

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CÂMPUS MEDIANEIRA**

HELTON ROGGER REGATIERI

**ESTUDO DA TERMODEGRADAÇÃO EM BIODIESEL DE SOJA E
GORDURA ANIMAL**

DISSERTAÇÃO

**MEDIANEIRA
2016**

HELTON ROGGER REGATIERI

**ESTUDO DA TERMODEGRADAÇÃO EM BODIESEL DE SOJA E
GORDURA ANIMAL**

Dissertação apresentada como requisito final para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais – PPGTAMB – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Câmpus Medianeira.

Discente: Helton Rogger Regatieri

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Elizandra Sehn

Coorientador: Prof. Dr. Gustavo V. B. Lukasiewicz

**MEDIANEIRA
2016**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

R333e

Regatieri, Helton Rogger

Estudo da termodegradação em biodiesel de soja e gordura animal/
Helton Rogger Regatieri– 2016.

114 f. : il. ; 30 cm.

Orientadora: Profa. Dra. Elizandra Sehn

Coorientador: Prof. Dr. Gustavo V. B. Lukasiewicz

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do
Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais.
Medianeira, 2016.

Inclui bibliografias.

1.Biodiesel. 2.Soja. 3.– Caracterização físico-química. 4.
Termodegradação- Dissertações. I. Sehn, Elizandra orient. II.
Lukasiewicz, Gustavo V. B. coorient. III. Universidade Tecnológica
Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia
Ambientais. IV. Título.

CDD: 620.1

Biblioteca Câmpus Medianeira
Fernanda Cristina Gazolla Bem dos Santos 9/1735



TERMO DE APROVAÇÃO

ESTUDO DA TERMODEGRADAÇÃO EM BIODIESEL DE SOJA E GORDURA ANIMAL

Por

HELTON ROGGER REGATIERI

Essa dissertação foi apresentada às catorze horas, do dia vinte e cinco de maio de dois mil e dezesseis, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, Linha de Pesquisa Tecnologias de Tratamento e Valorização de Resíduos, no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dra. Elizandra Sehn (Orientadora – PPGTAMB)

Prof. Dr. Gustavo Vinicius Bassi Lukasiewicz (Coorientador – PPGTAMB)

Profa. Dra. Michelle Budke Costa (Membro Interno – UTFPR)

Prof. Dr. Luis Carlos Malacarne (Membro Externo – UEM)

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, detentor de toda a ciência e sabedoria, pois Ele fundou os mares, esquadrinhou a Terra e orquestrou os mundos, não tendo ninguém que Lhe ensinasse, mas antes foi Ele o Mestre da Sabedoria. Por isso escreveu o Rei Salomão que a Sabedoria estava com Ele desde a eternidade como Seu primeiro Aluno.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, em especial ao Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Tecnologias Ambientais pela oportunidade de realizar o mestrado.

Especial agradecimento à professora Dra. Elizandra Sehn e ao professor Dr. Gustavo Lukasiwicz pela orientação, companheirismo, amizade e ensinamentos. Agradeço por Deus ter colocado-os na trajetória da minha vida, pois aprendi muito com eles e sempre serei grato por tudo que fizeram por mim.

À Universidade Estadual de Maringá e ao doutorando Elton de Lima Savi, membro do grupo GEFM pela gentileza e empenho na realização das medidas de densidade, calor específico e dn/dT .

A minha melhor amiga e fiel companheira, minha amada esposa Daniella, de quem me orgulho muito por infinitos motivos. A ela agradeço pelo incentivo e paciência.

Aos meus sogros, Daniel e Silvia que posso, sem dúvida alguma, chamar de pai e mãe, pois fizeram e fazem sempre de tudo em prol do meu sucesso.

RESUMO

REGATIERI, Helton R. **Estudo da termodegradação em biodiesel de soja e gordura animal**, 2016, Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2016.

O Brasil é o segundo maior produtor de biodiesel no cenário mundial, produzindo 3,4 milhões de m³ por ano, e tendo como matéria-prima primordial o óleo de soja e posteriormente a gordura animal. Devida à vasta utilidade e desafios apresentados pela utilização destas duas matérias-primas esta pesquisa teve como enfoque investigar as propriedades destes dois biodieseis comercialmente disponíveis, visando avaliar o comportamento das amostras em relação ao processo de termodegradação. Para tanto, ambos biodieseis, um derivado 100% de óleo de soja (BSO) enquanto o outro é 50% de óleo de soja e 50% de gordura animal (BSG) foram termodegradados a 130°C para os tempos de 00, 03, 06, 09, 12, 24 e 36 horas. As amostras foram submetidas às análises de densidade, viscosidade, poder calorífico, índice de acidez, ponto de nuvem (PN), ponto de fluidez (PF), calor específico, coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT), espectroscopia na região UV/Vis e infravermelho médio. Além disso, as amostras foram analisadas por meio dos termogramas TG, DTG e DSC. Com relação aos dados de densidade, as amostras de BSG apresentaram valores inferiores em comparação com BSO. Semelhantemente, a viscosidade dinâmica a 40°C, energia de ativação e índice de acidez para a amostra BSO 36h demonstra valores superiores a BSG 36h, pois à medida que a amostra de origem vegetal é degradada a mesma sofre quebra das duplas ligações que gera maior número de produtos resultando em maior alteração das suas características. Porém, o PN e PF são superiores para a amostra BSG, devido à composição de gordura animal presente na amostra. Ao analisar os parâmetros de poder calorífico, calor específico e dn/dT , observou-se que essas propriedades não variaram significativamente entre as amostras. Os resultados demonstram que todas as amostras perderam qualidade à medida que o tempo de termodegradação aumentou. Indicando assim, que a termodegradação gera produtos prejudiciais a qualidade da amostra e impossibilita a mesma de ser utilizada como combustível comercial. Dentre as diversas propriedades examinadas, a viscosidade, o índice de acidez e a densidade indicam com maior clareza o deterioramento do combustível à medida que o mesmo é termodegradado. Para ambos os biodieseis, as amostras termodegradadas por até 06 horas apresentaram características aceitáveis pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Palavras-chave: Biodiesel. Termodegradação. Caracterização físico-química.

ABSTRACT

REGATIERI, Helton R. **Thermal degradation study of soy and animal fat-based biodiesel**, 2016, Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2016.

Brazil is the second largest producer of biodiesel worldwide producing 3.4 million m³ per year, having soybean and animal fat as primary feedstocks. Due to the wide utility and challenges presented by the use of these two feedstocks, this study investigated the properties of two commercially available biodiesels, in order to evaluate the behavior of the samples in relation to the process of thermal degradation. Both biodiesels, one derived from 100% soybean oil (BSO) while the other 50% soybean oil and 50% animal fat (BSG), were subjected to thermal degradation at 130°C for different period of times: 00, 03, 06, 09, 12, 24 and 36 hours. The samples underwent the following analysis: density, viscosity, calorific value, acid value, cloud point (CP), pour point (PP), specific heat, thermal coefficient of refractive index (dn/dT), visible and mid-infrared spectroscopy. In addition, samples were analyzed by means of TG, DTG and DSC. The results regarding the samples' density showed lower values for BSG compared to BSO. Likewise, the dynamic viscosity at 40°C, activation energy and acidity index for the BSO 36h sample showed values superior to BSG 36h, because as biodiesel from vegetable feedstock is degraded, it suffers breakage of the double bonds that generates a greater number of products resulting in greater change in the sample's characteristics. However, CP and PP were found to be superior for the BSG sample due to its percentage of animal fat composition. By analyzing the calorific value, specific heat and dn/dT , it was observed that these properties did not vary significantly between samples. The results showed that all samples suffered some transformation resulting in the loss of fuel quality as the thermal degradation time increased. Thus, indicating that thermal degradation of samples generated products adverse to the sample's quality, which unable it from being used as commercial fuel. Among the examined properties, viscosity, acid number and density indicate with greater clearness the deterioration of fuel. For both biodiesels, samples which were thermally degraded up to 06 hours presented values acceptable by Brazilian's National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP).

Keywords: Biodiesel. Thermal degradation. Physical chemical characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Novos percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional	21
Figura 2 - Produção de biodiesel em diversos países	22
Figura 3 - Participação das matérias-primas usadas na produção de biodiesel no Brasil	23
Figura 4 - Representação de um ácido graxo	25
Figura 5 – Reação de transesterificação de um triglicerídeo genérico na presença de um catalisador	26
Figura 6 - Esquema de transesterificação de um triglicerídeo com o metanol na presença de um catalisador	27
Figura 7 - Esquema ilustrativo do processo de degradação das amostras de biodiesel.....	39
Figura 8 - Esquema de montagem do spindle cilíndrico no Reômetro Brookfield DV-III	43
Figura 9 - Esquema da montagem experimental para obtenção do Ponto de Névoa	46
Figura 10 - Diagrama esquemático da montagem utilizada	48
Figura 11 - Ilustração da reflexão/refração no arranjo cubeta-amostra ...	49
Figura 12 - Configuração experimental da interferometria óptica. O detalhe mostra o padrão das franjas de interferência formadas na posição do fotodiodo	50
Figura 13 - Comparativo dos valores da densidade das amostras BSG e BSO 00h	52
Figura 14 - Valores da densidade para as amostras BSG termodegradadas	54
Figura 15 - Valores da densidade para as amostras BSO termodegradadas	54
Figura 16 - Valores da densidade das amostras BSG e BSO em função do tempo de termodegradação na temperatura de 20 °C.....	55
Figura 17 - Valores do coeficiente de expansão térmica volumétrica (β) em função da temperatura para amostra BSG.....	57

Figura 18 - Valores do coeficiente de expansão térmica volumétrica (β) em função da temperatura para amostra BSO.....	57
Figura 19 - Valores do coeficiente de expansão térmica volumétrica (β) em função do tempo de termodegradação para amostras BSG e BSO a 30°C	58
Figura 20 - Média do perfil de viscosidade para as amostras BSG e BSO 00h	60
Figura 21 - Ln da viscosidade em escala logarítmica em função do inverso da temperatura para amostras BSG e BSO 00h	60
Figura 22 - Comportamento das amostras BSG termodegradadas por 03, 06, 09, 12, 24 e 36 horas em relação à amostra não degradada. As linhas contínuas representam o ajuste teórico	61
Figura 23 - Comportamento das amostras BSO termodegradadas por 03, 06, 09, 12, 24 e 36 horas em relação à amostra BSO não degradada	62
Figura 24 - Viscosidade dinâmica das amostras BSG e BSO em função do tempo de termodegradação a 40°C	63
Figura 25 - Relação entre a Viscosidade, Energia de Ativação e Temperatura para as amostras BSG e BSO 00h	65
Figura 26 - Viscosidade Cinemática a 40°C para diferentes amostras de biodiesel.....	67
Figura 27 - Comportamento do poder calorífico em relação ao tempo de degradação	69
Figura 28 - Índice de acidez das amostras em função do tempo de termodegradação	71
Figura 29 - Ponto de Névoa em função do tempo de termodegradação das amostras BSG e BSO.....	73
Figura 30 - Ponto de fluidez em função do tempo de termodegradação das amostras BSG e BSO.....	73
Figura 31 - Calor específico das amostras BSG e BSO em função do tempo de termodegradação	75
Figura 32 - dn/dT das amostras BSG e BSO em função do tempo de termodegradação	76
Figura 33 - Espectro de absorção para as amostras BSG e BSO 00h.....	77

Figura 34 - Espectro das amostras BSG termodegradadas em relação à amostra BSG 00h	78
Figura 35 - Espectro das amostras termo-oxidadas em relação à amostra BSO	79
Figura 36 - Espectro IR para amostras BSG e BSO 00h	80
Figura 37 - Comprimento de onda de 3009 e 722 cm^{-1} onde são observáveis as interações de C=C	81
Figura 38 - Variação dos picos para as amostras BSG 00h até 36h no número de onda de 1745 cm^{-1}	82
Figura 39 - Número de gaussianas necessárias para realizar o ajuste do pico em característico do biodiesel em 1745 cm^{-1} para amostra BSG	83
Figura 40 - Variação dos picos para as amostras BSO 00h até 36h no número de onda de 1745 cm^{-1}	84
Figura 41 - Número de gaussianas necessárias para realizar o ajuste do pico em característico do biodiesel em 1745 cm^{-1} para amostra BSO	85
Figura 42 - TG e DTG das amostras BSG e BSO 00h	86
Figura 43 - TGA e DSC das amostras BSG e BSO	88
Figura 44 - TG e DTG das amostras BSG termodegradadas	89
Figura 45 - TG e DTG das amostras BSO termodegradadas	91
Figura 46 - Fluxo de calor em mW obtido das amostras BSG e BSO termodegradadas	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estrutura molecular dos triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos	24
Tabela 2 - Percentual de composição de ácidos graxos em diferentes óleos	25
Tabela 3 - Normas de controle de qualidade aprovadas pela ANP para o biodiesel	30
Tabela 4 - Comparativo da densidade e viscosidade do diesel e biodiesel	30
Tabela 5 - Comparativo da Densidade, Viscosidade e Poder Calorífico de diferentes matérias-primas.....	32
Tabela 6 - Amostras de biodiesel.....	38
Tabela 7 - Amostras termodegradadas	39
Tabela 8 - Comparativo da densidade do biodiesel BSG e BSO 00h.....	53
Tabela 9 - Valores da densidade e do coeficiente de expansão térmica para as amostras BSG e BSO	58
Tabela 10 - Energia de ativação em função do tempo de termodegradação	65
Tabela 11 - Valores da Viscosidade Dinâmica e Densidade a 40°C usados para o cálculo da Viscosidade Cinemática	67
Tabela 12 – Poder calorífico para diferentes amostras de biodiesel	68
Tabela 13 - Comparativo do calor de combustão entre o diesel fóssil, BSG e BSO	69
Tabela 14 - Índice de acidez para todas as amostras	70
Tabela 15 - Resultados obtidos para o Ponto de Névoa e Ponto de Fluidez das amostras BSG e BSO e suas respectivas amostras termodegradadas	72
Tabela 16 – Modos vibracionais analisados por FTIR.....	79
Tabela 17 - Temperatura de Máxima de Perda de Massa para as amostras BSG e BSO em razão do tempo de termodegradação	88
Tabela 18 - Temperatura de máxima de perda de massa e porcentagem de perda para as diferentes fases ocorridas para as amostras BSG em função do tempo de termodegradação	90

Tabela 19 - Temperatura máxima de perda de massa e porcentagem de perda para as diferentes fases ocorridas para as amostras BSO em função do tempo de termodegradação	91
--	-----------

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	3
RESUMO	6
ABSTRACT	7
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	11
SUMÁRIO	13
1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVOS.....	17
2 REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1 A IMPORTÂNCIA DO BIODIESEL.....	18
2.1.1 Vantagens do biodiesel em relação ao óleo diesel.....	18
2.1.2 Desafios à implantação do biodiesel.....	20
2.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	21
2.2.1 Composição química de óleos vegetais e gordura animais.....	23
2.2.2 Transesterificação.....	26
2.3 BIODIESEL DE ÓLEO DE SOJA E GORDURA ANIMAL.....	29
2.3.1 Características físico-químicas do biodiesel.....	29
2.4 ESTABILIDADE À DEGRADAÇÃO DO BIODIESEL.....	33
2.4.1 Estabilidade Oxidativa.....	33
2.4.2 Estabilidade Térmica.....	35
2.4.3 Estabilidade durante armazenamento.....	36
2.4.4 Estabilidade do biodiesel de origem vegetal e animal.....	36
3 MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 AMOSTRAS.....	38
3.2 METODOLOGIA.....	39
3.2.1 Densidade.....	39
3.2.2 Viscosidade.....	40
3.2.3 Poder Calorífico.....	45
3.2.4 Índice de Acidez.....	45
3.2.5 Ponto de Névoa e Ponto de Fluidez.....	46
3.2.6 Calor Específico.....	47
3.2.7 Interferometria Óptica.....	48
3.2.8 Espectroscopia Óptica na região do Vis.....	50
3.2.9 Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	51
3.2.10 Análises Termogravimétrica.....	51
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1 DENSIDADE.....	52
4.2 VISCOSIDADE.....	59
4.2.1 Viscosidade Dinâmica (η).....	59
4.2.2 Energia de Ativação de Fluxo (E_A).....	63
4.2.3 Viscosidade Cinemática (μ).....	66
4.3 PODER CALORÍFICO.....	68
4.4 ÍNDICE DE ACIDEZ.....	70
4.5 PONTO DE NUVEM E FLUIDEZ.....	72
4.6 CALOR ESPECÍFICO.....	74

4.7	INTERFEROMETRIA ÓPTICA.....	75
4.8	ESPECTROSCOPIA ÓPTICA (VIS).....	76
4.9	ESPECTROSCOPIA ÓPTICA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	79
4.10	TERMOGRAMAS	85
5	CONCLUSÃO.....	94
	REFERÊNCIAS.....	96
	ANEXO I.....	101
	ANEXO II.....	113

1 INTRODUÇÃO

A dependência, praticamente exclusiva, dos combustíveis derivados do petróleo, razões socioeconômicas e a ampliação da percepção ambiental da população, têm favorecido a utilização de combustíveis de fontes renováveis. O intuito é minimizar a dependência dos derivados de petróleo, atentar para a preservação do meio ambiente e atender as demandas da população por fontes alternativas mais limpas. Dentre várias possibilidades, o biodiesel, biocombustível obtido por meio da transesterificação de óleos, é um dos mais promissores para substituição parcial do óleo diesel em motores à combustão interna.

A matéria-prima do biodiesel, diferentemente do óleo diesel, é renovável e diversificada, pois este biocombustível pode ser produzido de diversas plantas oleaginosas, como: algodão, canola, girassol, milho, soja, dentre outras, ou até mesmo de gordura animal, como: sebo bovino, óleo de frango e banha suína. Cada matéria-prima possui características próprias que são transferidas ao biodiesel, gerando propriedades físico-químicas diferentes em cada combustível. Não somente a matéria-prima, mas também o processo de produção, como o tipo de álcool e catalizador utilizados, influencia no resultado final. Isso torna a padronização das propriedades do biodiesel difícil. Com objetivo de minimizar tais distinções, metodologias rigorosas foram estabelecidas para controle de qualidade deste combustível.

Devido à distinção das características do biodiesel de diferentes matérias-primas, antes da sua utilização é necessário que análises para cumprimento dos padrões estabelecidos pelo órgão regulador sejam observadas. Atualmente, são estabelecidos limites para os valores de viscosidade cinemática, massa específica, teor de éster, estabilidade à oxidação, dentre outros. Porém, é imprescindível o entendimento das demais propriedades específicas de cada tipo de biodiesel, levando em consideração todos os fatores que podem influenciar uma mudança no seu comportamento. Para tanto, o estudo de parâmetros como o calor específico e o coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT) pode ser interessante para analisar o comportamento do biodiesel em relação às mudanças de temperatura e tempo de armazenagem.

O resultado da variação de temperaturas para limites inferiores causa prejuízo ao desempenho do motor, pois o biodiesel é sensível à utilização em temperaturas próximas de seu ponto de névoa. Semelhantemente, a elevação da temperatura também causa interferência na qualidade deste biocombustível, pois o biodiesel é auto-oxidativo, e o aumento da temperatura acarreta a aceleração deste processo degradativo. Fatos como estes podem ser observados durante a produção, mas principalmente durante o transporte e armazenamento deste combustível. Se transportado ou armazenado de forma incorreta, sem considerar a temperatura ambiente e também a temperatura no interior do recipiente de armazenamento, as chances de deteriorização na qualidade do produto que sai da unidade produtora para o consumidor, podem ser aumentadas, fornecendo a seus consumidores um produto de qualidade inferior ao relatado no certificado de qualidade do produto.

A submissão do combustível a temperaturas elevadas por certo período de tempo, pode causar danos irreversíveis a este. Essa degradação térmica ou termodegradação ocasiona a perda das características peculiares do biodiesel. Sendo assim, o estudo do efeito da termodegradação no biodiesel por meio de técnicas e métodos comumente utilizados e disponíveis, assim como métodos alternativos, é necessário a fim de averiguar a qualidade deste biocombustível.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral desta pesquisa consiste em estudar as propriedades físico-químicas de dois tipos diferentes de biodieseis comercialmente disponíveis no Brasil: (1) derivado 100% de óleo de soja; (2) derivado 50% de óleo de soja e 50% de gordura animal, visando avaliar o comportamento desses em relação à termodegradação.

Os objetivos específicos são:

- Avaliar o comportamento da densidade em função da variação de temperatura;
- Determinar o comportamento da viscosidade em função da temperatura, assim como aplicar modelos teóricos para descrevê-lo;
- Estudar o comportamento da energia liberada pela combustão das amostras;
- Determinar o índice de acidez das amostras;
- Avaliar o comportamento das amostras quando submetidas à baixa temperatura, medindo assim o ponto de névoa e de fluidez;
- Determinar o valor do calor específico em função do tempo de termodegradação;
- Estudar o comportamento do coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT);
- Caracterizar as propriedades ópticas em função da termodegradação;
- Determinar possíveis alterações nos grupos funcionais devido à termodegradação na região do infravermelho e;
- Avaliar o comportamento termogravimétrico das amostras.
- Avaliar as amostras separadamente para fazer um comparativo entre as matérias-primas, com intuito de verificar a sua influência em tais propriedades.
- Comparar as amostras que não sofreram termodegradação com aquelas que foram termodegradadas para concluir quais os parâmetros que foram mais influenciados pela termodegradação, facilitando a sugestão da(s) melhor(es) análise(s) para determinar a submissão do biodiesel a algum processo de termodegradação.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 A IMPORTÂNCIA DO BIODIESEL

O biodiesel é uma alternativa sustentável frente aos combustíveis de origem fósseis, pois uma das fontes de matéria prima são as diversas plantas oleaginosas, as quais podem ser cultivadas em diferentes regiões climatológicas. Além disso, o biodiesel também pode ser derivado da gordura animal como, cebo bovino e gordura suína. O órgão regulador da utilização do biodiesel em território nacional é a Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP) que define e classifica-o como, um combustível para o uso em motores à combustão interna com ignição por compressão, sendo o mesmo renovável e biodegradável [1]. Com base nesta definição, nota-se que a utilidade deste biocombustível está ligada majoritariamente ao setor de transporte rodoviário, que tem crescido drasticamente devido à precariedade do transporte coletivo, escassez de alternativas de locomoção, como ferrovias ou hidrovias, e em razão da facilidade da aquisição de automóveis para uso particular.

O setor de transporte possui uma grande influência no consumo energético mundial, 30%, sendo o segundo maior consumidor de energia ficando apenas atrás do setor industrial [2]. Dentre todos os meios de transporte, o transporte rodoviário é o maior consumidor de energia, sendo este abastecido capitalmente por derivados do petróleo, totalizando 97% [3]. Uma vez que este setor só tende a aumentar, a diversificação ou até mesmo a substituição desses combustíveis por fontes alternativas, como o biodiesel, é uma das soluções palpáveis. Sendo assim, esse incremento demandará cada vez mais um maior volume de combustível, que numa projeção futura não poderá ser suprida apenas pela utilização do petróleo e seus derivados, pois são de fonte esgotável.

2.1.1 Vantagens do biodiesel em relação ao óleo diesel

Além de ser extraído de fontes renováveis, outras vantagens fazem do biodiesel uma alternativa atraente para substituir a utilização do óleo diesel tanto

em motores automotivos quanto no setor industrial. A seguir as vantagens citadas levam em consideração o aspecto ambiental, econômico e social.

Dentre as diversas vantagens encontradas na literatura é citada que o biodiesel pode ser considerado carbono-neutro, pois uma das matérias-primas do biodiesel, as plantas oleaginosas, são responsáveis pelo resgate do dióxido de carbono liberado durante o processo de combustão em motores automotivos e industriais [4, 5].

O biodiesel, diferentemente do óleo diesel, é biodegradável e não é tóxico. Possui maior eficiência na combustão, devido ao conteúdo de oxigênio presente na sua composição, que varia entre 10-11% ser superior ao diesel. Essa queima de melhor qualidade é devida à ausência de compostos aromáticos, que em geral, ocasionam combustão incompleta. Esse biocombustível também tem maior número de cetano e menor emissão de monóxido e dióxido de carbono, possui ponto de fulgor mais alto e apresenta em sua composição menor teor de enxofre, em comparação com o diesel [6-8].

Como o biodiesel é um combustível que pode ser produzido nacionalmente, em grande escala, e de diferentes fontes, devido ao imenso território disponível e a vasta biodiversidade do país, o custo de produção por hectare pode ser inferior a países cujo território e biodiversidade são limitantes. Fator esse, decisivo para reforçar o saldo da balança comercial internacional por meio da venda deste combustível, enquanto gerando receitas e dividendos para as plantações de oleaginosas.

As vantagens que a produção de biodiesel oferece a sociedade estão primordialmente ligadas a vida rural, pois ocasiona geração de empregos diretos e indiretos, tanto em plantações e/ou no processo de fabricação e transporte. Essa oportunidade oferece outra fonte de renda para as comunidades ao redor do empreendimento, proporcionando o desenvolvimento local. Outro fato é a influência que a produção e processamento da matéria-prima do biodiesel acarretam na vida urbana. Uma vez que, havendo empreendimentos e emprego para as famílias no meio rural, há um retardo no êxodo rural, resultando na minimização do alastramento urbano, que gera favelas, desemprego e tantos outros problemas.

2.1.2 Desafios à implantação do biodiesel

Mesmo o biodiesel sendo mais vantajoso em diversos pontos em relação aos combustíveis fósseis, ainda há alguns desafios que precisam ser superados para que a sua utilidade seja incontestável. Pesquisas atuais tentam reduzir a emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x) que podem ser nocivos à saúde humana, como o dióxido de nitrogênio (NO_2). Algumas soluções possíveis para a redução da emissão de NO_x encontradas são: uso de catalisadores, modificação de parâmetros que minimizem emissões e a alteração do tempo de ignição do combustível. Tais medidas já são adotadas na produção de novos veículos [9].

Outra problemática encontrada é a utilização do biodiesel em baixas temperaturas. Em climas frios há um aumento da viscosidade e esse aumento ocasiona problemas de ignição nos motores. Como solução atual a tais dificuldades, a incorporação do biodiesel ao diesel, na formação de blends, é alternativa para evitar danos prejudiciais ao funcionamento dos motores [6, 7]. Embora esta solução temporária não elimine completamente a utilização do diesel de origem fóssil, há uma diminuição na dependência do mesmo, promovendo a utilização, mesmo que menor escala, do biodiesel.

A diferença de manuseio e armazenamento também é uma característica desafiadora do biodiesel, devido ao fato de o biodiesel ser auto-oxidativo. Propriedade está que pode influenciar em outras características do combustível, como gerar um aumento na viscosidade, no índice de acidez, causar mudança de cor do combustível, dentre outras [10].

Apesar de algumas desvantagens apresentadas acima, a expansão do biodiesel não fica impedida, pois este biocombustível apresenta vantagens significativas em relação aos demais combustíveis fósseis. Por esses motivos, em 13 de janeiro de 2005 a Lei nº 11.097 introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e ampliou a competência administrativa da ANP. A partir da publicação da citada lei, a ANP assumiu a atribuição de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel (BX)^a. Desde 1º

^a BX: Nomenclatura específica para determinar a concentração de biodiesel, porcentagem em volume misturado ao diesel do petróleo. Assim, B5, B20 e B100 referem-se, respectivamente às misturas de Biodiesel/Diesel com porcentagens de biodiesel de 5, 20 e 100%

de novembro de 2014, com base na Lei nº13.033 de 24 de setembro de 2014, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil é na verdade uma blenda que contém 7% de biodiesel (B7) [1, 11]. Para confirmar o progresso da utilidade do biodiesel, como combustível automotivo a Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016 alterou a Lei nº 13.033, e relata os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. Segundo a mencionada lei, foi estabelecido o percentual de 8% (oito por cento) de adição obrigatória, em volume, de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em até 12 (doze) meses após a data de promulgação da lei, ou seja, março de 2017. Para os anos seguintes, a lei estabelece que o aumento da porcentagem em volume seja contínuo, sendo de 9% até 2018, e 10% até 2019. A norma ainda autoriza o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) a elevar a mistura obrigatória para até 15% mediante a realização de testes em motores a diesel [12]. A esquemática progressiva deste aumento pode ser observada na Figura 1.



Figura 1 - Novos percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional [12]

No caso do uso no transporte público, ferroviário, navegação interior, em equipamentos e veículos destinados à extração mineral e à geração de energia elétrica, em tratores e demais veículos agrícolas, a lei faculta ainda ao CNPE a deliberação sobre a adição voluntária de biodiesel ao óleo diesel em qualquer percentual acima do obrigatório.

2.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

O boletim mensal dos combustíveis renováveis de maio de 2015, elaborado pelo Ministério de Minas e Energia (MME), exhibe que no ano de 2014

a oferta mundial de biodiesel foi de 29,7 milhões de m³, como pode ser observado na Figura 2.

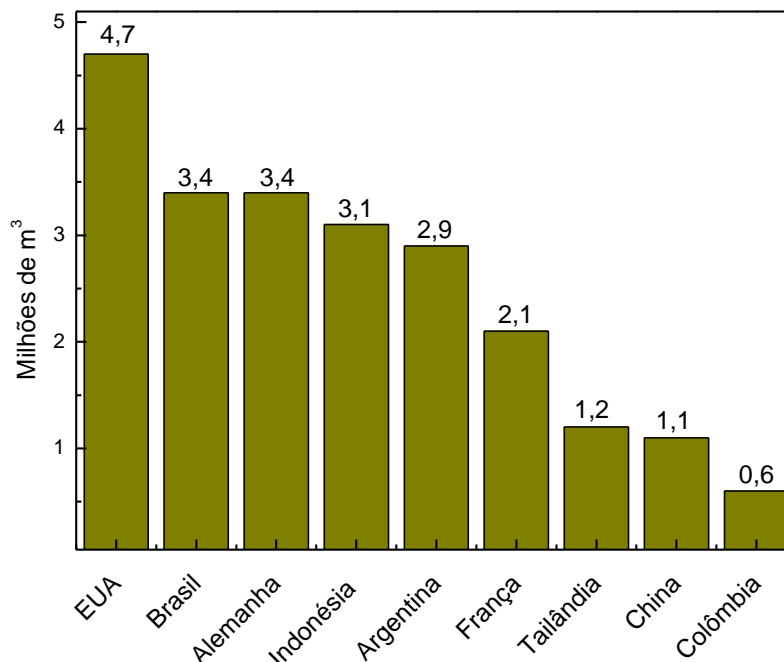


Figura 2 - Produção de biodiesel em diversos países [13]

Do total produzido, os EUA é o maior produtor de biodiesel (4,7 milhões de m³), seguido pelo Brasil e Alemanha (3,4 milhões de m³ cada). Em seguida Indonésia, Argentina, França, Tailândia e China completam a lista dos países que produziram mais de 1 milhão de m³ de biodiesel.

O biodiesel é produzido de fonte renovável, podendo ser de origem vegetal ou animal. As oleaginosas são fontes vegetais renováveis, de onde é extraído um conteúdo de óleo por diferentes técnicas. Os óleos vegetais representam o grupo de maior volume e diversidade, sendo que mundialmente há mais de 350 espécies de oleaginosas que podem ser utilizadas para a produção de biodiesel [2]. Sendo as mais comuns, óleo de soja, girassol, canola, milho, palma e algodão. No Brasil a predominância de cultivo das oleaginosas é do grão de soja. Na Figura 3 pode ser observada a evolução da participação das diferentes matérias-primas usadas na produção do biodiesel nacional entre o ano de 2008 até janeiro de 2016.

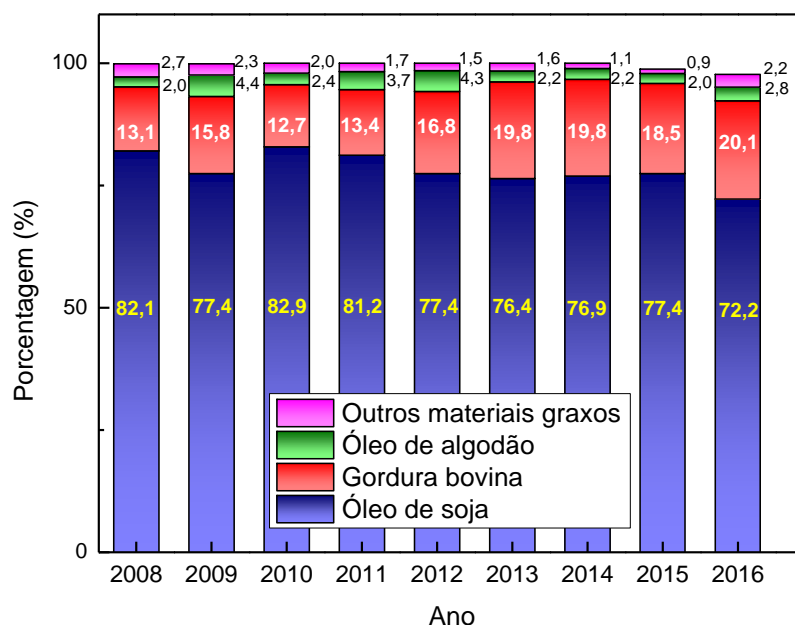


Figura 3 - Participação das matérias-primas usadas na produção de biodiesel no Brasil [12]

Nota-se que devido à grande produção de soja no país, a maior parte, em média 78% do total de biodiesel produzido desde 2008 foi derivado do óleo de soja. A segunda maior fonte é a gordura bovina (17%) seguida pelo óleo de algodão (3%). O restante é atribuído a outros materiais graxos que somam 2%.

2.2.1 Composição química de óleos vegetais e gordura animais

Os óleos vegetais são compostos por triacilgliceróis (96 a 99%) ou triglicerídeos (TAG), que é uma molécula de glicerol ligada a três de ácidos graxos, e ácidos graxos livres. Quando um grupo acilo^b é substituído por um grupo hidroxilo (-OH), o então triglicerídeo é denominado de diacilglicerol ou diglicerídeo (DAG). Quando dois grupos são substituídos é chamado de monoacilglicerol ou monoglicerídeo (MAG) [14]. Na Tabela 1 pode-se verificar essa substituição e suas respectivas nomenclaturas.

^b Grupo acilo: Também denominado de grupo acila, é um grupo derivado de um oxiácido, normalmente um ácido carboxílico, por eliminação de pelo menos um grupo hidroxilo. Os derivados de um ácido carboxílico têm como fórmula general R-CO-.

Tabela 1 - Estrutura molecular dos triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos [14]

Triglicerídeos	Diglicerídeos	Monoglicerídeos
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R}_1 \\ \\ \text{HC}-\text{O}-\text{C}-\text{R}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HC}-\text{O}-\text{C}-\text{R}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HC}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R}_3 \end{array}$

Os ácidos graxos constituintes do óleo vegetal possuem cadeias que geralmente variam de 10 a 24 átomos de carbono, os quais estão ligados a átomos de hidrogênio, oxigênio e carbono. Geralmente os ácidos graxos mais abundantes possuem 18 carbonos. Ainda em relação ao comprimento da cadeia, podem ser de cadeia curta (4 a 6 carbonos), média (8 a 12 carbonos), longa (14 a 18 carbonos) e muito longa (20 ou mais carbonos) [15].

A estrutura química das gorduras animais é semelhante à dos óleos vegetais, pois ambas apresentam triglicerídeos de ácidos graxos. No entanto, essas estruturas diferem no tipo e distribuição desses elementos, quando se combinam com o glicerol. A gordura animal difere do óleo de soja em relação a suas propriedades químicas, pois os óleos vegetais apresentam em sua composição grande quantidade de ácidos graxos insaturados, contrário a gordura animal que apresenta uma quantidade maior de ácidos saturados.

O grau de insaturação é dado pelo número de duplas ou triplas ligações na cadeia do ácido graxo, podendo ser divididos em saturados ou insaturados. Os ácidos graxos saturados são aqueles que não possuem nenhuma dupla ligação, pois tem um número máximo de átomos de hidrogênio na sua molécula [14, 16]. Ao contrário dos insaturados que podem ser subcaracterizado em mono ou poli-insaturados. Quando um par de hidrogênios é removido de um ácido graxo da cadeia, uma ligação dupla é formada e, portanto, denominado como ácido graxo monoinsaturado. Se a remoção de hidrogênio prosseguir, a presença de duas ou mais ligações duplas serão formadas, e denominadas de

ácido graxo poli-insaturado [14]. Observando a Figura 4 verifica-se um ácido graxo saturado.

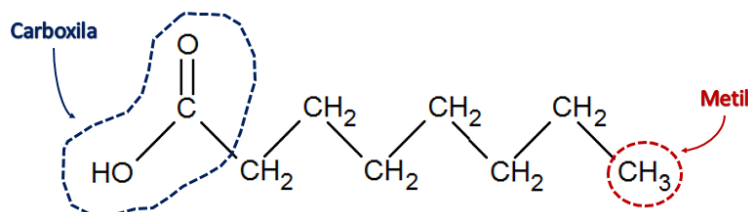


Figura 4 - Representação de um ácido graxo [16]

Os ácidos graxos são geralmente representados na forma C18:0, indicando que o número total de carbonos presente na cadeia é 18 e que não possui nenhuma dupla ligação (0). Na Tabela 2 a seguir são apresentados os principais ácidos constituintes dos óleos.

Tabela 2 - Percentual de composição de ácidos graxos em diferentes óleos [17, 18]

Ácido Graxo	Algodão	Canola	Girassol	Milho	Soja	Gordura Animal
Dodecanoico(C12:0)	-	-	-	-	-	-
Mirístico (C14:0)	2	0,1	-	-	0,1	4
Palmítico (C16:0)	20	3,9	4	9,9	12,52	32
Palmitoleico (C16:1)	-	-	-	-	0,15	-
Esteárico (C18:0)	2	3,1	2	3,1	4,89	23
Oleico (C18:1)	25	60,2	33	29,1	35,45	38
Linoleico (C18:2)	50	21,1	60	56,8	46,48	3
Linolênico (C18:3)	-	11,1	-	1,1	-	-
Araquídico (C20:0)	1	-	1	-	0,33	-
Saturados	25	8,1	7	13	17,84	59
Insaturados	75	82,4	93	87	82,08	41

Analisando a Tabela 2 é possível observar que o óleo de origem animal apresenta maior número de saturações do que os óleos vegetais. Para todos os óleos acima a predominância em percentual é maior para ácidos graxos insaturados, exceto para a gordura animal, no qual prevalecem os ácidos graxos saturados.

2.2.2 Transesterificação

Os óleos vegetais, extraídos das oleaginosas, podem ser utilizados como fonte de combustível em motores a diesel sem a necessidade de serem transformados em biodiesel, pois o ar dentro do motor é comprimido a alta pressão, causando aumento na temperatura suficiente para a combustão do óleo. Todavia, a utilização de óleo *in natura* impede o pleno funcionamento do motor, uma vez que a alta viscosidade, a presença de glicerol e a queima incompleta, ocasiona a formação de resíduos que se acumulam no motor impedindo que o motor atinja seu desempenho máximo. Para minimizar e eliminar esses inconvenientes, a conversão do óleo vegetal em biodiesel é aconselhada [14, 19, 20].

Para tanto, pode-se optar por uma das quatro rotas de produção utilizadas: craqueamento térmico (pirólise), diluição (óleo vegetal/diesel), microemulsões (mistura com co-solvente) e transesterificação. A transesterificação o método mais utilizado, pois tem apresentado melhores resultados, como menor custo e procedimento mais simples [2]. O objetivo deste processo é diminuir as diferenças físico-químicas entre o óleo vegetal/animal e o diesel, assim como aumentar o poder calorífico do combustível [21].

Essa técnica consiste em uma reação entre glicerídeos e álcoois de cadeia curta, usualmente metanol ou etanol, na presença de um catalisador (ácido, alcalino, enzimático) que resulta no biodiesel e no seu coproduto, o glicerol. Esse processo é composto de três reações consecutivas e reversíveis, a partir do TAG para DAG, DAG para MAG, e MAG para o glicerol, como pode ser observado na Figura 5.

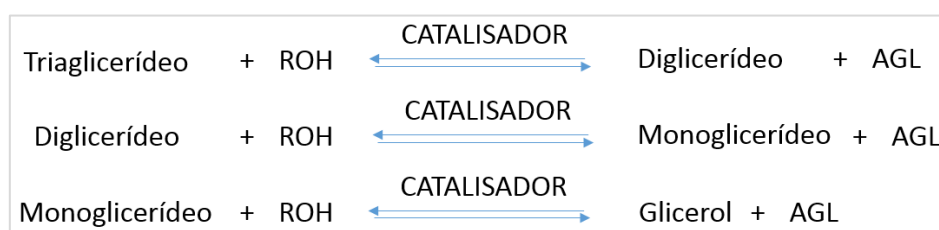


Figura 5 – Reação de transesterificação de um triglicerídeo genérico na presença de um catalisador

Essas reações objetivam a separação do glicerol dos ácidos graxos livres (AGL). Ao término da reação o glicerol permanece no fundo do recipiente,

enquanto o AGL fica na parte superior. Sendo assim, tanto o produto da reação (biodiesel), quanto o coproduto (glicerol) podem ser aproveitados comercialmente. O glicerol pode ser utilizado como combustível para queima ou utilizado como matéria-prima na indústria cosmética. O produto principal da reação, ester alquílico, precisa ser submetido à análise de qualidade para que o mesmo possa ser denominado de biodiesel. Se os limites mínimos e máximos estabelecidos pela legislação não forem atingidos, logo o produto da reação não pode ser titulado de biodiesel, e sim de éster metílico ou etílico de ácido graxo (EMAG ou EEAG, respectivamente). Fato esse decorrente de quando a transesterificação não ocorre, fazendo com que o óleo permaneça em sua forma triglicérida. Igualmente, se a transesterificação ocorrer parcialmente a qualidade do produto também será influenciada, pois são formados mono ou diglicérides, os quais indicam que a molécula de glicerol continua ligada a um ou dois ácidos graxos. Para exemplificar e explicar uma reação completa, um esquema de transesterificação com o produto e subproduto da reação pode ser observado na Figura 6.

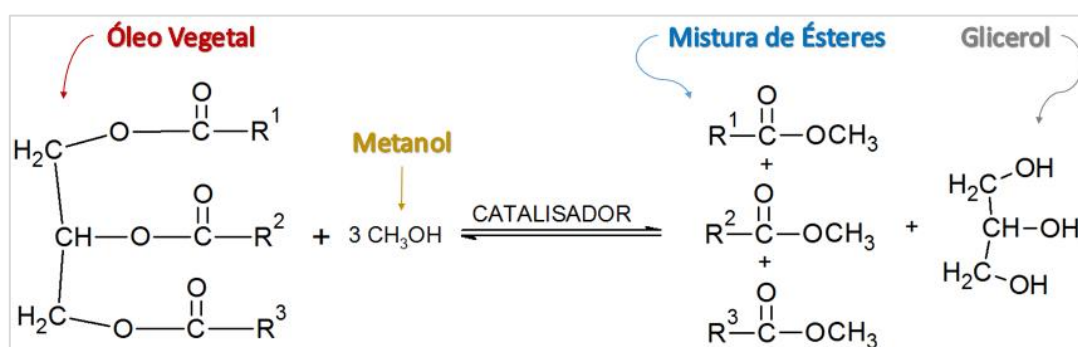


Figura 6 - Esquema de transesterificação de um triglicerídeo com o metanol na presença de um catalisador [19]

Na Figura 6 é possível verificar um triacilglicerídeo com três cadeias hidrocarbônicas (R¹, R² e R³) que podem variar de tamanho e número de ligações duplas dependentes da matéria-prima utilizada. O TAG reage com o álcool de cadeia curta. Essa reação consome uma molécula de álcool, metanol ou etanol (os mais comumente utilizados) e gera uma molécula de éster. Em geral uma molécula de TAG reage com três^c moléculas de álcool para produzir

^c Na reação de transesterificação, 1 mol de triglicerídeo reage com 3 mols de metanol, por exemplo. Devido ao caráter reversível dessa reação, normalmente emprega-se um excesso de álcool para deslocar a reação no sentido de maior formação de biodiesel. Os melhores resultados foram obtidos quando foram usadas relações em mol entre 9:1 e 12:1 [55]

três moléculas de éster (biodiesel) e uma molécula de glicerol (coproduto). Uma vez acidificadas as cadeias hidrocarbônicas dão origem a ácidos característicos do óleo vegetal ou gordura animal, utilizados na reação, denominados de ácidos graxos [22]. Estes ácidos graxos possuem nomenclatura específica como pode ser observado na Tabela 2.

A qualidade da reação e do produto final é fruto de diversos parâmetros, como o tipo de álcool, proporção molar de álcool/óleo utilizado, conteúdo de ácidos graxos livres e água, temperatura da reação e tipo de catalisador empregado na reação [14, 20].

2.2.2.1 Rotas utilizadas na transesterificação

Para que a reação de transesterificação ocorra é necessária a presença de um álcool de cadeia curta como o metanol, etanol, propanol, butanol, amílico, entre outros. Dentre esses, o metanol^d e o etanol são os mais utilizados, sobretudo devido ao custo-benefício. Embora produzido majoritariamente de origem fóssil^e, o metanol é o álcool mais utilizado por razões de natureza física e química (cadeia curta e polaridade) e, também devido ao baixo preço.

No Brasil o processo de transesterificação comercialmente utilizado é com catalisador alcalino e metanol. Embora a produção de etanol seja tradição no país, a rota etílica apresenta algumas desvantagens técnicas em relação à rota metílica, como por exemplo, taxa de reação mais lenta e menor rendimento [9]. Todavia, em virtude da larga produção de etanol no país, a qual pode lhe render um preço inferior ao metanol, sua origem renovável, menor toxicidade e origem vegetal têm feito com que a tentativa de transição para o etanol ganhe maior força e popularidade.

Dentre as desvantagens apresentadas pelo metanol estão: sua origem fóssil, maior volatilidade (causar incêndios), toxicidade, transporte é controlado pela polícia federal (matéria-prima para produção de drogas) e a capacidade máxima de produção de metanol brasileira só é capaz de garantir o estágio inicial

^d Metanol: também denominado de álcool metílico e hidrato de metilo.

^e Além de ser obtido por meio de gases de origem fóssil o metanol também pode ser um biocombustível, se for obtido através da destilação destrutiva de madeiras ou processamento da cana-de-açúcar.

de um programa em escala nacional [23]. Por esses motivos, o incentivo da utilização do etanol tem ganhado força visando o progresso da produção em uma escala mais ampla.

Portanto, o resultado da produção do biodiesel é pertinente ao tipo de álcool utilizado, que também influencia na nomenclatura. O biodiesel produzido com metanol é quimicamente denominado de éster metílico, porém se for produzido com o etanol, é intitulado de éster etílico [24].

Diversos fatores, além do tipo de álcool de cadeia curta utilizado influenciam nos ésteres resultantes do processo de transformação óleo-biodiesel, sendo a sua matéria prima o maior determinante da característica final do biodiesel, uma vez que cada óleo possui suas particularidades que são transferidas ao biodiesel.

2.3 BIODIESEL DE ÓLEO DE SOJA E GORDURA ANIMAL

A fonte primária para a produção do biodiesel no Brasil é a soja. Levando em consideração os dados do Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis (Figura 3), nota-se que o Brasil produziu 2,6 milhões de m³ de biodiesel de soja e 673 mil m³ de biodiesel de gordura bovina. Sendo, portanto, essas duas matérias-primas as mais abundantes no país, é necessário que a caracterização, noções de processamento, comportamento durante a combustão, assim como armazenamento, sejam estudadas de maneira minuciosa para aquisição de dados que resultem na melhoria do produto final.

2.3.1 Características físico-químicas do biodiesel

Como a matéria-prima, o processo de produção e outras variáveis influenciam na qualidade do biodiesel produzido, existe a possibilidade de cada biodiesel apresentar valores distintos para análises físicas e químicas. Para padronizar o tipo de combustível utilizado em âmbito nacional, a ANP estabeleceu alguns parâmetros qualitativos para averiguar propriedades físico-químicas desse biocombustível. As observações desta agência quanto à qualidade do biodiesel podem ser verificadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Normas de controle de qualidade aprovadas pela ANP para o biodiesel [1]

Característica	Unidade	ANP 07/2008
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20° C	kg.m ⁻³	850 a 900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² .s ⁻¹	3,0 a 6,0
Teor de água, máx.	mg.kg ⁻¹	200,0
Contaminação Total, máx.	mg.kg ⁻¹	24
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0
Teor de éster, mín.	% massa	96,5
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020
Enxofre total, máx.	mg.kg ⁻¹	10
Sódio + Potássio, máx.	mg.kg ⁻¹	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg.kg ⁻¹	5
Fósforo, máx.	mg.kg ⁻¹	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1
Número Cetano (6)	-	Anotar
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	Limites conforme Tabela II.
Índice de acidez, máx.	mg KOH.g ⁻¹	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,2
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,2
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,2
Índice de lodo	g.100g ⁻¹	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6

Com base nos valores estabelecidos pela legislação nacional vigente^f foi produzida a Tabela 4, a qual faz uma comparação entre os limites, mínimos e máximos, do diesel fóssil e do biodiesel, mostrando duas características muito importantes na utilização do combustível em motores de combustão interna, a massa específica e a viscosidade.

Tabela 4 - Comparativo da densidade e viscosidade do diesel e biodiesel [1]

Características	Massa Específica a 20°C (g.cm⁻³)	Viscosidade cinemática a 40°C (mm².s⁻¹)
Biodiesel	0,850 a 0,900	3,0 a 6,0
Diesel	0,815 a 0,865	2,0 a 5,0

^f Para visualizar a resolução ANP N° 45 em seu contexto vise o Anexo I.

O regulamento técnico aceita valores de massa específica obtido a 20°C, enquanto para a viscosidade cinemática a temperatura válida para comparação com o valor regulamentado é de 40°C. Observe que, a viscosidade regulamentada é a cinemática e não a viscosidade dinâmica.

O estudo da densidade na caracterização de biocombustíveis e combustíveis em geral é fundamental, pois essa propriedade afeta diretamente o desempenho do motor. Alguns itens característicos dos combustíveis que determinam o desempenho do motor e estão diretamente relacionados com a densidade são: índice de cetano^g e poder calorífico^h [25]. Adicionalmente, a densidade também influencia na injeção do combustível, pois a injeção é realizada pelo bombeamento do combustível levando em consideração um volume predeterminado de fábrica. A influência da densidade se torna aparente, pois maior ou menor quantidade de massa de combustível poderá ser injetada dependendo da densidade, pois a razão entre a massa e o volume do combustível resulta na densidade do mesmo. Sendo assim, a relação ar/combustível na câmara de combustão é alterada tornando a potência de combustão menor [10, 26].

Outro parâmetro físico fundamental estudado em biocombustíveis é a viscosidade. O estudo do comportamento reológico é amparado na dificuldade em se utilizar o biodiesel em motores de automóveis inalterados. Com base em estudos realizados pode-se afirmar que a viscosidade do biodiesel é superior ao petrodiesel (em média o Biodiesel: 3,6 – 5,0 mm²·s⁻¹/Diesel: 1,9 – 3,8 mm²·s⁻¹), fato que influencia na injeção do combustível na câmara de combustão [10, 20, 26, 27].

A dificuldade na injeção, devido à densidade e viscosidade é um problema significativo, pois trata-se do processo inicial de combustão em um motor a diesel [28]. O fato da má automatização e redução da precisão dos injetores está diretamente ligado com alta viscosidade do biodiesel [6].

^g Índice de cetano: É o percentual volumétrico de cetano e alfa metilnaftaleno contidos no óleo. Esse índice é a importante para determinação da qualidade de combustão dos combustíveis, pois está relacionado a velocidade de ignição.

^h Poder calorífico: Também denominado de valor de aquecimento ou poder de combustão.

Os problemas derivados da viscosidade são ainda mais complexos quando se estuda o comportamento do biodiesel em baixas temperaturas. Visto que, a redução da temperatura causa um aumento na viscosidade do biodiesel. Estudos observaram que nas condições citadas o valor elevado da viscosidade dos ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs)ⁱ resultou em um retardamento na ignição, volume reduzido de combustível injetado e variabilidade durante o processo de injeção [10, 27]. O comportamento do biodiesel, assim como outros combustíveis em temperaturas baixas podem ser examinados pelo Ponto de Névoa (PN)^j, Ponto de Fluidez (PF) e Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF)^k [14].

Alptekin e Canakci, Dermibas, Knothe e Steidley, Tulcán et al., em seus estudos analisaram, dentre outras características, a densidade, viscosidade cinemática e o poder calorífico de diferentes tipos de biodiesel. Proporcionando uma comparação entre eles e também em relação ao diesel. Na Tabela 5 pode-se observar uma comparação entre as diferentes matérias-primas.

Tabela 5 - Comparativo da Densidade, Viscosidade e Poder Calorífico de diferentes matérias-primas [25, 27, 29, 30]

Matéria-Prima	Densidade a 15°C (g·cm⁻³)	Viscosidade Cinemática 40°C (mm²·s⁻¹)	Poder Calorífico (J·kg⁻¹)
Algodão	0,871	3,75	41180
Canola	0,880	4,34	42110
Girassol	0,863	4,16	41330
Milho	0,873	3,62	41140
Soja	0,865	4,08	41280
Gordura Animal	0,865	4,11	39949

Pode-se observar que os valores de densidade obtidos por estes autores são em relação à temperatura de 15°C, pois as análises foram realizadas segundo a ASTM D1298 cuja temperatura padrão de referência é de 15°C, diferentemente da ABNT NBR 7148 cuja temperatura padrão de referência é de 20°C.

ⁱ Do inglês FAME: *Fatty acid methol esters*

^j Ponto de névoa: também denominado de Ponto de Nuvem (PN).

^k Ponto de Névoa (PN): em Inglês *Cloud Point (CP)*; Ponto de Fluidez (PF): em Inglês *Pour Point (PP)*; Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF): em Inglês *Cold Filter Plugging Point (CFPP)*

Levando em consideração a maior fonte de biodiesel no Brasil, o óleo de soja possui desempenho acima da média quando comparado com as demais matérias-primas citadas na Tabela 5. A viscosidade e densidade do biodiesel de soja são as terceiras mais baixas e o poder calorífico é o terceiro mais alto. A segunda fonte mais utilizada para a produção de biodiesel é a gordura animal que também apresenta um comportamento acima da média em relação à densidade e viscosidade, porém é a matéria-prima que apresenta menor conteúdo energético.

Embora alguns parâmetros determinantes na qualidade do combustível não são anotados pelos regulamentos técnicos da ANP, seus estudos são importantes. O poder calorífico, por exemplo, não apresenta limites nos regulamentos, porém é significativo na deliberação da qualidade do combustível, do seu comportamento e da capacidade mesmo como fonte alternativa na geração de energia.

2.4 ESTABILIDADE À DEGRADAÇÃO DO BIODIESEL

Uma das características mais importantes dos combustíveis é a estabilidade à degradação, que é a resistência apresentada pelo combustível a este processo degradativo, o qual leva em consideração a alteração das propriedades físicas e químicas do biocombustível. Os mecanismos de degradação do biodiesel podem ser: (a) oxidação ou auto-oxidação; (b) decomposição térmica ou termo-oxidativa; (c) reação de hidrólise; e também (d) biodegradação, em função da ação bacteriana (enzimática ou fungicida) [6, 31-33]. A degradação do biodiesel pode ocorrer durante o processo de produção, no armazenamento industrial ou em tanques e motores, causando assim, um menor rendimento e desgaste dos componentes de armazenamento e/ou combustão.

2.4.1 Estabilidade Oxidativa

A estabilidade à oxidação é um dos atributos mais importantes do biodiesel principalmente durante o período de armazenamento prolongado.

Como o biodiesel é menos resistente à oxidação do que o petrodiesel, esta degradação por oxidação gera produtos que comprometem as propriedades do combustível, prejudicando a qualidade do mesmo e o desempenho do motor. A instabilidade oxidativa do combustível ocasiona o surgimento de sedimentos, borras e escurecimento do biodiesel, que ocasiona problemas de utilização no motor, causando entupimento de filtros, corrosão do equipamento, além do eventual deterioramento do biocombustível [33].

A auto-oxidação é uma reação lenta, decorrente do contato do biodiesel com o oxigênio do ar em temperatura ambiente. A degradação oxidativa do biodiesel é resultante de diversos fatores, como a origem da matéria-prima, método utilizado para produção, aditivos e/ou impurezas no combustível, técnicas de manuseio/armazenamento e o estado do tanque de combustível/sistema de injeção [33, 34].

Como o biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos com diversas cadeias longas de ácidos mono e poli-insaturados, que tem como função melhorar a propriedade de fluidez em temperaturas baixas, o biodiesel é altamente susceptível a degradação oxidativa [35].

Esta característica do biodiesel é proveniente primordialmente da matéria-prima do qual o combustível é composto, pois o perfil de ácidos graxos apresentado pelo biodiesel corresponde ao perfil do seu precursor, quer seja óleo vegetal ou gordura animal. Como o biodiesel carrega consigo composições semelhantes ao seu óleo de origem, sua estabilidade oxidativa é afetada [27, 32, 35].

Os ácidos graxos insaturados presentes na cadeia são os maiores responsáveis pela oxidação do biodiesel, pois a presença destas duplas ligações na molécula é altamente reativa com o O₂. Sendo assim, os ácidos graxos com maior número de poli-insaturações são mais susceptíveis a oxidação, a qual é afetada principalmente pelos ácidos oleico (18:1), linoleico (18:2) ou linolênico (18:3), que possuem a seguinte estabilidade: linolênico < linoleico < oleico. O ácido oleico possui maior estabilidade, pois possui menor número de duplas ligações, o que indica que ésteres diferentes sofrem oxidação ou auto-oxidação em diferentes taxas dependente da quantidade e posição das duplas ligações [31, 32].

Entre a quantidade e a posição das duplas ligações, a influência maior é por parte da quantidade de insaturações presentes [34]. Sendo assim, o biodiesel produzido de fonte vegetal é mais susceptível a oxidação, pois geralmente possui maior número de insaturações como pode ser verificado na Tabela 2.

O principal produto da oxidação das duplas ligações são os hidroperóxidos alílicos, que ocorrem devido à dupla ligação original ter se deslocado ou ser submetida à isomerização *cis/trans*. Os hidroperóxidos são instáveis e formam diversos produtos de oxidação secundária. Dentre suas reações estão: o rearranjo para produtos de peso molecular semelhante; fissão para geração de aldeídos e ácidos (produtos de cadeia curta); e dimerização que pode resultar em produtos de alto peso molecular [32, 33, 36, 37].

As reações dos hidroperóxidos afetam significativamente as propriedades físico-químicas do biodiesel e ocasiona a formação de depósitos e o escurecimento do mesmo, como resultado dos contaminantes (álcoois, aldeídos, ácidos, peróxidos, dentre outros) que são formados. Estes contaminantes são influenciados por diversos parâmetros, tais como, a presença de ar, calor, luz, vestígios de metal, antioxidantes, peróxidos, bem como a natureza do recipiente de armazenamento [15]. Além da formação de depósitos e mudança de cor, outras características do biodiesel são afetadas como a viscosidade, índice de iodo e acidez e densidade.

Nota-se que diversos parâmetros são influentes na estabilidade oxidativa dos óleos e do biodiesel, porém a temperatura tem efeito significativo na degradação oxidativa, pois com o aumento da temperatura há também um aumento na taxa de degradação.

2.4.2 Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica refere-se à susceptibilidade do combustível à degradação em temperaturas superiores à temperatura ambiente. O estudo desta característica do biodiesel é importante, pois estas condições são encontradas no sistema de injeção de combustível, uma vez que, o combustível é recirculado por meio do sistema de injeção de volta ao tanque de combustível [33, 38].

Apesar dos óleos vegetais, e conseqüentemente o biodiesel, possuírem antioxidantes naturais, cujo objetivo é aumentar a estabilidade do combustível, quando submetidos a condições de temperatura mais altas, esses antioxidantes naturais começam a deteriorar a uma taxa mais rápida, diminuindo estabilidade do biocombustível. Na prática, isso pode ser observado à medida que o biodiesel entra em contato com o motor quente, que aquece o combustível ocasionando uma diminuição da estabilidade do combustível [39].

Com esse aumento da temperatura o processo de oxidação é então acelerado e o tempo de índice de estabilidade do óleo diminuiu [34]. Isso porque, um aumento na temperatura acelera o processo de oxidação, que faz com que haja um aumento na viscosidade e no índice de acidez, porém uma diminuição no índice de peróxido [40].

A importância de estudar a estabilidade térmica com base no fato que esse tipo de degradação fornece diversos dados para avaliar as propriedades do combustível, como, Energia de Ativação (E_A), Entalpia (ΔH), poder calorífico e ponto de ebulição [37].

Como os ácidos graxos são responsáveis pela má estabilidade oxidativa e térmica do biodiesel, pode-se utilizar a quantificação e configuração das insaturações na cadeia como meio de determinação da qualidade oxidativa do biodiesel.

2.4.3 Estabilidade durante armazenamento

A estabilidade de armazenamento é a estabilidade geral do combustível quando armazenado por longos períodos de tempo. Esta característica do biodiesel leva em consideração a estabilidade oxidativa e térmica do combustível, e torna-se importante devido à presença significativa de ácidos graxos com duplas ligações presentes na molécula do biodiesel [33]. Outros fatores também contribuem para a instabilidade durante o armazenamento: exposição ao ar, luz, temperaturas superiores a ambiente e presença de contaminantes, como, metais com efeito catalítico [31, 32, 35, 36, 39]. Estabilidade do biodiesel de origem vegetal e animal

Dentre os distintos tipos de biodiesel, os provenientes de óleos vegetais tendem a oxidar mais rapidamente que o biodiesel que provém de gorduras de origem animal. Isto porque gorduras insaturadas são mais suscetíveis à oxidação que gorduras saturadas.

Por isso, a composição e quantidade de éster metílico de ácido graxo que compõem o biodiesel é o fator mais afetante de suas propriedades [38]. A composição varia de acordo com a matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel. Já a instabilidade é devida à insaturação na molécula do biodiesel, que à medida que o número de insaturações (C=C) dos ácidos graxos aumenta na proporção da cadeia, o biodiesel torna-se mais instável [33]. Tanto a oxidação quanto a instabilidade térmica podem resultar na degradação das propriedades físico-químicas do biodiesel e afetar prejudicialmente o desempenho do motor.

Sendo assim, a compreensão dos parâmetros relacionados a composição, arranjo e comportamento do combustível, como índice de acidez, viscosidade, oxidabilidade, poder calorífico e a densidade, são de extrema importância na avaliação da estabilidade de oxidação do biodiesel. A maioria desses parâmetros está diretamente relacionada com a composição de ácidos graxos presente nas moléculas de ésteres [38]. Por isso, esses parâmetros amparam a previsão da estabilidade à oxidação de uma amostra de biodiesel, sua determinação e caracterização do efeito da oxidação na amostra.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Análises Térmicas e Espectrometria de Combustíveis e Materiais (LATECOM) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Medianeira. As exceções são as análises de densidade, calor específico e interferometria óptica que foram realizadas na Universidade Estadual de Maringá (UEM) com o auxílio do Grupo de Estudos e Fenômenos Fototérmicos (GEFF) do Departamento de Física.

3.1 AMOSTRAS

As duas amostras de biodiesel utilizadas foram: (1) biodiesel derivado 100% de óleo de soja (BSO) e (2) biodiesel derivado 50% de óleo de soja e 50% de gordura animal (BSG). A escolha dessas amostras foi devida à disponibilidade comercial, pois representam os dois tipos de matéria-prima mais utilizados no Brasil, totalizando em média 95% (ano de 2008 a janeiro de 2016).

As amostras foram adquiridas de duas empresas que atuam no mercado nacional brasileiro. Juntamente com as amostras, as empresas cederam o certificado de qualidade do produto, no qual estão presentes os parâmetros de qualidade do produto, o qual pode ser observado no Anexo II. A Tabela 6 contém a relação e nomenclatura das amostras de biodiesel utilizadas na pesquisa, assim como sua descrição. Ambas as amostras tiveram como processo de produção industrial a rota metílica.

Tabela 6 - Amostras de biodiesel

Amostra	Matéria-prima	Proporção (%)	Rota	Data de Produção
BSG	Óleo de Soja e Gordura Animal	50/50	Metílica	27/02/2015
BSO	Óleo de soja	100	Metílica	08/03/2015

Para avaliação do processo de degradação térmica, os biodieseis BSG e BSO foram termodegradado por 03, 06, 09, 12, 24 e 36 horas a 130°C. O biodiesel foi inserido em um Becker e aquecido por uma chapa metálica resistiva

com a inserção de um fluxo de ar no interior da amostra. A temperatura foi monitorada por um termômetro em contato direto com a amostra como pode ser observado na Figura 7.

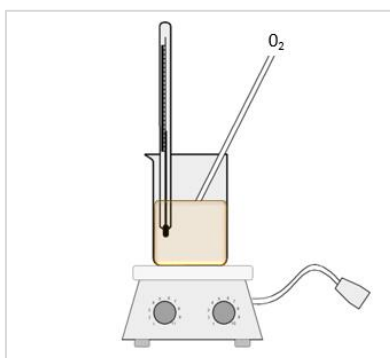


Figura 7 - Esquema ilustrativo do processo de degradação das amostras de biodiesel

O processo de termodegradação das amostras BSG e BSO por diferentes intervalos de tempo gerou as amostras expostas na Tabela 7.

Tabela 7 - Amostras termodegradadas

Tempo de termodegradação (h) a 130 °C	Soja e Gordura Animal	Óleo de soja
00	BSG 00h	BSO 00h
03	BSG 03h	BSO 03h
06	BSG 06h	BSO 06h
09	BSG 09h	BSO 09h
12	BSG 12h	BSO 12h
24	BSG 24h	BSO 24h
36	BSG 36h	BSO 36h

3.2 METODOLOGIA

A seguir são apresentadas as técnicas utilizadas para as análises dos biodieseis BSG, BSO e das suas amostras termodegradadas.

3.2.1 Densidade

As medidas de densidade foram realizadas em função da temperatura, em duplicata, utilizando o densímetro digital da marca Anton Paar, modelo DMA 5000, cuja precisão de leitura no valor da densidade é de $0,000005 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e $0,01^\circ\text{C}$ no controlador de temperatura. As medidas foram obtidas na faixa de

temperatura limite do equipamento, de 20 a 90°C, com aquisição de dados no intervalo de 2°C.

Para a execução das medidas foi realizado primeiramente a limpeza e calibração do equipamento. Após a aferimento do equipamento foi inserido um volume, de aproximadamente 0,7 mL de amostra para análise. O medidor de densidade utiliza o princípio de tubo oscilatório em U. Essa técnica é utilizada para determinar a densidade de líquidos e gases com base na medição eletrônica da frequência de oscilação, a partir do qual o valor de densidade é calculado. Este princípio de medição é baseado no sistema massa-mola. O princípio consiste em colocar a amostra em um recipiente com capacidade de oscilação, cuja frequência é influenciada pela massa da amostra. Este recipiente com capacidade oscilatória é, um tubo oco, de vidro, em forma de U que é estimulado eletronicamente em oscilar harmonicamente a menor amplitude possível. As duas ramificações do tubo em formato U atuam como elementos de mola.

A programação do densímetro proporcionou que o computador, por meio do *software* de coleção de dados *AP-Softprint*, fizesse a aquisição dos valores de densidade real em planilha do Excel.

As amostras de biodiesel foram submetidas a esta análise de acordo com a norma ASTM D4052. Este método de ensaio abrange a determinação da densidade ou a densidade relativa de destilados de petróleo e óleos viscosos, que podem ser considerados como líquidos comuns, em relação ao manuseio, durante ensaios a temperaturas entre 15 e 35°C. A sua aplicação é restrita a líquidos com pressões de vapor abaixo de 600 mm Hg (80 kPa) e viscosidades inferiores a 15.000 mm²·s⁻¹ durante a temperatura de teste escolhida. As unidades aceitas de medida para a densidade são gramas por mililitro cúbico ou quilogramas por metro cúbico.

3.2.2 Viscosidade

As análises da viscosidade dinâmica foram realizadas utilizando o reômetro da marca Brookfield, modelo DV-III Ultra acoplado com um controlador de temperatura também da marca Brookfield, modelo TC-602P. A aquisição de

dados foi realizada por meio do software Rheocalc V3.3 Build 49-1 e posteriormente exportado para uma planilha Excel.

O reômetro DV-III Ultra proporciona dados de viscosidade com 99% de precisão. O controlador de temperatura exibe os valores de temperatura com precisão de 0,1°C. A viscosidade de todas as amostras de biodiesel foi estudada em função da temperatura, 15 a 90°C, com intervalo crescente de 5°C. A temperatura máxima escolhida foi resultante do limite do equipamento utilizado. A temperatura inferior levou em consideração o Ponto de Névoa das amostras, sendo, portanto, 15°C a menor temperatura possível para aquisição de dados sem a influência da formação de cristais na amostra. Todas as análises foram realizadas em triplicatas.

3.2.2.1 Viscosidade Dinâmica e Cinemática

Para a observação das características peculiares de um fluido, como o biodiesel, é necessário a execução de uma análise reológica, estudo este, que é um dos métodos mais sensíveis na caracterização de materiais. A obtenção da viscosidade, uma análise termofísica, pode ser concretizada utilizando viscosímetros ou reômetros, ressaltando que a viscosidade pode ser expressa tanto na forma dinâmica (η) quanto cinemática (μ).

A viscosidade dinâmica está relacionada com a fricção interna de um fluido, que é causada pelo atrito das camadas, quando uma é deslocada em relação à outra. Por isso, quanto maior o atrito entre as camadas, maior será a força necessária para causar o deslocamento do fluido. Essa força é denominada de cisalhamento. A viscosidade cinemática (μ) é a viscosidade dinâmica (η) em razão da densidade (ρ) do fluido em estudo [41], como mostra a Equação 1.

$$\mu = \frac{\eta}{\rho} \quad (1)$$

O Sistema Internacional de Unidades (SI) sugere que a viscosidade dinâmica seja expressa em Pascal segundo (Pa·s). Não obstante, ao sistema CGS que denomina poise (P) e centipoise (cP) como as unidades a serem utilizadas, sendo 1P equivalente a 1g·cm⁻¹·s⁻¹ e 1cP a 0,01P. Em termos da

viscosidade cinemática é usual expressar os dados em centistoke, sendo que 1cSt corresponde a $1\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

O estudo da viscosidade determina a força necessária para seu cisalhamento. Sendo que, fluidos mais viscosos requerem a aplicação de maior força do que fluidos menos viscosos para causar o deslocamento do mesmo. Sempre que um fluido for fisicamente movido ou distribuído como: despejado, derramado, espalhado, pulverizado, misturado há cisalhamento, que é definido como o fenômeno de deformação ao qual um corpo está sujeito quando as forças atuantes sobre o mesmo, provocando um deslocamento em planos diferentes, todavia mantendo o volume constante.

3.2.2.2 Tensão e Taxa de Cisalhamento

A viscosidade dinâmica pode ser estudada observando a tensão (τ) e taxa de cisalhamento (γ), pois é a razão entre as duas [41], conforme Equação (2).

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (2)$$

Em que,

τ – É expressa em dinas por centímetro quadrado^l ($\text{D}\cdot\text{cm}^{-2}$) e;

γ – Um sobre segundo ($1\cdot\text{s}^{-1}$).

A taxa de cisalhamento é influenciada pela velocidade angular e geometria do *spindle*^m. Sendo assim, o arranjo experimental utilizado é influente na veracidade dos dados obtidos. Logo, é fundamental a escolha correta do *spindle* e da velocidade e/ou torque utilizados no experimento. Para garantir a exatidão das medições de viscosidade, o torque equivalente deve estar dentro da faixa de 10 a 100% para quaisquer combinações de *spindle* e velocidade.

^l Dina por centímetro quadrado: Dina é a unidade de medida padrão do Sistema CGS de unidades para representação de força. Dina é definida como a força necessária para provocar uma aceleração de um centímetro por segundo quadrado em um corpo de massa igual a um grama, e equivale a 10^{-5} N. O símbolo para esta unidade é dyn.

^m *Spindle*: é a ferramenta utilizada para mensurar a resistência que o fluido denota ao cisalhamento.

3.2.2.3 Arranjo Experimental Exemplificado

A Figura 8 mostra um esquema experimental de um reômetro com um *spindle* cilíndrico, onde as características do *spindle*, câmara e velocidade/torque são determinantes nos valores da tensão (Eq. 3) e taxa de cisalhamento (Eq. 4). Se esses valores forem obtidos de maneira equivocada, devido a erros sistemáticos, o cálculo para aquisição da viscosidade dinâmica e cinemática, fornecerá valores precisos, porém inexatos.

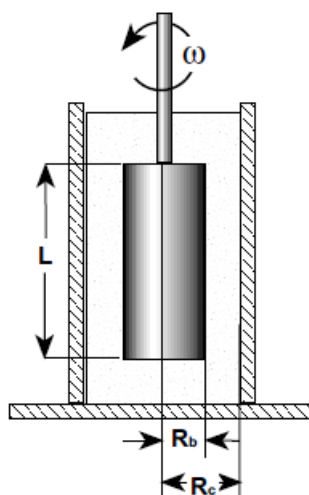


Figura 8 - Esquema de montagem do spindle cilíndrico no Reômetro Brookfield DV-III

$$\tau = \frac{M}{2\pi R_b^2 L} \quad (3)$$

$$\gamma = \frac{2\omega R_c^2 R_b^2}{x^2(R_c^2 - R_b^2)} \quad (4)$$

Em que:

τ – Tensão de cisalhamento ($\text{D}\cdot\text{cm}^{-2}$);

η – Taxa de cisalhamento (sec^{-1});

M – Torque imposto pelo equipamento ($\text{dyne}\cdot\text{cm}$);

L – Comprimento efetivo do *spindle* (cm);

ω – Velocidade angular do *spindle* ($\text{rad}\cdot\text{sec}^{-1}$);

R_c – raio interno da câmara (cm);

R_b – raio do *spindle* (cm);

x – raio no qual a taxa de cisalhamento está sendo calculada (cm)

Levando em consideração as constantes acima, que são dependentes do arranjo experimental escolhido pelo operador, o acionamento rotacional do

spindle simula um fluxo contínuo do fluido. Como este sistema, possui alta sensibilidade o equipamento mede a força necessária para realizar o deslocamento da amostra. Fazendo assim, o *software Rheocalc* exibe os valores da viscosidade dinâmica, velocidade, torque, tensão e taxa de cisalhamento, assim como a temperatura do banho.

3.2.2.4 *Spindle*

Uma das escolhas que o operador deve realizar cuidadosamente é a do *spindle* apropriado para analisar a amostra em estudo, pois cada *spindle* é específico para determinado tipo de material. No caso do biodiesel, por ser um fluido líquido sem partículas grandes em suspensão, pode-se utilizar o *UL Adapter* ou *Small Sample Adapter*ⁿ. Para este trabalho optou-se pelo *spindle* SC4-18 (*Small sample adapter*) a uma velocidade rotacional de 40 rpm. A escolha foi em virtude do pequeno volume de amostra requerido pela câmara (6,7 mL) e também devido à fragilidade do *UL Adapter* para medidas de viscosidade em altas temperaturas (≥ 85 °C), pois pode ocorrer o vazamento pela tampa removível na extremidade inferior do tubo.

3.2.2.5 *Comportamento da amostra*

Após a escolha do arranjo experimental a ser utilizado nas análises é necessário determinar o comportamento do fluido em questão.

Como a viscosidade dinâmica é o quociente da relação entre a tensão e taxa de cisalhamento, e é distinta dependendo do material em estudo, devido às diversas características peculiares que definem seu comportamento, pode-se observar a variação de uma em relação à outra.

Quando a relação tensão/taxa de cisalhamento é linear o fluido possui comportamento newtoniano. Do contrário, o fluido é não-newtoniano.

ⁿ Tanto o *UL Adapter* quanto o *Small Sample Adapter* são kits que contêm um *spindle*, câmara, e suporte para acoplamento no Reômetro Brookfield Ultra III.

3.2.3 Poder Calorífico

O poder calorífico ou poder de combustão das amostras foi obtido utilizando um calorímetro da marca IKA Works, modelo C-2000 Basic. Os ensaios foram realizados com aproximadamente 0,5 g de amostra, a qual foi analisada em modo dinâmico, a 25 °C e 15 bar de pressão de oxigênio, com precisão de 0,1 °C.

3.2.4 Índice de Acidez

Para verificar e quantificar a existência de ácidos graxos livres, assim como avaliar as consequências da presença destes no biodiesel, as amostras foram submetidas à análise de índice de acidez. O monitoramento da acidez no biodiesel é importante durante a estocagem, na qual, alterações dos valores neste período pode significar a presença de água no combustível. O método recomendado pela EN 14214 é o EN 14104, que utiliza uma solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH) como titulante e fenolftaleína como indicador. Todas as normas (ASTM, EN e NBR) estabeleceram limites máximos de acidez de 0,5 mg de KOH·g⁻¹.

Para a realização desta análise foram utilizadas 2 g de amostra, as quais foram pesadas dentro de um Erlenmeyer (50 mL) em uma balança analítica de precisão digital de 0,00001g. Depois, adicionou-se 25 mL da solução éter-álcool (2:1) e três (3) gotas do indicador fenolftaleína. A solução foi então titulada com hidróxido de potássio (KOH) 0,01M até o ponto de viragem. Todas as análises foram realizadas em triplicatas. Após a obtenção do volume de KOH 0,01M utilizados para atingir o ponto de viragem, foi utilizado a Equação 5 para obtenção do índice de acidez das amostras.

$$I_A = \frac{V \cdot M \cdot f_c \cdot MM}{m} \quad (5)$$

Na qual: I_a é o índice de acidez; V correspondente ao volume de base utilizado em mL; m é a molaridade da solução; f_c é o fator de correção da solução; MM é a massa molar de KOH (56,11 g·mol⁻¹) e m é a massa em g.

3.2.5 Ponto de Névoa e Ponto de Fluidez

O Ponto de Névoa, também denominado de Ponto de Nuvem, de um combustível é a temperatura em que há a aparente formação de cristais ou turvação visíveis ao olho nu. Ou seja, é definido como a temperatura que a formação de cristais de hidrocarbonetos após o arrefecimento em condições controladas é observável. A norma ASTM D2500 estabelece um método padrão que pode ser usado para obtenção deste parâmetro. A Figura 9 exemplifica uma montagem experimental.

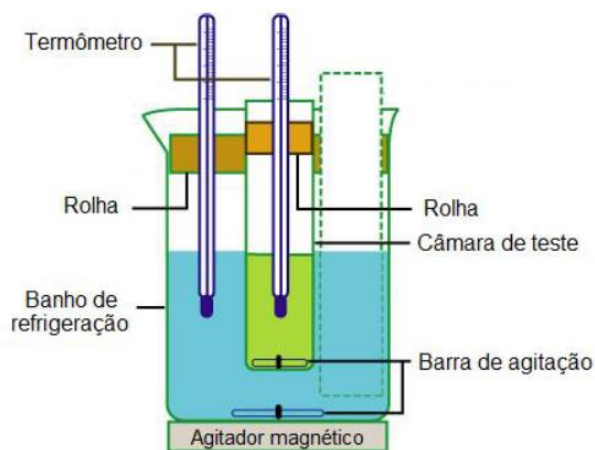


Figura 9 - Esquema da montagem experimental para obtenção do Ponto de Névoa

O processo para obtenção do Ponto de Névoa foi adaptado da norma ASTM D2500, e com essa base foi montado um esquema semelhante ao mostrado na Figura 9. Em um tubo de ensaio com fundo reto foi adicionado 5 mL da amostra e mergulhado no interior do banho termostatizado a 25 mm do fundo, regulado inicialmente para 25°C. O resfriamento das amostras foi realizado em intervalos de 1°C até atingir a temperatura de -3°C. Para cada temperatura analisada foi definido um tempo de três (3) minutos para a estabilização da temperatura da amostra em relação ao banho. A verificação que ambas as temperaturas estavam em equilíbrio foi realizada comparando a temperatura do termômetro que estava em contato com o banho e aquele cujo contato era direto com a amostra.

Após a estabilização da temperatura da amostra foi realizada a análise visual para verificar a ocorrência ou não da formação de cristais nas amostras.

Esta operação foi realizada rapidamente (aproximadamente em 3 segundos), porém sem perturbar a amostra. A temperatura do Ponto de Névoa, com a aproximação de 1°C, é indicada como a primeira temperatura na qual qualquer névoa de cristais é observada visualmente na parte inferior do vaso de ensaio, que é confirmada pelo aumento de cristais precipitados com o arrefecimento contínuo da amostra.

Para análise do Ponto de Fluidez foi levado em consideração a norma ASTM D97. Por meio desta norma, o Ponto de Fluidez é definido como a menor temperatura na qual o escoamento livre da amostra é observável sob condições específicas de resfriamento. A montagem experimental utilizada para obtenção do Ponto de Fluidez foi a mesma utilizada na obtenção do Ponto de Névoa.

O procedimento utilizado foi adaptado da norma ASTM D97, o qual consistiu em: submeter à amostra a um resfriamento sob uma taxa específica de temperatura e examinar sua capacidade de fluir pela inclinação (horizontal) do recipiente de teste em intervalos de temperatura de 1°C. O Ponto de Fluidez é verificado à medida que a inclinação do recipiente, por cinco (5) segundos, não proporcionar mais o movimento da amostra. Essa temperatura, na qual o movimento não é mais observado sugere que o Ponto de Fluidez foi ultrapassado. Portanto, a última temperatura em que o movimento da amostra foi observado deve ser reportada como o Ponto de Fluidez.

3.2.6 Calor Específico

As medidas de calor específico à temperatura ambiente (30°C), foram realizadas utilizando um calorímetro de relaxação térmica. Este método de relaxação térmica analisa a variação de temperatura da amostra, em função do tempo, após a aplicação de um pulso de calor no substrato onde a amostra está fixada.

As amostras líquidas são acondicionadas em um cadinho de alumínio, o qual é anexo ao substrato usando uma pequena quantidade de pasta térmica, para garantir o contato térmico adequado. A quantidade de amostra depositada no cadinho durante as medidas foi aproximadamente 20 mg. O substrato é acoplado a um reservatório térmico através de fios de cobre. A Figura 10 apresenta um esquema da montagem utilizada nas medidas [16].

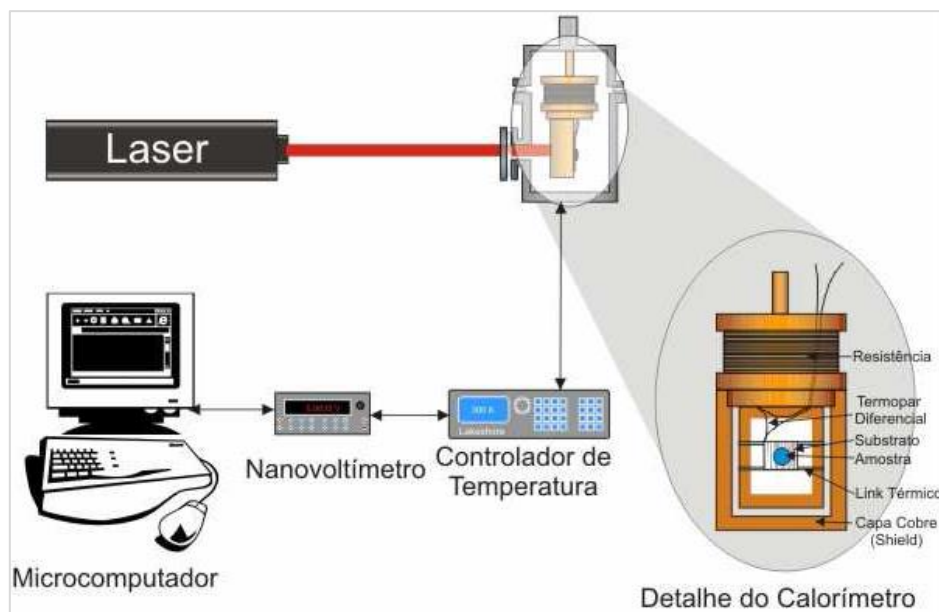


Figura 10 - Diagrama esquemático da montagem utilizada [16]

Na montagem, um laser de estado sólido em 532 nm, da marca Coherent, modelo Compass, potência nominal de 150 mW, é utilizado para gerar uma diferença de temperatura entre o conjunto substrato + cadinho + amostra e o reservatório térmico. Essa diferença de temperatura é medida em função do tempo utilizando um termopar diferencial conectado a um nanovoltímetro da marca Keithley, modelo 2182. Para a leitura e controle da temperatura do reservatório térmico é utilizado um controlador de temperatura da marca Lakeshore, modelo 340. Um programa de computador controla todo o processo de medida e aquisição de dados através de uma interface GPIB. Através do ajuste das curvas de excitação e relaxação térmica geradas, obtemos a capacidade térmica do sistema em análise e, posteriormente, o valor do calor específico da amostra. As medidas foram realizadas em triplicatas [16].

3.2.7 Interferometria Óptica

A interferometria óptica é uma técnica que se utiliza do fenômeno da interferência luminosa para determinar o coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT). O interferômetro baseia-se nas múltiplas reflexões em placas paralelas e considerando a interferência de ondas eletromagnéticas que ocorrem quando estas interagem entre si.

A técnica consiste da utilização de uma cubeta com faces paralelas e uma amostra líquida inserida em seu interior. O sistema é iluminado por um feixe laser que é refletido nas paredes da cubeta. Observa-se na Figura 11 uma representação esquemática do caminho óptico percorrido por um feixe de luz.

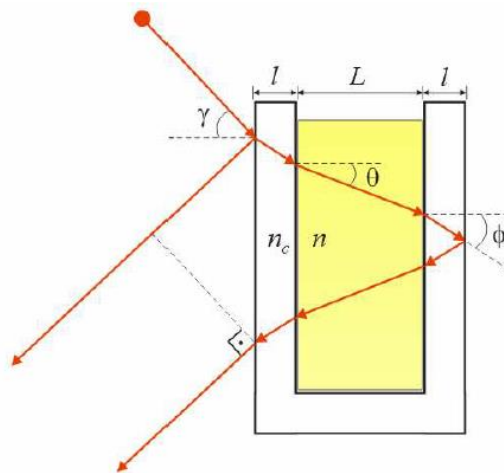


Figura 11 - Ilustração da reflexão/refração no arranjo cubeta-amostra [16]

Na Figura 11, n e n_c são os índices de refração da amostra e da cubeta, L e l são as espessuras da amostra e da parede da cubeta, θ e Φ são os ângulos de refração em relação à normal.

O esquema experimental para interferometria óptica está representado na Figura 12, na qual foi utilizado um laser de He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm), não-polarizado, como fonte de luz. O feixe do laser é expandido por uma lente convergente (Lente 1), de foco com 10 cm, colocada a 15 cm do laser, incidindo na amostra que está na cavidade de um forno resistivo, a uma distância de aproximadamente 30 cm da Lente 1. O feixe incide quase que perpendicularmente na amostra ($\theta \approx 0,8^\circ$ em relação ao ângulo normal a superfície da amostra) de modo que a reflexão da primeira superfície da amostra venha interferir com a reflexão da segunda superfície. As duas reflexões ainda são expandidas em uma segunda lente convergente (Lente 2), de foco de 3 cm, até atingirem o fotodiodo, que tem um diâmetro de 3 mm e está a uma distância de 20 cm da Lente 2. Desta forma, o espaçamento entre as franjas no fotodiodo é de aproximadamente 5 mm, de modo que a intensidade entre máximos e mínimos seja bem definida. As amostras que utilizamos foram colocadas em uma cubeta de quartzo de 2 mm de espessura e depois posicionadas dentro do forno

resistivo, neste caso as franjas de interferência resultam da superposição das ondas refletidas nas paredes internas da cubeta.

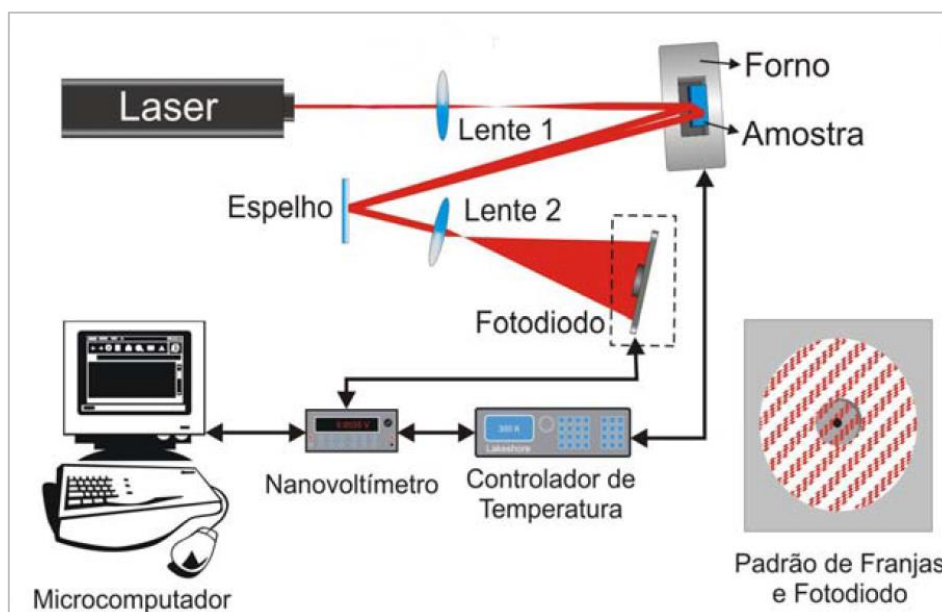


Figura 12 - Configuração experimental da interferometria óptica. O detalhe mostra o padrão das franjas de interferência formadas na posição do fotodiodo [42]

A temperatura do forno resistivo é monitorada por um controlador de temperatura (Lakeshore Cryonics Inc. - modelo 340), utilizando um sensor PT-100. A variação da temperatura na amostra provoca o deslocamento dos máximos e mínimos de intensidade das franjas de interferência, que é detectado pelo fotodiodo. A aquisição do sinal do fotodiodo é feita por um nanovoltímetro (Keithley - modelo 2182), e enviado ao microcomputador através de um programa de aquisição de dados em linguagem Labview. As medidas foram realizadas em triplicatas.

3.2.8 Espectroscopia Óptica na região do Vis

As medidas de espectroscopia óptica na região do Vis foram realizadas por meio do espectrômetro da marca Perkin Elmer, modelo Lambda 45, com capacidade de emissão de radiação no ultravioleta (UV) e visível (Vis). As amostras foram colocadas em cubetas de quartzo de 2 mm e a faixa do espectro de absorção observada foi na região do visível (350 a 700 nm).

3.2.9 Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de intensidade de absorbância na região do infravermelho médio foram obtidos utilizando o analisador infravermelho da marca Perkin Elmer, modelo Frontier™ na faixa de números de onda entre 4000 a 500 cm^{-1} . As leituras foram realizadas por reflectância total atenuada (UATR).

3.2.10 Análises Termogravimétrica

Para estas análises foi utilizado o analisador térmico de marca Perkin Elmer, modelo STA 6000, o qual faz aquisição das variações de massa de 0,1 mg em função da temperatura. Foi utilizado o método dinâmico com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio (N_2) com fluxo de 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

O procedimento experimental consiste em acondicionar uma massa da amostra de aproximadamente 10 mg em um cadinho de platina, a qual foi aquecida de 50°C a 450°C .

Após cada análise foi realizado a limpeza do sistema com elevação da temperatura até 500°C , e para limpeza do cadinho foi utilizado álcool etílico absoluto P.A. ($> 95\%$) e flambado em chama.

A análise por meio deste equipamento gerou dados para construção dos termogramas TG/DTG e DSC.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir estão dispostos os resultados das análises metodológicas realizadas durante este trabalho. Os ensaios foram realizados para as amostras BSG, BSO e para as amostras termodegradadas, com o objetivo de verificar o comportamento do biodiesel em função da temperatura, assim como comparar o comportamento do biodiesel pós termodegradação.

4.1 DENSIDADE

Na Figura 13 pode-se observar um comparativo dos valores da densidade do BSO e BSG 00h. Para ambas as amostras, há um decréscimo na densidade (ρ) com o aumento da temperatura. Pode-se ainda notar que a matéria-prima influencia no valor dessa grandeza, sendo que neste caso o BSG apresentou densidade inferior ao BSO. Ao comparar os valores analisados ambas as amostras estão de acordo com o Regulamento técnico N°3 de 2014 encontrado na Resolução ANP N°45, como pode ser observado na Tabela 8.

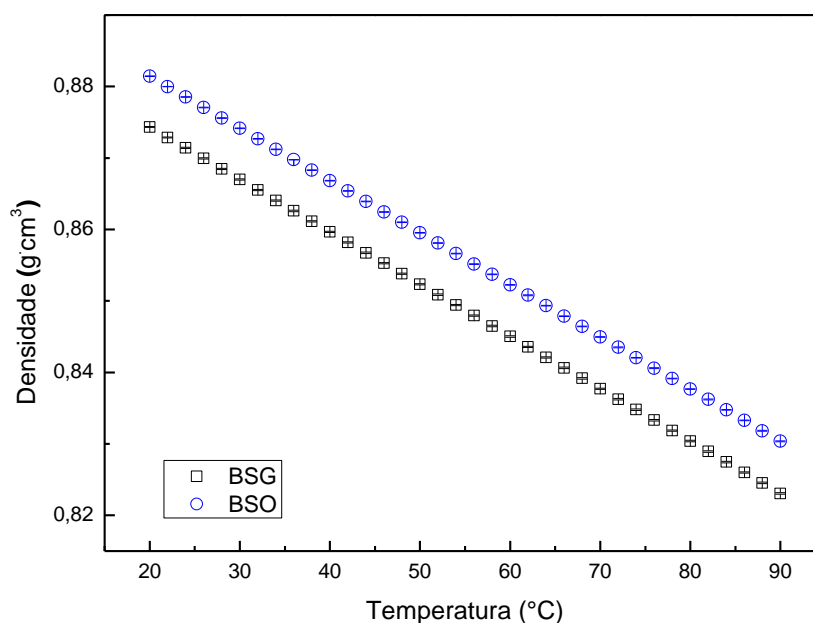


Figura 13 - Comparativo dos valores da densidade das amostras BSG e BSO 00h

Tabela 8 - Comparativo da densidade do biodiesel BSG e BSO 00h

Características	Massa Específica a 20 °C (g·cm ⁻³)
Biodiesel (Valor Regulamento)	0,85 a 0,90
BSG	0,87434 ± 0,00010
BSO	0,88145 ± 0,00006

Os valores da densidade obtidos apresentam semelhança com os encontrados na literatura, uma vez que a densidade do biodiesel varia geralmente entre 0,86 e 0,90 g·cm³. Observando outros estudos confirma-se que a densidade do biodiesel não varia muito, visto que, essa propriedade reflete os valores de densidade, do metanol e do óleo (vegetal ou animal) utilizados no processo de produção [7, 10, 25].

Com base nesta análise é perceptível que em uma mesma temperatura o biodiesel que possui 50% gordura animal apresentou menor densidade do que o biodiesel totalmente derivado do óleo de soja. Este fato pode ser explicado se forem considerados o número de insaturações em cada cadeia, pois os ácidos graxos insaturados (dupla ligações) são determinantes em propriedades, como a densidade, devido à sua quantidade e arranjo na cadeia [33, 38]. Logo, quanto maior for a quantidade de insaturações, maior a densidade do biodiesel. Fato esse, que explica a menor densidade apresentada pelo BSG, pois o mesmo possui uma menor quantidade de insaturações na sua molécula, como pode ser observado na Tabela 2 [25, 26].

Ao comparar os valores da densidade para a temperatura de 20°C com os laudos fornecidos pelas empresas nota-se que os valores estão de acordo com as análises realizadas pelas empresas. Indicando que o armazenamento e transporte foram realizados de formas adequadas.

As amostras termodegradadas apresentaram comportamento semelhante as não degradadas, sendo que os valores da densidade encontrados estão demonstrados nas Figuras 14 e 15.

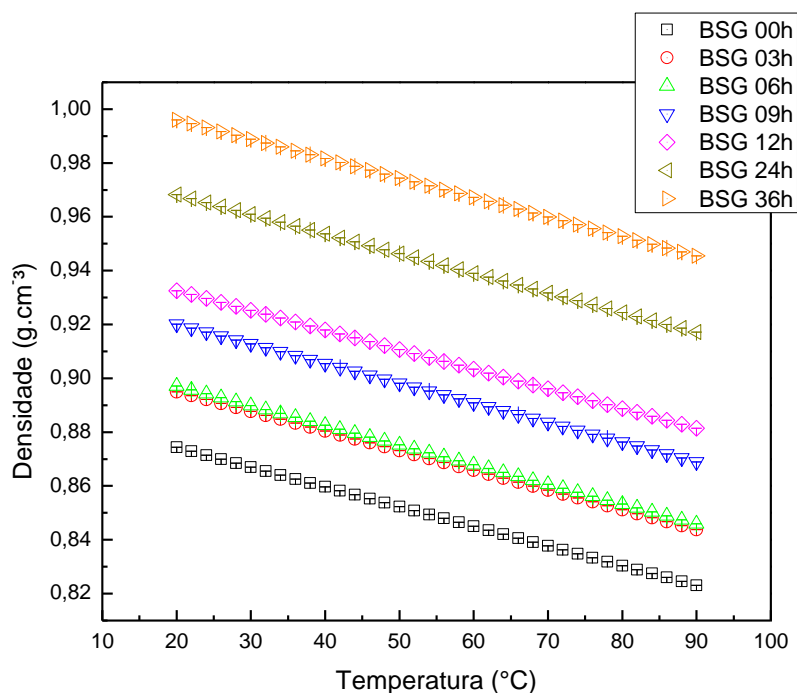


Figura 14 - Valores da densidade para as amostras BSG termodegradadas

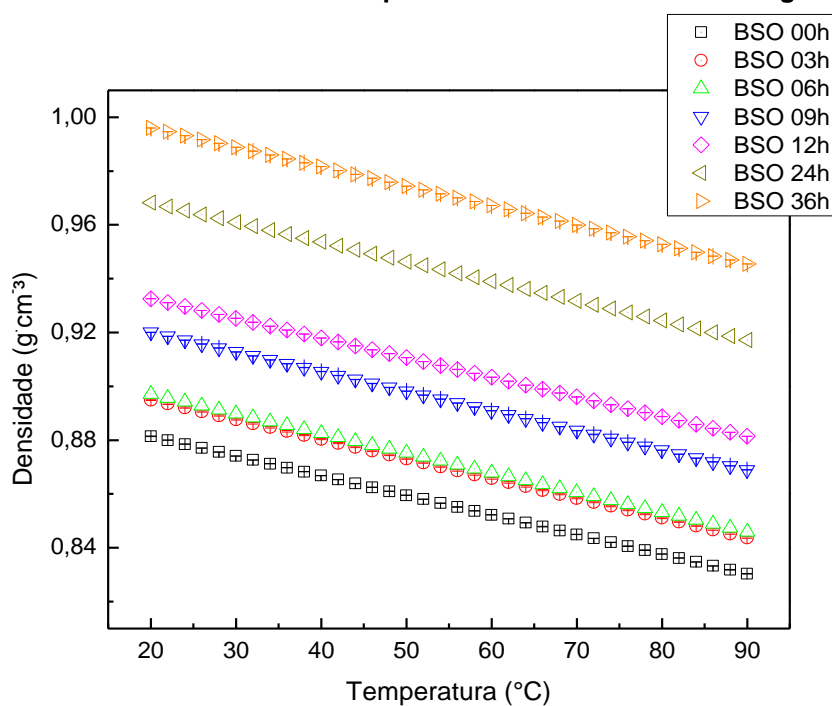


Figura 15 - Valores da densidade para as amostras BSO termodegradadas

A diferença entre os valores da densidade para BSG e BSO (termodegradadas ou não) são visivelmente observadas se plotadas em comparação uma com a outra num determinado tempo de termodegradação. Quando o conjunto de dados é observado ao todo, há um aumento da escala no

eixo da ordenada fazendo com que aparentemente os valores sejam próximos para algumas amostras.

Sendo assim, para melhor comparação entre as densidades das amostras foram selecionado apenas os valores da densidade para 20°C e plotados em função do tempo de termodegradação, conforme Figura 16. Os valores podem ser analisados também por meio da Tabela 9. Pode-se observar que as amostras de 00, 03 e 06 horas, para BSG e BSO, possuem valores aceitáveis pela legislação (0,85 a 0,90 g·cm⁻³).

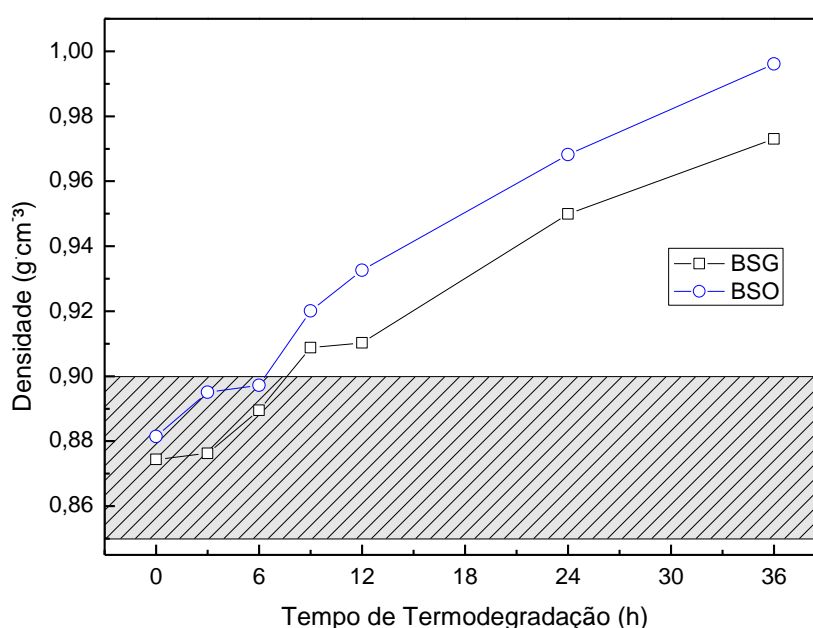


Figura 16 - Valores da densidade das amostras BSG e BSO em função do tempo de termodegradação na temperatura de 20 °C

Outro evento observável é que para ambas as amostras à medida que o tempo de termodegradação aumenta, o valor da densidade do biodiesel tende a se aproximar ao valor da densidade da água (1 g·cm³). Isso pode ser explicado devido ao fato do aumento no número de moléculas de O₂ que durante o processo de oxidação aderem as moléculas do biodiesel formando radicais, pois a termodegradação do biodiesel é uma reação em cadeia a qual envolve as fases de iniciação, propagação e terminação.

Durante as fases iniciais da oxidação do biodiesel, os grupos metileno alilo (CH₂=CH-CH₂) e *bis* alilo (CH=H-CH₂-CH=CH) são mais ativos e interagem mais com as duplas ligações acarretando a abstração dos radicais de hidrogênio. Os

radicais resultantes interagem com o oxigênio causando a formação de peróxidos para a etapa de propagação. Os peróxidos propagam-se através da contínua abstração de moléculas de hidrogênio das porções de metileno, dando origem a radicais e hidroperóxidos. Em seguida, os radicais livres de carbono, recém-formados, são novamente combinados com o oxigênio e continua-se o processo de propagação. Este é um processo de cadeia contínua que se conclui na etapa de terminação, que proporciona a formação de produtos estáveis [38, 43, 44]. Além disso, a decomposição dos hidroperóxidos, ocasiona a polimerização oxidativa da cadeia de ácido graxo, podendo gerar polímeros com peso molecular mais elevado, logo aumentando o valor da densidade.

Este aumento da densidade em função do tempo de termodegradação é então resultante de produtos do processo de oxidação, que podem ser sedimentos insolúveis que produzem um aumento na massa da amostra. Este aumento na massa, ou a redução no volume da amostra, causa um incremento no valor da densidade. Um dos principais fatores deste aumento é a instabilidade térmica do biodiesel, que gera um aumento escalonar à medida que a velocidade de oxidação aumenta.

O comportamento da densidade das amostras em relação à temperatura demonstrou uma diminuição aparentemente linear com a temperatura. A relação densidade/temperatura é regida pelo fato que há um decréscimo na densidade à medida que a temperatura aumenta, pois esse incremento na temperatura causa uma dilatação, aumentando o volume da amostra (V), porém a massa (m) permanece inalterada (Eq. 6).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (6)$$

Esta alteração no volume é correspondente a variação do espaçamento interatômico médio da amostra, e é dependente de uma pressão externa constante. Para medir a razão entre a variação volumétrica e o volume inicial da amostra, em um dado intervalo de temperatura com pressão constante, utiliza-se um fator de proporcionalidade, denominado de coeficiente de expansão térmica volumétrica (β) o qual é definido na Equação 7:

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = -\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} \quad (7)$$

Utilizando a Equação 7 foram calculados os valores do (β) em função da temperatura, para as amostras BSO, BSG e também para as amostras termodegradadas, cujos resultados estão dispostos nas Figuras 17 e 18.

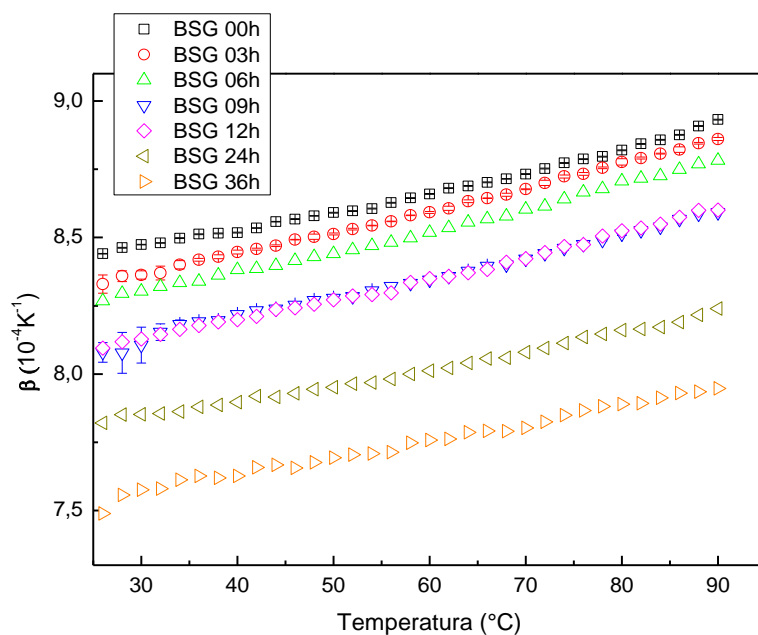


Figura 17 - Valores do coeficiente de expansão térmica volumétrica (β) em função da temperatura para amostra BSG

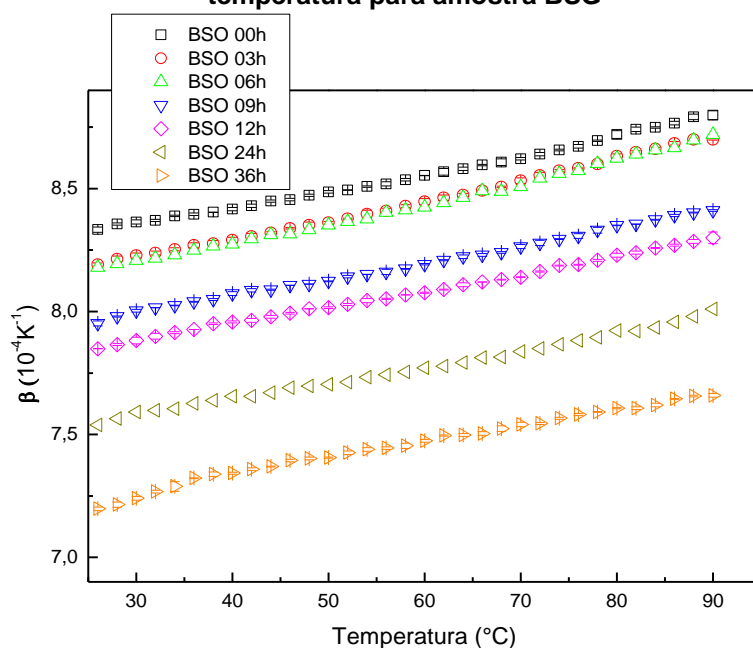


Figura 18 - Valores do coeficiente de expansão térmica volumétrica (β) em função da temperatura para amostra BSO

Os valores de (β) aumentam com a temperatura para todas as amostras analisadas e diminuem com o aumento do tempo de termodegradação, que pode

ser confirmado na Tabela 9 e na Figura 19 . Diferentemente dos resultados encontrados para (ρ), os valores de (β) foram ligeiramente superiores para as amostras BSG.

Tabela 9 - Valores da densidade e do coeficiente de expansão térmica para as amostras BSG e BSO

BSG	ρ 20°C (g·cm ⁻³)	β 30°C (10 ⁻⁴ ·K ⁻¹)	BSO	ρ 20°C (g·cm ⁻³)	β 30°C (10 ⁻⁴ ·K ⁻¹)
00h	0,88145	0,00085	00h	0,86684	0,00084
03h	0,89502	0,00084	03h	0,88042	0,00082
06h	0,89717	0,00083	06h	0,88257	0,00082
09h	0,92008	0,00081	09h	0,90549	0,00080
12h	0,93257	0,00081	12h	0,91798	0,00079
24h	0,96820	0,00079	24h	0,95364	0,00076
36h	0,99606	0,00076	36h	0,98165	0,00072

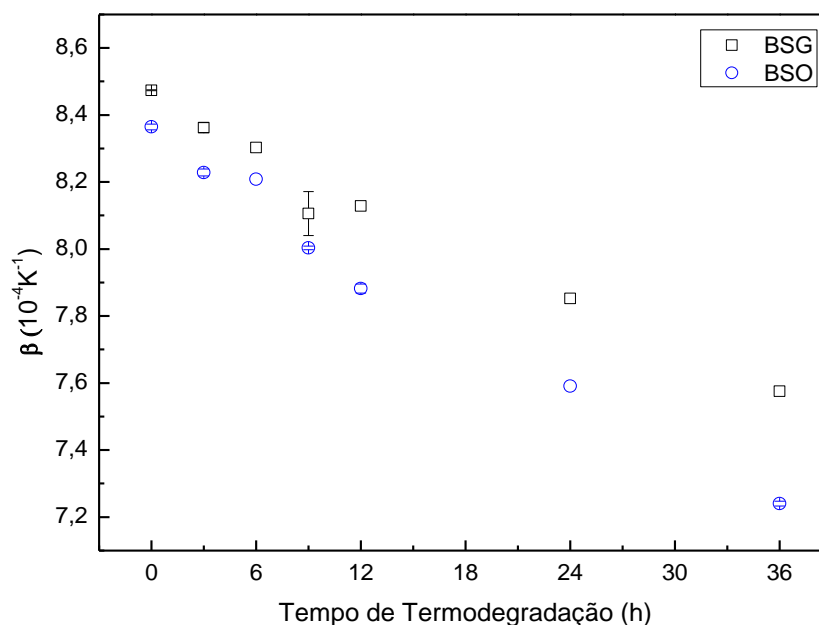


Figura 19 - Valores do coeficiente de expansão térmica volumétrica (β) em função do tempo de termodegradação para amostras BSG e BSO a 30°C

Os resultados obtidos por meio da análise da densidade destes biodieseis fornecem o comportamento da amostra à medida que a mesma é termodegradada. Indicando assim, a possibilidade de verificar se a amostra foi submetida a algum processo de termodegradação, pois se a amostra de biodiesel apresentar densidade mais elevada em comparação com uma análise

anterior é então indício de que a mesma foi degradada, em função do tempo ou temperatura de armazenamento, dentre outros fatores.

A utilização do parâmetro (β) para averiguar o processo de termodegradação é viável, pois o mesmo apresentou uma mudança significativa nos valores medidos.

4.2 VISCOSIDADE

O primeiro passo para a realização da medida experimental é a determinação do comportamento das amostras de biodiesel em função da variação da taxa de cisalhamento. Quando a relação tensão/taxa de cisalhamento é linear o fluido possui comportamento newtoniano. Para realização da análise do comportamento newtoniano de um fluido é necessário analisar se a viscosidade dinâmica permanece constante para diferentes taxas de cisalhamento [41]. Essa característica de constância afirma que um fluido, neste caso o biodiesel, em uma dada temperatura apresentará uma viscosidade fixa indiferente ao modelo do viscosímetro, *spindle*, torque e/ou velocidade na qual é medido, proporcionando a replicabilidade do experimento. Após a realização deste procedimento foi verificado um comportamento newtoniano para todas as amostras.

4.2.1 Viscosidade Dinâmica (η)

Visando observar o comportamento das amostras de biodiesel em relação à variação de temperatura, as amostras foram submetidas a ensaios na faixa de temperatura de 15 a 90°C com intervalo crescente de 5°C. Na Figura 20 pode ser observado a média, de três repetições, do perfil de viscosidade dinâmica para as amostras BSG e BSO 00h. Observa-se que os dados da viscosidade em função da temperatura apresentam um decréscimo exponencial, como pode ser verificado pela curva de ajuste.

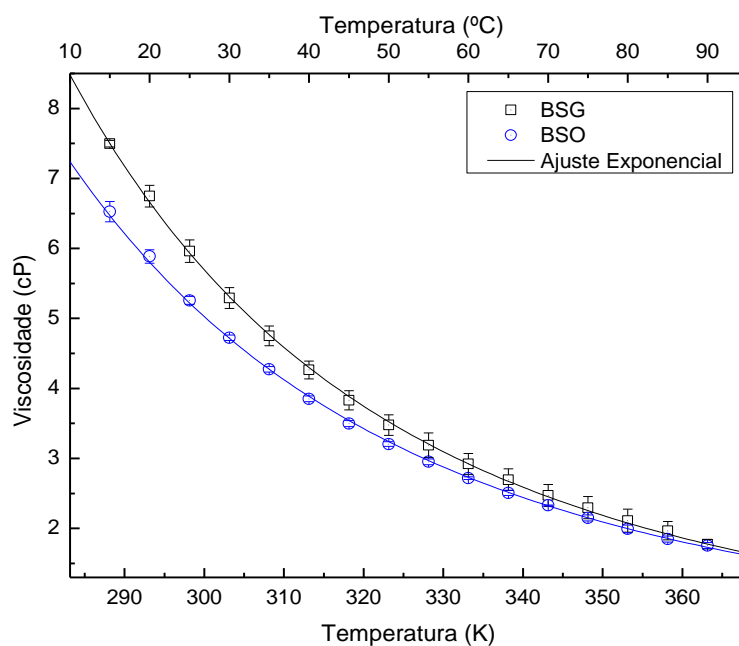


Figura 20 - Média do perfil de viscosidade para as amostras BSG e BSO 00h

A partir dos resultados do experimento, os dados também foram representados graficamente numa escala logarítmica em função do inverso da temperatura na Figura 21, para confirmar o comportamento Arrhenius das amostras.

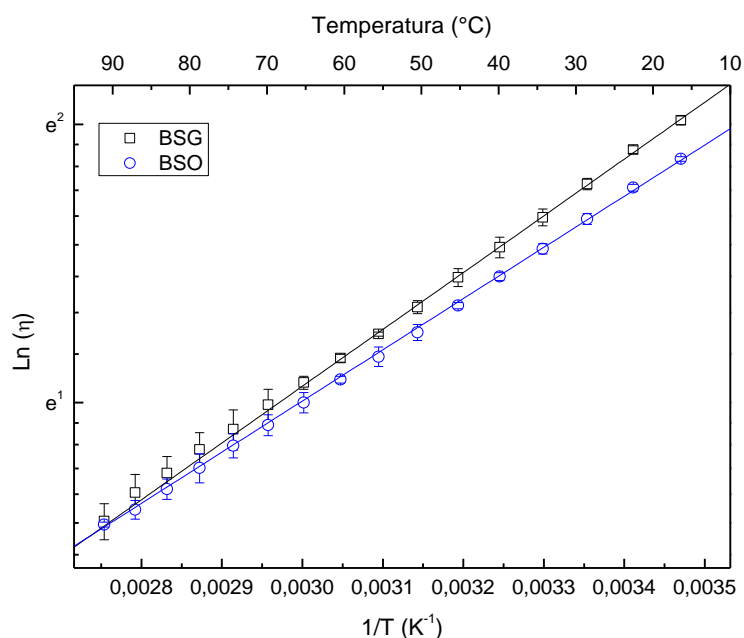


Figura 21 - Ln da viscosidade em escala logarítmica em função do inverso da temperatura para amostras BSG e BSO 00h

A comparação dos valores do Ln da viscosidade das duas amostras possibilita observar que diferentemente da densidade, a viscosidade do BSO, 100% origem vegetal, possui menor valor no intervalo de temperatura analisado. Fato que pode ser explicado pela quantidade de ácidos graxos insaturados presentes na cadeia. Logo, a amostra que tiver o maior número de insaturações apresentará menor viscosidade, pois os ácidos graxos insaturados da matéria-prima aumentam as propriedades de fluidez do combustível [30].

As Figuras 22 e 23 exibem o comportamento das amostras BSO e BSG termodegradadas. Pode-se verificar um aumento na viscosidade, que é resultado da formação de ácidos graxos livres, isomerização da dupla ligação *cis* para *trans* e a formação de produtos com elevado peso molecular [39]. Embora a viscosidade aumente com o tamanho da cadeia (número de átomos de carbono) e com o grau de saturação, a configuração destas duplas ligações (*cis/trans*) influencia mais do que a posição das duplas ligações na cadeia. Por isso, que configurações em *cis* possuem viscosidade menor do que em *trans* [27].

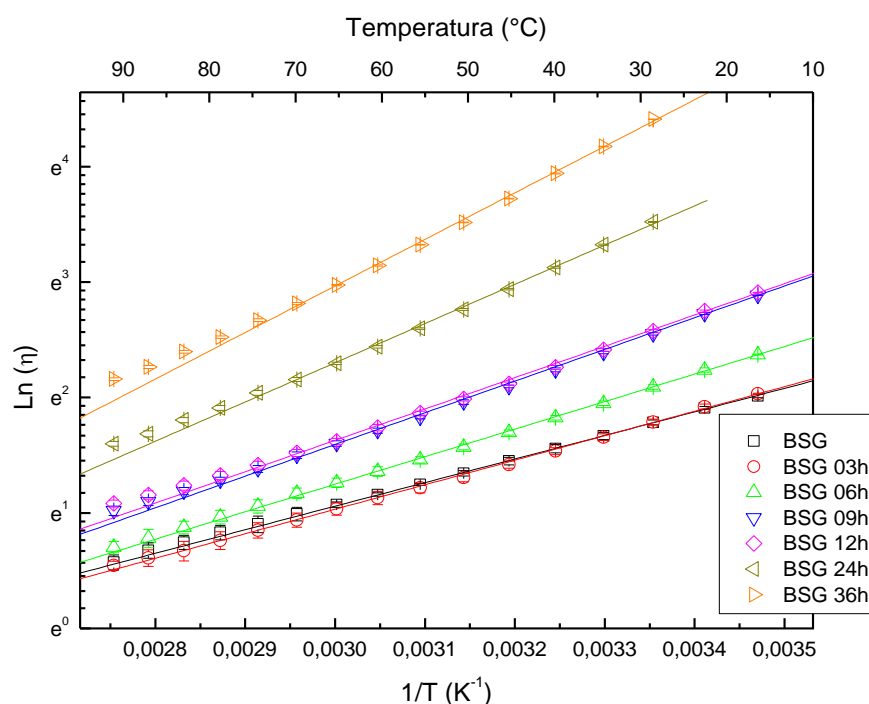


Figura 22 - Comportamento das amostras BSG termodegradadas por 03, 06, 09, 12, 24 e 36 horas em relação à amostra não degradada. As linhas contínuas representam o ajuste teórico

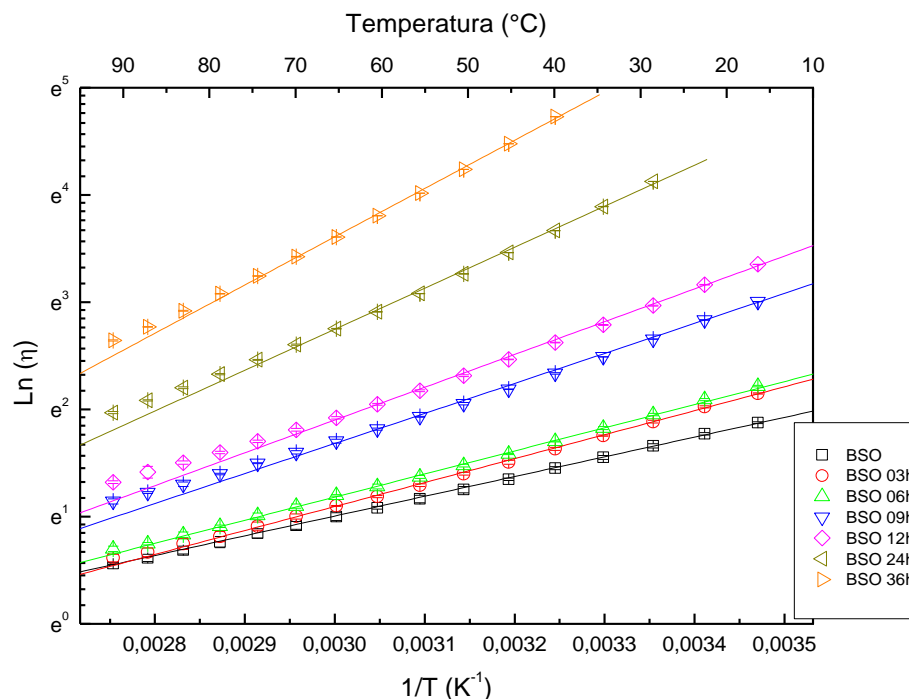


Figura 23 - Comportamento das amostras BSO termodegradadas por 03, 06, 09, 12, 24 e 36 horas em relação à amostra BSO não degradada

O aumento da viscosidade observado nas Figuras 22 e 23 é devido à termodegradação, como sendo resultado da formação de compostos carbonílo, como aldeídos ou polímeros, de alto peso molecular (formado dos peróxidos radicais), assim como ocorre na densidade. Outro fato complementar é que as duplas ligações estão sujeitas a reações do tipo polimerização, ocasionando o surgimento de produtos com alto peso molecular, que causam o aumento da viscosidade [27, 32].

Devido ao fato da amostra BSO possuir maior número de duplas ligações, à medida que essa amostra foi termodegradada a sua viscosidade, que anteriormente (00h) era inferior a BSG, torna-se superior (exceto para uma anomalia presente em, $t = 6h$) como demonstra a Figura 24, na qual está plotada a viscosidade dinâmica a $40^{\circ}C$ em função do tempo de termodegradação.

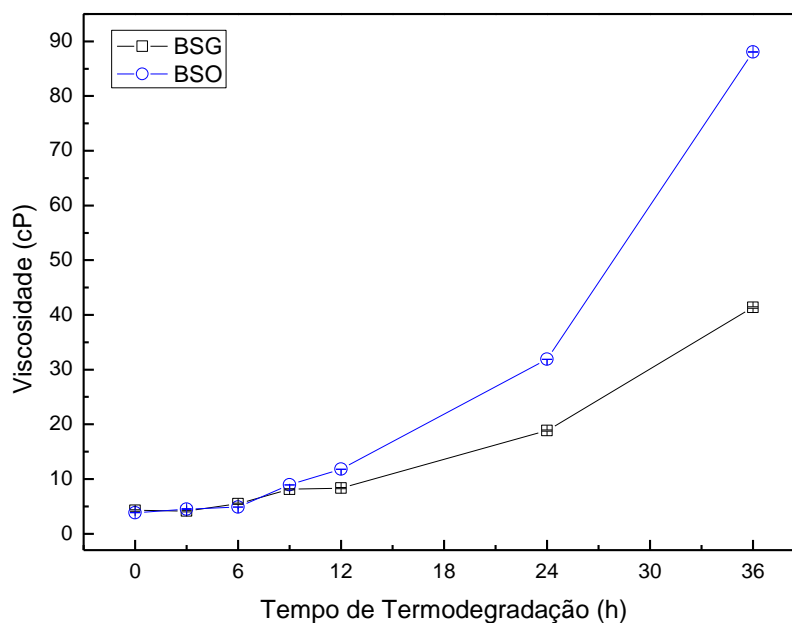


Figura 24 - Viscosidade dinâmica das amostras BSG e BSO em função do tempo de termodegradação a 40°C

Para tempo de degradação inferior a 9 horas, a diferença entre os valores da viscosidade das amostras BSG e BSO foi em média de 10%. À medida que o tempo de termodegradação atinge 12 horas, a porcentagem de superioridade dos valores da viscosidade da BSO 12h em relação à BSG 12h atinge 40%. Comparando os valores de 24 horas, tem-se que a BSO possui valores aproximadamente 70% superior a BSG. Finalmente, ao comparar as amostras de 36 horas, nota-se que a amostra BSO 36h atingiu valores aproximadamente 110% maior do que a BSG 36h.

4.2.2 Energia de Ativação de Fluxo (E_A)

A teoria do Estado Ativado de Eyring considera que um líquido é constituído por moléculas intercaladas e por áreas vacantes. A viscosidade deste líquido está associada à força oposta ao movimento das moléculas, as quais tendem a ocuparem as vacâncias adjacentes, sendo, portanto, a viscosidade uma medida da fricção interna do líquido. Assim, quanto maior for a barreira potencial que uma molécula terá que vencer para saltar para a vacância

adjacente, maior será a viscosidade do líquido. Essa barreira potencial é denominada de energia de ativação de fluxo [45, 46].

Ao estudar a viscosidade em função da temperatura nota-se uma dependência da viscosidade dinâmica (η)^o em relação à temperatura (T), a qual pode ser descrita pela relação de Arrhenius apresentada na Equação 8, adaptada por Grunberg e Nissan [47].

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{A/T} \quad (8)$$

Em que η é a viscosidade dinâmica (mPa·s), η_0 é o valor da viscosidade em temperaturas elevadas^p, T a temperatura, A um coeficiente de ajuste que determina a curvatura dos ajustes e pode ser escrito como: $A = E_A/R$, sendo E_A a energia de ativação proporcional a variação da viscosidade dinâmica com a temperatura e R a constante universal dos gases (8,31 J·mol⁻¹·K⁻¹). A Equação 8 pode ser reescrita na forma linearizada, como demonstra a Equação 9.

$$\ln \eta = \left(\frac{E_A}{R} \right) \cdot \left(\frac{1}{T} \right) + \ln \eta_0 \quad (9)$$

Ao plotar um gráfico de $\ln \eta$ em função de $1/T$ (T em Kelvin) a resultante será uma reta, pois, o logaritmo natural da viscosidade (y) e o inverso da temperatura (x) são duas grandezas relacionadas da forma $y = f(x)$. Logo, a relação linear dos dados é explicada por:

$$y = a + bx \quad (10)$$

Em que a e b são parâmetros a serem determinados pelo ajuste linear. Sendo a o coeficiente linear, que é igual à $\ln \eta_0$, e b o coeficiente angular da reta, que é numericamente igual à razão (E_A/R).

Deste modo, a Energia de Ativação de Fluxo pode ser calculada para verificar a sensibilidade da viscosidade devido à mudança de temperatura, pois quanto maior for a energia de ativação, maior será a influência da temperatura,

^o Viscosidade dinâmica: Também denominada de viscosidade absoluta.

^p η_0 : é a viscosidade dinâmica quando a temperatura tende ao infinito.

ou seja, alta energia de ativação de fluxo indica uma mudança mais rápida na viscosidade com a temperatura.

Da representação gráfica em escala logarítmica em função o inverso da temperatura na Figura 22 e 23, anteriormente citadas, foram retirados os valores de b , coeficiente angular de cada reta, e multiplicado por R , a constante universal dos gases ($8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). A Figura 25 faz um comparativo entre o aumento da energia de ativação em função do tempo de termodegradação do biodiesel.

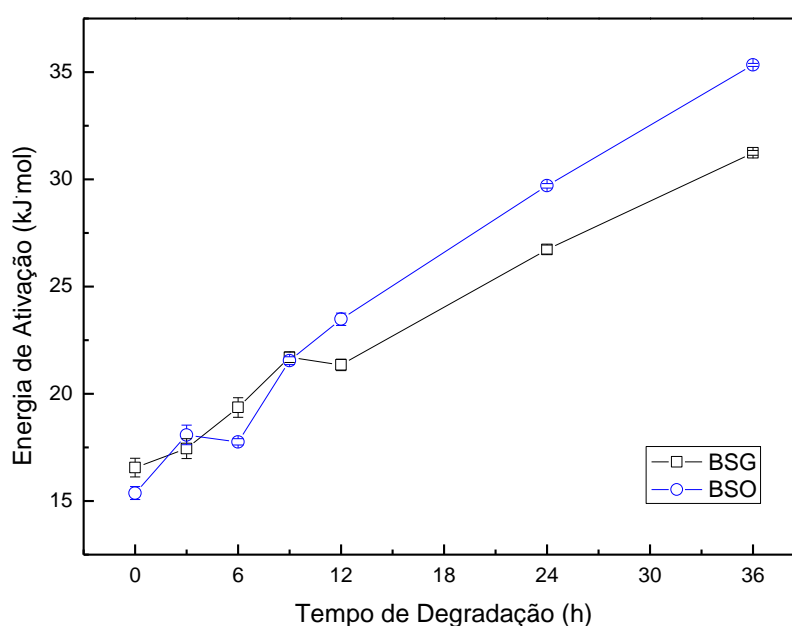


Figura 25 - Relação entre a Viscosidade, Energia de Ativação e Temperatura para as amostras BSG e BSO 00h

A energia de ativação para cada amostra de biodiesel está descrita na Tabela 10.

Tabela 10 - Energia de ativação em função do tempo de termodegradação

Tempo (h)	Energia de Ativação (kJ/mol)	
	BSG	BSO
00	16,56 ± 0,44	15,37 ± 0,30
03	17,45 ± 0,47	18,08 ± 0,46
06	19,36 ± 0,46	17,76 ± 0,15
09	21,70 ± 0,25	21,56 ± 0,19
12	21,35 ± 0,26	23,48 ± 0,29
24	26,73 ± 0,21	29,70 ± 0,10
36	31,24 ± 0,12	35,34 ± 0,07

Ao analisarmos os dados nota-se que a energia de ativação é um parâmetro importante para a caracterização dos combustíveis, pois representa a energia necessária para a realização da quebra de ligações químicas durante as fases da reação em cadeia ocasionada pelo processo de oxidação. Tipicamente, a degradação térmica com menor energia de ativação requer menos energia para quebrar as ligações químicas [37]. Assim, de acordo com os resultados encontrados na Tabela 10 a termodegradação aumenta significativamente a energia de ativação, de forma proporcional ao aumento do tempo de degradação.

4.2.3 Viscosidade Cinemática (μ)

A especificação da viscosidade para o biodiesel pode ser utilizada para averiguar a qualidade do combustível a ser utilizando, ponderando se o mesmo sofreu algum processo de degradação devido ao armazenamento. Para verificar se os valores obtidos da viscosidade estão dentro dos parâmetros estabelecidos pela resolução ANP N°45/2014 é necessário analisar a viscosidade cinemática que é obtida pela razão entre a viscosidade dinâmica e a densidade do fluido em estudo, Equação 11:

$$\mu = \frac{\eta}{\rho} \quad (11)$$

Os valores de viscosidade cinemática a 40°C podem ser observados tanto na Tabela 11 quanto na Figura 26. Por meio dos valores obtidos é possível notar que os valores para as amostras não-oxidadas se encontram dentro dos parâmetros estabelecidos pela legislação e apresentam valores similares ao encontrados na literatura e também nos laudos fornecidos pelas empresas. Dentre os diversos tipos de biodiesel estudados, girassol, canola, soja, algodão e milho, em diferentes pesquisas foram observados que a variação dos valores da viscosidade é de 3,97 a 4,34 mm²·s⁻¹. Sendo que, a viscosidade cinemática do biodiesel de soja à 40°C encontrado nessas pesquisas foi de 3,97 mm²·s⁻¹, que é inferior ao valor de 4,44 mm²·s⁻¹ encontrado nesta pesquisa [25].

Tabela 11 - Valores da Viscosidade Dinâmica e Densidade a 40°C usados para o cálculo da Viscosidade Cinemática

Amostra	Viscosidade Dinâmica a 40 °C mPas	Densidade a 40 °C g·cm ⁻³	Viscosidade Cinemática a 40 °C mm ² ·s ⁻¹
Biodiesel (Valor Regulamentado)	-	0,85 a 0,90	3,00 a 6,00
BSG 00h	4,26 ± 0,14	0,85966 ± 0,00009	4,96 ± 0,16
BSG 03h	4,14 ± 0,13	0,86187 ± 0,00010	4,80 ± 0,15
BSG 06h	5,46 ± 0,12	0,87482 ± 0,00009	6,24 ± 0,13
BSG 09h	8,13 ± 0,10	0,89410 ± 0,00008	9,10 ± 0,11
BSG 12h	8,32 ± 0,11	0,89558 ± 0,00009	9,29 ± 0,13
BSG 24h	18,87 ± 0,12	0,93521 ± 0,00009	20,18 ± 0,13
BSG 36h	41,36 ± 0,13	0,96605 ± 0,00009	42,81 ± 0,13
BSO 00h	3,85 ± 0,04	0,86684 ± 0,00004	4,44 ± 0,05
BSO 03h	4,51 ± 0,09	0,88042 ± 0,00018	5,13 ± 0,10
BSO 06h	4,87 ± 0,03	0,88257 ± 0,00006	5,52 ± 0,03
BSO 09h	8,93 ± 0,02	0,90549 ± 0,00004	9,86 ± 0,03
BSO 12h	11,79 ± 0,03	0,91798 ± 0,00002	12,84 ± 0,03
BSO 24h	31,88 ± 0,05	0,95364 ± 0,00006	33,43 ± 0,05
BSO 36h	88,07 ± 0,05	0,98165 ± 0,00001	89,72 ± 0,05

A Figura 26 mostra o comportamento das amostras, na qual pode ser observado que a viscosidade cinemática aumenta com o tempo de termodegradação. No mesmo gráfico a área preenchida corresponde ao valor mínimo e máximo estabelecidos pela resolução ANP N°45/2014.

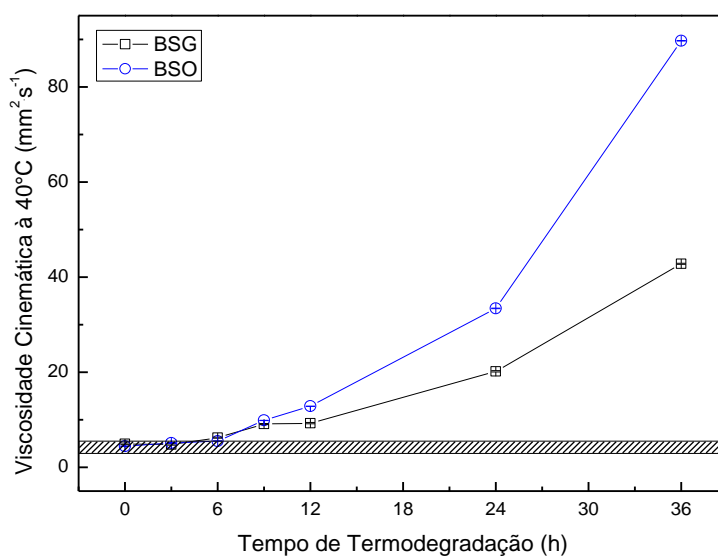


Figura 26 - Viscosidade Cinemática a 40°C para diferentes amostras de biodiesel

Com base nos dados, as amostras BSG 00 e 03h, assim como a BSO 00, 03 e 06h estão de acordo com a legislação regida pela ANP, porém as amostras com maior tempo de termodegradação apresentam valores superiores ao limite máximo estabelecido pela regulamentação. A utilização de combustíveis com viscosidade alta pode acarretar problemas para o funcionamento e desempenho do motor. No caso do biodiesel, dentre os possíveis danos ao motor estão: entupimento do filtro de combustível, formação de depósitos de borras em diferentes partes do motor, prejudicar o sistema de automatização, dificultando o trabalho de bombeamento do combustível em proporções adequadas.

4.3 PODER CALORÍFICO

O poder calorífico das amostras representa a quantidade de energia liberada por unidade de massa e foi estudada para verificar a influência das diferentes características do biodiesel nesse parâmetro. Todas as amostras foram submetidas a esta análise, em triplicata, e os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 12.

Tabela 12 – Poder calorífico para diferentes amostras de biodiesel

Tempo de Termodegradação (h)	Poder Calorífico (J·g ⁻¹)	
	BSG	BSO
00	40082 ± 33	40182 ± 46
03	40022 ± 50	39651 ± 11
06	39442 ± 13	39537 ± 18
09	38536 ± 68	38334 ± 62
12	38471 ± 07	37627 ± 19
24	36140 ± 02	36193 ± 29
36	35504 ± 28	35053 ± 09

Analisando os dados do calorímetro, pode-se observar que ambos os biodieseis, BSG e BSO, possuem valores próximos de calor de combustão. No entanto, as amostras termodegradadas mostram que à medida que o tempo de termodegradação aumenta, o poder calorífico das amostras diminuiu. Pois, à medida que o biodiesel é oxidado há perda de moléculas de hidrogênio ou adição de moléculas de oxigênio ao combustível, fato que contribui para um decréscimo no poder de combustão. As curvas em preto e azul na Figura 27 mostram o

comportamento do calor de combustão em função do aumento do tempo de termodegradação do biodiesel BSG e BSO, respectivamente. As curvas em vermelho representam a porcentagem de diminuição do calor de combustão.

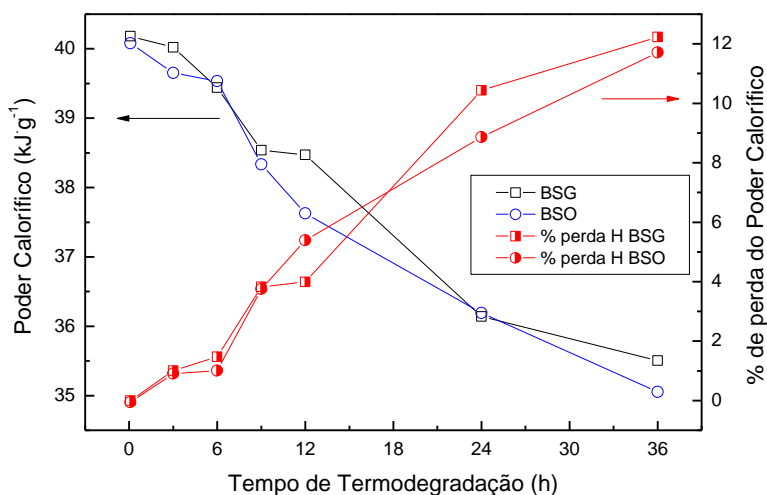


Figura 27 - Comportamento do poder calorífico em relação ao tempo de degradação

O valor do poder calorífico obtido para o biodiesel é próximo do poder calorífico do óleo diesel mineral, como se pode observar na Tabela 13.

Tabela 13 - Comparativo do calor de combustão entre o diesel fóssil, BSG e BSO

Calor de Combustão (J.g ⁻¹)		
Diesel	BSG	BSO
45244 ± 27	40082 ± 33	40182 ± 46

A diferença média em favor do óleo diesel situa-se na ordem de 12%, pois o óleo diesel contém hidrocarbonetos aromáticos, os quais são elementos que conferem alto poder calorífico a este combustível. Além de não possuir compostos aromáticos, outro fator determinante na inferioridade do calor de combustão do biodiesel são os ésteres alquílicos com diferentes níveis de saturação presentes no biocombustível.

4.4 ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez é definido como a massa de hidróxido de potássio, em miligramas, gasta na neutralização dos ácidos livres presentes em um grama de amostra de óleo. Este índice qualitativo sugere o estado de conservação do combustível durante o armazenamento. Para que o combustível seja considerado de boa qualidade, em relação à acidez, o valor não pode ser superior a $0,50 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$, segundo a resolução da ANP N°45/2014.

Os valores do índice de acidez obtidos para as amostras estão dispostos na Tabela 14.

Tabela 14 - Índice de acidez para todas as amostras

Amostra	Índice de Acidez ($\text{mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$)	
	BSG	BSO
00h	$0,429 \pm 0,025$	$0,322 \pm 0,045$
03h	$0,449 \pm 0,015$	$0,418 \pm 0,027$
06h	$0,488 \pm 0,036$	$0,469 \pm 0,019$
09h	$1,086 \pm 0,036$	$1,102 \pm 0,023$
12h	$1,287 \pm 0,044$	$1,290 \pm 0,076$
24h	$1,442 \pm 0,046$	$1,505 \pm 0,063$
36h	$1,684 \pm 0,045$	$2,111 \pm 0,083$

A Figura 28 faz um comparativo dos valores do índice de acidez encontrados para a amostra BSG e BSO em determinado tempo de termodegradação. A área preenchida corresponde aos valores regulamentados pela resolução ANP N°45/2014.

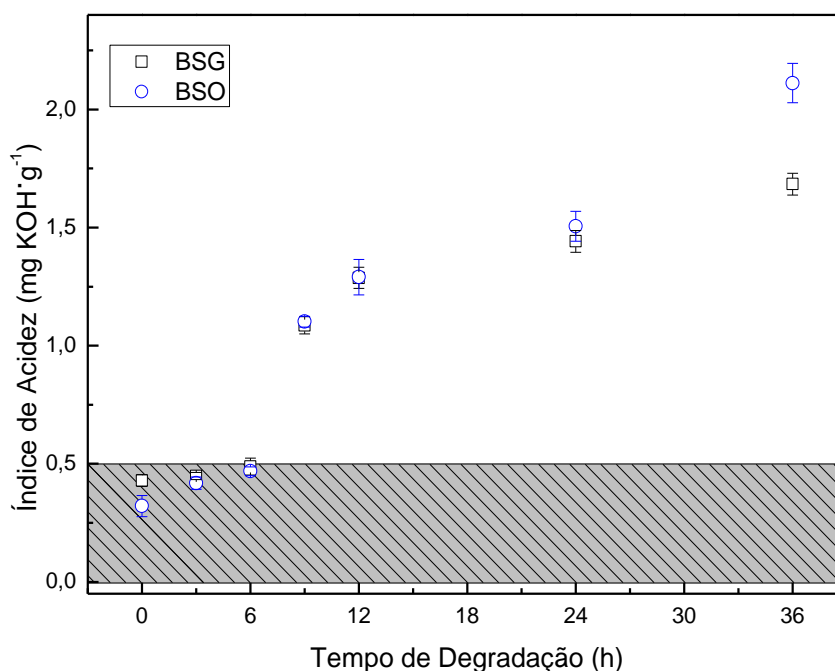


Figura 28 - Índice de acidez das amostras em função do tempo de termodegradação

Ao observar os valores obtidos, nota-se que as amostras BSG e BSO 00, 03 e 06 horas possuem acidez inferior ao limite estabelecido pela ANP. A amostra BSG 00h não apresentou alteração significativa em relação ao laudo técnico fornecido pela empresa. Por outro lado, a amostra BSO 00h apresentou um aumento de 16% na acidez em comparação com o laudo. Esse aumento pode ser resultante do tipo do tipo de recipiente utilizado na armazenagem.

Para as amostras termodegradadas é possível observar que as amostras derivadas totalmente do óleo vegetal possuem índice de acidez ligeiramente inferior às amostras de origem animal/vegetal para os biodiesel não termodegradadas. No entanto, ao observar as amostras 03, 06, 09, 12 e 24 horas percebe-se que os valores encontrados se situam dentro do desvio padrão. Por outro lado, a comparação das amostras BSG e BSO 36 horas deixa clara a ocorrência de uma inversão, na qual, a amostra de origem vegetal torna-se superior em acidez a de origem animal/vegetal.

Esse elevado índice de acidez indica, portanto, que o óleo e/ou gordura estão sofrendo quebras em suas cadeias, liberando seus constituintes principais, os ácidos graxos e é por esse motivo que o cálculo desse índice é de extrema

importância na avaliação da rancidez hidrolítica⁹. Logo, as amostras BSO sofrem maiores quebras em sua cadeia e liberam maiores quantidades de ácidos graxos, para o tempo de termodegradação de 36 h.

4.5 PONTO DE NUVEM E FLUIDEZ

Na Tabela 15 são apresentados os resultados obtidos para o Ponto de Névoa e Ponto de Fluides das amostras BSG e BSO.

Tabela 15 - Resultados obtidos para o Ponto de Névoa e Ponto de Fluides das amostras BSG e BSO e suas respectivas amostras termodegradadas

Tempo de Termodegradação (h)	Ponto de Névoa (°C)		Ponto de Fluides (°C)	
	BSG	BSO	BSG	BSO
00	10 ± 1	-2 ± 1	9 ± 1	-4 ± 1
03	11 ± 1	-1 ± 1	10 ± 1	-3 ± 1
06	11 ± 1	1 ± 1	10 ± 1	-3 ± 1
09	12 ± 1	2 ± 1	12 ± 1	-2 ± 1
12	12 ± 1	2 ± 1	12 ± 1	1 ± 1
24	16 ± 1	6 ± 1	15 ± 1	4 ± 1
36	17 ± 1	9 ± 1	16 ± 1	6 ± 1

O Ponto de Fluides sugere qual a menor temperatura que determinado combustível pode ser resfriado sem perigo de deixar de fluir. O Ponto de Névoa, por outro lado, é a temperatura em que, resfriando-se o combustível há uma cristalização da amostra ou o surgimento de uma aparência turva a este produto. Por isso, ao comparar o PN com o PF é evidente que a temperatura do PN é superior ao PF. Esse fato demonstra que foi primeiramente observado o surgimento de cristais ou fase turva na amostra e posteriormente a impossibilidade da amostra fluir.

A análise de amostras de combustível em relação ao PN e PF é significativa para óleos, lubrificantes e seus derivados que são utilizados em baixas temperaturas. Como o biodiesel, em algumas regiões, é utilizado em temperaturas baixas é necessário analisar estes parâmetros. A Figura 29 demonstra os valores encontrados para o PN das amostras BSG e BSO em função da termodegradação.

⁹ Rancidez hidrolítica: Estado de deterioração do óleo ou gordura.

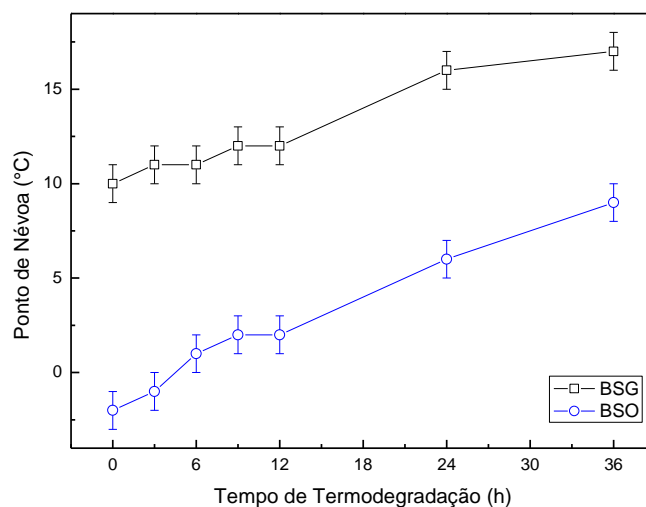


Figura 29 - Ponto de Névoa em função do tempo de termodegradação das amostras BSG e BSO

Ao comparar as amostras BSG e BSO verifica-se que a matéria-prima é influente na faixa de temperatura do PN, pois as amostras derivadas totalmente do óleo de soja apresentam valores inferiores ao biodiesel derivado de óleo de soja/animal. O BSG tem PN superior ao BSO devido à maior quantidade de ácidos graxos saturados presentes na sua estrutura, os quais produzem ésteres metílicos que começam a cristalizar em temperaturas mais elevadas.

Na Figura 30 verificam-se os valores encontrados para o PF das amostras BSG e BSO em função da termodegradação.

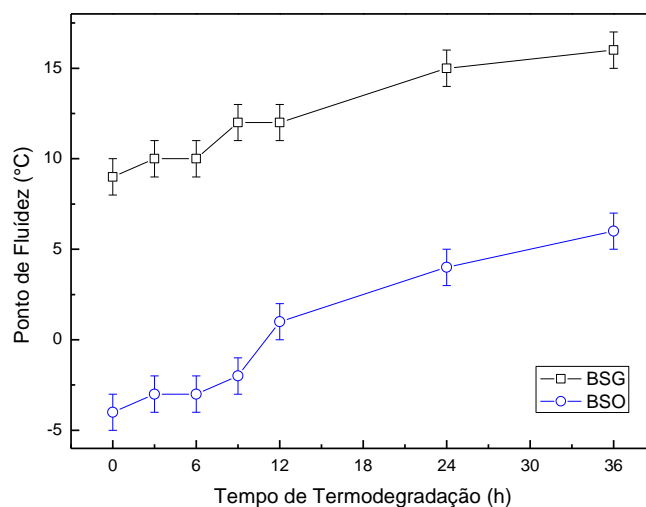


Figura 30 - Ponto de fluidez em função do tempo de termodegradação das amostras BSG e BSO

Semelhantemente aos dados do PN, o PF das amostras BSG é superior ao BSO devido, majoritariamente, à gordura animal presente no BSG. Essa porcentagem (50%) de gordura animal no biodiesel diminui a capacidade do combustível ser resfriado, dificultando a sua utilidade em regiões com temperaturas amenas. Conclui-se que os combustíveis BSG 00, 03 e 06h podem ser utilizados em regiões onde a temperatura mínima é de 11°C. Por outro lado, os combustíveis BSO 00, 03 e 06h podem ser utilizados em regiões cuja temperatura mínima diária seja de 1°C, sem que haja surgimento de cristais no combustível.

Nota-se ao analisar as Figuras 29 e 30 que há um aumento no PN e PF para as amostras à medida que o tempo de termodegradação aumenta. No entanto, não é possível verificar uma diferença significativa no PN e PF entre os tempos de termodegradação de 00h a 09h, como foi observado via densidade, viscosidade e índice de acidez. Porém, a utilização dessa técnica é simples e barata, fornecendo resultados importantes sobre a temperatura em que o biodiesel pode ser utilizado.

4.6 CALOR ESPECÍFICO

O calor específico descreve a variação da energia interna do sistema com a temperatura, de modo que sua medida pode fornecer informações sobre as alterações a qual a amostra é submetida durante o aquecimento.

O calor específico é baseado no princípio fundamental da calorimetria, onde, basicamente é descrito que a quantidade de calor (Q) recebida/cedida por um corpo é diretamente proporcionais à sua massa (m) e à variação de sua temperatura (ΔT). Neste sentido, quanto maior o coeficiente de calor específico (C_p) de um dado corpo mais energia é requerida para elevar sua temperatura, pois a relação de proporção de c é descrita pela Equação 12.

$$C_p = \frac{Q}{m \cdot \Delta T} \quad (12)$$

Com base neste princípio pode-se analisar a Figura 31 que exhibe o comportamento do calor específico à medida que o tempo de termodegradação aumenta.

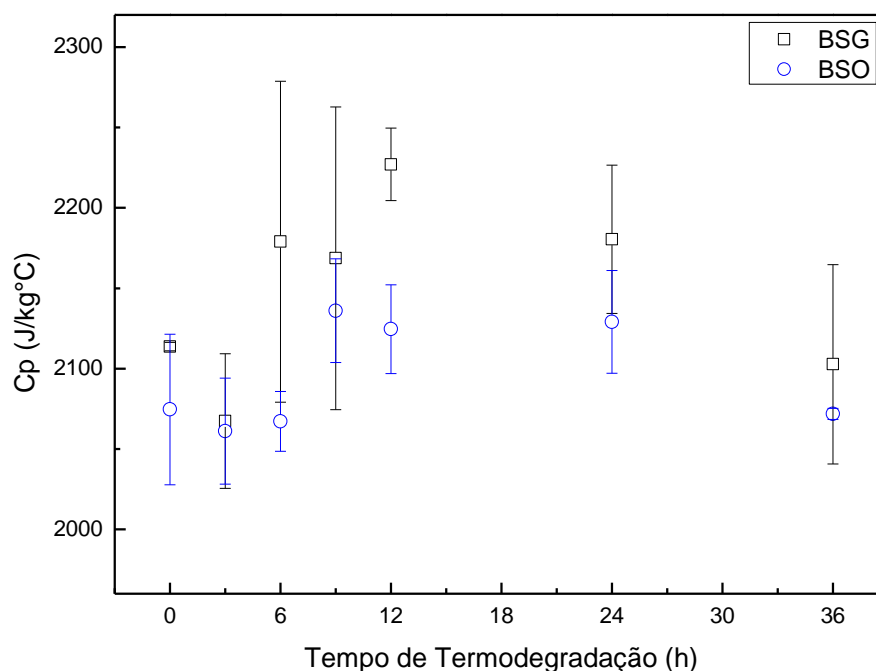


Figura 31 - Calor específico das amostras BSG e BSO em função do tempo de termodegradação

Verifica-se que as amostras BSG e BSO apresentam valores semelhantes, considerando o desvio padrão dos valores. Não se observou uma mudança significativa dessa propriedade com o tempo de termodegradação da amostra.

4.7 INTERFEROMETRIA ÓPTICA

As medidas de interferometria óptica em função da temperatura foram realizadas para todas as amostras para a obtenção do coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT). Estas medidas foram feitas a uma taxa de aquecimento de $0,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, desde a temperatura ambiente (25°C) até 35°C . Foi realizada a média do dn/dT obtido nessa faixa temperatura e o resultado obtido é mostrado na Figura 32. Neste caso, as variações nos valores de dn/dT em função do tempo de termodegradação foram da ordem de 9%.

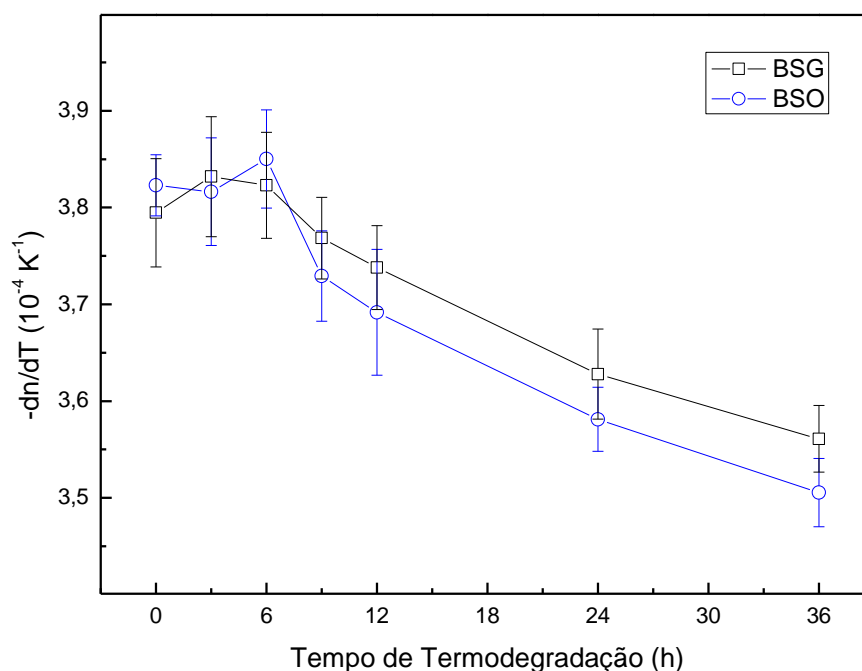


Figura 32 - dn/dT das amostras BSG e BSO em função do tempo de termodegradação

Nota-se que o comportamento do dn/dT em função do tempo de termodegradação é semelhante para ambas as amostras. Para degradação de até 06 horas o módulo do dn/dT é aproximadamente constante. No entanto, ocorre uma diminuição, em módulo, das amostras termodegradadas por mais de 09 horas. De acordo com Shen e colaboradores, o dn/dT de amostras derivadas de areias betuminosas do Canadá está estreitamente correlacionado com o número de cetano [48]. Quanto menor o módulo do dn/dT , menor o número de cetano. Com um número de cetano menor, há um maior atraso da ignição e uma pior qualidade de combustão. Aparentemente, o mesmo deve ocorrer para amostras de biodiesel. No entanto, estudos adicionais são necessários para afirmar essa correlação.

4.8 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA (VIS)

Os ensaios da absorção da radiação eletromagnética da região do visível (Vis), método baseado na interação da radiação eletromagnética com a matéria na faixa espectral de 350 a 700 nm, permitiu observar a quantidade de luz que

foi absorvida à medida que o feixe atravessa o meio absorvedor. Pode-se observar na Figura 33 os espectros de absorção para as amostras de BSG e BSO.

Devido à matéria-prima utilizada para a produção dos biodieseis, nota-se um comportamento diferente nas intensidades de absorção entre as amostras, sendo que a amostra de BSO apresenta uma absorção na região de 400 a 500nm em torno de duas vezes superior à amostra de BSG. A absorbância neste comprimento de onda é predominantemente resultado do β -caroteno presente nas amostras de biodiesel [49]. Como a amostra BSO possui 50% mais óleo de soja do que o BSG, essa mesma amostra apresenta maior absorbância nessa região. O β -caroteno absorve radiações em duas regiões distintas, de 250 a 290 nm, provavelmente devido às transições $\sigma \rightarrow \pi^*$, e de 370 a 505 nm, onde o pico máximo de absorção é observado em aproximadamente 450 nm [50].

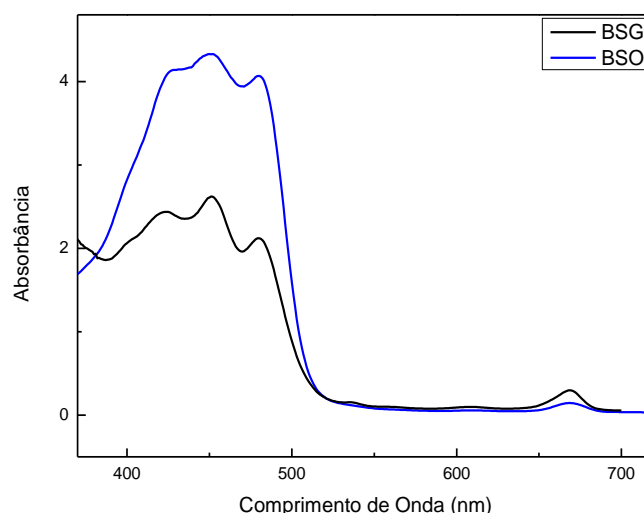


Figura 33 - Espectro de absorção para as amostras BSG e BSO 00h

O estudo comparativo entre as amostras termodegradadas permitiu a visualização do comportamento destas amostras na faixa de 350 a 700 nm. Na Figura 34 pode-se observar o comportamento da absorção para as amostras BSG termodegradadas. Inicialmente há uma redução de absorção, na região entre 400 a 500 nm, para as amostras termodegradadas a 03 e 06 h. Com a degradação há uma perda de aditivos adicionados durante a fase de preparo do combustível. Por essa razão, as amostras perdem coloração, fazendo com que a absorbância diminua.

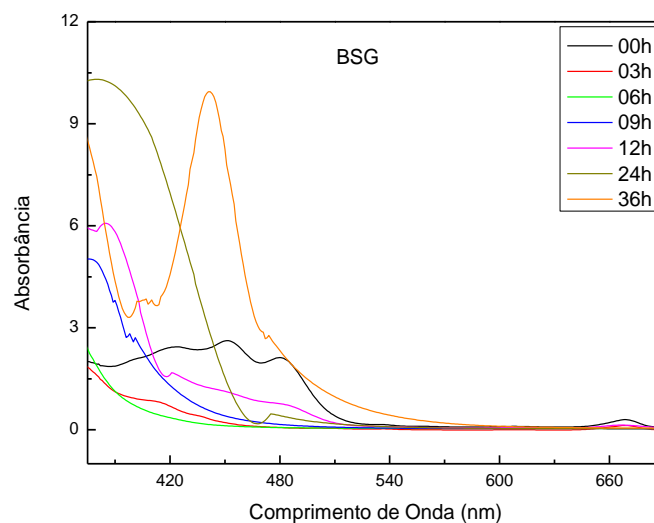


Figura 34 - Espectro das amostras BSG termodegradadas em relação à amostra BSG 00h

Porém, após perder a coloração inicial e tornarem-se mais claras, se as amostras continuarem sendo submetidas ao processo de termodegradação as mesmas começam a escurecer novamente devido à quebra das ligações químicas, que quando submetidas a condições de aquecimento durante um tempo maior começam a deteriorar a uma taxa mais rápida, diminuindo estabilidade do biocombustível.

Na Figura 35 observa-se o comportamento das amostras BSO termodegradadas. É possível visualizar que a amostra BSO 00h possui maior absorvância do que as amostras termodegradadas, sendo que há uma diminuição da absorvância na região de 400 a 500 nm em função do tempo de termodegradação. Como esta região é responsável pela absorção de carotenoides presentes nas amostras, a mudança na coloração das mesmas é um indicativo da perda de carotenoides.

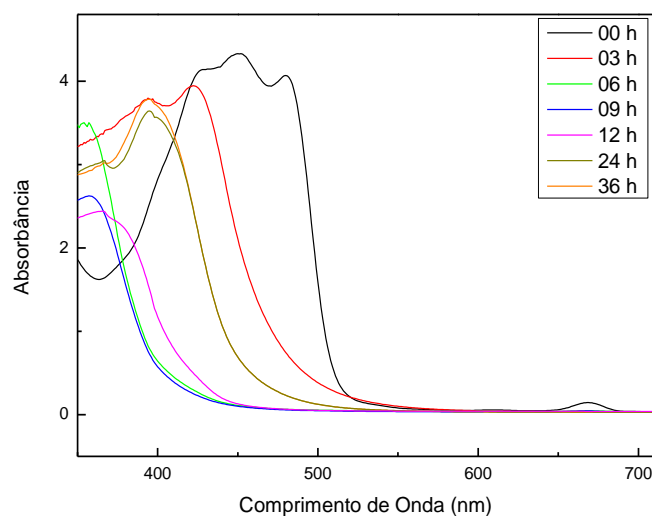


Figura 35 - Espectro das amostras termo-oxidadas em relação à amostra BSO

Para melhor compreensão do comportamento das amostras em função da termodegradação foram analisados os grupos funcionais na região do infravermelho.

4.9 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

Para obter informações referentes aos grupos funcionais dos dois tipos de biodiesel realizaram-se os espectros de FTIR, conforme pode ser observado na Figura 36. Ambos os espectros apresentam bandas com características semelhantes, no qual os principais modos vibracionais estão descritos na Tabela 16, juntamente com o respectivo número de onda.

Tabela 16 – Modos vibracionais analisados por FTIR

Modos Vibracionais	Número de onda (cm⁻¹)
Interações C=C	3009 e 722
Deformação de estiramento simétrica -CH ₃	2922
Deformação simétrica -CH ₂	2854
Estiramento de ésteres C=O	1742
Deformação assimétrica do éster metílico O-CH ₃	1435
Estiramento assimétrico C-O-C	1244
Vibrações de alongamento assimétrico em C-O	1195 e 1167

Comparando as duas amostras sem termodegradação, nota-se uma semelhança no comportamento, indicando uma similaridade dos modos

vibracionais encontrados. O fator de discrepância é que os picos possuem formatos diferentes, os quais indicam absorvância em um comprimento de onda maior e maior ou menor intensidade.

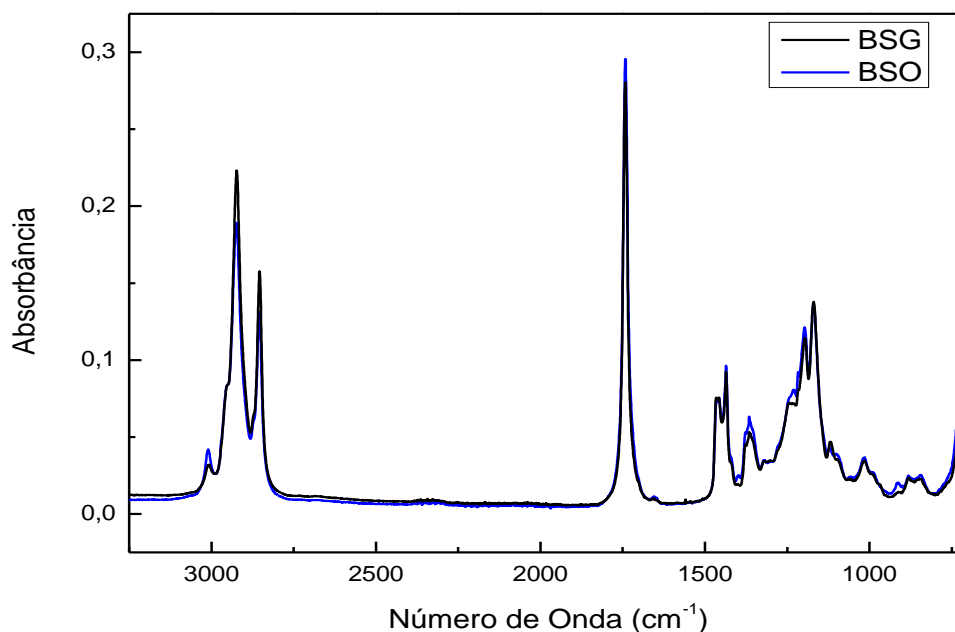


Figura 36 - Espectro IR para amostras BSG e BSO 00h

O espectro infravermelho, das amostras BSG e BSO 00h, corroboram as informações relacionadas à quantidade de ácidos insaturados presente em cada tipo de biodiesel segundo a literatura. Como já foi citado anteriormente, a matéria-prima é influente na composição dos ácidos graxos encontrados na cadeia, e por isso, o biodiesel derivado de óleo vegetal apresenta maior quantidade de insaturações do que o biodiesel produzido de gordura animal [15, 38, 44]. Por meio do espectro na Figura 37 pode-se notar que no comprimento de onda de 3009 e 722 cm^{-1} é observável as interações de C=C.

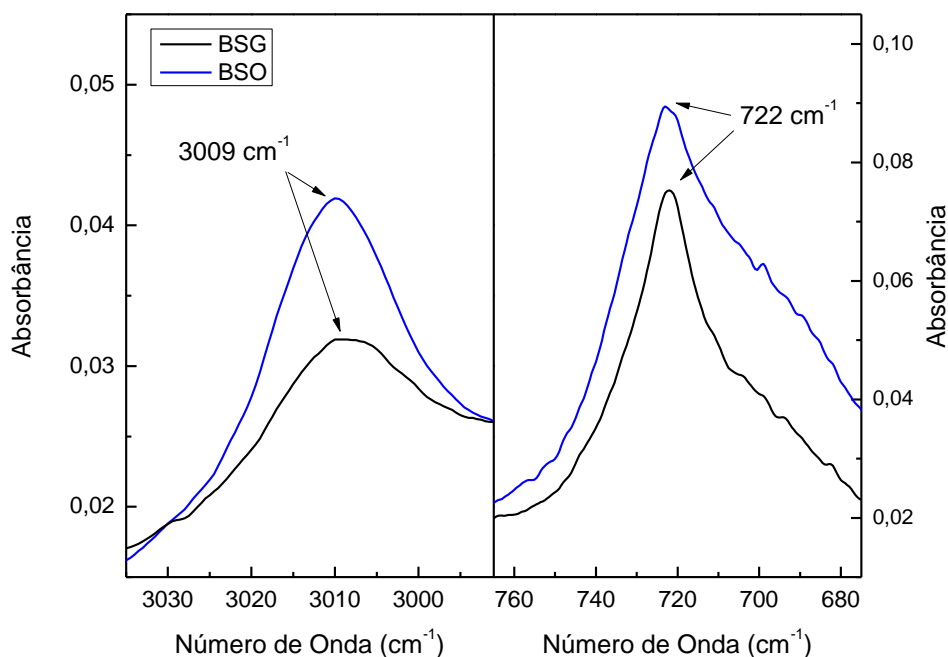


Figura 37 - Comprimento de onda de 3009 e 722 cm⁻¹ onde são observáveis as interações de C=C

Sendo assim, tanto o alargamento da banda, quanto a intensificação do pico denota a presença de maior número de insaturações presente no BSO do que no BSG, que pode ser explicado devido à origem vegetal do BSO.

As amostras termodegradadas apresentam variações no espectro infravermelho, indicando alterações nos modos vibracionais. Com o objetivo de verificar o grau destas variações, foi analisada a região entre 1625 a 1875 cm⁻¹, pois o pico característico do biodiesel encontra-se em 1745 cm⁻¹. A Figura 38 exibe a variação dos picos para as amostras de BSG 00h até 36h. Por meio da comparação destes espectros nota-se que há um alargamento das bandas à medida que o tempo de termodegradação aumenta.

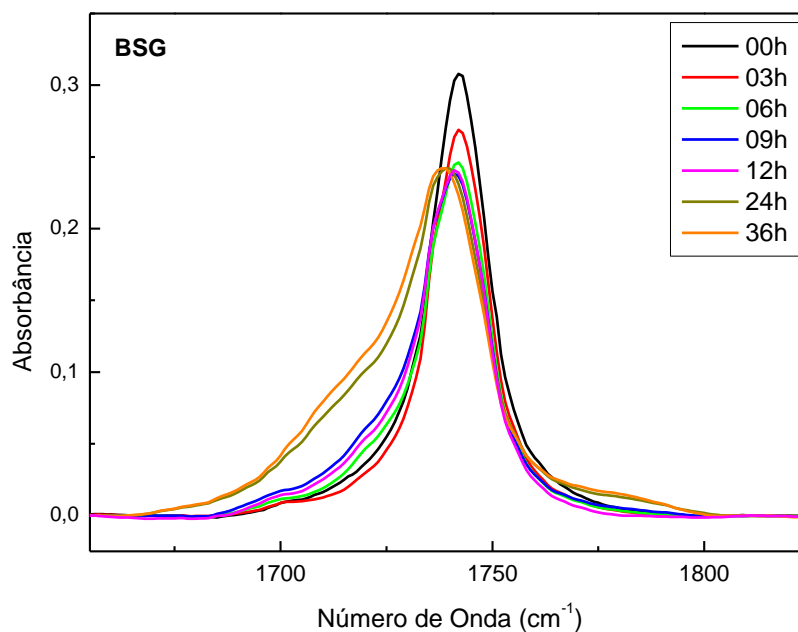


Figura 38 - Variação dos picos para as amostras BSG 00h até 36h no número de onda de 1745 cm⁻¹

Para confirmar o alargamento da banda centrada em 1745 cm⁻¹ foi realizado um ajuste gaussiano para avaliar a diferença entre os espectros em função do tempo de termodegradação. Observa-se na Figura 39 que o número de gaussianas necessárias para realizar o ajuste aumenta conforme a amostra fica mais tempo sob o processo de termodegradação, além de apresentar duas gaussianas com centro em torno de 1725 cm⁻¹ e outra em torno de 177 cm⁻¹, para os tempos de 24h e 36h. Tal fato é indicativo de surgimento e acúmulo de produtos derivados da oxidação e da degradação do biodiesel. O fato de ocorrer um aumento no número de gaussianas indicada uma maior área da banda.

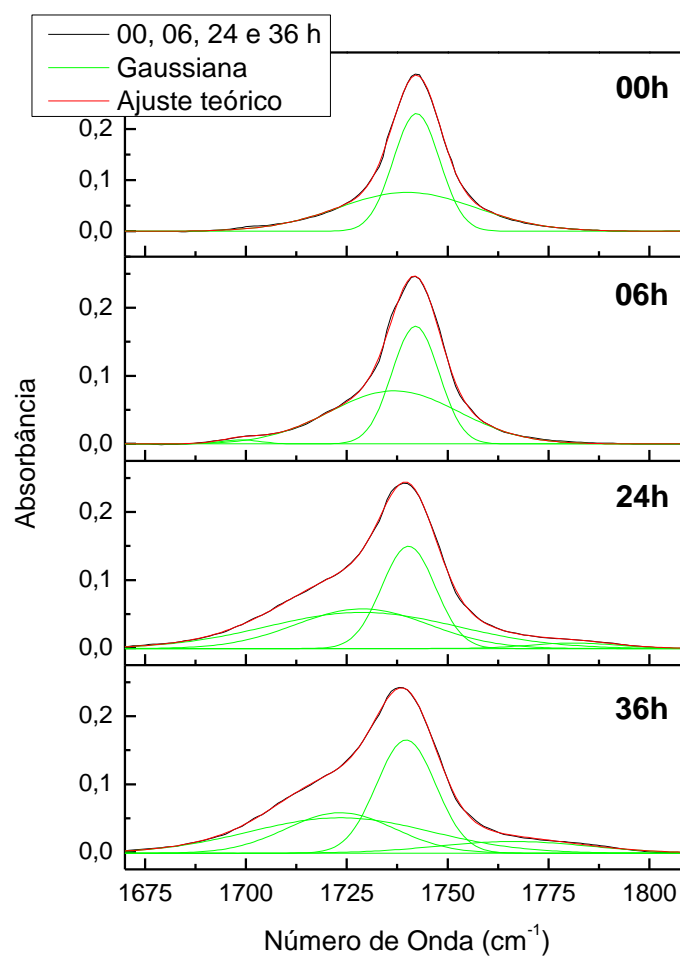


Figura 39 - Número de gaussianas necessárias para realizar o ajuste do pico em característico do biodiesel em 1745 cm⁻¹ para amostra BSG

O mesmo ocorreu para a amostra BSO, pois ao comparar as amostras termodegradadas nota-se tanto uma mudança na intensidade dos picos quanto uma alteração na largura das bandas de absorbância, conforme pode ser observado na Figura 40.

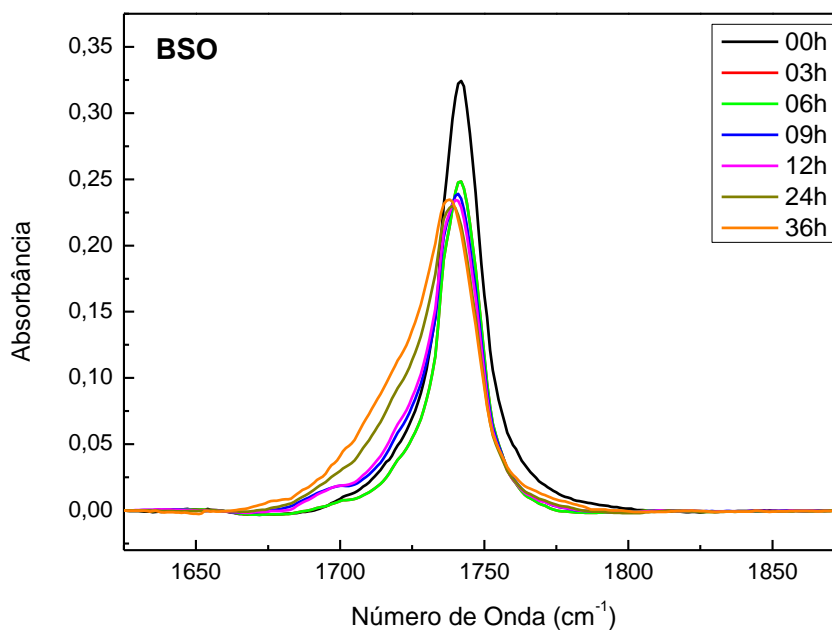


Figura 40 - Variação dos picos para as amostras BSO 00h até 36h no número de onda de 1745 cm⁻¹

O produto do processo de oxidação mantém o agrupamento C=O, relacionado com o éster em sua estrutura e incorpora a banda C=O de aldeídos derivados da oxidação degradativa. Por esse motivo, é possível verificar o aumento da área das bandas, corroborado pelo aumento no número de gaussianas que compõem a banda, como demonstra a Figura 41.

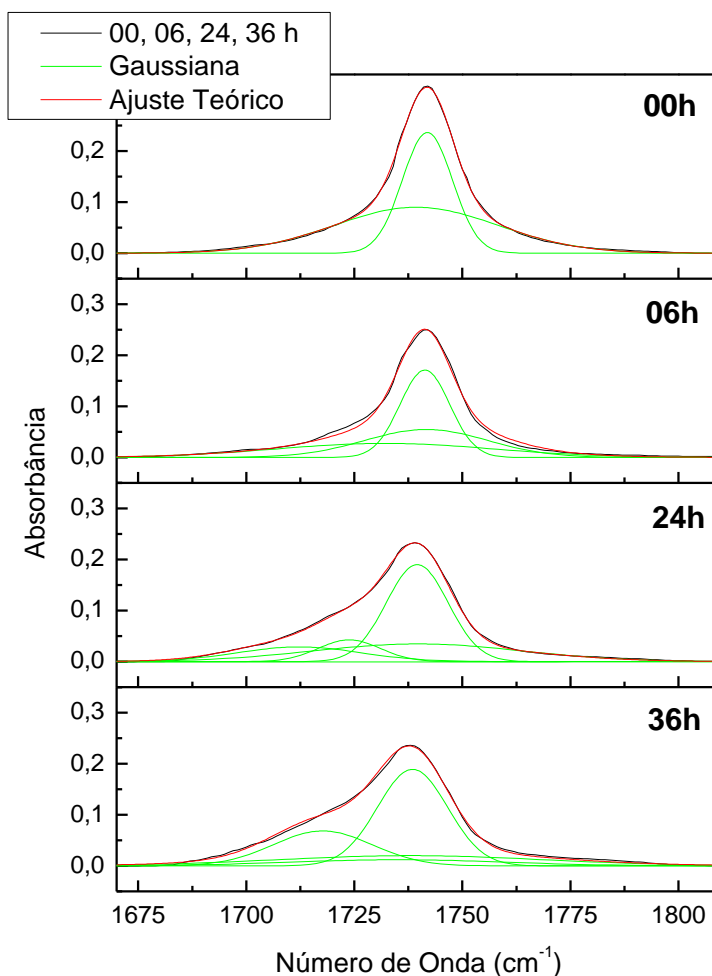


Figura 41 - Número de gaussianas necessárias para realizar o ajuste do pico em característico do biodiesel em 1745 cm^{-1} para amostra BSO

O aumento de absorção na região de $1680 - 1820\text{ cm}^{-1}$, com pico em 1745 cm^{-1} é um forte indicativo de degradação em combustíveis, além do alargamento desta banda, resultado da soma das diferentes bandas relacionadas com vários produtos de degradação contendo ligações do tipo C=O [21, 51].

4.10 TERMOGRAMAS

Em relação aos combustíveis, as propriedades físico-químicas envolvidas, tanto no processo de produção, assim como armazenamento e utilidade em motores automotivos, demandam estudos termoanalíticos. As análises térmicas visam determinar as propriedades de um material em função do tempo e/ou da

temperatura, enquanto a amostra é submetida a uma taxa de temperatura controlada. A ação do calor em uma amostra, quer seja sólida ou líquida, provoca efeitos que variam de acordo com a natureza do material sob aquecimento, provocando fenômenos como: fusão, dilatação, desidratação, oxidação, decomposição, entre outros, os quais, são característicos de cada material.

Os ensaios realizados por meio de técnicas termogravimétricas tiveram como objetivo a obtenção dos termogramas TG, DTG e DSC. Para todas as amostras foram realizadas análises em atmosfera de nitrogênio (N₂) com aquecimento da amostra até 450°C. Na Figura 42 pode ser observado um comparativo do comportamento das amostras de 00h para os BSG e BSO estudadas em relação à perda de massa (TG) e a variação da massa em função da temperatura, dm/dT , (DTG).

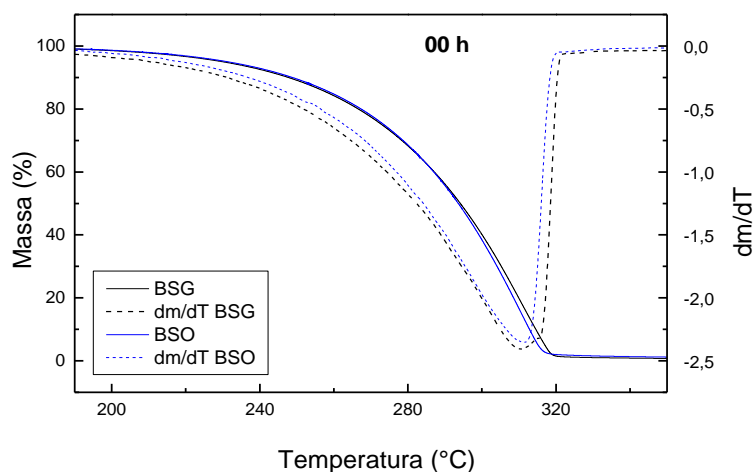


Figura 42 - TG e DTG das amostras BSG e BSO 00h

Na Figura 42 pode-se observar uma curva TG típica (linha sólida) para as amostras BSG e BSO 00h, onde ocorre uma única transição, com T_{onset} de 264°C e 259°C e T_{endset} de 322°C e 315°C, respectivamente. O comportamento de ambas as amostras apresentados na Figura 42 são bem semelhantes. O BSG 00h apresentou uma perda de massa de 98,0% enquanto BSO 00h teve 97,5%, o restante de massa corresponde à resíduos de carbono sendo, 2,0% para BSG e 2,5% para BSO. Alguns pesquisadores relataram a utilização da curva termogravimétrica (TG) para determinar o teor de ésteres metílicos presentes no biodiesel [52-53]. De acordo com o método descrito por estes autores, o BSG

00h apresenta uma pureza de 98,0% enquanto o BSO 00h tem 97,5% de pureza. Sendo assim, estas amostras de combustíveis atendem ao requisito mínimo de pureza (teor de éster) de 96,5% especificado na ANP N°45. Outro modo de verificar o teor de éster é utilizando o termograma DTG. Por meio deste, calcula-se a área do pico (DTG) a qual indica a porcentagem de ésteres presente na amostra. Ao realizar esta análise obtiveram-se resultados semelhantes aqueles obtidos pela análise do TG. Comparando os dados experimentais com os laudos pode-se verificar que ambas as técnicas utilizadas são válidas para determinar o teor de ésteres em amostras de biodiesel.

O termograma DTG das amostras também permite a visualização das temperaturas correspondentes ao início (T_{onset}) e término (T_{endset}) do evento térmico para as diferentes fases. Para o BSG esta temperatura final é de 322°C, a qual foi superior à temperatura final do BSO (315°C), apresentando assim comportamento muito semelhante. Também por meio deste termograma é possível observar que 311°C foi a temperatura em que a velocidade de reação foi máxima para as amostras. Sendo então, essas as temperaturas onde ocorreu a maior taxa de perda de massa (T_{max}).

O termograma DSC das amostras 00h na Figura 43 correlaciona o fluxo de calor em mW com a temperatura da amostra em comparação com o TG. O termograma DSC/TG revela eventos exotérmicos entre: 264°C a 322°C para BSG e 259°C a 315°C para BSO, indicando que houve a liberação de energia da amostra, sendo a temperatura de 311°C a qual o fluxo de calor foi o máximo. Outro fator visível é a maior estabilidade do BSG 00h em relação ao BSO 00h, que é perceptível devido à diferença das temperaturas iniciais do processo exotérmico, sendo a diferença entre elas de 5°C. Esta diferença na estabilidade térmica entre as duas amostras está relacionada ao teor de ligações insaturadas, pois um elevado teor de ligações insaturadas conduzirá a degradação térmica em temperaturas menores [54].

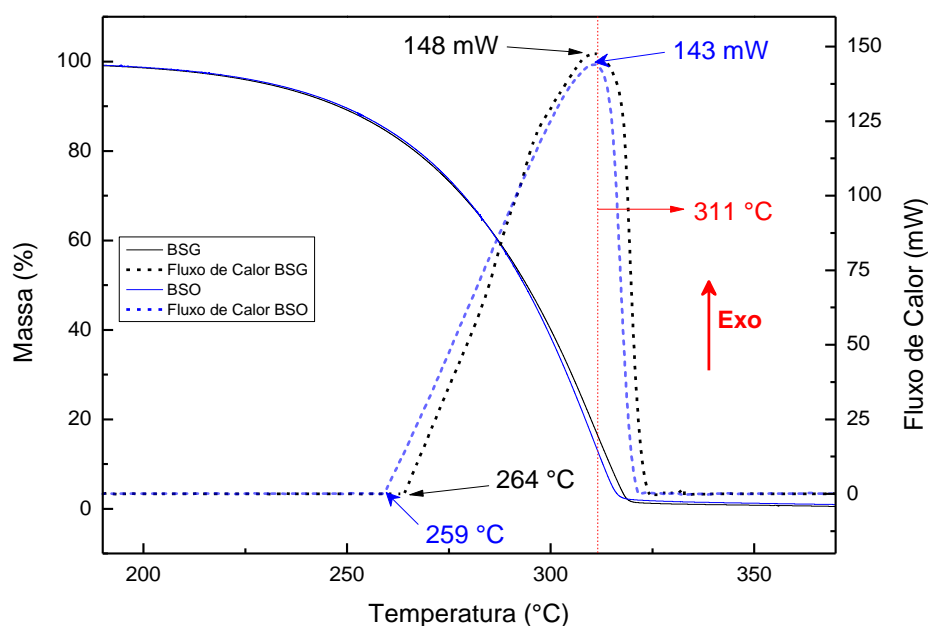


Figura 43 - TGA e DSC das amostras BSG e BSO

As temperaturas iniciais (T_{onset}), de máxima perda de massa (T_{max}) e temperaturas finais do processo (T_{endset}) para todas as amostras podem ser observadas na Tabela 17.

Tabela 17 - Temperatura de Máxima de Perda de Massa para as amostras BSG e BSO em razão do tempo de termodegradação

Amostra	BSG			BSO		
	T_{onset}	T_{max}	T_{endset}	T_{onset}	T_{max}	T_{endset}
00 h	264	311	322	259	311	315
03 h	243	278	285	240	294	299
06 h	281	283	283	238	288	293
09 h	244	280	280	231	283	290
12 h	250	278	279	224	278	288
24 h	227	277	278	218	274	287
36 h	260	274	273	225	273	285

O comportamento indica que à medida que amostra é oxidada há uma redução na temperatura de máxima perda de massa para a amostra, fato que pode ser confirmado observando os dados pertinentes ao BSO. Em relação à amostra BSG essa redução também é verdadeira, porém devido à peculiaridade

e singularidade da amostra BSG 03h, a T_{max} desta é inferior as de 06 e 09h, e igual à de 12h.

Para o BSG, as amostras de 00 e 03h são as únicas que apresentam perda de massa em uma única fase. As demais apresentam perda de massa em duas fases ou processo de degradação, com temperatura inicial de 300°C, como pode ser observado na Figura 44.

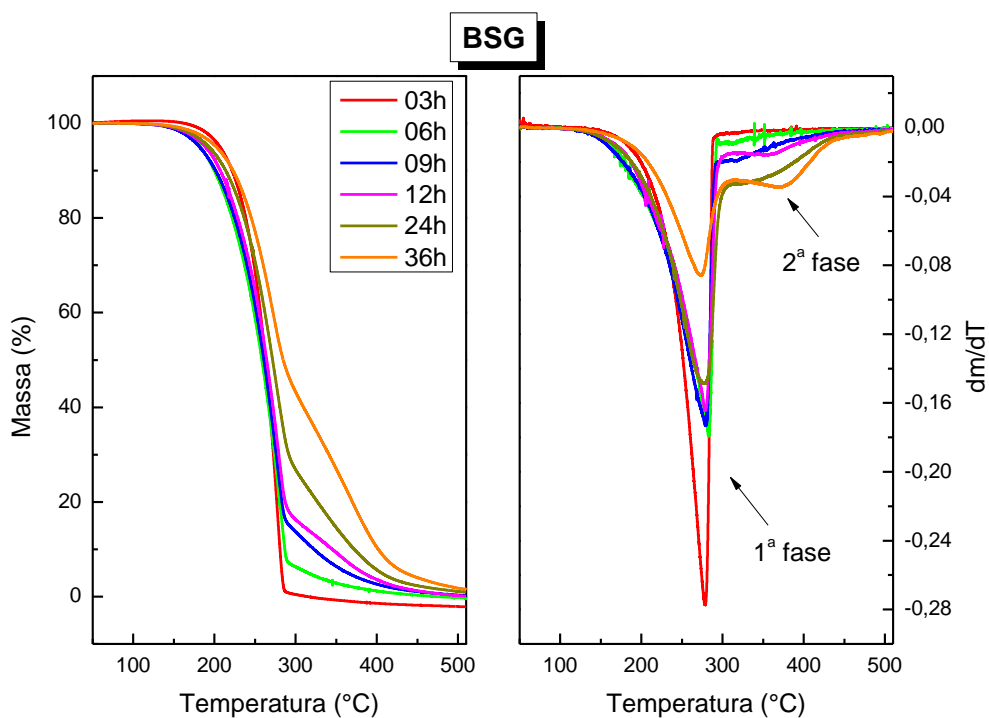


Figura 44 - TG e DTG das amostras BSG termodegradadas

Observando a Figura 44 nota-se que à medida que o tempo de termodegradação aumenta há uma menor porcentagem de perda de massa para a primeira fase, indicando o surgimento de produtos gerados durante o processo de termodegradação que necessitam ser submetidos a temperaturas mais elevadas para que a perda ocorra. Esta quantificação da porcentagem de perda de massa está disponível na Tabela 18.

Tabela 18 - Temperatura de máxima de perda de massa e porcentagem de perda para as diferentes fases ocorridas para as amostras BSG em função do tempo de termodegradação

Amostra BSG	T_{MAX} (°C)		Perda de Massa (%)	
	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a
00 h	311	-	98	-
03 h	278	-	98	-
06 h	283	312	93	6
09 h	280	317	85	14
12 h	278	355	82	17
24 h	278	321	73	25
36 h	274	370	60	35

Os valores encontrados sugerem que à medida que o tempo de termodegradação aumenta, há uma redução na porcentagem de perda de massa para a primeira fase e um acréscimo para a segunda fase (ou fases seguintes).

Os dados para a amostra BSO estão dispostos na Figura 45, na qual podem ser verificados os termogramas TG e DTG das amostras termodegradadas. Semelhantemente a amostra BSG, nota-se que as amostras BSO também sofrem menor variação da perda de massa em função da temperatura para a primeira fase, fato que pode ser confirmado pelos dados da Tabela 19.

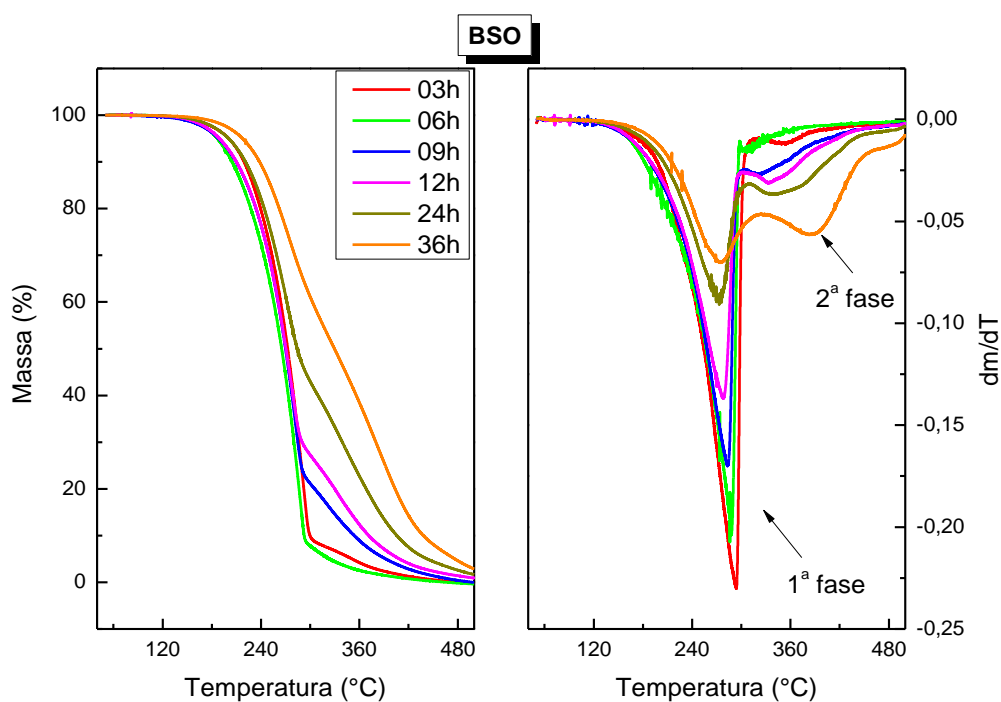


Figura 45 - TG e DTG das amostras BSO termodegradadas

Tabela 19 - Temperatura máxima de perda de massa e porcentagem de perda para as diferentes fases ocorridas para as amostras BSO em função do tempo de termodegradação

Amostra BSO	T _{MAX} (°C)		Perda de Massa (%)	
	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a
00 h	311	-	97,5	-
03 h	294	353	90	9
06 h	288	309	92	7
09 h	283	321	78	19
12 h	278	331	72	26
24 h	274	339	65	34
36 h	273	386	60	35

Devido à matéria-prima utilizada na produção destas amostras, ao analisar os termogramas TG e DTG notou-se que as mesmas apresentaram variação na:

- T_{onset} – devido à instabilidade de cada cadeia a ser submetida ao processo de termodegradação;
- T_{max} - Embora a temperatura para 00h foi a mesma, à medida que o combustível é termodegradado ocorre a produção de produtos e subprodutos desta reação que ocasionam maior ou menor perda de massa em determinada temperatura. Esse fato requer então, que a temperatura seja elevada para que esses produtos da reação sejam eliminados.
- Números de fases: a diversificação do número de fases é devido à geração de produtos durante o processo de termodegradação. Nota-se que à medida que o tempo de degradação aumenta há uma redução na porcentagem de perda de massa na primeira fase. Isso indica que as propriedades características do biodiesel estão sendo perdidas à medida que o biodiesel é termodegradado.

O fluxo de calor obtido das amostras BSG e BSO termodegradadas está representado pela Figura 46, a qual apresenta o comportamento do fluxo de calor em função do aumento da temperatura. Pode-se observar que à medida que o tempo de termodegradação aumenta, o fluxo de calor diminui. Essa diminuição na liberação de energia é referente aos produtos da oxidação presente no

combustível termodegradado os quais não possuem característica para liberação de energia. Sendo assim, a quantidade de energia liberada pela amostra diminui à medida que ela é termodegradada.

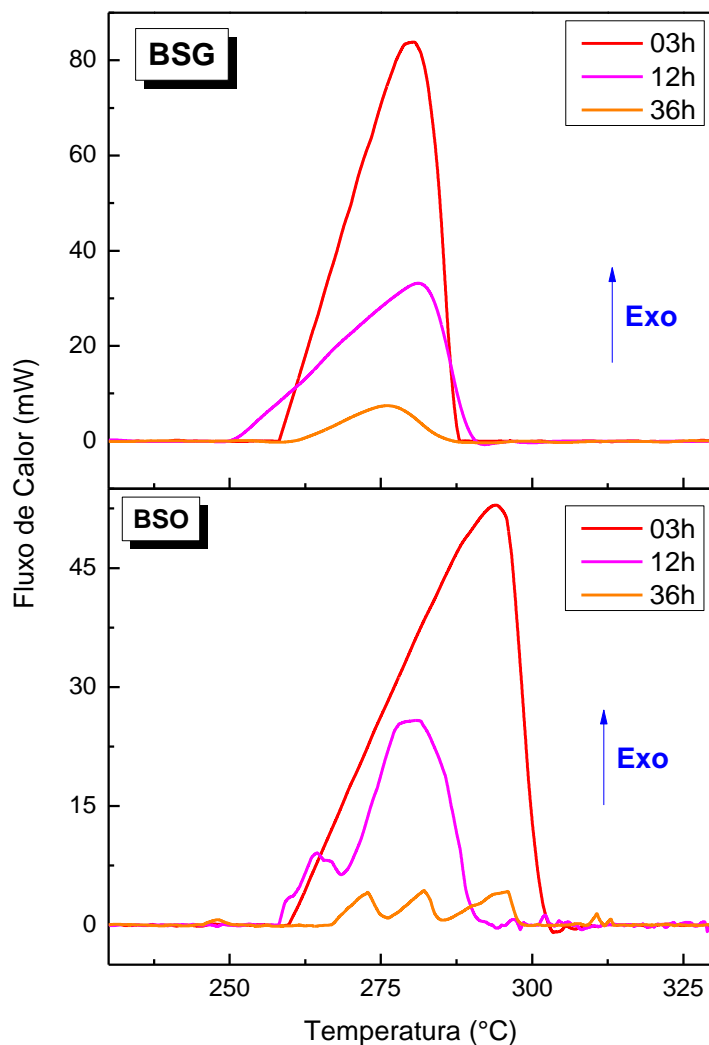


Figura 46 - Fluxo de calor em mW obtido das amostras BSG e BSO termodegradadas

Ao comparar as amostras BSG com as BSO pôde-se observar um maior fluxo de calor para o processo exotérmico da amostra BSG 03h (84mW). A amostra BSO 03h apresentou uma menor quantidade de energia liberada em relação à BSG, a saber, 34% inferior. A menor quantidade de energia pode ser explicada devido à quebra das insaturações que ocorre durante o processo de termodegradação. Como a amostra BSO requer mais energia para a quebra destas duplas ligações, a resultante do processo de liberação de energia torna-se inferior a BSG. Ao comparar o fluxo de calor das amostras 12 e 36h, percebe-

se que a diferença de energia liberada continua inferior para o BSO sendo de 34% e 43% de inferioridade, respectivamente.

A utilização das análises termogravimétricas com o objetivo de caracterizar as amostras de biodiesel se mostrou eficaz, pois se pode verificar o teor de éster presente na amostra, as temperaturas iniciais e finais do processo térmico, assim como a temperatura onde a perda de massa foi mais intensa. Já observando o DSC pode-se concluir a quantidade de energia liberada por cada amostra, facilitando assim, a dedução da interferência das insaturações no processo exotérmico. Outro objetivo atingido pela utilização desta técnica foi verificar o estágio de termodegradação pelos quais as amostras passaram. Ao utilizar as análises dos termogramas TG, DTG e DSC foi possível verificar comportamentos distintos para diferentes tempos de termodegradação. Em relação aos termogramas TG/DTG a T_{endset} e T_{max} foram uteis para verificar o processo de termodegradação, pois à medida que o tempo de degradação aumenta, T_{endset} e T_{max} diminuem. Ao analisar o DSC o mesmo raciocínio pode ser observado, sendo que com o aumento do tempo de degradação das amostras, há uma redução na quantidade de energia liberada. Portanto, esta análise pode ser utilizada com facilidade para detectar se determinada amostra foi submetida à termodegradação.

5 CONCLUSÃO

A execução deste trabalho permitiu estudar as propriedades físico-químicas de dois tipos diferentes de biodieseis comercialmente disponíveis no Brasil, avaliando o comportamento de ambos em relação ao processo de termodegradação.

Foi observado que a matéria-prima é o fator mais influente nas propriedades destes combustíveis, seguido pela quantidade e arranjo das insaturações presentes, a qual também determina o comportamento das amostras em relação à termodegradação.

O estudo da densidade permitiu observar valores experimentais superiores para a amostra BSO do que para a BSG devido à quantidade de insaturações presentes na cadeia, pois quanto maior for esta, maior será a densidade. Como análise do resultado da termodegradação em biodiesel, a densidade é um método útil para esse fim, pois o tempo de degradação e a densidade são proporcionais, sendo que o aumento no tempo de termodegradação gera um acréscimo na densidade fazendo com que os resultados se aproximem ao valor da densidade da água.

O estudo reológico demonstrou que as amostras apresentaram comportamento newtoniano, sendo que os valores para a viscosidade dinâmica da amostra BSG 00h foi em torno de 10% superior à amostra BSO 00h. Esse fator se refere majoritariamente a quantidade de insaturações presentes nas amostras dos biodieseis, pois o BSO apresenta maior número insaturações. Logo, quanto maior o número de insaturações em sua cadeia, menor será a viscosidade. Por isso, os ácidos graxos insaturados característicos da matéria-prima aumentam as propriedades de fluidez do combustível.

Ao avaliar os parâmetros de densidade e viscosidade em relação à termodegradação, pode concluir que até 06h as amostras apresentaram valores aceitáveis pela ANP. Já para tempos iguais ou superiores à 09h de termodegradação, esses valores alteram e deixam ser aceitáveis pela ANP, pois perdem propriedades características do biodiesel.

A análise no FT-IR possibilitou confirmar essa perda de qualidade, pois ocorreu um aumento de produtos gerados devido ao processo de

termodegradação. Observando os espectros FT-IR verifica-se um alargamento da banda característica do biodiesel 1745 cm^{-1} , que é confirmado pelo aumento das gaussianas no seu ajuste, indicando um acréscimo na área dos picos, devido à formação de produtos gerados no processo de termodegradação.

A partir das análises termogravimétricas, foi possível observar a formação de um segundo estágio de perda de massa, indicando a formação de subprodutos devida à termodegradação. Além disso, foi possível verificar o teor de éster presente nas amostras 00h que foi superior ao limite mínimo de 96,5% estabelecido pela ANP N°45.

Este trabalho promoveu o estudo das propriedades físico-químicas com o objetivo de verificar em quais delas o processo de termodegradação é mais facilmente detectado. Analisando os dados obtidos para cada técnica utilizada, nota-se que a propriedade que mais variou com o tempo de termodegradação foi a viscosidade. Ao comparar a viscosidade cinemática, entre si, das amostras BSG e BSO 00h e 36h, computa-se um aumento de 970% e 2300%, respectivamente. A segunda propriedade que apresentou maior variabilidade, comparando a amostra sem termodegradação com a de maior tempo de termodegradação, é o índice acidez do combustível. Essa propriedade apresentou um aumento de 390% para BSG e 660% para BSO.

O aumento do valor das mencionadas propriedades: viscosidade, índice de acidez, densidade, PN e PF indicam um deterioramento na qualidade do combustível, tornando-o inapto para utilização em motores. Para corroborar esta afirmação, pode-se observar os dados obtidos para o poder calorífico das amostras, no qual é reportado uma redução em torno de 12%, indicando uma diminuição na capacidade de combustão destas amostras posterior ao processo de termodegradação.

REFERÊNCIAS

- 1 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP nº 45, 25.8.2014, 2015. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 02 set. 2015.
- 2 ATABANIA, A. et al. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 16, 2012. 2070-2093.
- 3 ANTT. **Agência Nacional de Transportes Terrestres**, 2013. Disponível em: <<http://www.antt.gov.br/>>. Acesso em: 23 jul. 2015.
- 4 BARNWAL, B.; SHARMA, M. Prospect of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, 9, 2005. 363-378.
- 5 CASTANHEIRA, E. et al. Environmental sustainability of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, 65, 2014. 680-691.
- 6 JAKERIA, M.; FAZAL, M.; HASEEB, A. Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 30, 2014. 154-163.
- 7 SAXENA, P.; JAWALE, S.; JOSHIPURA, M. A review on prediction of properties of biodiesel and blends of biodiesel. **Procedia Engineering**, 51, 2013. 395-402.
- 8 KNOTHE, G.; SHARP, C.; RYAN, T. Exhaust Emissions of Biodiesel, Petrodiesel, Neat Methyl Esters, and Alkanes in a New Technology Engine. **Energy & Fuels**, 20, 2006. 403-408.
- 9 BARROS, T. D.; JARDINE, J. G. EMBRAPA. **Agência Embrapa de Informação Tecnológica**, 2015. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj0847od02wyiv802hvm3juldruvi.html>>. Acesso em: 22 ago. 2015.
- 10 HOEKMAN, K. S. et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 16, 2012. 143-169.
- 11 ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP N°45 de 25 de agosto de 2014**, 2014. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml>. Acesso em: 22 jun. 2015.

- 12 DORNELLES, R. et al. Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis. **Departamento de Combustíveis Renováveis**, 2016.
- 13 DORNELLES, R. et al. **Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis**. [S.I.]. 2015.
- 14 ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 31, 2014. 446-471.
- 15 KNOTHE, G.; GERPEN, J.; KRAHL, J. **Biodiesel Handbook**. Illinois: AOCS Press, 2005.
- 16 OLIVEIRA, R. **Aplicação de parâmetros termo-ópticos para o monitoramento da degradação de óleos vegetais**. Maringá: Tese (Doutorado em Física), 2009.
- 17 CUNHA, M. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja**. Porto Alegre: Dissertação (Mestrado em Química), 2008.
- 18 KNOTHE, G.; DUNN, R.; BAGBY, M. Technical aspects of biodiesel standards. **Inform**, 7, 1996. 827-829.
- 19 RINALDI, R. et al. Síntese de Biodiesel: Uma Proposta Contextualizada de Experimento para Laboratório de Química Geral. **Química Nova**, Campinas, 30, n. 5, 2007.
- 20 KNOTHE, G. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. **Progress in Energy and Combustion Science**, 36, 2010. 364-373.
- 21 PINHO, D. **Blendas de biodiesel e diesel: Dificuldades do mercado de combustíveis e possíveis soluções**. Brasília: Dissertação (Mestrado em Tecnologias Químicas e Biológicas), 2013.
- 22 KEERA, S.; EL SABAGH, S.; TAMAN, A. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst. **Fuel**, 90, 2011. 42-47.
- 23 MACHADO, A. **Caracterização de sistemas envolvidos nos processos de purificação de biodiesel**. Campinas: Tese (Doutorado em Química), 2010.
- 24 SANTANA, A.; MAÇAIRA, J.; LARRAYOZ, A. Continuous production of biodiesel using supercritical fluids: A comparative study between methanol and ethanol. **Fuel Processing Technology**, 102, 2012. 110-115.
- 25 ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel – diesel fuel blends. **Renewable Energy**, 33, 2008. 2623-2630.

- 26 VERDUZCO, L. Density and viscosity of biodiesel as a function of temperature: Empirical models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 19, 2013. 652-655.
- 27 KNOTHE, ; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures. **Fuel**, 86, 2007. 2560-2567.
- 28 SILVA, W. C. et al. Unconventional characterization of biodiesel from several sources by thermal lens spectroscopy to determine thermal diffusivity: Phenomenological correlation among their physicochemical and rheological properties. **Fuel**, 130, 2014. 105-111.
- 29 DERMIBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. **Energy Policy**, 35, 2007. 4661–4670.
- 30 TULCÁN, O. et al. Análises das propriedades de cinco tipos diferentes de triglicerídeos e seus correspondentes ésteres combustíveis (biodiesel). **VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica**, Campina Grande, 2010. Disponível em: <>. Acesso em: 19 set. 2015.
- 31 JAIN, S.; SHARMA, M. Effect of metal contents on oxidation stability of biodiesel/diesel blends. **Fuel**, 116, 2014. 14-18.
- 32 JAIN, S.; SHARMA, M. Stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 14, 2010. 667-678.
- 33 PULLEN, J.; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 16, 2012. 5924-5950.
- 34 DUNN, R. Effect of temperature on the oil stability index (OSI) of biodiesel. **Energy & Fuels**, 22, 2008. 657–662.
- 35 JAIN, S.; SHARMA, M. Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 14, 2010. 1937-1947.
- 36 KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, 88, 2007. 669-677.
- 37 LI, H. et al. Comparative evaluation of thermal degradation for biodiesels derived from various feedstocks through transesterification. **Energy Conversion and Management**, 98, 2015. 81-88.
- 38 YAAKOB, Z. et al. A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 35, 2014. 136-153.

- 39 JAIN, S.; SHARMA, M. Thermal stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 15, 2011. 438-448.
- 40 MONYEM, A.; CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Investigation of biodiesel thermal stability under simulated in-use conditions. **Applied Engineering in Agriculture**, 16, 2000. 373-378.
- 41 BROOKFIELD ENG. LABS. Mores solutions to sticky problems, 2000.
- 42 CONSTANTINO, R. **Espectroscopia de Lente Térmica**: um novo método para a avaliação da oxidação e da eficiência da reação de transesterificação durante a produção de biodiesel. Maringá: Tese (Doutorado em Física), 2009.
- 43 NATARAJAN, E.; KNOTHE, G. Stability Studies of Biodiesel: Some Aspects of Biodiesel, 2007. 669-677.
- 44 KNOTHE, G.; DUNN, R. Dependence of Oil Stability Index of Fatty Compounds on their Structure and Concentration and Presence of Metals. **American Oil Chemical Society**, 2011. 607-611.
- 45 RIBEIRO, L.; DA CRUZ, S.; REIS, R. Cálculo de viscosidade de misturas não eletrolíticas. **Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2005.
- 46 SILVA, A. Estudo do comportamento reológico dos adesivos hot melt PSA e a sua relação com a composição e as propriedades adesivas. **Dissertação Mestrado em Engenharia Química**, Porto Alegre, 2008. 123.
- 47 GRUNBERG, L.; NISSAN, A. Mixture law for viscosity. **Nature**, 164, 1949. 799-800.
- 48 SHEN, J. et al. Correlations among thermophysical proprieties, ignition quality, volatility, chemical composition and kinematic viscosity of pretroleum distillates. **Fuel**, 163, 2016. 324-333.
- 49 MAGALHÃES, K. **Investigação dos fluoróforos presentes no biodiesel produzido a partir de diferentes óleos vegetais**. Dourados: Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia Ambiental), 2012.
- 50 OLIVEIRA, I. **Estuda da Degradação Térmica de Misturas dos Óleos de Macauba (acrocomia aculeata) por espectroscopia molecular**. Dourados (Mestrado em em Ciência e Tecnologia Ambiental: [s.n.], 2013.
- 51 WORZAKOWSKA, M.; TORRES-GARCIA, E. Thermo-oxidative-kinetic study of cinnamyl diesters. **Thermochimica Acta**, 604, 2015. 95-105.

52 NAKATANI, N.; TAKAMORI, H.; TAKEDA, K. . S. H. transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst. **Bioresource Technology**, 2009. 1510–3.

53 VEGA-LIZAMA, T. et al. Thermogravimetric analysis as a rapid and simple method to determine the degradation degree of soy biodiesel. **Fuel**, 156, 2015. 158-162.

54 KWON, E. et al. Transforming duck tallow into biodiesel via noncatalytic transesterification. **Applied Energy**, 116, 2014. 20-25.

55 MEHER, L. C.; SAGAR, D. V. E. N. S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 10, n. 3, 2006. 248-268.

ANEXO I

Resolução ANP Nº 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014

A DIRETORA-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP, no uso das atribuições legais, tendo em vista as disposições da Lei nº 9.478, de 06 de agosto de 1997, e suas alterações, e com base na Resolução de Diretoria nº 854, de 13 de agosto de 2014;

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

Considerando a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que define o biodiesel como um combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil;

Considerando as diretrizes emanadas do Conselho Nacional de Política Energética - CNPE, quanto à produção e ao percentual de biodiesel no óleo diesel a ser comercializado;

Considerando o disposto no inciso XVIII, art. 8º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que estabelece a atribuição da ANP em especificar a qualidade do biodiesel, e

Considerando a Lei 12.490, de 16 de setembro de 2011 que, acrescenta e dá nova redação a dispositivos previstos na Lei nº 9.478/1997, além de ampliar a competência da ANP para toda a Indústria de Biocombustíveis, definida como o conjunto de atividades econômicas relacionadas com produção, importação, exportação, transferência, transporte, armazenagem, comercialização, distribuição, avaliação de conformidade e certificação da qualidade de biocombustíveis,

Resolve:

Seção I

Das Disposições Preliminares

Art. 1º Ficam estabelecidas, por meio da presente Resolução, a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional.

Parágrafo único. Fica vedada a comercialização de biodiesel que não se enquadre na especificação contida no Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução.

Seção II

Das Definições

Art. 2º Para efeitos desta Resolução, definem-se:

I - Biodiesel: combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução.

II - Óleo diesel A: combustível de uso rodoviário e não rodoviário, destinado a veículos e equipamentos dotados de motores do ciclo Diesel e produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural, sem adição de biodiesel.

III - Óleo diesel B: óleo diesel A que contém biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente.

IV - Óleo diesel BX: óleo diesel A que contém biodiesel no teor superior ao estabelecido pela legislação vigente em proporção definida (X%) quando autorizado o uso específico ou experimental conforme regulamentação da ANP.

V - Produtor: pessoa jurídica ou consórcios autorizados pela ANP a exercerem a atividade de produção e comercialização de biodiesel.

VI - Distribuidor: pessoa jurídica autorizada pela ANP ao exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, biocombustíveis e outros combustíveis automotivos especificados ou autorizados pela ANP.

VII - Revendedor: pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de revenda varejista que consiste na comercialização de combustível automotivo em estabelecimento denominado posto revendedor.

VIII - Transportador-Revendedor-Retalhista (TRR): pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício das atividades de transporte e revenda retalhista de combustíveis, de óleos lubrificantes e graxas envasados, óleo diesel B e óleo diesel BX.

IX - Importador: empresa autorizada pela ANP para o exercício da atividade de importação.

X - Exportador: empresa autorizada pela ANP para o exercício da atividade de exportação.

XI - Refinaria: pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de refino de petróleo.

XII - Adquirente: pessoa jurídica autorizada pela ANP, responsável pela aquisição e armazenamento de biodiesel, para garantir o estoque regulatório necessário a fim de assegurar o abastecimento nacional de biodiesel.

XIII - Boletim de Análise: documento da qualidade emitido por laboratório cadastrado na ANP de acordo com a Resolução ANP nº 06, de 05 de fevereiro de 2014, ou outra que venha substituí-la, com informação(ões) e resultado(s) do(s) ensaio(s) realizado(s), conforme Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução.

XIV - Certificado da Qualidade: documento da qualidade emitido por Produtor, Adquirente e Importador que comprove o atendimento do produto comercializado à especificação da ANP, com todos os requisitos constantes do Artigo 5º, § 6º, da presente Resolução.

XV - Volume Certificado: quantidade segregada de produto em um único tanque, caracterizada por Certificado da Qualidade.

XVI - Firma inspetora: pessoa jurídica credenciada pela ANP, para realização de atividades de controle da qualidade na importação e exportação de derivados de petróleo, e biocombustíveis, de adição de marcador aos Produtos de Marcação Compulsória (PMC) indicados pela ANP, e de adição de corante ao etanol anidro combustível, conforme legislação vigente.

XVII - Aditivo: produto que contém componentes ativos, com ou sem fluido carreador ou diluente, que confere aos combustíveis propriedades benéficas ou que oferece ao veículo algum tipo de benefício, destinado a ser adicionado ao combustível em concentração que não exceda a 5.000 µL/L (0,5 % v/v);.

XVIII - Componente ativo: composto químico ou combinação de compostos químicos responsável pelas propriedades benéficas do aditivo.

XIX - Diluente: veículo no qual o componente ativo do aditivo é diluído, com a finalidade de facilitar sua mistura com o combustível ou seu bombeamento e movimentação.

XX - Terminal de carregamento: local de carregamento do produto, no país de origem.

Seção III

Da Comercialização

Art. 3º O biodiesel só poderá ser comercializado pelos Produtores, Distribuidores, Refinarias, Adquirentes, Importadores e Exportadores de biodiesel autorizados pela ANP.

§ 1º Somente os Distribuidores e as Refinarias autorizados pela ANP poderão realizar a mistura óleo diesel A/biodiesel para efetivar sua comercialização.

§ 2º É vedada a comercialização de biodiesel pelo Produtor ou Refinaria ou Adquirente ou Distribuidor ou Importador para Revendedor ou Transportador-Revendedor-Retalhista.

Art. 4º O Distribuidor e o Adquirente deverão recusar o recebimento do produto caso constatem qualquer não-conformidade presente no Certificado da Qualidade ou após realização de análise de amostra representativa. Tal não-conformidade deverá ser comunicada à ANP por meio de endereço eletrônico disponibilizado no sítio <http://www.anp.gov.br>, no prazo máximo de 48 (quarenta e oito) horas, considerando-se somente os dias úteis, e informando:

I - Data da ocorrência;

II - Número e data de emissão da Nota Fiscal e;

III - CNPJ do emitente da Nota Fiscal.

Seção IV

Da Certificação do Biodiesel

Art. 5º O Produtor, o Adquirente e o Importador ficam obrigados a garantir a qualidade do biodiesel a ser comercializado em todo o território nacional e a emitir o Certificado da Qualidade de amostra representativa, cujos resultados deverão atender aos limites estabelecidos da especificação constante no Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução.

§ 1º O produto somente poderá ser liberado para a comercialização após a sua certificação, com a emissão do respectivo Certificado da Qualidade, que deverá acompanhar o produto.

§ 2º As análises constantes do Certificado da Qualidade só poderão ser realizadas em laboratório próprio do Produtor, do Adquirente ou outro(s) contratado(s) por estes, o(s) qual(is) deverá(ão) ser cadastrado(s) pela ANP conforme Resolução ANP nº 06, de 05 de fevereiro de 2014, ou outra que venha a substituí-la.

§ 3º No caso de certificação do biodiesel utilizando laboratório próprio e contratado, o Produtor e o Adquirente deverão emitir Certificado da Qualidade único, agrupando todos os resultados constantes do(s) Boletim(ns) de Análise que tenham recebido do(s) laboratório(s) cadastrado(s) pela ANP. Esse Certificado deverá indicar o(s) laboratório(s) responsável(is) por cada ensaio.

§ 4º Caso o produto não seja comercializado no prazo máximo de 1 (um) mês, a partir da data de certificação constante do Certificado da Qualidade, a característica massa específica a 20 °C deverá ser novamente analisada:

I - Se a diferença encontrada com relação à massa específica a 20 °C do Certificado da Qualidade for inferior a 3,0 kg/m³, deverão ser novamente avaliados o teor de água, o índice de acidez e a estabilidade à oxidação a 110 °C.

II - Se a diferença for superior a 3,0 kg/m³, deverá ser realizada a recertificação completa segundo esta Resolução.

§ 5º No caso da importação de biodiesel, a análise de amostra representativa e a emissão do Certificado da Qualidade deverão ser realizadas por Firma Inspetora, contratada pelo Importador, atestando que o produto atende ao Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução.

I - A Firma Inspetora deverá ser cadastrada na ANP ou poderá contratar laboratório cadastrado junto à ANP para emissão do Boletim de Análise.

II - A Firma Inspetora ficará obrigada a apresentar os Boletins de Análise emitidos pelo(s) laboratório(s) contratado(s), caso seja solicitado pela ANP.

§ 6º O Certificado da Qualidade referente ao produto comercializado deverá conter:

I - os resultados das análises dos parâmetros especificados, com indicação dos métodos empregados e os respectivos limites constantes da especificação, conforme Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução;

II - o tanque de origem e a identificação do lacre da amostra-testemunha, previsto no art. 6º deste regulamento;

III - a data de produção do biodiesel;

IV - o material graxo e o álcool utilizado para obtenção do biodiesel;

a) Caso seja usado mais de um tipo de material graxo, devem ser informadas suas respectivas proporções;

V - a identificação do aditivo utilizado na fase de produção, quando for o caso, cabendo classificar o tipo;

a) após a aditivação, o biodiesel deverá permanecer de acordo com a sua especificação técnica.

VI - Identificação própria por meio de numeração sequencial anual, inclusive no caso de cópia emitida eletronicamente;

VII - assinatura do químico responsável pela qualidade do produto na empresa, com indicação legível de seu nome e número de inscrição no Conselho Regional de Química;

VIII - indicação do laboratório cadastrado na ANP responsável por cada ensaio efetuado e da identificação de cada Boletim de Análise utilizado para compor o respectivo Certificado da Qualidade.

§ 7º Em qualquer situação, o Boletim de Análise deverá ser emitido por laboratório cadastrado conforme as regras estabelecidas na Resolução ANP nº 06 de 05 de fevereiro de 2014, ou regulamentação superveniente que venha a substituí-la.

§ 8º O Boletim de Análise deverá ser firmado pelo químico responsável pelos ensaios laboratoriais efetuados, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 9º Para documentos emitidos eletronicamente, é obrigatória a assinatura digital, efetivada mediante utilização de certificado digital válido, de propriedade do responsável pela assinatura do Certificado da Qualidade ou do Boletim de Análise.

§ 10º O Produtor, o Adquirente e a Firma Inspetora somente poderão utilizar o Boletim de Análise como Certificado da Qualidade quando o mesmo for emitido por laboratório próprio, cadastrado na ANP, e contemplar todas as características necessárias à certificação do produto.

Art. 6º Deverão ser mantidas pelo Produtor, Adquirente e Importador, em local protegido de luminosidade e de aquecimento, duas amostras-testemunha de 1 (um) litro cada, representativas do Volume Certificado, devidamente identificadas com o número do Certificado da Qualidade e de seu respectivo lacre.

§ 1º Cada amostra-testemunha deverá ser armazenada em recipiente de cor âmbar de 1 (um) litro de capacidade, com batoque e tampa plástica.

§ 2º O recipiente indicado no § 1º deste artigo deverá ser lacrado, com lacre de numeração controlada, que deixe evidências no caso de violação.

§ 3º Deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária:

I - as amostras-testemunha, pelo prazo mínimo de 1 mês, a contar da data de saída do produto das instalações do Produtor, Adquirente e Importador;

II - o Certificado da Qualidade, acompanhado dos originais dos Boletins de Análise utilizados na sua composição, quando for o caso, pelo prazo mínimo de 12 meses, a contar da data de saída do produto das instalações do Produtor, Importador e Adquirente.

§ 4º O Certificado da Qualidade deverá ser obrigatoriamente rastreável às suas respectivas amostras-testemunha e Boletins de Análise.

Art. 7º O Produtor, o Importador e o Adquirente deverão enviar mensalmente à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês subsequente à comercialização do produto, todas as informações constantes dos Certificados da Qualidade emitidos no mês de referência e respectivos Volumes Certificados, por meio de endereço eletrônico disponibilizado no sítio <http://www.anp.gov.br>.

§ 1º O Adquirente só deverá enviar as informações citadas no caput deste artigo no caso em que este armazenar o produto em instalação própria ou por ele contratado. No caso em que o produto adquirido pelo Adquirente ficar armazenado em instalação do produtor de biodiesel, a certificação deverá ser feita pelo Produtor.

§ 2º Os agentes citados no caput deste artigo deverão enviar os dados, em formato eletrônico, segundo orientações de preenchimento disponibilizadas no sítio da ANP <http://www.anp.gov.br>.

§ 3º Quando não houver comercialização de biodiesel em um determinado mês, o Produtor e o Adquirente deverão obrigatoriamente comunicar à ANP por meio de endereço eletrônico disponibilizado no sítio <http://www.anp.gov.br>.

§ 4º No caso da importação do biodiesel, quando houver comercialização do produto, o Importador ficará obrigado a enviar o formulário eletrônico citado no § 1º deste artigo.

Seção V

Dos Documentos Fiscais

Art. 8º A documentação fiscal e o Documento Auxiliar da Nota Fiscal Eletrônica (DANFE) emitidos por Produtor, Adquirente e Importador, para fins de entrega e referentes às operações de comercialização do produto, deverão indicar o número do Certificado da Qualidade e do lacre da amostra-testemunha correspondentes ao produto.

Parágrafo único. O produto, ao ser transportado, deverá ser acompanhado de cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade, atestando que o produto comercializado atende a especificação estabelecida no Regulamento Técnico, parte constante desta Resolução.

Seção VI

Das Disposições Finais

Art. 9º O não atendimento às regras estabelecidas na presente Resolução sujeita os infratores às sanções administrativas previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999, sem prejuízo das penalidades de natureza civil e penal.

Art. 10. Os casos não contemplados nesta Resolução serão analisados pela Diretoria da ANP.

Art. 11. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União.

Art. 12. Fica revogada a Resolução ANP nº 14 de 11 de maio de 2012.

MAGDA MARIA DE REGINA CHAMBRIARD

ANEXO

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 3/2014

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel nacional ou importado e estabelece a sua especificação.

2. Normas Aplicáveis

A determinação das características do biodiesel deverá ser feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).

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

A análise do produto deverá ser realizada em amostra representativa obtida segundo os métodos ABNT NBR 14883 - Petróleo e produtos de petróleo - Amostragem manual, ASTM D 4057 - Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products ou ISO 5555 - Animal and vegetable fats and oils - Sampling.

As características constantes da Tabela I de Especificação do Biodiesel deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio, com exceção ao método proposto pela norma EN 12662, para o qual deve ser utilizada a versão de 1998 ou 2008:

2.1. Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos - Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo - Determinação da corrosividade - Método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo - Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo - Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel - Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15342	Biodiesel - Determinação de monoglicerídeos e diglicerídeos em biodiesel de mamona por cromatografia gasosa
NBR 15343	Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel - Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15764	Biodiesel - Determinação do teor total de ésteres por cromatografia gasosa
NBR 15771	Biodiesel - Determinação de glicerina livre - Método Volumétrico
NBR 15867	Biodiesel - Determinação do teor de enxofre por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)
NBR 15908	Biodiesel - Determinação da glicerina livre, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos e glicerina total por cromatografia gasosa
NBR 15995	Biodiesel - Determinação da contaminação total

2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash point by Pensky-Martens closed cup tester
ASTM D130	Corrosiveness to copper from petroleum products by copper strip test
ASTM D445	Kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity)
ASTM D613	Cetane number of Diesel fuel oil
ASTM D664	Acid number of petroleum products by potentiometric titration
ASTM D874	Sulfated ash from lubricating oils and additives
ASTM D1298	Density, relative density (specific gravity) or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer
ASTM D4052	Density and relative density of liquids by digital density meter
ASTM D4951	Determination of additive elements in lubricating oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry
ASTM D5453	Determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil by ultraviolet fluorescence
ASTM D6304	Determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fisher titration
ASTM D6371	Cold filter plugging point of Diesel and heating fuels
ASTM D6584	Determination of total monoglyceride, total diglyceride, total triglyceride, and free and total glycerin in b-100 biodiesel methyl esters by gas chromatography
ASTM D6890	Determination of ignition delay and derived cetane number (DCN) of Diesel fuel oils by combustion in a constant volume chamber

D2.3. Métodos EN/ISO

MÉTODO	TÍTULO
EN 116	Determination of cold filter plugging point
EN ISO 2160	Petroleum products - Corrosiveness to copper - Copper strip test
EN ISO 3104	Petroleum products - Transparent and opaque liquids - Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products - Laboratory determination of density - Hydrometer method
EN ISO 3679	Determination of flash point - Rapid equilibrium closed cup method

MÉTODO	TÍTULO
EN ISO 3987	Petroleum products - Lubricating oils and additives - Determination of sulfated ash
EN ISO 5165	Diesel fuels - Determination of the ignition quality of diesel fuels - Cetane engine method
EN ISO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube method
EN 12662	Liquid Petroleum Products - Determination of contamination in middle distillates
EN ISO 12937	Petroleum Products - Determination of water - Coulometric Karl Fischer titration method
EN 14103	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of acid value
EN 14105	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content - (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free glycerol content
EN 14107	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN 15751	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) and blends with diesel fuel. Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method
EN 16294	Petroleum Products And Fat And Oil Derivatives - Determination of Phosphorus Content In Fatty Acid Methyl Esters (Fame) - Optical Emission Spectral Analysis With Inductively Coupled Plasma (ICP OES)
EN ISO 20846	Petroleum Products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Tabela I - Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx. (13)	mg/kg	24	15995	-	EN12662 (5)
(Nota)					
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% 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 (5) EN 14109 (5) EN 14538 (5)
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538 (5)
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx. (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (6)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (5)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908 (5) -	6584 (5) -	EN 14105 (5) EN 14106 (5)
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344 15908 (5)	6584 (5) -	EN 14105 (5)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (11)	H	6 (12)	-	-	EN 14112 (5) EN 15751 (5)

Nota:

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.

(2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.

(3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.

(4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

(6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.

(7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.

(8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.

(9) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.

(10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

(11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

(12) A estabilidade à oxidação a 110 °C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1º de novembro de 2014.

(13) Deverá ser utilizada somente a versão da norma de 1998 ou 2008 (EN 12662:1998 ou EN 12662:2008)

(Nota)

Tabela II - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

UNIDADES DA FEDERAÇÃO	LIMITE MÁXIMO, °C											
	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
SP - MG - MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF - MT - ES - RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR - SC - RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

ANEXO II

Certificado de qualidade dos biodieseis BSG e BSO fornecidos por suas respectivas empresas

Biodiesel: **BSG**

Origem: 50% Gordura Animal + 50% Óleo Vegetal

Rota: Metálica

Data de produção: 27 de fevereiro de 2015

Data de emissão do laudo de certificação: 03 de março de 2015

CARACTERÍSTICA	RESULTADO	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO
Aspecto	LII – 22,5 °C	-	LII	VISUAL
Massa específica a 20 °C	873,5	Kg/m ³	850 – 900	ASTM D4052
Viscosidade Cinemática a 40 °C	4,490	mm ² /s	3,0 – 6,0	ASTM D445
Teor de água, máx.	163	mg/kg	200	ASTM D6304
Contaminação Total, máx.	19,1	mg/kg	24	EM 12662
Ponto de fulgor, mín.	164,0	°C	100	ASTM D93
Teor de éster, mín	98,0	% massa	96,5	EN 14103
Enxofre total, máx.	1,8	mg/kg	10	ASTM D5453
Sódio + Potássio, máx.	3,0	mg/kg	5	NBR 15553
Cálcio + Magnésio, máx.	1,6	mg/kg	5	NBR 15553
Fósforo, máx.	1,8	mg/kg	10	NBR 15553
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	10	°C	+ 12	ASTM D6371
Índice de acidez, máx.	0,43	mg KOH/g	0,5	ASTM D664
Glicerol livre, máx.	0,004	% massa	0,02	ASTM D6584
Glicerol total, máx.	0,111	% massa	0,25	ASTM D6584
Monoacilglicerol, máx.	0,391	% massa	0,70	ASTM D6584
Diacilglicerol, máx.	< 0,050	% massa	0,20	ASTM D6584
Triacilglicerol, máx.	< 0,050	% massa	0,20	ASTM D6584
Metanol e/ou Etanol, máx.	0,04	% massa	0,20	EN 14110
Índice de Iodo	79	g de I ₂ /100g	ANOTAR	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	> 20	H	8,0	EN 14112

Biodiesel: **BSO**

Origem: 100 % Óleo Vegetal

Rota: Metálica

Data de produção: 08 de março de 2015

Data de emissão do laudo de certificação: 11 de março de 2015

CARACTERÍSTICA	RESULTADO	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO
Aspecto	LII – 25,9 °C	-	LII	VISUAL
Massa específica a 20 °C	881,4	Kg/m ³	850 – 900	ASTM D4052
Viscosidade Cinemática a 40 °C	4,144	mm ² /s	3,0 – 6,0	ASTM D445
Teor de água, máx.	190	mg/kg	200	ASTM D6304
Contaminação Total, máx.	20,2	mg/kg	24	EM 12662
Ponto de fulgor, mín.	150,0	°C	100	ASTM D93
Teor de éster, mín	97,6	% massa	96,5	EN 14103
Enxofre total, máx.	1,0	mg/kg	10	ASTM D5453
Sódio + Potássio, máx.	< 1,0 (Na) e < 2,0 (K)	mg/kg	5	NBR 15553
Cálcio + Magnésio, máx.	< 1,0	mg/kg	5	NBR 15553
Fósforo, máx.	< 1,0	mg/kg	10	NBR 15553
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	-3	°C	+ 12	ASTM D6371
Índice de acidez, máx.	0,27	mg KOH/g	0,5	ASTM D664
Glicerol livre, máx.	0,006	% massa	0,02	ASTM D6584
Glicerol total, máx.	0,159	% massa	0,25	ASTM D6584
Monoacilglicerol, máx.	0,481	% massa	0,70	ASTM D6584
Diacilglicerol, máx.	0,168	% massa	0,20	ASTM D6584
Triacilglicerol, máx.	0,030	% massa	0,20	ASTM D6584
Metanol e/ou Etanol, máx.	-	% massa	0,20	EN 14110
Índice de Iodo	130	g de I ₂ /100g	ANOTAR	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	17,6	H	8,0	EN 14112