também do grupamento OH presente em impurezas tais como água, ácidos graxos livres, ácidos, glicerina e álcoois residuais.

Abaixo, nas Figuras 13, 14, 15, 16 e 17 apresentam, respectivamente, os espectros de infravermelho para o óleo diesel S500 e S10, para o óleo de soja, e para os biodieseis metílico e etílico. O espectro de infravermelho do óleo diesel apresenta principalmente bandas relacionadas aos modos vibracionais característicos de alcanos. A absorção com maior intensidade, em ambos os espectros de óleo diesel S10 e S500, ocorre na região de 2840 a 3000 cm^{-1} , devido às vibrações de deformação axial das ligações C-H dos grupos metila(-CH₃) e metileno (CH₂). As bandas presentes nas regiões entre 1300 e 1500 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações de deformação angular das ligações C-H dos grupamentos metila e metileno.

As principais bandas presentes nos espectros do óleo de soja e dos biodieseis metílico e etílico são referentes ao estiramento do grupo carbonila do éster, na região de 1750 cm^{-1} , da deformação axial nas ligações $\sigma\text{C-O-C}$ na região de 1180 cm^{-1} , e também dos sinais entre 2930 e 2860 cm^{-1} correspondentes à deformação axial da ligação H-C (sp^3). Na região de 1200 cm^{-1} , pode-se notar a banda de absorção do grupamento éster, e nos sinais de 3000 e 720

cm^{-1} , as bandas que correspondem às cadeias longas de hidrocarbonetos $(\text{CH}_2)_n$ da cadeia carbônica dos ésteres.

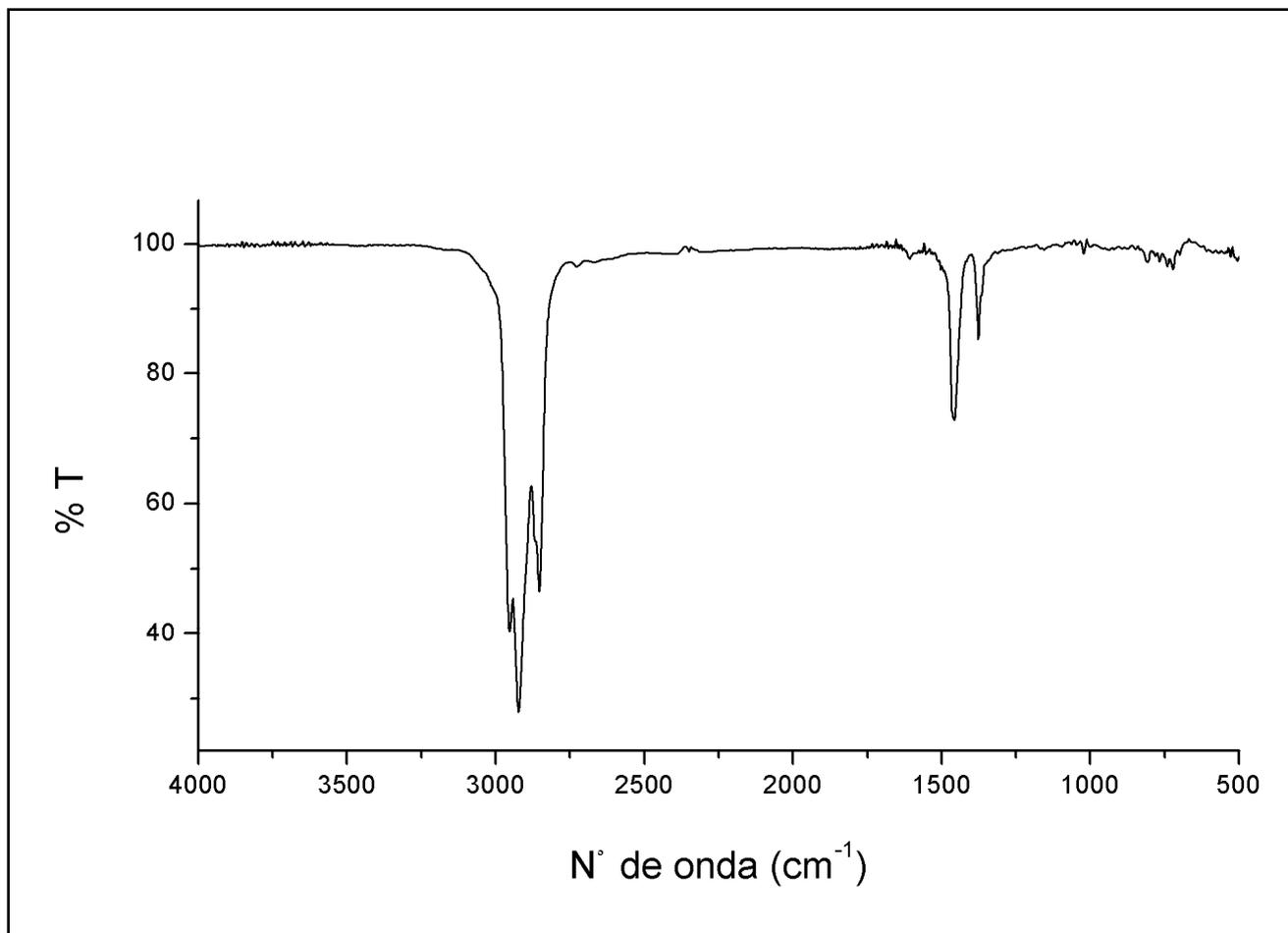


Figura 15. Espectro de infravermelho do óleo diesel S500

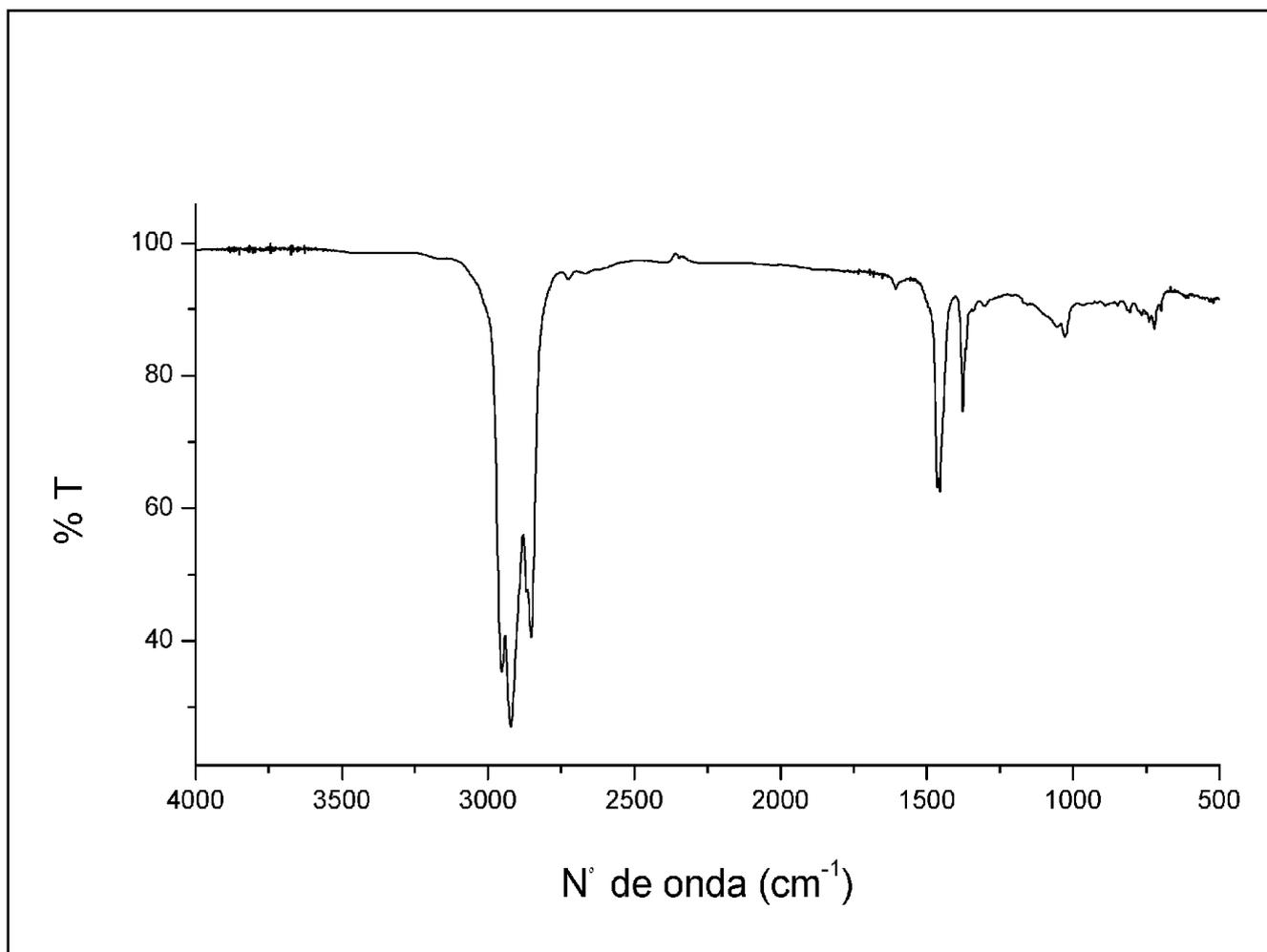


Figura 16. Espectro de infravermelho do óleo diesel S10

Comparando-se os espectros de infravermelho do óleo de soja e dos biodieseis metílico e etílico, conforme ilustrado na Figura 18, pode-se observar que todos apresentam picos na região de 1750 cm^{-1} , sinal que corresponde à carbonila. Na região de 1150 cm^{-1} também é possível notar um deslocamento, com as frequências mais altas sendo as dos ésteres, correspondendo à ligação C-O. A ausência de banda entre 3200 e 3700 cm^{-1} indica que os biodieseis possuem baixo teor de água.

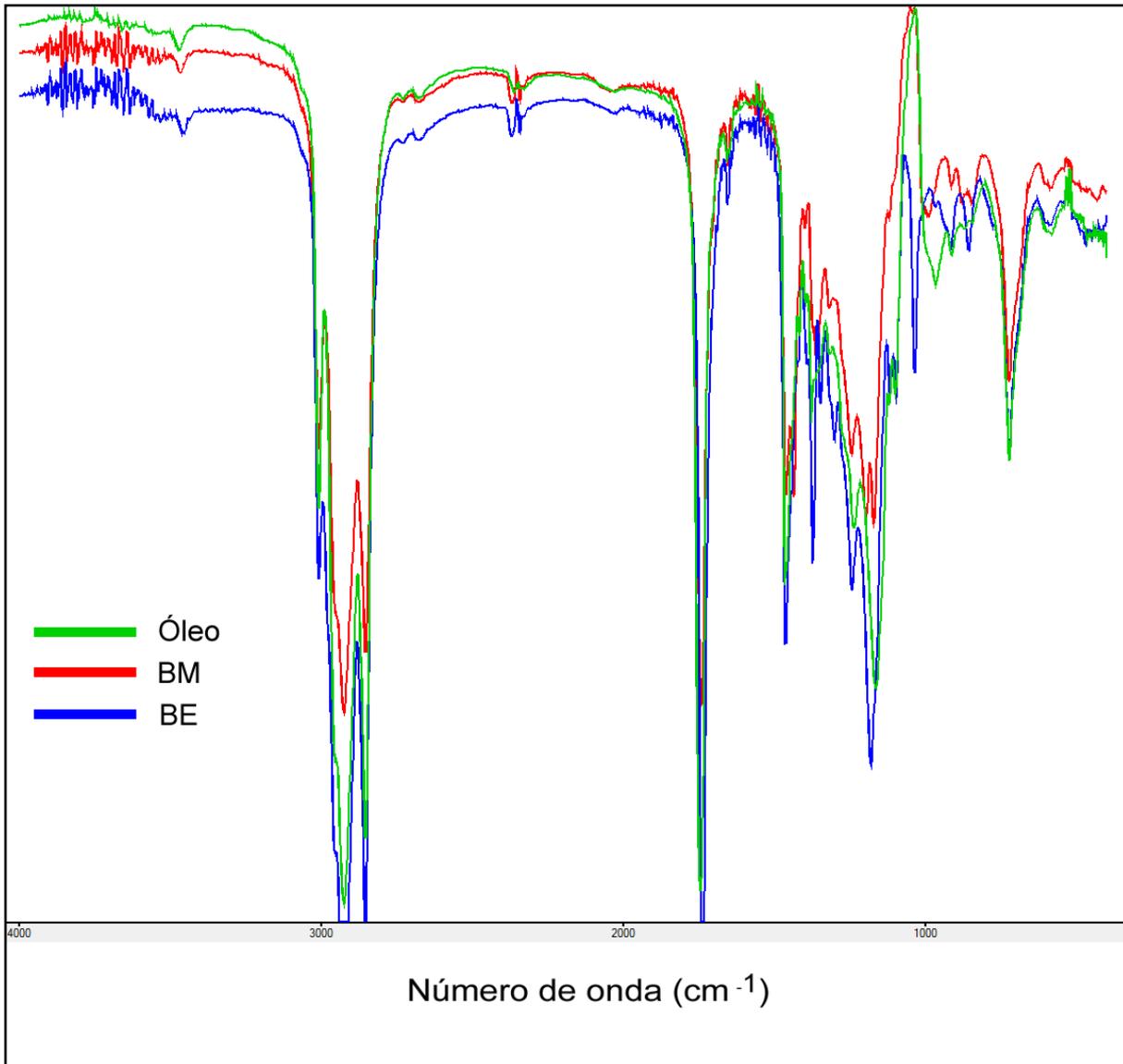


Figura 17. Espectros de infravermelho do óleo soja, do biodiesel metílico e do biodiesel etílico

4.3. PERFIL TERMOGRAVIMÉTRICO DOS DIESEIS, BODIESEIS E DAS MISTURAS BODIESEL-ETÍLICO/METÍLICO

Os ensaios de termogravimetria foram realizados com o intuito de conhecer o comportamento térmico das amostras. Os dieseis apresentaram uma perda de decomposição térmica, referente à volatilização e/ou decomposição dos hidrocarbonetos constituintes do combustível. O diesel S500 apresentou uma temperatura inicial de volatilização menor que a do diesel S10. As curvas de TG/DTG dos biodieseis e das misturas apresentaram uma etapa de perda de massa associada à volatilização dos ésteres, ocorrendo no sentido crescente da massa molecular média desses, ou da percentagem de biodiesel etílico na mistura. Os biodieseis e as misturas apresentaram percentual residual de 4,7 a 2,26 %.

Tabela VI. Dados termogravimétricos dos biodieseis etílico e metílico puros, dos dieseis S10 e S500 e das misturas de biodiesel-etílico/metílico

Amostra	ΔT (°C)	Δm (%)	Massa residual (%)
S10	32,83 – 253,96	95,62	4,38
S500	22,22 – 260,33	95,82	4,18
BE100	137,22 – 343,96	97,74	2,26
BE75	134,75 – 345,14	96,12	3,88
BE50	134,75 – 352,24	95,27	4,73
BE25	110,18 – 360,43	97,55	2,45
BM100	118,37 – 357,70	95,57	4,43

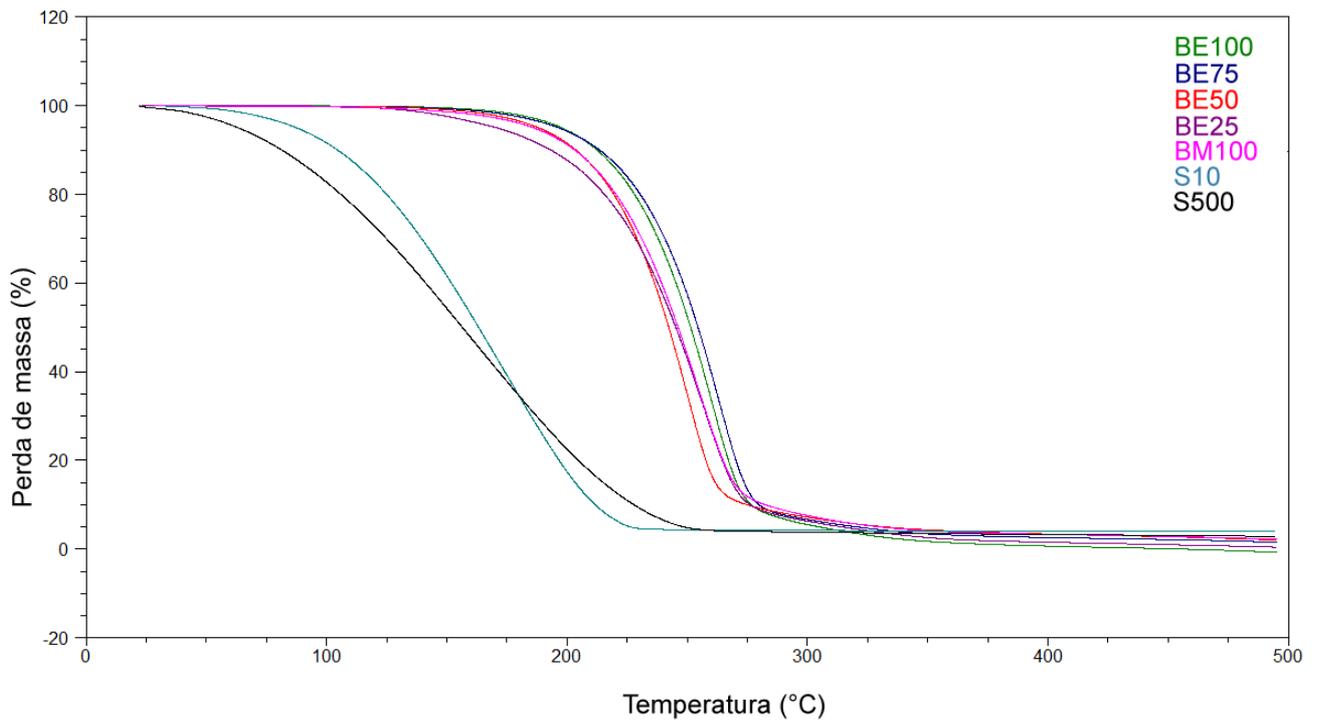


Figura 18. Curvas de TG para os biodieseis etílico e metílico puros, para os dieseis S10 e S500 e para as misturas de biodiesel-etílico/metílico

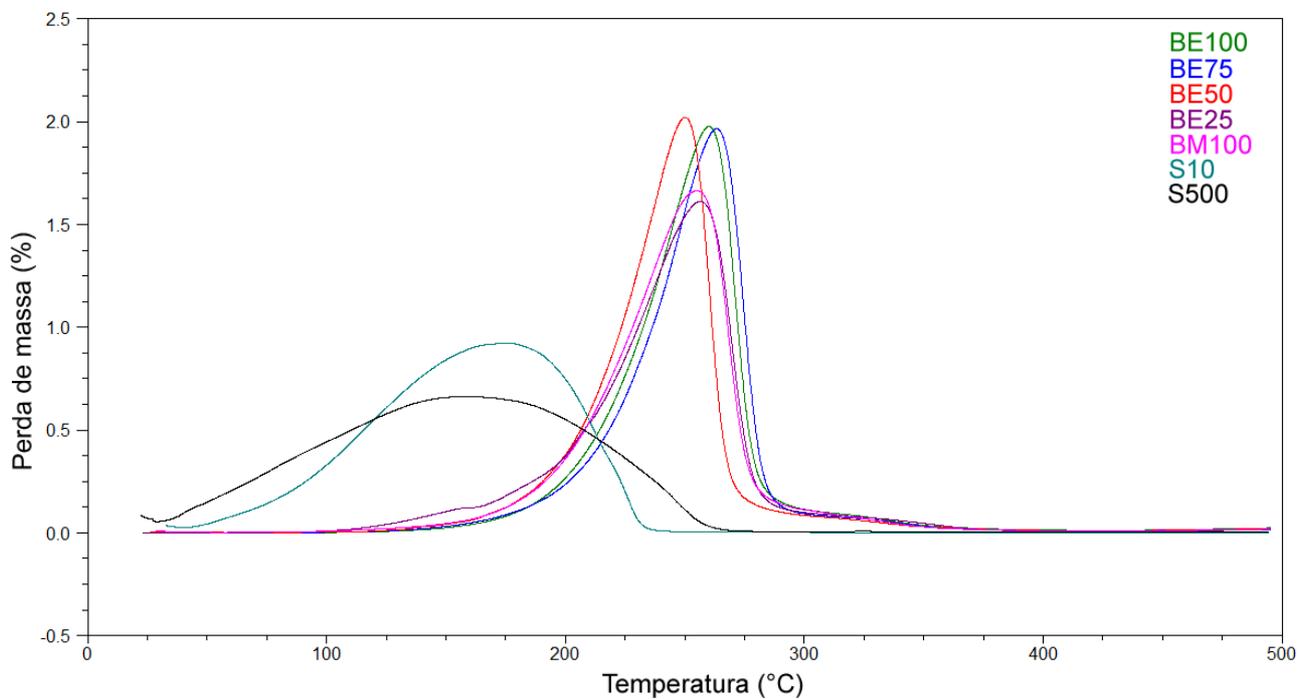


Figura 19. Curvas de DTG para os biodieseis etílico e metílico puros, para os dieseis S10 e S500 e para as misturas de biodiesel-etílico/metílico

4.4. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS BODIESEIS E DAS MISTURAS BODIESEL-ETÍLICO/METÍLICO

Com os procedimentos para a realização das análises físico-químicas, descritos anteriormente, foram realizados os ensaios para caracterizar os biodieseis produzidos e suas misturas biodiesel-etílico/metílico. Abaixo são apresentados os resultados e seus respectivos gráficos utilizados na avaliação dos produtos.

4.4.1. MASSA ESPECÍFICA A 20 °C

A massa específica é a massa de uma substância por unidade de volume a uma temperatura determinada. Em geral, as massas específicas do biodiesel possuem valores um pouco mais elevados do que as apresentadas pelo óleo diesel. A massa específica é maior quanto maior for o grau de insaturação do biodiesel, e menor quanto mais compridas forem suas cadeias carbônicas.⁸⁵ A presença de impurezas, tais como álcool ou substâncias adulterantes, também podem influenciar na massa específica do combustível.

Na Tabela VII e na Figura 21, referentes aos resultados obtidos para massa específica a 20 °C, pode-se verificar que essa propriedade decresce com o aumento da percentagem de biodiesel etílico na mistura biodiesel-etílico/metílico, sendo que a adição desse ao biodiesel metílico influencia muito pouco no valor de massa específica. Esse decréscimo é devido ao tamanho das cadeias do biodiesel etílico que são um pouco maiores que as do metílico, porém permanecendo dentro do valor estabelecido pela ANP.

Tabela VII. Limite estabelecido pela ANP e valores de massa específica para os biodieseis e para suas misturas

Massa específica (kg/m³)	
Limite ANP	850 - 900
BM100	882,5
BE25	881,5
BE50	880,5
BE75	879,5
BE100	878,5

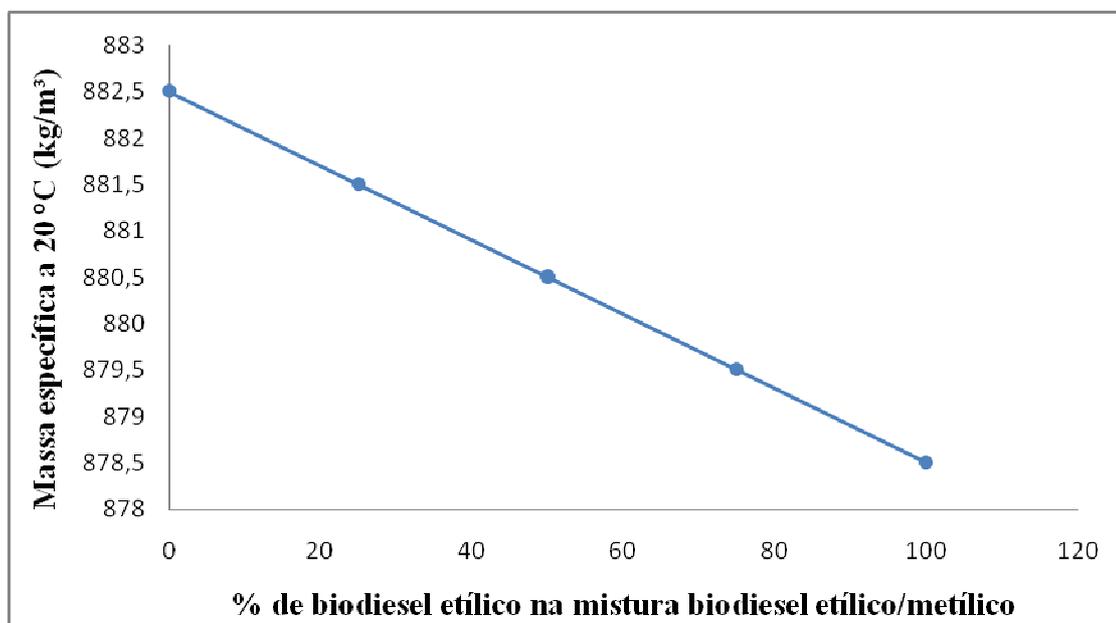


Figura 20. Valores de massa específica a 20 °C versus a percentagem de biodiesel etílico presente nas misturas biodiesel-etílico/metílico

4.4.2. VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40 °C

A viscosidade cinemática é a medida da resistência da vazão de um líquido em relação ao seu volume. Expressa a resistência oferecida pelo biodiesel ao escoamento. Quanto maior for a viscosidade de um combustível, mais afetada será a sua atomização no momento em que

for injetado na câmara de combustão. A viscosidade é diretamente proporcional ao tamanho da cadeia de ácidos graxos do éster, e tem valores menores com o aumento de insaturações presentes na estrutura. A viscosidade aumenta exponencialmente com a diminuição da temperatura, o que influencia diretamente nas propriedades de escoamento do combustível, e é relevante quando esse combustível é utilizado a baixas temperaturas.^{5,86}

A Tabela VIII apresenta os valores de viscosidade cinemática obtidos para os biodieseis metílico e etílico puros e suas misturas, e a Figura 22 representa o comportamento da viscosidade cinemática em função desses valores. Pode-se observar que a viscosidade cinemática teve um pequeno aumento com o acréscimo de biodiesel etílico na mistura biodiesel-etílico/metílico, sendo o biodiesel metílico puro o que apresenta menor valor de viscosidade, já que a viscosidade cinemática responde proporcionalmente ao tamanho da cadeia de ácidos graxos do éster presente. Os resultados apresentados estavam dentro dos limites estabelecidos pela ANP.

Tabela VIII. Limite estabelecido pela ANP e valores de viscosidade cinemática para os biodieseis e para suas misturas

Viscosidade cinemática (mm²/s)	
Limite ANP	3,0 – 6,0
BM100	4,304
BE25	4,411
BE50	4,574
BE75	4,632
BE100	4,726

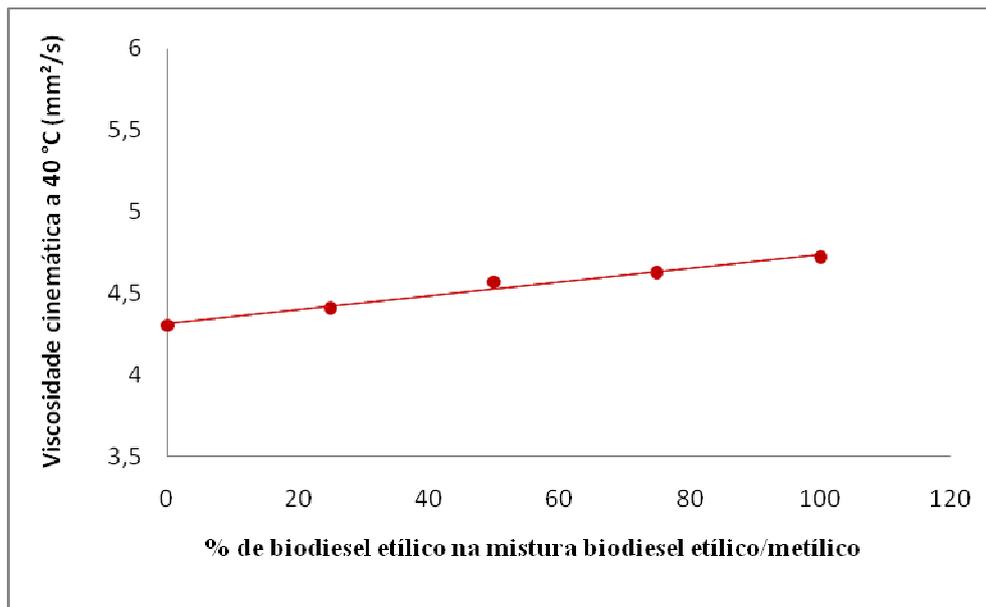


Figura 21. Valores de viscosidade cinemática a 40 °C versus a porcentagem de biodiesel etílico presente nas misturas biodiesel-etílico/metílico

4.4.3. PONTO DE FULGOR

O Ponto de Fulgor é a menor temperatura na qual o biodiesel, ao ser aquecido por uma chama sob condições controladas, gera vapores suficientes para formar uma mistura com o ar e inflamar. Esse parâmetro é um indicativo dos procedimentos de segurança que devem ser tomados durante o uso, transporte, manuseio e estocagem do biodiesel.⁵ A especificação do ponto de fulgor tem também como finalidade limitar a quantidade de álcool residual presente no biodiesel.⁸⁷

Os valores de ponto de fulgor para as amostras em estudo constam na Tabela IX. A relação entre ponto de fulgor e o percentual de biodiesel na mistura biodiesel-etílico/metílico está apresentada na Figura 23. Analisando os dados é possível perceber que o ponto de fulgor sofre um decréscimo muito pequeno com o aumento do percentual de biodiesel etílico na mistura, não afetando problemas de segurança, visto que altos valores de ponto de fulgor são importantes pois demonstram que o combustível é pouco inflamável.

Tabela IX. Limite estabelecido pela ANP e valores de ponto de fulgor para os biodieseis e para suas misturas

Ponto de fulgor (°C)	
Limite ANP	Mín. 100
BM100	177
BE25	173
BE50	170
BE75	166
BE100	166

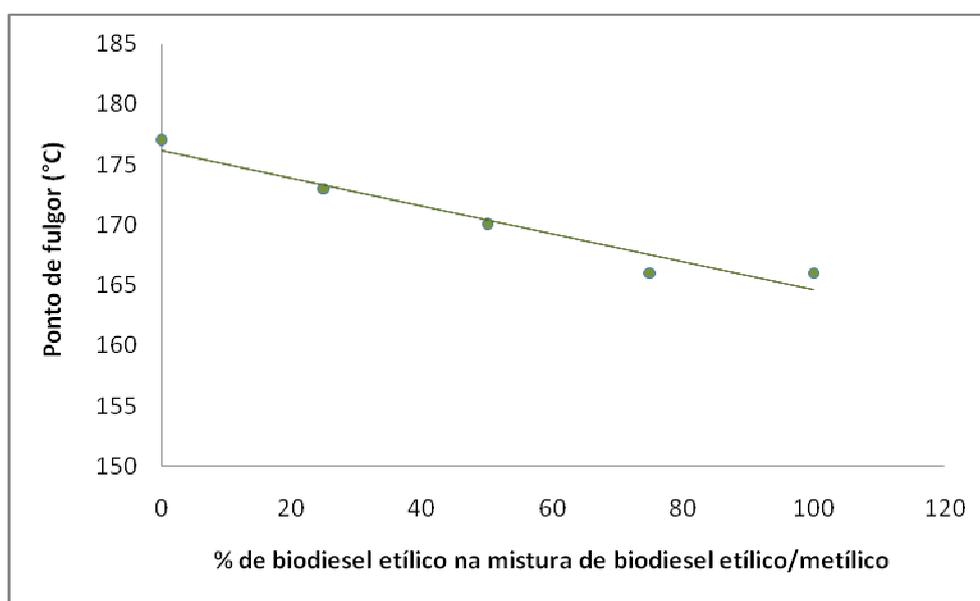


Figura 22. Valores de ponto de fulgor versus a porcentagem de biodiesel etílico presente nas misturas biodiesel-etílico/metílico

4.4.4. ENXOFRE TOTAL

A presença de enxofre no combustível gera emissões tóxicas, pois durante a combustão o enxofre é convertido a óxidos (SOx), afetando o meio ambiente e também o desempenho do sistema de controle de emissões do veículo. Quando presente no biodiesel, expressa a contaminação por material proteico e/ou resíduo de catalisador, ou material de neutralização do biodiesel.⁸⁸

Os valores de enxofre total para as amostras em estudo constam na Tabela X. A partir da análise dos dados é possível perceber que o teor de enxofre aumenta linearmente com a presença do biodiesel etílico na mistura. Visto que, na síntese do biodiesel etílico, há uma maior adição de catalisador ácido, que possui enxofre em sua fórmula molecular (H_2SO_4), é possível que o resíduo do catalisador no biodiesel etílico seja maior do que no biodiesel metílico, o que poderia levar a um maior teor de enxofre nesse biocombustível. Todas as amostras apresentaram resultados dentro dos limites estipulados pela ANP.

Tabela X. Limite estabelecido pela ANP e valores de teor de enxofre para os biodieseis e para suas misturas

Teor de enxofre ($mg.kg^{-1}$)	
Limite ANP	10
BM100	3,0
BE25	3,6
BE50	4,1
BE75	4,4
BE100	4,9

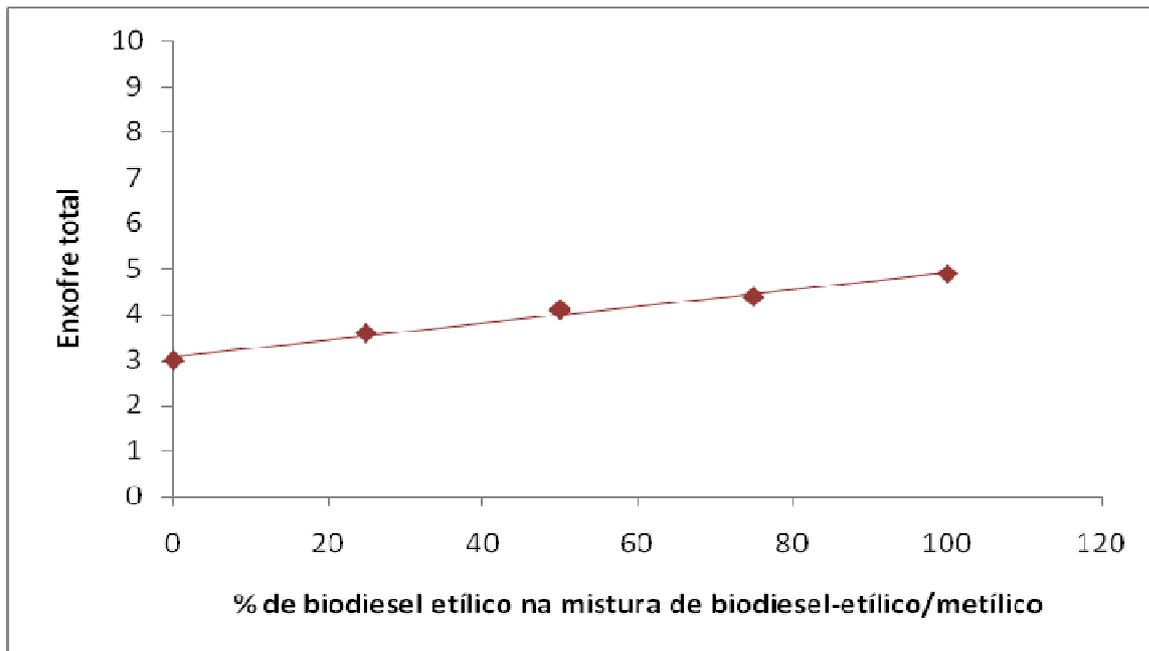


Figura 23. Valores obtidos para teor de enxofre versus a porcentagem de biodiesel etílico presente nas misturas biodiesel-etílico/metílico

4.4.5. ÍNDICE DE IODO

O índice de iodo determina o teor de insaturação do combustível, indicando assim sua tendência em sofrer oxidação. Dessa maneira, quanto maior o grau de insaturação de um combustível, maior será o seu índice de iodo e, conseqüentemente, maior será sua instabilidade oxidativa.⁸⁹

Conforme demonstrado na Tabela XI e no gráfico da Figura 25, o índice de iodo, apesar de ter sido feito a partir da mesma matéria-prima, mostrou um menor índice de iodo para o biodiesel metílico, e apresentou valores um pouco maiores conforme o percentual do biodiesel etílico aumentou na mistura. Essa propriedade não tem um limite máximo ou mínimo estabelecido pela ANP, porém pode-se inferir que a presença do biodiesel etílico não prejudica em nada tal índice, indicando que o biodiesel pode substituir o metílico, nesta variável.

Tabela XI. Limite estabelecido pela ANP e valores de índice de iodo para os biodieseis e para suas misturas

Índice de iodo (g/100g)	
Limite ANP	-
BM100	135
BE25	131
BE50	128
BE75	127
BE100	127

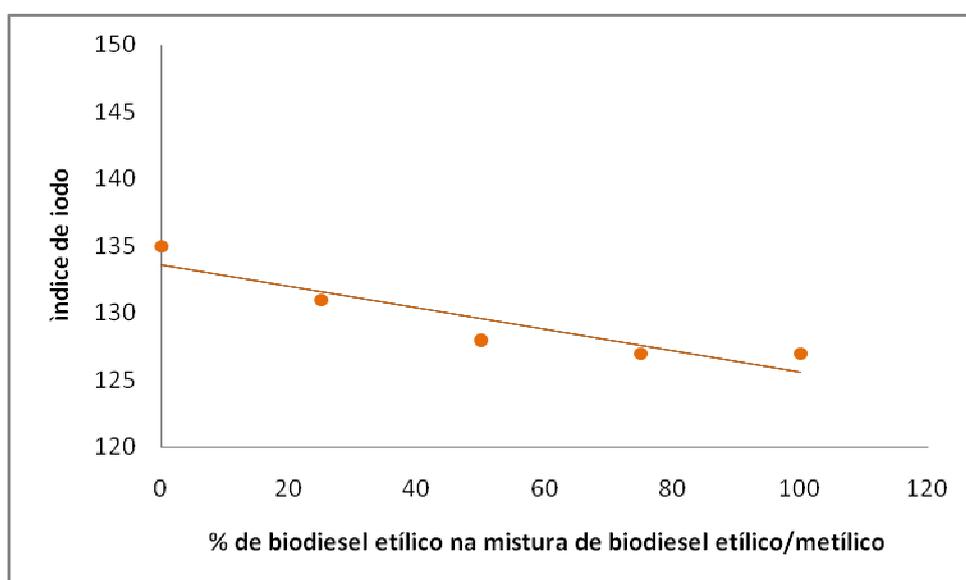


Figura 24. Valores obtidos para índice de iodo versus a porcentagem de biodiesel etílico presente nas misturas biodiesel-etílico/metílico

4.4.6. TEOR DE SÓDIO E POTÁSSIO (Na + K), E DE CÁLCIO E MAGNÉSIO (Ca + Mg)

A presença de íons metálicos no biodiesel pode ser devido ao processo de produção, à contaminações, ou por estarem presentes na matéria-prima de origem. Os íons sódio e potássio estão presentes em catalisadores básicos, que são comumente utilizados, e podem estar no biodiesel devido à purificação incompleta desse. A presença de tais íons pode causar

a formação de depósitos em componentes do motor e também contribuir no desgaste do mesmo.⁹⁰ Os íons cálcio e magnésio podem estar presentes no biodiesel devido à purificação realizada por lavagem com água dura, ou do uso de agentes secantes, tais como sulfato de magnésio e óxido de cálcio. A presença desses íons pode levar à formação de sabões, prejudicando o funcionamento do motor.⁹¹

Os valores para (Na + K) e para (Ca + Mg), demonstrados na Tabela XII e na Figura 26, mostram que há um aumento da presença desses metais com o aumento de biodiesel etílico na mistura. Esses resultados se devem a uma maior quantidade de catalisador utilizado na rota do biodiesel etílico (catalisador KOH, contendo o íon metálico K⁺), e também devido ao fato de que, no processo de lavagem para a purificação do biodiesel, o biodiesel etílico forma maiores emulsões com a água do que o metílico, o que pode levar a uma maior presença de íons metálicos no produto final. Dessa forma, temos o alerta que cuidados nessa variável devem ser tomados de modo à decrescer esses valores.

Tabela XII. Limite estabelecido pela ANP e valores de Na + K e de Ca + Mg presentes nos biodieseis e em suas misturas

	Na + K (mg/kg)	Ca + Mg (mg/kg)
Limite ANP	Máx. 5	Máx. 5
BM100	0,67 + 0,13	0,31 + 0,02
BE25	1,43 + 0,18	0,56 + 0,05
BE50	1,41 + 0,19	0,77 + 0,07
BE75	1,47 + 0,19	1,14 + 0,08
BE100	1,91 + 0,19	1,41 + 0,10

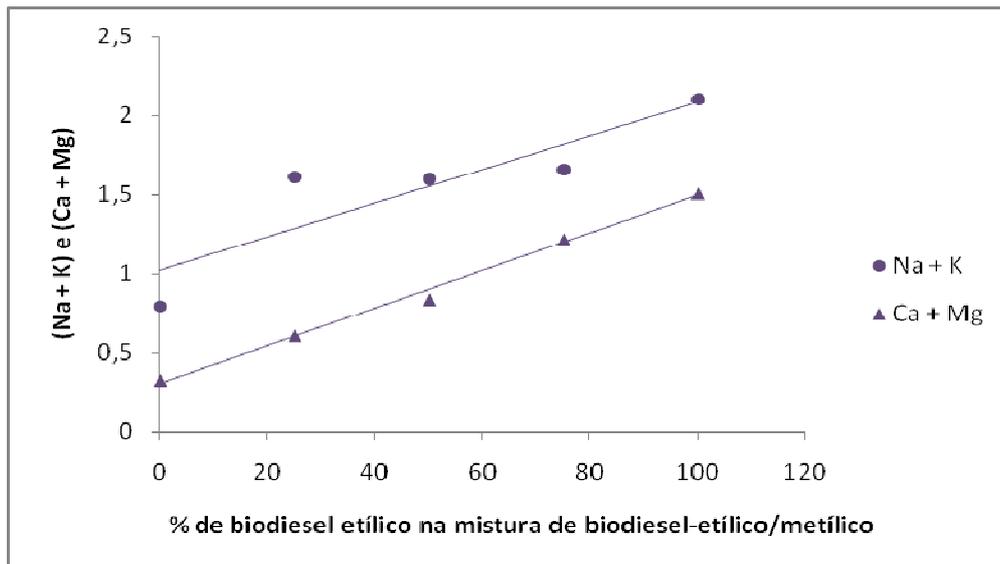


Figura 25. Valores obtidos para (Na + K) e (Ca + Mg) versus a porcentagem de biodiesel etílico presente nas misturas biodiesel-etílico/metílico

4.4.7. PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO (PEFF)

O ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) é um indicador de operacionalidade do combustível a baixas temperaturas, e varia de acordo com a matéria-prima utilizada em sua produção. A baixas temperaturas, os combustíveis tornam-se mais viscosos e podem não fluir corretamente, afetando o desempenho do motor. A presença de componentes saturados no combustível aumenta seu PEFF e pode restringir seu uso em climas frios.^{5, 92-95} O limite estabelecido pela ANP para o PEFF varia de acordo com a época do ano e com a região do país.¹⁰

Os resultados obtidos para PEFF (Tabela XIII) demonstraram que os biodieseis e as misturas possuem tal propriedade com valores que praticamente constantes, independente da porcentagem de biodiesel etílico presente nessas. O PEFF do biodiesel etílico, em geral, é inferior ao do metílico. As análises para PEFF foram realizadas em junho, e o limite máximo estabelecido pela ANP para esse período do ano e para a região sul do país é de 5 °C.

Tabela XIII. Limite estabelecido pela ANP e valores de PEFF para os biodieseis e para suas misturas

PEFF (°C)	
Limite ANP	Máx. 5
BM100	-6
BE25	-6
BE50	-7
BE75	-6
BE100	-7

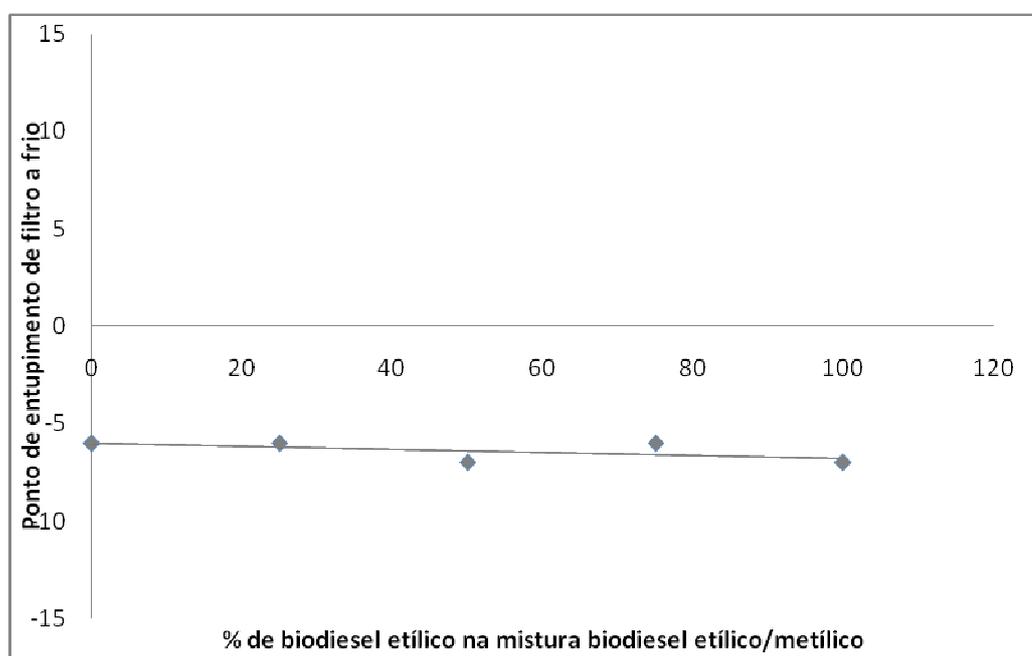


Figura 26. Valores obtidos para PEFF versus a percentagem de biodiesel etílico presente nas misturas biodiesel-etílico/metílico

4.4.8. ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO

A estabilidade à oxidação de um combustível é a resistência desse à oxidação. A oxidação no biodiesel é causada pela exposição dos ésteres graxos insaturados ao oxigênio atmosférico, sendo afetada por fatores como calor, luminosidade, presença de impurezas, tais como metais e AGL, pela suas condições de manuseio e tempo de estocagem. As alterações

causadas pelo contato com o oxigênio atmosférico ocorrem por mecanismos de auto-oxidação. Há também outros mecanismos de degradação, tais como a decomposição termo-oxidativa, que é causada pelo excesso de calor; hidrólises, causadas pela presença de água em tanques ou linhas de combustível; e contaminação microbiana. A rancificação oxidativa normalmente não ocorre em ácidos graxos saturados, pois a formação de radicais livres é desfavorável energeticamente. Com a presença de duplas ligações na cadeia carbônica, a energia necessária para a ruptura homolítica das ligações C-H na posição alílica é menor, tornando a oxidação possível. Sendo assim, o biodiesel degrada cerca de 4 vezes mais rápido que o óleo diesel. Isso pode ser uma desvantagem técnica, mas é uma vantagem ao meio ambiente. A oxidação dos compostos presentes no biodiesel leva à formação de materiais insolúveis que ocasionam o entupimento do sistema de injeção do motor. A utilização de antioxidantes pode diminuir ou retardar tal processo de degradação.^{71,73,96-100}

Com os resultados obtidos para estabilidade à oxidação, conforme ilustrado na Tabela XIV, foi verificado que tal propriedade apresentou resultados no limite ou acima do mínimo determinado pela ANP. Os biodieseis produzidos, bem como suas misturas, que foram submetidos a essa análise não possuíam adição de antioxidante.

Tabela XIV. Limite estabelecido pela ANP e valores estabilidade à oxidação para os biodieseis e para suas misturas

Estabilidade à oxidação (h)	
Limite ANP	Mín. 6
BM100	6,64
BE25	6,33
BE50	6,0
BE75	6,75
BE100	7,42

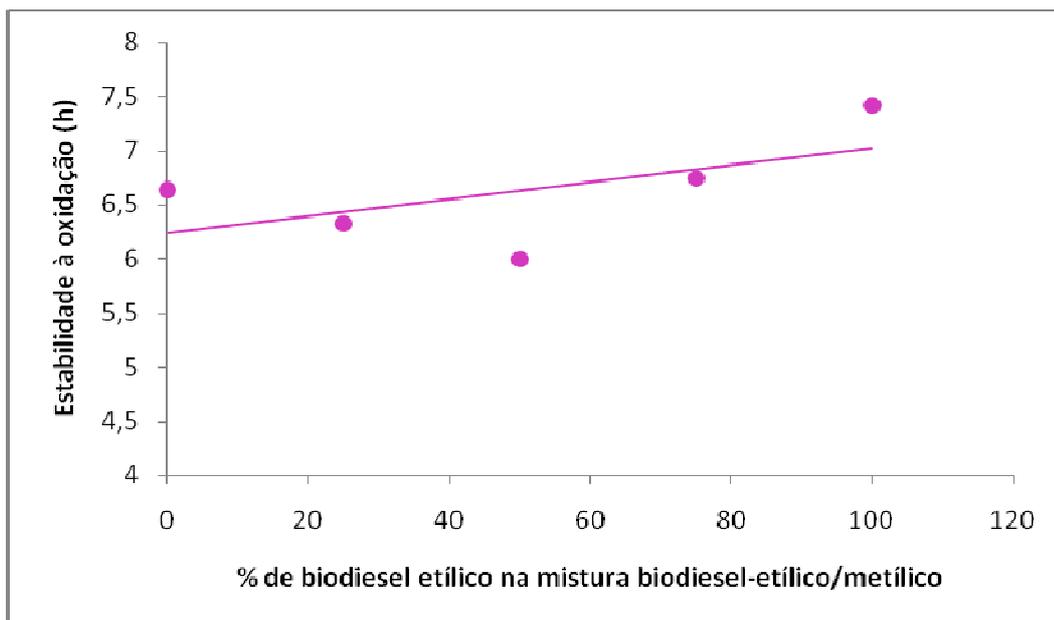


Figura 27. Valores obtidos para estabilidade à oxidação versus a percentagem de biodiesel etílico presente nas misturas biodiesel-etílico/metílico

4.4.9. TEOR DE METANOL E ETANOL

O limite máximo permitido pela ANP para presença de metanol ou etanol em biodiesel é de 0,20% em massa. Nos biodieseis produzidos e nas suas misturas não foi verificada presença de álcool residual que pudesse ser detectada pelo método utilizado, demonstrando que o processo de remoção desses álcoois foi eficiente.

4.4.10. TEOR DE ÁGUA

A presença de água no combustível pode contribuir para o aumento de sua acidez. A água é responsável por promover a hidrólise do biodiesel, que produz ácidos graxos livres (AGL), e pode levar ao desenvolvimento de microorganismos, corrosão de partes do motor, formação de sedimentos e produtos de oxidação. O teor de água também deve ser controlado durante o armazenamento do biodiesel, já que esse é higroscópico.¹⁰¹

Com os resultados obtidos para a análise de teor de água (Tabela XV), pode-se observar que a presença de água aumentou com o acréscimo de biodiesel etílico nas misturas.

Tal fato pode ser atribuído à maior presença de emulsões no biodiesel etílico do que no metílico, dificultando a separação das fases e remoção da água do meio. Os resultados apresentados ficaram acima do limite da ANP (200 mg/kg). No entanto, no processo de secagem do biodiesel não foram utilizados adsorventes comerciais, que certamente favorecem o alcance de tal limite. Vale ressaltar que durante a realização desse trabalho, o processo de secagem foi otimizado e os resultados apresentados foram os melhores obtidos, segundo o processo descrito na página 34. O limite máximo de 200 mg.kg⁻¹ é exigido pela ANP a partir 1º de janeiro de 2014. No ano de 2013, o limite máximo era de 350 mg.kg⁻¹, e nos anos anteriores esse limite era de 380 mg.kg⁻¹.

Tabela XV. Limite estabelecido pela ANP e valores de teor de água para os biodieseis e para suas misturas

Teor de água (mg/kg)	
Limite ANP	Máx. 200
BM100	306
BE25	314
BE50	335
BE75	350
BE100	358

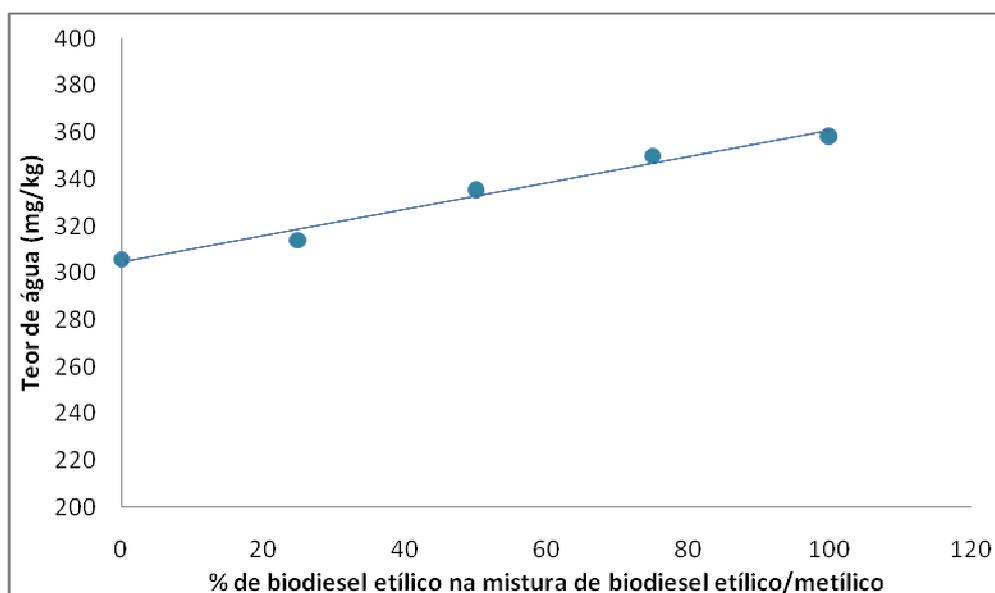


Figura 28. Valores obtidos para o teor de água versus a percentagem de biodiesel etílico presente nas misturas biodiesel-etílico/metílico

4.4.11. MONO-, DI-, E TRIACILGLIERÍDEOS

Os mono-, di-, e triglicerídeos são indicadores de uma reação de transesterificação incompleta. A presença desses glicerídeos pode aumentar a viscosidade do biodiesel e ser a responsável por depósitos carbonosos no motor, e esse acúmulo pode dificultar a atomização do combustível, causando uma queima incompleta com maior formação de resíduos de carbono.

Conforme demonstrado na Tabela XVI, os teores de mono-, di-, e triglicerídeos dos biodieseis e das misturas em estudo apresentaram resultados de acordo com os limites estabelecidos pela ANP. Os teores de mono- e diglicerídeos aumentaram com o acréscimo de biodiesel etílico nas misturas, enquanto que o teor de triglicerídeos decresceu com o aumento da presença desse biodiesel.

Tabela XVI. Limite estabelecido pela ANP e valores de mono-, di- e triglicerídeos para os biodieseis e para suas misturas

	Mono-	Di-	Triglicerídeos
Limite ANP (% massa)	Máx. 0,80	Máx. 0,20	Máx. 0,20
BM100	0,366	0,069	0,090
BE25	0,404	0,082	0,064
BE50	0,479	0,082	0,045
BE75	0,547	0,109	0,031
BE100	0,625	0,102	0,008

4.4.12. GLICERINA LIVRE E TOTAL

A presença de glicerol residual no biodiesel pode ser atribuída como resultado de uma separação insuficiente. Combustíveis com excesso de glicerina livre podem ocasionar o entupimento de filtros do motor, deposição de glicerol nos tanques de armazenamento, gerando, posteriormente, problemas no processo de combustão do motor. Além disso, a queima da glicerina gera compostos tóxicos, destacando-se a acroleína, aldeído cancerígeno.

A porção glicerol dos acilgliceróis é considerada "glicerol ligado". O biodiesel pode

apresentar resíduos de tri-, di- e monoacilgliceróis, que têm suas porções de acilglicerol somadas ao glicerol livre restante para a determinação do glicerol total.^{5,95}

A Tabela XVII mostra que os teores de glicerina livre e total dos biodieseis produzidos e das misturas estavam dentro dos limites exigidos pela ANP, embora o biodiesel etílico tenha apresentado valores superiores ao metílico na variável glicerina total, visto que esse biodiesel apresentou uma maior contribuição na formação dos monoacilglicerídeos.

Tabela XVII. Limite estabelecido pela ANP e valores de glicerina livre e total para os biodieseis e para suas misturas

	Glicerina livre	Glicerina total
Limite ANP (% massa)	Máx. 0,02	Máx. 0,25
BM100	0,000	0,115
BE25	0,000	0,123
BE50	0,000	0,141
BE75	0,000	0,161
BE100	0,000	0,178

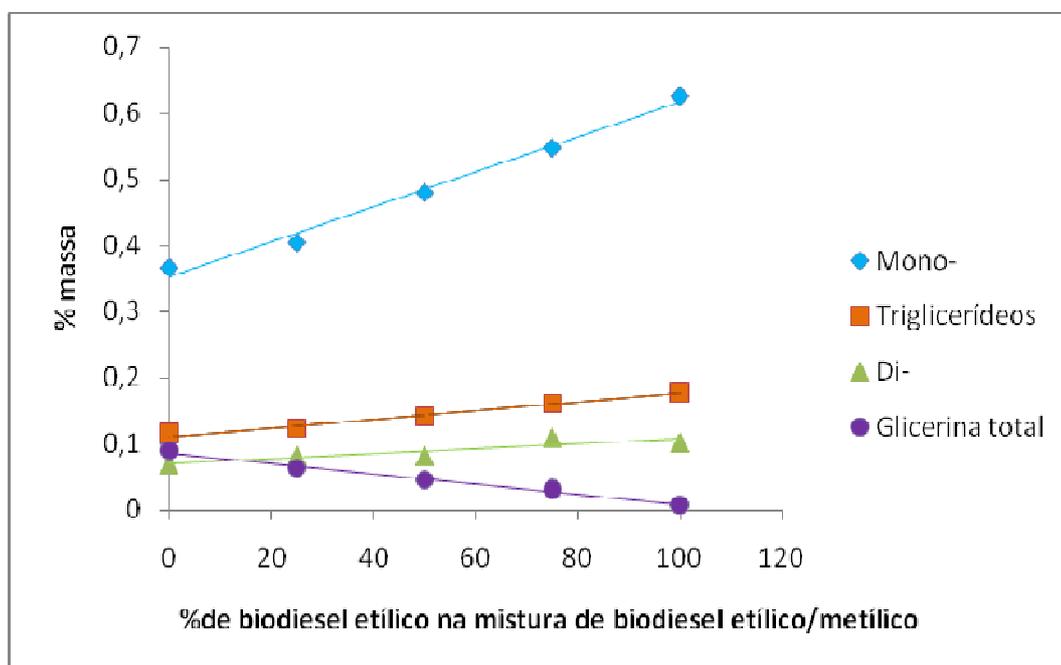


Figura 29. Valores obtidos de glicerina total, mono-, di-, e triglicerídeos versus a porcentagem de biodiesel etílico presente nas misturas biodiesel-etílico/metílico

4.4.13. TEOR DE ÉSTER

A análise do teor de éster permite saber, quantitativamente, o percentual de éster que formado na reação de transesterificação, indicando o grau de pureza do biodiesel que foi produzido e a eficiência de seu processo de produção. O limite estabelecido pela ANP é de (no mínimo) 96,5% de éster (% massa). Baixo teor de éster, além de indicar um baixo rendimento de reação, também demonstra que parte dos triacilglicerídeos não reagiu, o que pode ocasionar dificuldades na combustão do biodiesel no motor.¹⁰⁰

Os teores de éster dos biodieseis e das misturas (Tabela XVIII) apresentaram resultados dentro dos limites da ANP, indicando eficiência na produção dos biodieseis.

Tabela XVIII. Limite estabelecido pela ANP e valores de teor de éster dos biodieseis e para suas misturas

Teor de éster	
Limite ANP (% massa)	Mín. 96,5
BM100	98,3
BE25	99,0
BE50	98,6
BE75	98,7
BE100	98,8

4.4.14. RESÍDUO DE CARBONO DE RAMSBOTTOM

Através da análise de resíduo de carbono de Ramsbottom determina-se a tendência do combustível em formar depósitos de carbono no motor. A determinação do resíduo de carbono de Ramsbottom quantifica o resíduo de carbono deixado depois da evaporação e da pirólise do combustível. Biodieseis com predominância de ésteres de ácidos graxos saturados tendem a apresentar menor resíduo de carbono que os que possuem predominância de ésteres de ácidos graxos insaturados em sua composição. Impurezas tais como sabões, glicerídeos residuais, água livre, AGLs, e resíduos de catalisadores contribuem para os valores de resíduo de carbono.^{100,102} Nesse ensaio, foram determinados os resíduos de carbono dos óleos dieiseis

e das blendas de diesel/biodiesel-etílico/metílico, diesel-biodiesel-etílico e diesel-biodiesel-etílico/metílico. Os resultados são apresentados a partir da Tabela XIX.

4.4.15. NÚMERO DE CETANO

O número de cetano é um indicativo adimensional da qualidade de ignição de um combustível. Um combustível que apresente um elevado NC inflama com maior facilidade quando injetado no motor, produzindo uma combustão mais eficiente, o que pode amenizar o nível de ruído dos motores e suas emissões de exaustão, bem como melhorar seu desempenho. Valores muito baixos de NC podem levar a falhas no motor e combustão incompleta. Valores médios de NC são os mais adequados, pois se o NC for muito alto, a combustão pode ocorrer antes do combustível e do ar estarem misturados, o que também resultaria em uma combustão incompleta. O biodiesel, geralmente, apresenta maior NC que o óleo diesel por possuir maior percentagem de oxigênio em sua composição.^{5,103,104}

Nesse ensaio, o número de cetano dos óleos dieseis e das blendas de diesel/biodiesel-etílico/metílico, diesel-biodiesel-etílico e diesel-biodiesel-etílico/metílico foram determinados. Os resultados são apresentados a partir da Tabela XIX.

4.5. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DAS BLENDAIS ÓLEO DIESEL-BIODIESEL-ETÍLICO/METÍLICO

4.5.1. PONTO DE FULGOR, VISCOSIDADE CINEMÁTICA, TEOR DE ÁGUA, TEOR DE ENXOFRE, RESÍDUO DE CARBONO, PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO E NÚMERO DE CETANO DERIVADO

Como demonstrado anteriormente, as misturas de biodiesel-etílico/metílico apresentaram resultados satisfatórios e de acordo com os limites da ANP. Sendo assim, a mistura de biodiesel-etílico/metílico com 75 % de biodiesel etílico foi a escolhida para ser analisada em blendas com os óleos dieseis S500 e S10 nas proporções de 7, 10 e 20 % de biodiesel no diesel, já que essa possuía o maior percentual de biodiesel etílico, acarretando

vantagens ambientais e econômicas citadas anteriormente nesse trabalho. Para se ter uma avaliação desses frente às blendas do óleo diesel com os biodieseis puros, também foi analisado blendas de diesel com os biodieseis puros etílico e metílico nas mesmas proporções acima citadas. Os resultados obtidos estão demonstrados nas Tabelas XIX, XX e XXI.

Observando os dados da Tabela XIX, referente às blendas com o diesel S500, podemos verificar que o ponto de fulgor das misturas diesel/biodiesel aumenta levemente com o aumento da porcentagem do biodiesel adicionado, e também não há variação significativa desta variável com a composição do biodiesel. A viscosidade cinemática apresentou comportamento similar e permaneceu dentro do intervalo permitido pela ANP. O teor de enxofre apresentou valores oscilantes, porém todos dentro dos valores permitidos pela ANP. Os valores do teor de água e resíduo de carbono (% em massa) também se apresentaram dentro do limites permitidos pela ANP, porém sempre superiores ao diesel puro. Os valores de DCN se mostraram relativamente constantes, não mostrando nenhuma alteração significativa em relação ao diesel puro, indicando que a presença do biodiesel não prejudica essa variável, visto que os valores determinados permaneceram dentro do intervalo adequado para o bom funcionamento do motor.

A Tabela XX, dos dados relativos às blendas com o diesel S10, indicam um comportamento das variáveis acima analisadas bem semelhante ao observado para o S500.

A Tabela XXI mostra somente os dados das blendas de diesel S500 e diesel S10 com 7, 10 e 20 % da mistura biodiesel 75 % etílico, para uma melhor visualização do comportamento das variáveis estudadas. Analisando a mesma podemos observar que os valores ficaram dentro dos valores estabelecidos pela ANP.

Tabela XIX. Limites estabelecidos pela ANP e valores obtidos para as blendas de óleo diesel S500 e biodiesel nas proporções de biodiesel no diesel de 7% (B7), 10% (B10) e 20% (B20).

Propriedade	Limite ANP	S500	B7M100 S500	B7E75 S500	B7E100 S500	B10M100 S500	B10E75 S500	B10E100 S500	B20M100 S500	B20E75 S500	B20E100 S500
Ponto de Fulgor (mín., °C)	38	48	48	49	49	49	49	49	52	51	50
Viscosidade cinemática (mm².s⁻¹)	2,0 – 5,0	2,4	2,5	2,5	2,5	2,8	2,8	2,8	2,9	2,9	2,9
PEFF (máx., °C)	(a)	-11	-12	-12	-12	-14	-12	-12	-12	-10	-12
Enxofre total (máx., mg.kg⁻¹)	500	397	352	354	372	454	456	447	403	404	422
Teor de água (máx., mg.kg⁻¹)	500	74	123	195	100	137	130	127	168	193	177
Estabilidade à oxidação (h)	-	(b)	(b)	(b)	14,6	(b)	(b)	(b)	17,2	14,5	15,9
Resíduo de carbono (máx., % massa)	0,25	0,10	0,12	0,14	0,14	0,17	0,17	0,17	0,18	0,13	0,15
DCN (mín.)	42	45	45	45	46	45	45	45	46	46	46

(a) Zero °C de maio a setembro no estado do RS; (b) a amostra não apresentou ponto de inflexão detectado pelo equipamento

Tabela XX. Limites estabelecidos pela ANP e valores obtidos para as blends de óleo diesel S500 e biodiesel nas proporções de biodiesel no diesel de 7% (B7), 10% (B10) e 20% (B20).

Propriedade	Limite ANP	S10	B7 M100S10	B7 E75S10	B7 E100S10	B10 M100S10	B10 E75S10	B10 E100S10	B20 M100S10	B20 E75S10	B20 E100S10
Ponto de Fulgor (mín., °C)	38	66	69	69	68	67	68	67	70	70	70
Viscosidade cinemática (mm².s⁻¹)	2,0 – 4,5	2,8	2,9	2,3	2,9	2,9	2,9	2,9	3,0	3,0	3,0
PEFF (máx., °C)	(a)	-6	-7	-6	-6	-8	-7	-7	-9	-8	-8
Enxofre total (máx., mg.kg⁻¹)	10	7,4	8,2	8,2	7,4	5,6	6,4	6,4	6,8	7,8	7,7
Teor de água (máx., mg.kg⁻¹)	200	72	147	159	103	143	124	110	171	168	164
Estabilidade à oxidação (h)		27,8	6,7	6,0	(b)	6,0	6,0	5,2	4,8	5,4	3,5
Resíduo de carbono (máx., % massa)	0,25	0,05	0,06	0,06	0,09	0,06	0,06	0,05	0,06	0,06	0,06
DCN (mín.)	48	54	54	53	53	54	54	54	54	54	54

(a) Zero °C de maio a setembro no estado do RS (b) a amostra não apresentou ponto de inflexão detectado pelo equipamento

Tabela XXI. Limites estabelecidos pela ANP e valores obtidos para as blendas B7, B10 e B20, com óleos dieseis S500 e S10, e com 75% de mistura de biodiesel-etílico/metílico

Propriedade	Limite ANP	S500	B7 E75S500	B10 E75S500	B20 E75S500	Propriedade	Limite ANP	S10	B7 E75S10	B10 E75S10	B20 E75S10
Ponto de Fulgor (mín., °C)	38	48	49	49	51	Ponto de Fulgor (mín., °C)	38	66	69	68	70
Viscosidade cinemática (mm².s⁻¹)	2,0 – 5,0	2,4	2,5	2,8	2,9	Viscosidade cinemática (mm².s⁻¹)	2,0 – 5,0	2,8	2,3	2,9	3,0
PEFF (máx., °C)	(a)	-11	-12	-12	-10	PEFF (máx., °C)	(a)	-6	-6	-7	-8
Enxofre total (máx., mg.kg⁻¹)	500	397	354	456	404	Enxofre total (máx., mg.kg⁻¹)	10	7,4	8,2	6,4	7,8
Teor de água (máx., mg.kg⁻¹)	500	74	195	130	193	Teor de água (máx., mg.kg⁻¹)	500	72	159	124	168
Estabilidade à oxidação (h)	-	(b)	(b)	(b)	14,5	Estabilidade à oxidação (h)	-	27,8	6,0	6,0	5,4
Resíduo de carbono (máx., % massa)	0,25	0,10	0,14	0,17	0,13	Resíduo de carbono (máx., % massa)	0,25	0,05	0,06	0,06	0,06

(a) Zero °C de maio a setembro no estado do RS (b) a amostra não apresentou ponto de inflexão detectado pelo equipamento

4.5.2. ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO

As Figuras 31, 32 e 33 apresentam os resultados de estabilidade à oxidação dos biodieseis e suas misturas, das blendas de diesel-biodiesel, com os dieiseis S500 e S10 e das blendas com os dieiseis S500 e S10 e com a mistura biodiesel-etílico/metílico com 75% de biodiesel etílico, respectivamente. Conforme demonstrado na Figura 31 pode-se observar que os biodieseis puros apresentaram valores de estabilidade à oxidação muito próximos, com o biodiesel etílico apresentando valores levemente superiores aos do metílico, conforme também constatado no trabalho realizado por Joshi e colaboradores (2010)¹⁰⁵.

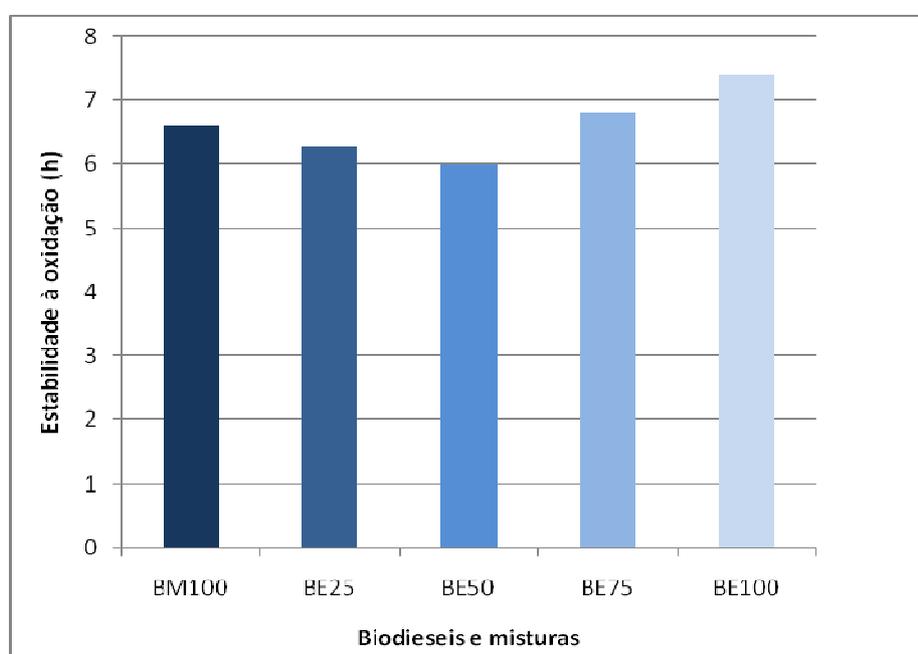


Figura 30. Estabilidade à oxidação dos biodieseis e de suas misturas

A Figura 32 apresenta os resultados das blendas dos biodieseis metílico e etílico, e da mistura biodiesel-metílico/etílico com 75% de biodiesel etílico, nas proporções de 7, 10 e 20% desses nos dieiseis S500 e S10. Pode-se verificar que a estabilidade à oxidação para as blendas com diesel S500 possui sempre valores superiores aos do diesel S10, o que pode ser justificado pelo fato de compostos sulfurados poderem agir como inibidores naturais da oxidação de combustíveis, visto que a presença dos mesmos usualmente desacelera o envelhecimento do combustível e previne a formação de ácidos e borras.⁹⁹ Tal

comportamento não é observado para as blendas com o diesel S10, onde observa-se que para as blendas de 7 e 10% a estabilidade à oxidação se mantém aproximadamente constante, enquanto que para a blenda de 20% biodiesel-diesel ocorre uma tendência de decréscimo de estabilidade à oxidação com o aumento da percentagem do biodiesel no diesel.

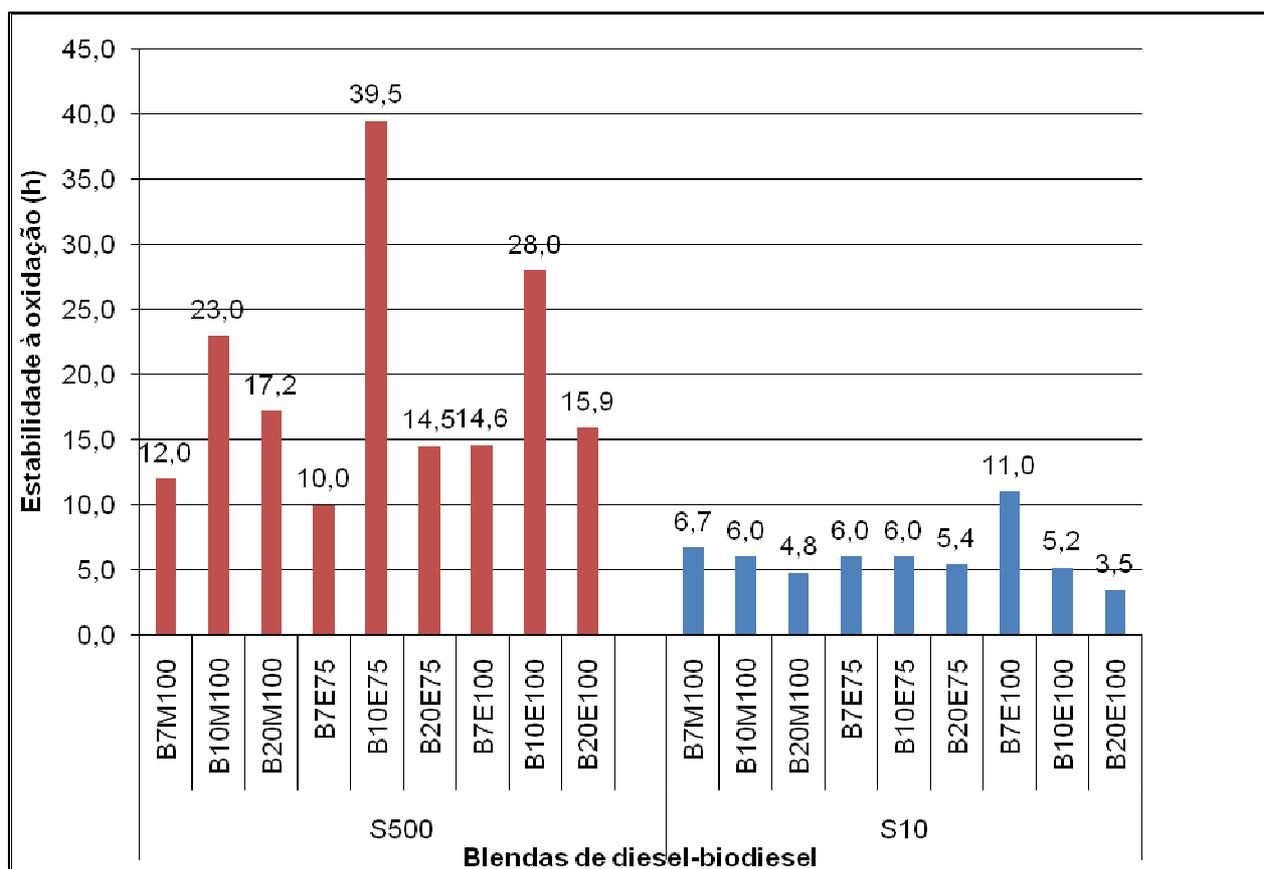


Figura 31. Estabilidade à oxidação das blendas de diesel-biodiesel, com os dieséis S500 e S10

Para uma melhor visualização do comportamento das blendas de 75% etílico foi elaborada a Figura 33 com resultados das misturas desse biodiesel nas proporções 7, 10 e 20% de biodiesel no diesel. Nota-se que nas blendas feitas com diesel S500, a blenda de 10% biodiesel-diesel apresentou maior valor de estabilidade à oxidação, e que o aumento para 20% de biodiesel no diesel decresceu o valor da estabilidade à oxidação. Tal comportamento não foi observado para o diesel S10, onde os valores de estabilidade à oxidação foram constantes para as blendas de 7 e 10 % biodiesel-diesel e um leve decréscimo para a blenda de 20%.

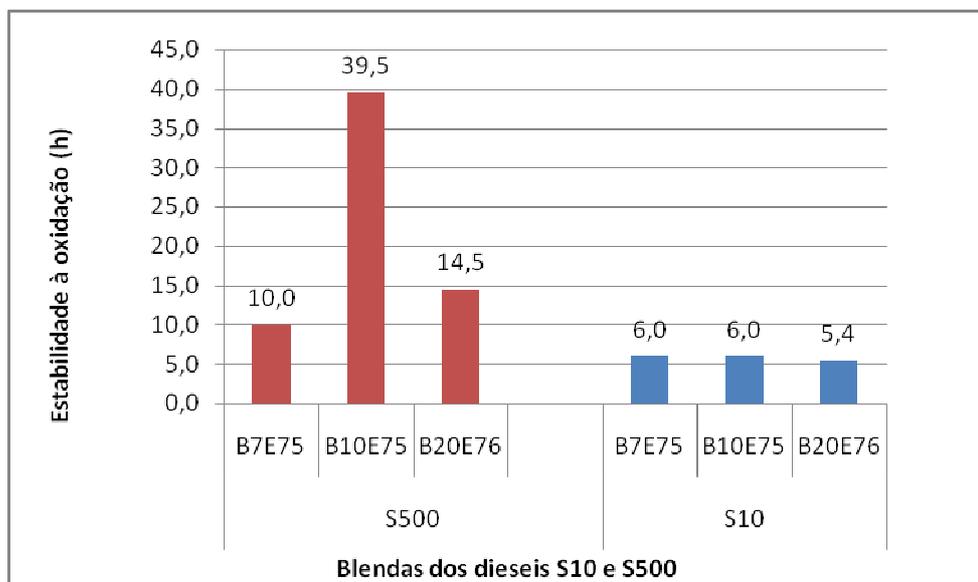


Figura 32. Estabilidade à oxidação das blendas com os diesel S500 e S10 e com a mistura biodiesel-etílico/metílico com 75% de biodiesel etílico

5. CONCLUSÕES

O uso da metodologia TDSP para produção dos biodieseis metílico e etílico em escala laboratorial mostrou ser eficiente visto que apresentou parâmetros físico-químicos, tais como análises de massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C, ponto de fulgor, teor de metais (Ca, Na, K e Mg), teor de éster, teor de mono-, di-, e triglicerídeos, teor de etanol/metanol, teor de glicerina livre e total, índice de iodo, ponto de entupimento de filtro a frio, e enxofre total, dentro dos valores limites estabelecidos pela ANP.

Os resultados mostraram que o uso do biodiesel etílico ou da mistura biodiesel-etílico/metílico com 75% de biodiesel etílico, nas blendas com os óleos dieseis S10 e S500, não alterou significativamente os resultados das análises físico-químicas dos mesmos, para o percentuais de 7% (B7) e 10% (B10). Já para as blendas com percentagem de 20% de biodiesel (B20) verificou-se que há uma tendência de melhora nas propriedades tais como ponto de fulgor, PEFf e DCN. Com exceção das variáveis de estabilidade à oxidação e teor de água, as misturas de biodiesel-etílico/metílico 75% etílico apresentaram resultados de acordo com os limites estabelecidos pela ANP, indicando que a mesma poderá ser utilizada em blendas com o diesel nas proporções de B7, B10 e B20, desde que estudos para aumentar a estabilidade à oxidação e reduzir o teor de água aos valores estabelecidos sejam realizados. Esses resultados podem indicar que essa blenda poderá ser utilizada futuramente, através de estudos complementares, contribuindo para um decréscimo de poluição, bem como de divisas para o país, pois esse dependerá menos do biodiesel metílico e do próprio óleo diesel.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Leite, R.; Leal, M. *Novos Estudos CEBRAP*. 2007, 78, 15-21;
2. Luque, R.; Melero J. A. *Advances in biodiesel production*. Woodhead Publishing: Cambridge, 2012, 39;
3. Gerdes, K. R.; Suppes, G. J. Miscibility of ethanol in diesel fuels. *Eng Chem Res*. 2001, 40, 949–56;
4. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA); *Série Eixos do desenvolvimento brasileiro*. 2010, 53;
5. Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Khrál, J.; Ramos, L. P. *Manual do biodiesel*, Blucher: São Paulo, 2006;
6. BRASIL. Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014. Presidência da República. Casa Civil, subchefia para assuntos jurídicos. 2014. Disponível em: <<http://www.planalto.gov.br>>. Acessado em 30 de setembro de 2014;
7. BRASIL. Benefícios ambientais da produção do biodiesel – 1ª edição. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Brasília, 2014;
8. Mendow, G.; Veizaga, N. S.; Sánchez, B. S.; Querini, C. A. Biodiesel production by two-stage transesterification with ethanol by washing with neutral water and water saturated with carbon dioxide. *Bioresource Technology*. 2012, 118, 598-602;
9. Dermirbas, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*. 2009, 50, 14-34;
10. BRASIL. Resolução ANP Nº 14. Brasília: Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis, de 11 de maio de 2012, Diário Oficial da União de 18 de maio de 2012;
11. Samios, D.; Pedrotti, F.; Nicolau, A.; Reiznautt, Q. B.; Martini, D. D.; Dalcin, F. M. A Transesterification Double Step Process – TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. *Fuel Processing Technology*. 2009, 90, 599-605;
12. Guzatto, R.; Martini, T. L.; Samios, D. The use of modification TDSP for biodiesel production from soybean, linseed and waste cooking oil. *Fuel Processing Technology*. 2011, 92, 2083-2088;
13. Guzatto, R.; Defferrari, D.; Reiznautt, Q. B.; Cadore, I. R.; Samios, D. Transesterification double step process modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils. *Fuel*. 2012, 92, 197-203;

14. Suarez, A. Z.; Pousa, G. Santos; A. L. F. History and policy of biodiesel in Brazil. *Energy Policy*. **2007**, 35, 5393–5398;
15. Parente, E. J. S. Biodiesel: Uma aventura tecnológica em um país engraçado; Unigráfica: Fortaleza, 2003;
16. Zanin, G.; Santana, C. C.; *et al.* Brazilian bioethanol program. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. **2000**, 1147–1161;
17. Chang, C. C.; Wan, S. W. China's motor fuels from tung oil. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **1947**, 39, 1543–1548;
18. Chavanne, G. Procédé de Transformation d'Huiles Végétales en Vue de Leur Utilisation comme Carburants. Belgian Patent 422, 877. *Chemical Abstracts*. **1938**, 32, 4313;
19. Rathmann, R.; Szklo, A.; Schaeffer, R. Targets and results of the Brazilian Biodiesel Incentive Program – Has it reached the promise land? *Applied Energy*. **2012**, 97, 91-100;
20. BRASIL. Disposições da Criação das Bases à Produção de Biocombustíveis no Brasil. Gabinete da Casa Civil; Câmara de Política de Recursos Naturais, 2007. Disponível em: <<http://www.presidencia.gov.br/>>. Acessado em 30 de agosto de 2014;
21. BRASIL. Lei Nº 11.097, de 13 de Janeiro de 2005. Presidência da República, 2005. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br>. Acessado em 18 de maio de 2014;
22. BRASIL. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro, 2013;
24. Garcez, C. A. G.; Vianna, J. N. S. Brazilian biodiesel policy: social and environmental considerations of sustainability. *Energy*. **2009**, 34, 645–54;
25. Bergmann, J. C.; *et al.* Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Review*. **2013**, 21, 411-420;
26. BRASIL. Resolução ANP Nº 65. Brasília: Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis, de 9 de dezembro de 2011, Diário Oficial da União de 12 de dezembro de 2011;
27. Ribeiro, N.; *et al.* The role of additives for diesel blended (ethanol or biodiesel) fuel: a review. *Energy & Fuels*. **2007**, 21, 2433-2445;
28. Shay, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. *Biomass and Bioenergy*. **1993**, 4, 4, 227-242;
29. Santana, I. Emissão de gases poluentes por descarga de veículos do ciclo diesel provocadores de deterioramento do meio ambiente: busca de soluções para amenizar ou controlar o problema, FEAMIG: Belo Horizonte, 2012;

30. Faria, R. C. M.; Rezende, M. J. C.; *et al.* Desenvolvimento e validação de metodologia de análises de misturas biodiesel:diesel utilizando cromatografia gasosa-espectrometria de massas. *Quim. Nova.* **2007**, 30, 8, 1900-1905;
31. Rissman, J.; Kennan, H. Advanced Diesel internal combustion engines. *American Energy Innovation Council.* **2013**, 202, 480-9121;
32. BRASIL. Resolução ANP N° 65. Brasília: Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis, de 9 de dezembro de 2011, Diário Oficial da União de 12 de dezembro de 2011;
33. BRASIL. Resolução ANP N° 14. Brasília: Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis, de 11 de maio de 2012, Diário Oficial da União de 18 de maio de 2012;
34. BRASIL. Resolução ANP N° 7. Brasília: Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis, de 19 de março de 2008. Diário Oficial da União de 20 de março de 2008;
35. Murugesan, A.; Umaranib, C.; *et al.* Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* **2009**, 13, 3, 653-662;
36. Berchmans, H. J.; Hirata, S. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. *Bioresource Technology.* **2008**, 99, 1716–21;
37. Stumborg, M.; Wong, A.; Hogan, E. Hydroprocessed vegetable oils for diesel fuel improvement. *Biores. Technol.* **1996**, 56, 13-18;
38. Yaakob, Z.; Mohammad, M.; Mohammad, A.; Alam, Z.; Sopian, K. Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil. *Renewable and Sustainable. Energy Reviews.* **2013**, 18, 184–193;
39. Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* **2006**, 10, 3, 248-268;
40. Srivastava, A.; Prasad, R. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* **2000**, 4, 2, 111-133;
41. Barnwal, B. K.; Sharma, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2005, 9, 4, 363-378;
42. Freitas, J. G.; Albuquerque, F. A.; *et al.* Análise da mamoeira na microrregião de Irecê-BA. *Inclusão Social e Energia.* Anais Embrapa Algodão. **2010**, 1151-1156;
43. Maia, R. R. D. S. Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB): implicações de uma análise custo benefício. Mestrado em Gestão Econômica do Meio

Ambiente – Programa de Pós-Graduação do Departamento de Economia da Universidade de Brasília (UnB), **2012**;

44. Rincon, L. E.; Jaramillo, J. J.; Cardona, C. A. Comparison of feedstocks and Technologies for biodiesel production: an environmental and techno-economic evaluation. *Renewable Energy*. **2014**, 69, 479-487;

45. Sharma, Y.; C.; Singh, B.; Upadhyay, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. *Fuel*. **2008**, 87, 12, 2355-2373;

46. Kumar, N.; *et al.* Performance and emission characteristics of biodiesel from different origins: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2013**, 21, 633-668;

47. Bergmann, J. C.; Tupinambá, D. D.; Costa, O. Y. A.; Almeida, J. R. M.; Barreto, C. C.; Quirino, B. F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2013**, 21, 411-420;

48. Hanna, M. A.; Iscon, L.; Campbell, J. Biodiesel: current perspective and future. *Journal of Scientific and Industrial Research*. **2005**, 64, 854 – 857;

49. BRASIL. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2014. Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acessado em 20 de setembro de 2014;

50. BRASIL. Boletim mensal do biodiesel (dezembro de 2014). Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acessado em 15 de janeiro de 2015;

51. Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scablo, A. Biodiesel de soja - taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*. **2005**, 28, 1, 19-13;

52. Macedo, C. C. S.; Abreu, F. R.; Tavares, A. P.; Alves, M. B.; Zara, L. F.; Rubin, J. C.; Suarez, P. A. Z. New heterogeneous metal-oxides based catalyst for vegetable oil transesterification. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **2006**, 17, 7, 1291-1296;

53. Lapuerta, M.; Herreros, J. M.; Lyons, L. L.; García-Contreras, R.; Briceno, Y. Effect of the alcohol type used in the production of waste cooking oil biodiesel on diesel performance and emissions. *Fuel*. **2008**, 87, 3161-3169;

54. Sanli, H.; Canakci, M. Effects of different alcohol and catalyst usage on biodiesel production from different vegetable oils. *Energy & Fuel*. **2008**, 22, 2713-2719;

55. Demirbas, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*. **2009**, 50, 14-34;

56. Mendow, G.; Veizaga, N. S.; Querini, C. A. Ethyl Ester production by homogeneous alkaline transesterification: influence of the catalyst. *Bioresource Technology*. **2011**, 102, 6385-6391;
57. Pousa, G.; Santos, P. A. G.; Suarez, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. *Energy Police*. **2007**, 35, 5393-5398;
58. Sant'anna, J. P. Biodiesel alimenta motor da economia. *Química e Derivados*. **2003**, 416, 8-18;
59. Demirbas, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Progress in Energy and Combustion Science*. **2005**, 31, 466-487;
60. Clark, S. J.; Wagner, L.; Schrock, M. D.; Pienaar, P. G. Methyl and ethyl soybean esters as renewable fuels for diesel engines. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **1984**, 61, 1632-1638;
61. Encinar, J. M.; Gonzalez, J. F.; Rodriguez-Reinares, A. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Processing Technology*. **2007**, 88, 513-522;
62. Aransiola, E. F.; Ojumu, T. V.; Oyekola, O. O.; Madzimbamuto, T. F.; Ikhu-Omoregbe, D. I. O. A review of current technology for biodiesel production: state of the art. *Biomass & Bioenergy*. **2014**, 61, 276-297;
63. Kusdiana, D.; Saka, S. Kinetics of transesterification in rapesser oil to biodiesel fuel as treted in supercritical methanol. *Fuel*. **2001**, 80, 5, 693-698;
64. Mohan, D.; Pittman Jr, C. U.; Steele, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuels*. **2006**, 20, 848-89;
65. Ma, F.; Hanna, M. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*. **1999**, 70, 1-15;
66. Kusdiana, D.; Saka, S. Kinetics of transesterifi cation in rapesser oil to biodiesel fuel as treted in supercritical methanol. *Fuel*. **2001**, 80, 5, 693-698;
67. Darnoko, D.; Cheryan, M. Kinects of palm oil transesterification in a batch reactor. *Journal of American Oil Chemical Society*. **2000**, 77, 12, 1263-1267;
68. Cordeiro, C. S.; Silva, F. R.; Wypych, F.; Ramos, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Química Nova*. **2011**, 34, 3, 477-486;
69. BRASIL. Resolução ANP N° 50. Brasília: Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis, de 23 de dezembro de 2013, Diário Oficial da União de 24 de dezembro de 2013;

70. Domingos, A. K.; Saad, E. B.; Vechiatto, W. D.; Wilhelm, H. M.; Ramos, L. P. The influence of BHA, BHT e TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (biodiesel). *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **2007**, 18, 2, 416-423;
71. Monyem, A.; Van Gerpen, J. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. *Biomass & Bioenergy*. **2001**, 20, 317-325;
72. Borsato, D.; Cini, J. R. M.; Silva, H. C.; Coppo, R. L.; Angilelli, K. G.; Moreira, I.; Maia, E. C. R. Oxidation kinetics of biodiesel from soybean mixed with synthetic antioxidants BHA, BHT and TBHQ: determination of activation energy. *Fuel Processing Technology*. **2014**, 127, 111-116;
73. Fattah, I. M.; Masjuki, H. H.; Kalam, M. A.; Hazrat, M. A.; Masum, B. M.; Imtenan, S.; Ashraful, A. M. Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2014**, 30, 356-370;
74. Tormin, T. F.; Cunha, R. R.; Richter, E. M.; Munoz, R. A. A. Fast simultaneous determination of BHA and TBHQ antioxidants in biodiesel by batch injection analysis using pulsed-amperometric detection. *Talanta*. **2012**, 99, 527-531;
75. Gowdagiri, S.; Xander, M.; Huang, M.; Oehlschlaneger, M. A. A diesel engine study of conventional and alternative diesel and jet fuels: ignition and emissions characteristics. *Fuel*. **2014**, 136, 253-260;
76. Higgins, B.; Siebers, D.; Mueller, C. Effects of 2-Ethylhexyl Nitrate on Diesel-Spray Process. Sandia National Laboratory, Canada, 1998;
77. Knothe, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*. **2007**, 88, 669-677;
78. Mothé, C. G.; Azevedo, A. D. *Análise Térmica de Materiais*. I Editora, São Paulo: I Editora, 2002;
79. Mothé, C. G.; Correia, D. Z.; Castro, B. C. S.; Caitano, M.; Otimização da Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Mamona. *Revista Analytica*. **2005**, 19;
80. Conceição, M. M.; et al. Dynamic kinetic calculation of castor oil biodiesel. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **2007**, 87, 865-869.
81. Dantas, M. B.; Conceição, M. M.; Fernandes Jr, V. J.; Santos, N. A.; Rosenhaim, R.; Marques, A. L. B.; Santos, I. M. G.; Souza, A. G. Thermal and kinetic study of corn biodiesel obtained by the methanol and ethanol routes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **2007**, 87, 835-839;

- 82.** Knothe, G.; Kenar, J. A. Determination of the fatty acid profile by ¹H-NMR spectroscopy. *European Journal of Lipid Science and Technology*. **2004**, 106, 88-96;
- 83.** Vigli, G.; Philippidis, A.; Spyros, A.; Dais, S. Classification of edible oils by employing ³¹P and ¹H NMR spectroscopy in combination with multivariate statistical analysis. A proposal for the detection of seed oil adulteration in virgin olive oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **2003**, 51, 5715–5722;
- 84.** Silverstein, R. M.; Webster, F. X. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2000;
- 85.** Hoekmana, S. K.; Broch, A.; Robbins, C.; Cenicerros, E.; Natarajan, M. Review of Biodiesel composition, properties, and specifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2012**, 16, 143;
- 86.** Knothe, G.; “Designer” Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to improve Fuel Properties. *Energy & Fuels*. **2008**, 22, 1358–1364;
- 87.** Menezes, E. W.; *et al.* Effect of ethers and ether/ethanol additives on the physicochemical properties of diesel fuel and on engine tests. *Fuel*. **2006**, 85, 815-822;
- 88.** Pieterse, J. A. Z.; Eijk, S. V.; Dijk, H. A. J. V.; Brink, R. W. V. D. On the potential of absorption and reactive adsorption for desulfurization of ultra low-sulfur commercial diesel in the liquid phase in the presence of fuel additive and biodiesel. *Fuel Processing Technology*. **2011**, 92, 2, 616-623;
- 89.** Lang, X.; Dalai, A. K.; Bakhshi, N. N.; Reaney, M. J.; Hertz, P. B. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. *Bioresource Technology*. **2001**, 80, 53-62;
- 90.** Chaves, E. S.; Saint'Pierre, T. D.; Santos, E. J.; Tormen, L.; Bascunã, V. L. A. F.; Curtis, A. J. Determination of Na and K in biodiesel by flame atomic emission spectrometry and microemulsion sample preparation. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **2008**, 19, 856-861;
- 91.** Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. **2001**, 92, 405-416;
- 92.** Bhale, P. V.; Deshpande, N. V.; Thombre, S. B. Improving the low temperature properties of biodiesel fuel. *Renewable Energy*. **2009**, 34, 794-800;
- 93.** Dunn, R. Effects of minor constituents on cold flow properties and performance of biodiesel. *Progress in Energy and Combustion Science*. **2009**, 35, 6, 1-9;

94. Kamalesh, A.; Purnanand, V. B. Biodiesel properties and automotive system compatibility issues. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2015**, 41, 777-798;
95. Atabani, A. E.; Silitonga, A. S.; Bradruddin, I. A.; Mahlia, T. M. I.; Masjuki, H. H.; Mekhilef, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2012**, 16, 2070-2093;
96. Costa Neto, P. R.; Rossi, L. F. S.; Zagonel, G. F.; Ramos, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*. **2000**, 4, 23;
97. Saeed, K.; Pullen, J. An overview of biodiesel oxidation stability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2012**, 16, 5924-5950;
98. Yaakob, Z.; *et al.* A review on the oxidation stability of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2014**, 35, 136-153;
99. Karavalakis, G.; *et al.* Evaluation of the stability of diesel/biodiesel blends. *Fuel*. **2010**, 89, 2483-2489;
100. Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*. **2009**, 32, 6, 1596-1608;
101. Monteiro, M. R.; *et al.* Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. *Talanta*. **2008**, 77, 593-605;
102. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Determinação do resíduo de carbono de Ramsbottom. Norma brasileira ABNT NBR 14318:2012. Rio de Janeiro: ABNT, 2012;
103. Ferrarri, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A. Biodiesel: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*. **2005**, 28, 19-23;
104. Marafí, A. *et al.* Studies o hydrotreating of diesel streams from different Kuwait crudes for ultralow súlfur diesel production. *Energy Fuels*. **2007**, 21, 3401-3405;
105. Joshi, H.; Moser, B. R.; Toler, J.; Walker, T. Preparation and fuel properties of mixtures of soybean oil methyl and ethyl esters. *Biomass & Bioenergy*. **2010**, 34, 14-20;