

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA - MESTRADO
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA DE MATERIAIS**

**VALIDAÇÃO DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS EXIGIDAS PELA ANP PARA
MISTURAS DIESEL – BIODIESEL**

ELISIANE KARAM FOLADOR FOLQUENIN

**PONTA GROSSA
2008**

ELISIANE KARAM FOLADOR FOLQUENIN

**VALIDAÇÃO DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS EXIGIDAS PELA ANP PARA
MISTURAS DIESEL – BIODIESEL**

**Dissertação apresentada para obtenção
do título de mestre na Universidade
Estadual de Ponta Grossa, no Curso de
Mestrado em Química Aplicada - Área de
concentração em Química de Materiais.**

**Orientador: Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto
Rodrigues.**

**Co-orientação: Prof^a. Dr^a. Christiane
Philippini F. Borges.**

**PONTA GROSSA
2008**

TERMO DE APROVAÇÃO**ELISIANE KARAM FOLADOR FOLQUENIN****VALIDAÇÃO DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS EXIGIDAS PELA ANP PARA
MISTURAS DIESEL – BIODIESEL**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química – Mestrado em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

**Orientador: Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues
Departamento de Química, UNICENTRO-PR**

**Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade
Departamento de Física, UEPG-PR**

**Prof. Dr. Ricardo Celeste
Departamento de Química, UNICENTRO-PR**

Ponta Grossa, 10 de março de 2008.

A Deus pela vida e pela oportunidade concedida.

Ao meu esposo pelo espaço e liberdade para seguir minha vida profissional. Pela compreensão e amor em todos os momentos, sobretudo durante a minha ausência.

Aos meus filhos por deixarem os meus dias sempre mais alegres e darem sentido aos meus esforços.

À minha família, que me permitiram uma estrutura familiar sob uma perspectiva confiante e otimista de todas as coisas, em especial a minha mãe fonte inesgotável de força de vida e exemplo de luta, que me ensinou a vencer os desafios e levantar a cada tropeçar.

AGRADECIMENTOS

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

Um agradecimento especial ao Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues pela sua amizade e contribuição com seus conhecimentos e sugestões na orientação desta dissertação. Pela paciência para me guiar e pela confiança depositada para a realização deste trabalho.

À minha co-orientadora Prof^a. Dr^a. Christiane Philippini F. Borges pela disponibilidade e principalmente pela contribuição com seus conhecimentos e sugestões na orientação desta dissertação.

Ao coordenador do curso de mestrado em Química Aplicada professor Dr. André Vítor Chaves de Andrade, pela confiança, amizade e oportunidades concedidas.

A Geison André Folquenin e André L. Gallina que colaboraram na metodologia sobre as especificações dos combustíveis.

A todos os funcionários, técnicos responsáveis pelos laboratórios, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, um especial agradecimento a Douglas Kais funcionário da Universidade Estadual do Centro Oeste.

À Faculdade de Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, pelo espaço concedido para o meu crescimento intelectual.

À Ipiranga, empresa cedente das amostras de Diesel metropolitano.

A todos que, direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão desta pesquisa.

RESUMO

FOLQUENIN, E. K. F. - **VALIDAÇÃO DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS EXIGIDAS PELA ANP PARA MISTURAS DIESEL – BIODIESEL** - [Dissertação Mestrado em Química de Materiais, Departamento de Química]. Ponta Grossa: Universidade Estadual de Ponta Grossa; 2008.

A utilização do biodiesel como aditivo ao diesel automotivo em proporção de 2 % v/v está sendo comercializada no Brasil desde janeiro de 2008. Assim, é de extrema importância uma avaliação do impacto comercial e ambiental de amostras de biodiesel B100 produzido e das misturas, como por exemplo, da comercializada, B2 (estipulada pela ANP – Agência Nacional de Petróleo). O objetivo deste trabalho é analisar fisicoquimicamente amostras de biodiesel B100, de diferentes oleaginosas (soja, canóla e girassol) e de diferentes proporções de misturas biodiesel + diesel, amostras de B100 obtidas via rota etanólica do processo de transesterificação do óleo de soja. Análises químicas básicas foram feitas em amostras B100 obtidas via rota etanólica, utilizando-se o óleo de soja com matéria prima e comparadas com a rota metanólica. Ressalta-se que o processo de transesterificação do biodiesel e separação da glicerina, oriundo da rota metanólica é mais rápido, entretanto não se pode esquecer o grau de toxidez do metanol e o elevado custo do metanol no Brasil. Os resultados de cor, densidade, ponto de fulgor foram praticamente os mesmos dentro da precisão experimental, mas os espectros de infravermelho de amostras de B100, nos dois processos apresentaram alguns picos diferenciados. As análises químicas das amostras de combustível B100, via rota etanólica oriundas de diferentes oleaginosas, apresentaram cores e densidades diferentes, podendo causar mudanças de cores no produto final gerado, ressalta-se que a cor estipulada pela ANP para este tipo de combustível é vermelha. Análises de amostras de B100, feitas antes e após a etapa de lavagem e neutralização do pH, mostraram que as análises exigidas pela ANP para revenda deste combustível, não apresentarem diferenças, o que pode levar o produtor a gerar o B100 com menor custo, entretanto a falta desta etapa, poderá levar a oxidação das peças dos veículos automotores, causando prejuízo aos consumidores e futuro impacto ambiental e econômico ao País.

Palavras Chave: *Biodiesel, biocombustível, bioenergia.*

ABSTRACT

FOLQUENIN, E. K. F. - **PHYSICAL-CHEMICAL VALIDATION ANALYSIS REQUIRED BY ANP FOR MIXTURES DIESEL - BIODIESEL**- [Dissertation Masters in Materials Chemistry, Department of Chemistry]. Ponta Grossa - Paraná, State University of Ponta Grossa, 2008.

The use of Biodiesel as an additive to diesel in automotive proportion of 2 % v/v is being marketed in Brazil since January 2008. Thus, it is extremely important know the environmental and commercial impact of samples of B100 produced and mixtures, for example, B2 (stipulated by the ANP - the National Petroleum Agency). The objective this paper is to physical-chemistry analyses of samples B100, obtained of different oil (soya, sunflower and canola) and samples mixtures biodiesel+diesel, obtained ethanolic route for process of transesterification of soya oil. Basic analyses chemical of B100 obtained ethanol route were compared with methanol route. The process of biodiesel transesterification and glycerin separation obtained by methanol route is very quickly compared with ethanol route, can not forget the degree of toxicity of methanol and the high cost of methanol in Brazil. The results of color, density, flash point were almost the same within the experimental precision, but the infrared spectral of the samples of B100, in the two cases presented distinct peaks. The chemical analysis of samples of B100, via ethanol route from different oils, has presented different colors and densities, may cause changes of color in the final product, observed that color stipulated by ANP is red. Analysis of samples of B100, made before and after the step of washing and neutralized the pH, showed that the analyses required by the ANP for business this fuel, not relevant differences, allowing produce B100 with less cost, however the omission this step, could lead to oxidation of parts of the automobile, causing damage to consumers and future environmental and economic impact to the country.

Keywords: Biodiesel, biofuel and bioenergy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - Fluxograma das etapas de produção.	16
FIGURA 2 - Amostra de biodiesel de óleo de soja.	16
FIGURA 3 - Fluxograma do procedimento de obtenção do biodiesel.	20
FIGURA 4 - Fotografia do aparelho de medida de condutividade (esquerda) e de pH (direita).	25
FIGURA 5 - Normas para visualização de um espectro de infra –vermelho.	27
FIGURA 6 - Fotografia das amostras de biodiesel B100 obtidas via rota etanólica, a partir de oleaginosas de (A) girassol, (B) canóla, (C) soja I e (D) soja II (via rota metanólica).	29
FIGURA 7 - Espectros de infravermelho (IR) para as diferentes amostras de biodiesel.	30
FIGURA 8 - Massa específica média em função do percentual do biodiesel em diesel.	31
FIGURA 9 - Pontos de fulgor corrigidos para diferentes misturas de biodiesel + diesel.	33
FIGURA 10- Curvas de destilação para o diesel metropolitano.	34
FIGURA 11- Curvas de destilação para mistura biodiesel + diesel B2.....	35
FIGURA 12- Curvas de destilação para mistura biodiesel + diesel B10.....	35
FIGURA 13- Curvas de destilação para mistura biodiesel + diesel B20.....	36
FIGURA 14- Curvas de destilação para mistura biodiesel + diesel B50.....	36
FIGURA 15- Curvas de destilação para mistura biodiesel + diesel B90.....	37
FIGURA 16- Curvas de destilação para mistura biodiesel + diesel B100.....	37
FIGURA 17- Espectros de infravermelho das amostras de diesel, biodiesel e misturas biodiesel / diesel.....	39
FIGURA 18- Comportamento da % de biodiesel em diesel em função do pH, para amostras feitas a partir de um biodiesel B100, não lavado e não neutralizado.	41

FIGURA 19- Comportamento da % de biodiesel em diesel em função da medida de condutividade, para amostras feitas a partir de um biodiesel B100, não lavado e não neutralizado.	42
--	----

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Especificações para óleo diesel automotivo comercial segundo normas da ANP	4
TABELA 2 - Hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) classificados como principais poluentes pela “U.S. Environmental Protection Agency” (EPA) [13].	5
TABELA 3 - Caracterização do biodiesel – Resolução ANP nº 42/2004.	11
TABELA 4 - Rendimento em mL e % de biodiesel, glicerina e etanol, sem lavagem.	28
TABELA 5 - Rendimento da síntese de biodiesel, via rota etanólica, em mL e % de biodiesel, glicerina e etanol, após lavagem com ácido acético 0,01 mol L ⁻¹	28
TABELA 6 - Massa específica (d), pH e cor das amostras de biodiesel de diferentes oleaginosas, via rota etanólica e metanólica.	29
TABELA 7 - Índice médio de cetano para o diesel, biodiesel B100 e mistura biodiesel + diesel: B2, B10, B20, B50 e B90.	39
TABELA 8 - Resultados da amostra B-2, não lavada e não neutralizada para Boletim de conformidade conforme portaria ANP Nº 310, de 27 de dezembro de 2001.	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	- Área.
AFVs	- Veículos de Combustíveis Alternativos.
AIM	- Hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos.
ANP	- Agência Nacional de Petróleo.
B	- Temperatura em °C, quando 50% do combustível foi destilado.
B100	- biodiesel 100%.
B2	- biodiesel + diesel (2% : 98% v/v).
d	- Massa específica em g/cm ³ .
GC	- Cromatografia gasosa.
HPAs	- Hidrocarbonetos poliaromáticos.
HPLC	- Cromatografia líquida de alta eficiência.
Kg	- quilograma.
IC	- Índice de cetano.
m	- metro.
mL	- mililitro.
L	- litro.
P _{dia}	- Pressão observada em mmHg.
pH	- Potencial de Hidrogênio.
PF	- Ponto de fulgor.
RMN	- Ressonância magnética nuclear.
T _{obs.}	- Temperatura de relampejo observada.
Y	- Ponto de fulgor corrigido.
Z	- Correção de ponto de fulgor.
v/v	- Volume por volume.
µm	- micrometro.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT	iii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	iv
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	ix
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS.....	2
1.1.1. Objetivo Geral.....	2
1.1.2. Objetivos Específicos	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. ÓLEO DIESEL	3
2.1.1. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)	5
2.1.2. Matéria-Prima Para O Biodiesel	7
2.2. BIODIESEL.....	9
2.2.1. Produção do biodiesel	12
2.2.2. Misturas biodiesel + Diesel	16
2.2.3. Análise do Biocombustível.....	17
3. MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	19
3.2. PROCEDIMENTOS, MATERIAIS E MÉTODOS.	19
3.2.1. Obtenção do biodiesel B100.....	19
3.2.2. Análises físicoquímicas de amostras de biocombustíveis B100, B90, B50, B20, B10 e B2.	20
3.2.2.1. Determinação da massa específica a 20 °C.....	20
3.2.2.2. Determinação do ponto de fulgor.....	21
3.2.2.3. Destilação de combustível	22
3.2.2.4. Condutividade.....	24
3.2.2.5. Medidas de pH.....	25
3.2.2.6. Medidas de cor e aspecto.....	25

3.2.2.7. Espectroscopia de absorção na região do infravermelha	25
4.1. OBTENÇÃO DE AMOSTRAS DE BIODIESEL B100 DE DIFERENTES OLEAGINOSAS.....	27
4.2. ANÁLISE DO TEOR DE BIODIESEL B100 AO DIESEL METROPOLITANO	30
4.3. DETECÇÃO DE BIODIESEL B100 LAVADO E NÃO LAVADO NA PRODUÇÃO DO B2.....	39
5. CONCLUSÕES	42
6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	43
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

1. INTRODUÇÃO

A maior parte de energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão, do gás natural e de hidroelétricas. Os problemas ambientais⁽¹⁻⁷⁾ causados na produção e consumo destas fontes de energias, tais como o aquecimento global e a escassez do combustível fóssil, levam a humanidade à busca de fontes alternativas de energia. A busca mundial está em energias renováveis e menos poluidoras, colocando o Brasil à frente de outros países, devido à liderança e domínio em pesquisas e desenvolvimentos de tecnologias para produção e uso de bioenergia. Esta liderança é promovida pela larga experiência brasileira na produção de álcool hidratado combustível⁽¹⁻²⁾.

Na última década a questão ambiental deixou de ser vista como domínio exclusivo dos ecologistas e passou a ser incorporada às preocupações centrais da sociedade. Isto pode ser percebido pelo incontável número de iniciativas políticas direcionadas à conservação dos recursos naturais³.

Têm-se como adágio a contaminação de solos e águas por hidrocarbonetos derivados de combustíveis fósseis, geralmente por perdas, rompimentos de dutos ou acidentes de transporte, causando ao meio ambiente sérios danos.

Atualmente, temas relativos a biocombustíveis ocupam grande parte dos esforços e investimentos de empresas e países. Apesar do desenvolvimento econômico almejado pelo Brasil e por outros países tecnologicamente dependentes do combustível fóssil, não ter sido similar ao dos países industrializados³.

O uso da mistura de biodiesel + diesel, promovida pelo governo Brasileiro desde janeiro de 2008⁴, além de minimizar a poluição ambiental devido ao uso de combustível fóssil, pode promover o aumento da distribuição de rendas, principalmente devido à produção das oleaginosas e do biodiesel por pequenos produtores agrícolas.

Deve-se ressaltar que o Brasil ainda está no início da utilização e produção do biodiesel, e a ANP por intermédio da Portaria nº 310, de 27 de dezembro de 2001^(1,9) estabeleceu as análises de conformidade do combustível brasileiro designado de B2 (biodiesel 2% v/v + diesel 98% v/v) no Art. 5º, sendo estas análises: ponto de fulgor, aspecto, cor e massa específica. Estas análises mínimas podem não ser o suficiente para garantir ao consumidor a qualidade do combustível adquirido e pesquisas em

termos de aplicação de outras análises são realizadas pelo nosso grupo de pesquisa¹⁰⁻¹¹.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

Obter e caracterizar amostras de biodiesel B100 e biodiesel + diesel de acordo com as especificações exigidas pela ANP – Agência Nacional de Petróleo.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Obter amostras de biodiesel B100 de diferentes oleaginosas;
- Determinar a diferenças físicas e químicas das amostras B100 de diferentes oleaginosas;
- Estudar e caracterizar via análises físico-químicas a adição de diferentes teores de amostra B100 em diesel;
- Verificar se as medidas exigidas pela ANP são suficientes para diferenciar amostras B2 oriundas da mistura de diesel e biodiesel B100, lavadas e neutralizadas as não lavadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para conhecimento literário se faz nesta revisão, um breve relato sobre o diesel, biodiesel, suas misturas e análises.

2.1. ÓLEO DIESEL

Óleo diesel é uma mistura de hidrocarbonetos (parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos), além de pequenas quantidades, moléculas de enxofre, nitrogênio, metais e oxigênio. O diesel tem frações com ponto de ebulição superior ao querosene (pesado) e inferior aos lubrificantes (leve), correspondendo à destilação intermediária do petróleo, entre 190 e 380 °C¹⁻⁷.

O diesel é composto de moléculas com oito a quarenta átomos de carbono, o qual é normalmente mais pesado e menos volátil que a gasolina¹². A fração aromática do diesel contém hidrocarbonetos alquilados de um ou dois anéis conjugados até os HPAs. Os HPAs abrangem centenas de compostos de elevada toxicidade para os seres humanos, afetam também organismos presentes no solo, água e plantas. Muitos HPAs estão listados como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América¹³, devido a suspeita de carcinogenicidade e mutagenicidade atribuídas a estes compostos¹⁴.

O óleo diesel é classificado de acordo com suas propriedades, tais como, ponto de fulgor, ponto de fluidez, percentagem de água e de sedimentos, carbono residual, cinzas, temperatura de destilação e viscosidade¹⁵, essas e demais especificações são apresentadas na Tabela 1.

TABELA 1 - Especificação para Óleo Diesel Automotivo Comercial, segundo normas da ANP.

CARACTERÍSTICAS	UNIDADE	ESPECIFICAÇÕES (1)				MÉTODOS	
TIPOS		A (2)	B (3) (6)	C (6)	D (6)	ABNT	ASTM / IP
APARÊNCIA		Límpido e isento de impurezas				visual	visual
Aspecto						MB-351	D-1500
Cor ASTM, máx.		3,0	3,0	3,0	3,0		
COMPOSIÇÃO							
Enxofre, máx.	% m/m	1,00	0,50	0,30	0,20	MB-902	D-1552, D-2622 ou D- 4294
VOLATILIDADE							
Destilação:	° C					NBR-9619	D-86
50% recuperados		245,0 -	245,0 -	245,0 -	245,0 -		D-1298
85% recuperados,		310,0	310,0	310,0	310,0		ou
máx.		370,0	370,0	360,0	360,0		D-4052
Densidade a							
20°C/4°C.	kg/m ³	0,8200	0,8200	0,8200	0,8200	NBR-7148	
		a	a	a	a		
		0,8800	0,8800	0,8800	0,8700		
FLUIDEZ							
Viscosidade a 40°C.	cSt	1,600 -	1,600	1,600 -	1,600 -	NBR- 10441	D-445
		6,000	- 6,000	6,000	6,000		
Ponto de							
entupimento de filtro	° C	(4)	(4)	(4)	(4)		IP-309
a frio, máx.							
CORROSÃO							
Corrosividade ao							
cobre (3h a 50°C),		2	2	2	2	MB-287	D-130
máx.							
COMBUSTÃO							
Cinzas, máx.	% m/m	0,020	0,020	0,020	0,020	NBR-9842	D-482
RCR, nos 10% finais							
da destilação, máx.	% m/m	0,25	0,25	0,25	0,25	MB-290	D-524
Número de							
cetano, mín.		40,0	40,0	42,0 (5)	42,0 (5)		D-613
		(5)	(5)				
CONTAMINANTES							
Água e sedimentos	% v/v	0,05	0,05	0,05	0,05		D-1796

(1) - Todos os limites especificados são valores absolutos de acordo com a Norma ASTM E-29.

(2) - Comercializado no País, exceto nas Capitais citadas na TABELA IV e deixará de ser comercializado a partir de janeiro de 1998, sendo substituído pelo óleo diesel tipo "B".

(3) - Óleo diesel comercializado nas regiões metropolitanas das capitais constantes da TABELA IV, até outubro de 1997. A partir de janeiro de 1998, será comercializado em todo o Brasil, fora das regiões metropolitanas citadas.

(4) - Conforme TABELA II¹⁶.

(5) - Fica permitido, alternativamente ao ensaio de número de cetano, a utilização do índice de cetano calculado pelo método ASTM D-4737, com valor mínimo de 45,0. Em caso de desacordo de resultados prevalecerá o valor do número de cetano.

(6) - Será comercializado nas regiões metropolitanas, de acordo com o Programa de Melhoria de Qualidade do Óleo Diesel.

Fonte: Portaria Nº 032, de 4 de agosto de 1997, do Departamento Nacional de Combustíveis – DNC.¹⁶

O diesel é composto de moléculas com oito a quarenta átomos de carbono e são normalmente mais pesados e menos voláteis que a gasolina. A fração aromática do diesel contém hidrocarbonetos alquilados de um ou dois anéis conjugados até os poliaromáticos (HPAs). Os HPAs abrangem centenas de compostos de elevada toxicidade para os seres humanos, afetam também organismos presentes no solo, água e plantas¹³.

O óleo diesel é obtido a partir da refinação do petróleo, sendo formulado através da mistura de diversas substâncias como gasóleos, provenientes das diversas etapas de processamento do petróleo bruto.

O óleo diesel é classificado de acordo com suas propriedades, tais como, ponto de fulgor, ponto de fluidez, percentagem de água e de sedimentos, carbono residual, cinzas, temperatura de destilação e viscosidade.

2.1.1. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

Os hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH- “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”) são espécies homocíclicas, que possuem apenas carbono e hidrogênio, apresentando pelo menos dois anéis condensados. Os HPAs abrangem centenas de compostos de elevada toxicidade para os seres humanos, afetam também organismos presentes no solo, água e plantas. Muitos HPAs estão listados como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (“US EPA- U.S. Environmental Protection Agency”) (Tabela 2) devido a suspeita de carcinogenicidade e mutagenicidade atribuídas a estes compostos¹⁴.

Tabela 2 – Hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) classificados como principais poluentes pela “U.S. Environmental Protection Agency” (EPA) ¹³.

Estrutura	Nome	Peso molecular	λ máximo de absorção (nm)	λ máximo de emissão (nm)
-----------	------	----------------	-----------------------------------	----------------------------------



Acenafteno

154

320
300

347

300

310

10□

346
330

364

374
356

399



13□

372
336

383

14□

385
300

385

Estrutura	Nome	Peso molecular	λ máximo de absorção (nm)	λ máximo de emissão (nm)
-----------	------	----------------	-----------------------------------	----------------------------------

16□

362
321

381

17□

402
308

402

18□

369
302

446

19□

404
385

403

20□

406
300

419

21□

460
302

503

22□

394
322

394

2.1.2. Matéria-Prima Para O Biodiesel

As matérias-primas para a produção de biodiesel são: óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais. Óleos vegetais e gorduras são basicamente compostos de triglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos.

Entre as culturas temporárias, podemos destacar a soja, o girassol e a canola. A soja, apesar de ser maior fonte de proteína que de óleo, tendo como ácido predominante o ácido oléico, pode ser uma importante matéria-prima no esforço de produção de biodiesel, uma vez que quase 90% da produção de óleo no Brasil provém dessa leguminosa.

O girassol situa-se numa posição intermediária entre a soja e o amendoim (que tem maior quantidade de óleo que de proteína), no óleo de girassol, o ácido com maior percentual é o linoléico e devido as características alimentares do mesmo poderão dificultar o seu emprego na produção energética. No entanto, poderão favorecer um deslocamento de parte expressiva do óleo de soja para a produção de biodiesel. O girassol, produzido em safrinhas, na rotação de culturas, pode render 800 litros de óleo por hectare, rendimento próximo ao da soja.

A cultura de maior destaque mundial para a produção de biodiesel é a da canola, o ácido que predomina é o erúcico, indesejável na indústria alimentícia. Porém o óleo de canola é a principal matéria-prima para produção de biodiesel na Europa. A produtividade, situada entre 350 e 400 kg de óleo por hectare, tem sido considerada satisfatória para as condições europeias. O agronegócio da canola envolve a produção e a comercialização do farelo, rico em proteínas, que corresponde a mais de 100 kg por hectare e, além disso, a sua lavoura promove uma excelente adubação natural do solo. A canola pode ser cultivada no Brasil, a exemplo das culturas temporárias, por meio de uma agricultura totalmente mecanizada. Estas fontes de extração possui potencial para serem utilizadas na produção de biodiesel entre outras, como: baga de mamona, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco do babaçu, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de maracujá, polpa de abacate, entre outras.

Entre as gorduras animais, destacam-se o sebo bovino, os óleos de peixe, o óleo de mocotó, a banha de porco e outros. Os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser usados como matéria-prima ¹⁻⁴.

Regulamentado das emissões de mistura de biodiesel estão razoavelmente bem documentada (ref. ANP), entretanto não há regulamentação quanto às emissões. Neste trabalho, mono-e os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (AIM e HPA, respectivamente) emissão testes foram realizados utilizando um motor diesel em um estado de equilíbrio, condição sob a 1500 rpm, abastecido com diesel puro (D) e de misturas biodiesel (v / v) de 2%(B2), 5% (B5) e 20% (B20%). Os HPAs foram amostrados por cromatográfico gasoso acoplado a um espectrômetro de massa (CG / EM) e quantificados a detecção de ionização por chama (CG / FID). Dez substâncias AIM e oito HPA foram identificadas. A redução de AIM foi de 4,2% (B5), 8,2% (B5), e 21,1% (B20), enquanto para o HPA foi de 2,7% para o (B2), 6,3% (B5), e 17,2% (B20). Entretanto, algumas emissões de HPA e AIM aumentaram devido à combinação perfeita entre o biodiesel como fenantreno, etil benzeno, e trimetil benzeno¹⁷.

2.2. BIODIESEL

O biodiesel é definido pela “National Biodiesel Board” dos Estados Unidos como o derivado monoalquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis, como óleos vegetais ou gordura animal. Sendo que a sua utilização está relacionada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão¹⁸. O produto biodiesel tem as seguintes características: (a) são virtualmente livre de enxofre e compostos aromáticos; (b) possui alto número de cetano, (c) tem teor médio de oxigênio em torno de 11%; (d) possuir maior viscosidade e maior ponto de fulgor que o diesel convencional; (e) possui mercado específico, diretamente associado a atividades agrícolas; (g) ter preço de mercado relativamente superior ao diesel comercial ^{19 e 20}. O processo de recuperação e aproveitamento dos subprodutos (glicerina e catalisador) for otimizado, a produção de biodiesel pode ser obtida a um custo competitivo com o preço comercial do óleo diesel. Por outro lado, enquanto combustível, o biodiesel necessita de algumas características técnicas que podem ser consideradas imprescindíveis: reação de transesterificação deve ser completa, acarretar ausência total de ácidos graxos remanescentes e o biocombustível de elevada pureza, sem traços de glicerina, de catalisador ou de álcool. A Tabela 3 apresenta a caracterização do biodiesel (B100), designado pela ANP.

TABELA 3 – Normas e limites para especificação do biodiesel B100, segundo Resolução nº 07, de 19 de março de 2008, da ANP.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93 -	EN ISO 3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5) - -	6584 (10) - -	- EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5) -	6584 (10) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	- - EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)

Notas da Tabela 3:

(1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.

(2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.

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

(4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.

(5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:

- a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;
- b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;
- c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;
- d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.

(6) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.

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

(8) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.

(9) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.

(10) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

Fonte: ANP – Agência Nacional do Petróleo⁹.

Hoje, o Brasil importa 6 bilhões de litros de diesel mineral, com erosão de divisas da ordem de 1,5 bilhões de dólares^{20 e 21}. A lei n. 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que garantirá de imediato, que a Petrobrás substitua 1/3 de sua importação, no entanto, se ela substituir toda a importação, o número de famílias a serem beneficiadas economicamente será triplicada²¹.

A maior parte do biodiesel atualmente produzido no mundo é derivado do óleo de soja^{22e23}, utilizando metanol e catalisador alcalino em sua síntese, entretanto, todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídeos, podem ser transformados em biodiesel²⁰.

Fatores como a geografia, o clima e a economia determinam o óleo vegetal de maior interesse para uso potencial nos biocombustíveis. Assim, nos Estados Unidos, por exemplo, o óleo de soja é considerado como matéria-prima primordial e, nos países tropicais, é o óleo de palma. Dentre as matérias-primas para produção de biodiesel, inclui-se o óleo de palma, soja, algodão, mamona e babaçu. Na Alemanha, o óleo de colza é utilizado na produção de biodiesel, o qual é distribuído de forma pura, isento de qualquer mistura ou aditivação. Há também a produção de biodiesel na Malásia a partir do óleo de palma.

Os óleos vegetais mais comuns, cuja matéria prima é abundante no Brasil, são soja, milho, amendoim, algodão, babaçu e palma. A soja, considerada a rainha das

leguminosas, dispõe de uma oferta muito grande do óleo, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil provém dessa leguminosa.

Os óleos vegetais podem reagir quimicamente com o álcool para produzir ésteres²³, esses ésteres quando usados como combustível levam o nome de biodiesel.

Apesar de ser um combustível de fonte renovável, a sua capacidade de produção é limitada, pois depende das áreas agrícolas disponíveis, portanto substituirá parcialmente o petróleo. O preço do biodiesel ainda é elevado, mas as novas tecnologias permitirão reduzir o custo da sua produção. Ainda se fala que o biodiesel pode ser mais caro, porém quanto custa ao país à poluição de nossas cidades, agitação ao meio ambiente, a qualidade de vida e a saúde da população. Estima-se que no começo da próxima década se terá condições de gerar biodiesel correspondente a 8% de todo o Diesel consumido²³.

2.2.1. Produção do biodiesel

A produção de biodiesel é composta de praticamente seis principais etapas:

1ª ETAPA - Preparação da Matéria prima

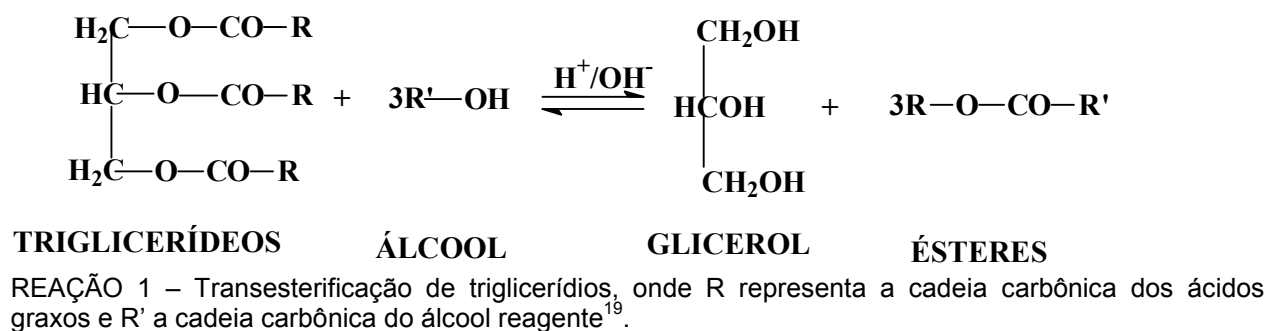
Se necessário, a matéria prima deve ser submetida a um processo de neutralização, secagem e filtragem. A acidez é reduzida por uma lavagem com solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio. A umidade da matéria prima deve ser muito baixa, para se dar seqüência ao processo de transesterificação.

2ª ETAPA – Transesterificação

É a reação de um lipídio com um álcool para formar ésteres e um subproduto, o glicerol (glicerina) conforme demonstrado na reação 1²⁰. Normalmente um catalisador é usado para acelerar a reação, podendo ser básico, ácido ou enzimático. O tipo de catalisador, as condições da reação e a concentração de impurezas numa reação de transesterificação determinam o caminho da reação.

Somente álcool simples, tais como etanol, metanol, propanol, butanol e amil-álcool, podem ser usados na transesterificação. Para a obtenção de biodiesel, a reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois primários pode ser realizada tanto

em meio ácido quanto em meio básico, conforme demonstrado na reação 1²⁰. A reação de síntese, geralmente empregada em nível industrial, utiliza uma razão molar óleo: álcool de 1:6 na presença de 0,4% de hidróxido de sódio ou de potássio, porque o meio básico apresenta maior rendimento e menor tempo de reação do que o meio ácido²⁴. Por outro lado, o excesso de agente transesterificante faz-se necessário devido ao caráter reversível da reação.



Apesar do metanol ser mais freqüentemente utilizado, o etanol está se tornando mais popular, pois, é renovável e muito menos tóxico que o metanol. O uso de etanol anidro na reação efetivamente minimiza este inconveniente, embora não implique em solução para o problema inerente à separação da glicerina do meio da reação que, no caso da síntese do éster metílico, pode ser facilmente obtida por uma simples decantação²⁴.

3ª ETAPA – Separação de Bases e Lavagem Ácida ou Básica

O processo de refino ou refinamento dos produtos decorrentes da produção do biodiesel pode ser tecnicamente difícil e elevar substancialmente os custos de produção.

Na separação, a principal função é remover os ésteres dessa mistura, a baixo custo, e assegurar um produto de alta pureza. O glicerol na sua forma pura é visto como um produto secundário da reação, o restante da mistura, que contém subprodutos e álcool, deve ter o mínimo de contaminantes, se a conversão for alta.

Se a produto formará duas fases líquidas.

A lavagem ácida é utilizada quando o catalisador for básico, desta forma o biodiesel será neutralizado, normalmente um banho de solução aquosa de ácido acético $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Após a lavagem o produto mais denso é separado e redestilado.

4ª ETAPA – Recuperação e Desidratação do Álcool

Esta fase pesada contém água e álcool que deve ser submetida a um processo de destilação, com a recuperação da glicerina, água e álcool.

5ª ETAPA – Destilação da Glicerina

A glicerina bruta do processo contém impurezas e se for purificada terá um maior valor de mercado. A purificação pode ser feita por destilação a vácuo, gerando um produto límpido e transparente, de elevado teor comercial.

6ª ETAPA – Purificação do biodiesel

Caso a reação de transesterificação seja completa e a lavagem ácida (ou básica conforme o caso) for adequada, o biodiesel produzido fica isento de glicerol livre, triglicerídeos e álcool. A presença destes contaminantes pode prejudicar os motores e o meio ambiente.

Para melhor compreensão destas etapas na Figura 1, é apresentado o fluxograma de produção do biodiesel e na Figura 2, amostras de biodiesel obtido através do óleo de soja por rota etanólica.

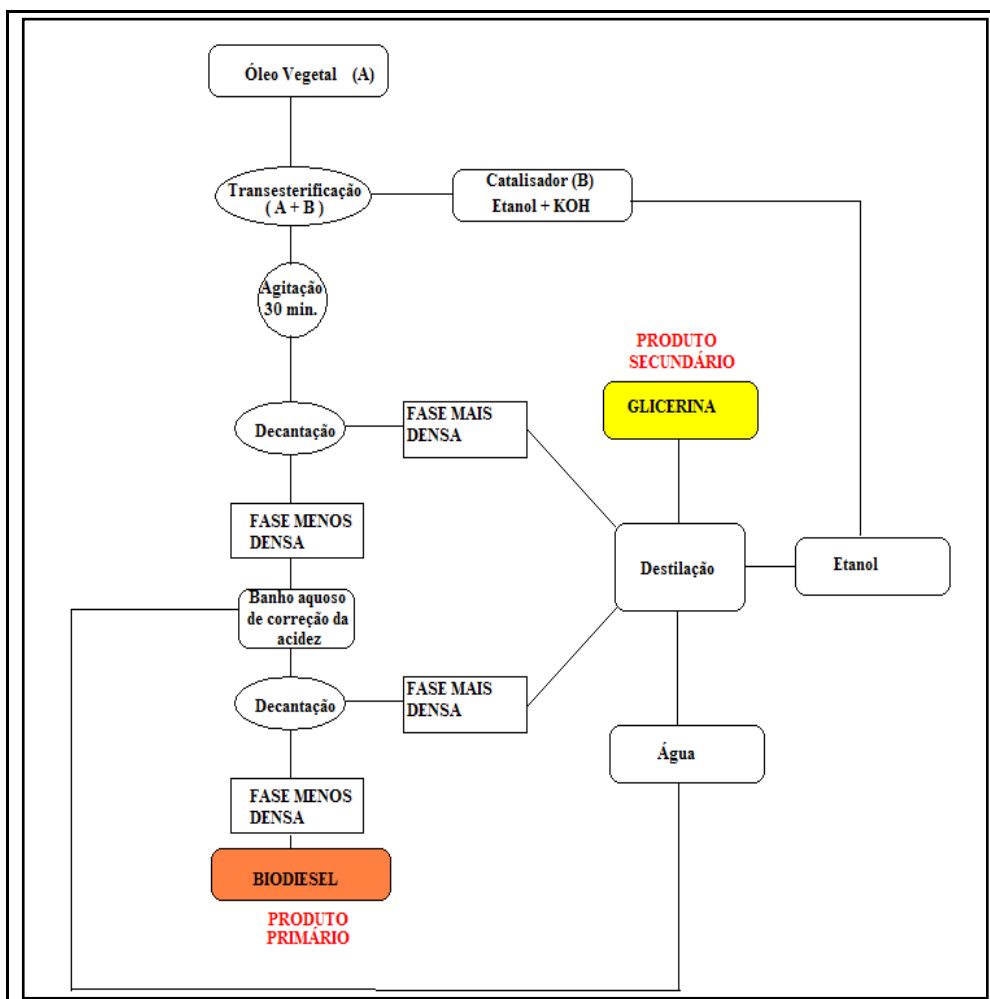


FIGURA 1 – Fluxograma das etapas de produção.

FIGURA 2 – Amostra de biodiesel de óleo de soja²².

2.2.2. Misturas biodiesel + Diesel

A mistura de combustíveis de origem vegetal e fóssil forma um combustível que atualmente tem características ambientais e econômicas melhoradas. O biodiesel substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclo diesel automotivo (de caminhões, tratores, camionetas, automóveis, etc) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor, etc). Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções.

O nome biodiesel muitas vezes é confundido com a mistura diesel+biodiesel, disponível em alguns postos de combustíveis. A designação correta para a mistura vendida nestes postos deve ser precedida pela letra B (do inglês Blend). Neste caso, a mistura de 2% v/v de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100²⁵.

O Programa Nacional de Produção²⁶ do uso de biodiesel foi lançado em 2005, referendado pela Lei nº. 11.097 / 2005. De acordo com o Conselho Nacional de Política Energética, CNPE, a obrigatoriedade de adição de 2% de biodiesel em diesel se iniciou em 1º de Janeiro de 2008, data limite estabelecida no art. 6, da Resolução CNPE nº. 5, de 31 de outubro de 2007. A Portaria nº. 338, de 5 de dezembro de 2007, do Ministério de Minas e Energia, que determina a aquisições do volume de biodiesel, quanto fosse necessário, para a formação de estoque, de forma a garantir a adição destes 2% de biodiesel ao diesel automotivo.

Os produtores de biodiesel pressionam o governo brasileiro para aumentar o teor de biodiesel no diesel imediatamente, entretanto a Resolução nº. 5 do CNPE, autoriza a adição de mais 1% de biodiesel ao diesel, levando-o a classificação de B3, tão logo o estoque gerado pelo governo sustente esta adição, e a partir deste o adicional poderá se tornar compulsório de 1% até levá-lo a B5, entretanto é prevista esta adição de forma não compulsória até 2013.

2.2.3. Análise do Biocombustível

Devido ao avanço tecnológico, as vantagens ambientais e político-econômico do biodiesel, é cada vez maior o interesse em patentes e artigos científicos sobre o assunto para que se promova o aumento da produção desse combustível renovável.

No entanto, a qualidade do biodiesel é dependente do mecanismo de reação e da matéria prima (tipo de oleaginosa ou gordura animal), que influenciará no armazenamento e também na oxidação do biodiesel. Para isso faz-se necessário saber as características do biodiesel através de técnicas que possam qualificar e quantificar o produto gerado.

Existe uma grande variedade de técnicas analíticas⁽²⁷⁾ para detectar, caracterizar e quantificar os ácidos graxos e triglicerídeos no biodiesel. Contudo, apesar de eficazes apresentam desvantagens quanto a comodidade de realizar as caracterizações em laboratórios próximos e quanto aos custos que se apresentam elevados custos, devido a manutenção dos equipamentos utilizados para análise. Com isso, este trabalho tem como finalidade diminuir os custos das análises atendendo a especificações da ANP através de caracterizações via rotas físico-químicas tendo como padrão para análise do biodiesel o diesel e o óleo da matéria prima utilizada na fabricação do combustível.

A ANP marcou⁽²⁸⁾, para o dia 23 de janeiro de 2008, audiência pública para discutir as novas especificações do biodiesel. O objetivo é obter informações para o texto que vai substituir a resolução ANP N° 42, de 24 de novembro de 2004, que trata das especificações, conseqüentemente poder-se-á inserir novas análises ou medidas de apoio ao controle de qualidade do B100 e de suas misturas.

Análises baseadas em métodos cromatográficos permitiram determinar simultaneamente os montantes totais de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, ésteres metílicos de ácidos gordos, livres de glicerol e de metanol nas amostras da reação de transesterificação com óleo de girassol via rota metanólica. Apenas um pico cromatográfico foi obtido para cada tipo de compostos, o que resultou em um fácil e precisa quantificação dessas substâncias. As análises foram realizadas em temperatura ambiente com amostras retiradas diretamente a partir do reator. O método analítico foi

utilizado para controlar a síntese de biodiesel a partir de girassol petróleo e do metanol, em uma série de reações realizadas a 50 °C, sob agitação mecânica em um reator. Os efeitos da concentração dos catalisadores homogêneos (NaOH e KOH) e da razão molar do metanol / óleo em relação aos diversos produtos gerados foram estudados. A influência dos dois diferentes procedimentos também foi investigada. Desempenho melhor foi observado para o uso do KOH quando comparado com NaOH. Diferenças entre os procedimentos de amostragem foram obtidas apenas para reações com tempos inferiores à cinco minutos.³⁵

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Com o intuito de caracterizar diferentes amostras de oleaginosas através de ensaios físico-químicos serão fornecidos combustíveis do Laboratório de Combustíveis da Central de Análises da UNICENTRO, obtidos por transesterificação etanólica em meio alcalino.

As análises químicas e físicas serão conduzidas pelas seguintes metodologias:

3.1. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

- Destilador para derivados de petróleo modelo PD 280;
- Medidor de Ponto de Fulgor, marca: Pensky - Martens, modelo PD 540;
- pHmetro marca Digimed, modelo DP 20 ;
- Condutivímetro marca Digimed, modelo DP 10;
- Espectrômetro infravermelho, marca Nicolet, modelo IR200;

3.2. PROCEDIMENTOS, MATERIAIS E MÉTODOS.

3.2.1. Obtenção do biodiesel B100

O procedimento experimental utilizado é apresentado no fluxograma da figura 3.

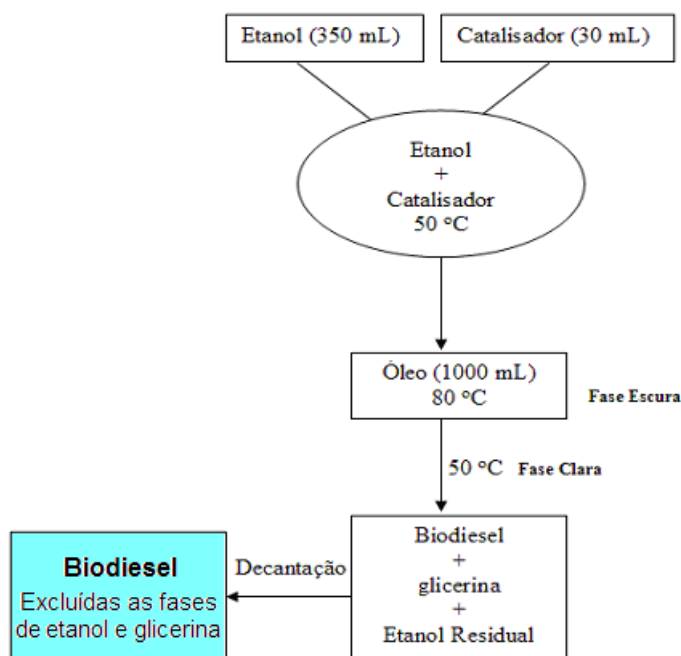


Figura 3 – Fluxograma do procedimento de obtenção do biodiesel.

A obtenção do biodiesel B100, visto na figura 3, foi executada via rota etanólica ou metanólica, apenas no caso da via metanólica, era trocado o etanol pelo metanol e 30 g de KOH por 30 mL de metóxido de sódio.

Depois de feita a mistura inicial (álcool + catalisador + óleo) se mantinha o sistema sob agitação até se atingir a temperatura de 50°C. Nesta temperatura era observada a mudança da cor da mistura de castanho escuro para claro.

A mistura foi deixada em decantação por 6 h para separação de duas fases: glicerina + etanol e etanol + biodiesel.

A fase biodiesel + etanol (pH = 10), foi lavada sob agitação com 200 mL de solução de ácido acético 0,01 mol L⁻¹, contendo um pouco de cloreto de sódio.

Aguardou-se a decantação por 6 horas e separou-se o biodiesel (pH = 7) da mistura água + etanol.

3.2.2. Análises físicoquímicas de amostras de biocombustíveis B100, B90, B50, B20, B10 e B2.

3.2.2.1. Determinação da massa específica a 20 °C.

Esta medida é a relação entre a massa específica do diesel à 20°C (em kg/m³) e massa específica da água (em kg/m³) a 4°C.

Os motores são projetados para operar com combustíveis em determinada faixa de densidade, tendo em vista que a bomba injetora dosa o volume injetado. Quando a densidade varia, o conteúdo de energia da porção injetada e a relação ar-combustível, na câmara de combustão, ficam alteradas²⁹.

Valores de densidades acima das faixas de regulação podem levar à mistura rica de ar/combustível, o que aumenta a emissão de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado. Valores baixos para a densidade podem favorecer a formação de mistura pobre, o que leva à perda de potência do motor e ao aumento de consumo de combustível.

O teste é realizado imergindo-se um densímetro de vidro em proveta de 100 mL, contendo amostra do produto. Neste caso, o resultado é expresso como densidade

na temperatura de 20°C. O intervalo de variação especificado pela ANP é de 820 – 880 kg/m³ para biodiesel²⁹. As medidas foram repetidas pelo menos três vezes.

A determinação da massa específica (Kg/m³) a 20°C segue os procedimentos²⁹ ASTM – D1298 e NBR – 7148, de acordo com as especificações da ANP.

3.2.2.2. Determinação do ponto de fulgor

Ponto de fulgor é a menor temperatura na qual o combustível gera quantidade de vapores que se inflamam ao se aplicar uma chama, em condições controladas. Essa propriedade em combustíveis está ligada à sua inflamabilidade e serve como indicativo dos cuidados a serem tomados durante o manuseio, transporte, armazenamento e uso do produto.

O teste consiste em aplicar uma chama padrão em uma amostra de biodiesel colocada em um vaso fechado e submetida ao aquecimento controlado, até que os vapores gerados se inflamem. A ANP estipula como sendo de 100°C o ponto de fulgor mínimo para o B100²⁹.

O aparelho deve ser localizado onde não haja luz forte nem corrente de ar.

Se a amostra estiver turva ou contiver água em suspensão, deverá se manter a uma temperatura de aproximadamente 16°C abaixo do provável valor do ponto de fulgor e filtra-se em papel de filtro qualitativo. Em caso de uma amostra viscosa é preferível filtrá-la em algodão hidrófilo.

Se a amostra for isenta de água e de micropartículas suspensas, não será preciso filtrá-la, bastando apenas ajustar sua temperatura para 16°C abaixo da estimativa do ponto de fulgor.

A cuba de ensaio deve estar lavada e a temperatura ambiente com solvente apropriado, a fim de remover quaisquer resíduos de ensaios anteriores. Quando houver a algum tipo de depósito, este deve ser removido com esponja de aço e a cuba lavada com água e secada por poucos minutos em uma chama aquecedora, para remover os últimos traços de solvente e água. A cuba era resfriada a temperatura ambiente, antes de usá-la.

A cuba de ensaio é preenchida com a amostra a ser analisada, até um nível demarcado. O termômetro é colocado em posição vertical na cuba, com a extremidade

do bulbo a 6,4 mm do fundo da cuba e num ponto equidistante do centro e do lado da cuba oposto a chama-piloto, sendo que a linha de imersão nele gravada deve estar 2 mm abaixo do nível da borda da cuba.

A temperatura da amostra é aumentada, de início rapidamente, a 28°C abaixo da provável temperatura de fulgor, por exemplo, no B100 a temperatura prevista de ponto de fulgor era 100 °C, desta forma se deixava a amostra a 72 °C. Depois de se estabilizar a temperatura da amostra a ser analisada, lentamente, aplica-se a chama piloto em intervalos de 2 em 2°C, passando pelo centro da cuba em movimento circular horizontal, de raio igual a 150 mm. O centro da chama deve mover-se num plano horizontal a não mais que 2 mm acima do plano da borda superior da cuba. O movimento da chama deve ser primeiro em um sentido e, na leitura seguinte, no sentido oposto. O tempo de passagem da chama sobre a cuba deve ser de cerca de 1 segundo; uma taxa constante na medida em que se aproximava do ponto de fulgor. Durante os últimos 17°C de elevação de temperatura antes de atingir o ponto de fulgor, evitou-se turbulência dos vapores sobre a amostra por movimentos bruscos ou por respiração nas suas proximidades³⁰.

Em temperaturas mais baixa que 72°C, a aplicação da chama-piloto provoca a ignição dos vapores acima da superfície do líquido, e este pode ser tomado erroneamente como o ponto de fulgor. Considera-se como o ponto de fulgor a temperatura em que houver um lampejo no interior da cuba.

Ao se aproximar do ponto de fulgor, a chama teste, freqüentemente envolvida por um halo azulado, não deve ser confundida com o lampejo.

O ponto de fulgor mede a tendência da amostra formar mistura explosiva com o ar, sob condições controladas de laboratório. Somente uma propriedade, de uma série delas, pode ser considerada na avaliação do perigo de inflamabilidade de um material.

O ponto de fulgor é usado nos regulamentos de embarque e segurança para definir materiais inflamáveis e combustíveis. As medidas foram refeitas ao menos três vezes

Os métodos recomendados para esta análise são: ASTM-D 93-99 e NBR – 14598.

3.2.2.3. Destilação de combustível

Preencheu-se o banho de resfriamento do destilador com gelo e água até cobrir totalmente a serpentina de resfriamento do aparelho.

Foi colocado aproximadamente 10 a 15 pérolas de vidro no balão Engler e em seguida transferiu-se 100 mL da amostra de combustível no mesmo, tomando-se o devido cuidado para não haver perdas de qualquer gênero.

Adaptando-se o termômetro no balão de modo que a parte metálica do termômetro se localiza na mesma altura do bulbo do balão, em seguida, foi vedada a junção rolha-balão utilizando a fita de teflon.

O balão foi instalado sobre a fonte de calor e então, colocada uma proveta graduada de 100 mL na saída do tubo de condensação, para recolher o destilado.

Iniciou-se o aquecimento, regulando o calor para que a destilação se processasse uniformemente de 4 a 5 mL por minuto.

Após o início da evaporação registraram-se as temperaturas nas quais ocorreram coletas dos seguintes volumes de destilado: 1ª gota, 5 mL, 10 mL, 20 mL, 30 mL, 40 mL, 45 mL, 50 mL, 60 mL, 70 mL, 80 mL, 85 mL, 90 mL e a temperatura máxima atingida até o final do processo.

Anotou-se o volume do recuperado coletado na proveta de 100 mL e resfriamento do balão. Mediu-se o volume de resíduo presente no balão. De posse dos valores correspondentes aos volumes de recuperado e resíduo, calculou-se o volume da perda por evaporação.

Neste teste 100 mL de óleo combustível é gradativamente aquecida, e durante a destilação, a temperatura é observada. A destilação de 50% do produto, recuperado, significa a temperatura em que 50% do combustível é destilado²⁹. O controle desse ponto da destilação contribui para o bom desempenho do motor quando o mesmo já se encontra em regime uniforme de funcionamento e nas retomadas de velocidade.

A destilação de 85% do produto consiste na temperatura em que 85% do volume do combustível é destilado. Essa análise visa controlar o teor de frações pesadas no óleo com o objetivo de minimizar a formação de depósitos no motor, emissões gasosas de hidrocarbonetos não-queimadas, emissão de fumaça preta e de óxidos de nitrogênio. Limites previstos pela ANP: diesel “B” (interior) - máximo de 370

°C, diesel “D” (metropolitano) - máximo de 360 °C²⁹. Todas as curvas de destilação foram repetidas no mínimo três vezes.

Os métodos recomendados para esta análise são: ASTM – D 86⁷ e 1160⁷.

3.2.2.4. Condutividade

A medida de condutividade de um combustível é o método que monitora a capacidade da análise de conduzir uma corrente elétrica.

A Lei de Ohm ($E = JR$) estabelece que a intensidade de corrente (J) que passa por um condutor elétrico é inversamente proporcional à resistência (R), onde E representa a diferença de potencial. O inverso da resistência é a condutância ($\lambda = 1/R$)³¹.

A condutividade de uma solução de um eletrólito depende dos íons presentes, ou seja, em função da concentração iônica. Quando se dilui o combustível em outro menos condutor, a condutividade diminui, pois há menos íons por ml de solução para conduzir a corrente.

Como a medida de condutividade, requer a presença de íons, esta técnica não é comumente utilizada para as análises de moléculas que não se dissociam, como o caso de diesel e biodiesel, entretanto ela pode indicar nas misturas de biodiesel + diesel, se a amostra do biodiesel B100 foi neutralizado ou se ainda existe a presença de KOH ou do metóxido em solução. Na figura são apresentados os aparelhos de medidas de pH e condutividade usados.



Figura 4 – Fotografia do aparelho de medida de condutividade (esquerda) e de pH (direita).

Antes de se medir a condutividade da amostra de biodiesel, se mede a da solução padrão de KCl e confere-se a confiabilidade do aparelho para a medida. Depois se coloca 5 mL da amostra de biodiesel a ser analisado, mergulha-se o eletrodo do condutivímetro até o limite exposto na cela condutimétrica e aguarda-se a estabilização da medida, anota-se o valor de condutividade estável. Repete-se o procedimento por pelo menos três vezes³¹⁻³³.

3.2.2.5. Medidas de pH

Antes de se medir o pH da amostra de biodiesel, se calibra o pHmetro em pH 4 e 7, somente após esta calibração se dá início as medidas experimentais.

Colocou-se 10 mL da amostra de biodiesel a ser analisado, mergulhou-se o eletrodo do pHmetro e se aguardou a estabilização do pH, anotou-se o valor de pH. Repetiu-se o procedimento por pelo menos três vezes. A medidas de pH do biocombustível nos mostra o potencial hidrogeniônico do mesmo, referenciando-se principalmente ao processo de lavagem ácida em relação a neutralização do biodiesel (pH=7).

3.2.2.6. Medidas de cor e aspecto

Lavou-se a proveta com a amostra de biodiesel a ser analisada, coloca-se 20 mL da amostra na proveta e expostas contra a luz e observou-se se o produto estava turvo e apresentava impurezas, e/ou água no fundo do recipiente;

Foi observada também a cor do produto se referenciando aos padrões de vermelho de 1 a 5.

Os métodos empregados são: Visual e colorimétrico²⁵ e ASTM – D 15009.

3.2.2.7. Espectroscopia de absorção na região do infravermelha

A radiação infravermelha é uma parte da radiação eletromagnética cujo comprimento de onda é maior que o da luz visível ao olho do ser humano, porém menor que o das microondas, conseqüentemente, tem menor freqüência que a da luz visível e maior que a das microondas. O vermelho é a cor de comprimento de onda mais larga da luz visível, compreendida entre 700 µm e um milímetro.

No espectro eletromagnético, os infravermelhos se subdividem em:

- Curtos (0,7-5 μm);
- Médios (5-30 μm);
- Longos (30-1000 μm).

Entretanto, esta classificação não é precisa porque em cada área de utilização, se tem uma idéia diferente dos limites dos diferentes tipos. Os infravermelhos estão associados ao calor porque os corpos na temperatura normal emitem radiação térmica na região do infravermelho.

Diminuindo-se o comprimento de onda da radiação eletromagnética, atinge-se a região do infravermelho. Este tipo de radiação, quando interage com moléculas, produz alteração em seu comportamento vibracional e rotacional e com esta perturbação pode-se obter informações sobre a geometria molecular³⁴.

O equipamento para tais determinações denomina-se espectrômetro de infravermelho, e é composto basicamente de uma fonte de radiação, cela de amostra e detector. Algumas características instrumentais dividem os espectrômetros infravermelhos em aparelhos com:

- I - mono feixe;
- II - duplo feixe;
- III - transformada de Fourier;
- IV - laser.

O aparelho utilizado neste trabalho era de espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier. As absorções das moléculas foram registradas em números de onda (cm^{-1}), e na Figura 5 são referenciadas algumas regiões espectrais do infravermelho, importantes para a caracterização do biodiesel, como ésteres, glicerina, etc.

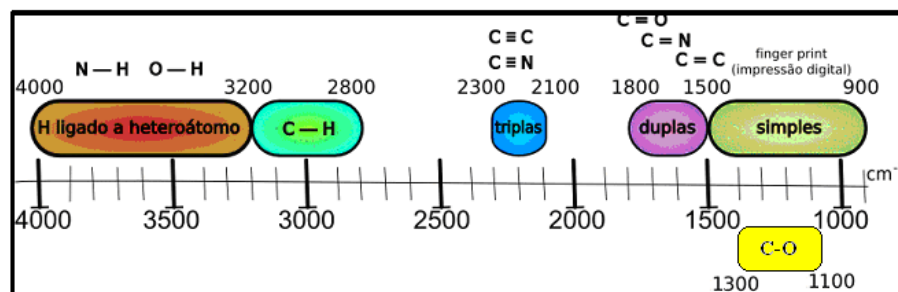


FIGURA 5 – Regiões espectrais características do infravermelho³⁴.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. OBTENÇÃO DE AMOSTRAS DE BODIESEL B100 DE DIFERENTES OLEAGINOSAS.

Nesta parte experimental foram produzidas amostras de biodiesel B100 via rota etanólica, utilizando três diferentes oleaginosas (soja, canóla e girassol) e comparando-se com a amostra de B100 obtida a partir do óleo de soja, via rota metanólica. O catalisador empregado nestes estudos foi metóxido de sódio para a rota metanólica e hidróxido de potássio para a etanólica.

Os resultados de rendimento de biodiesel, glicerina e recuperação de álcool, antes e após lavagem com ácido acético $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ são apresentados nas Tabelas 4 e 5.

TABELA 4 – Rendimento em mL e % de biodiesel, glicerina e etanol, sem lavagem.

OLEAGINOSA	ROTA	(BODIESEL + ÁLCOOL) / mL	GLICERINA / mL
Soja II	Metanólica	1012 ± 30 (82,5%)	216 ± 5 (17,5%)
Soja I	Etanólica	1032 ± 24 (88,5%)	133 ± 7 (11,5%)
Canóla	Etanólica	1100 ± 16 (90,8%)	112 ± 8 (9,2%)
Girassol	Etanólica	1151 ± 10 (93,0%)	86 ± 10 (7,0%)

Nota-se pela Tabela 4, que a oleaginosa de girassol produziu uma maior quantidade de biodiesel + etanol e menor de glicerina.

TABELA 5 – Rendimento da síntese de biodiesel, via rota etanólica, em mL e % de biodiesel, glicerina e etanol, após lavagem com ácido acético $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

OLEAGINOSA	BODIESEL/ mL	GLICERINA / mL	ETANOL /mL
Soja I	824 ± 5 (72,7%)	133 ± 7 (11,5%)	176 ± 10 (15,8%)

Observa-se pela Tabela 5, que a quantidade de biodiesel na realidade sem lavagem é de apenas 824 mL ou seja apenas 79,8 % da fase biodiesel + etanol é biodiesel.

Os resultados das medidas de massa específica, cor e pH das amostras de biodiesel B100 obtidas, são apresentados na Tabela 6.

TABELA 6 – Massa específica (d), pH e cor das amostras de biodiesel de diferentes oleaginosas, via rota etanólica e metanólica.

OLEAGINOSA	ROTA	d (kg / m ³)	pH	Cor
Soja II	Metanólica	879,5 ± 0,5	11	Amarelo claro
Soja I	Etanólica	878,9 ± 0,9	10	Amarelo claro
Girassol	Etanólica	872,2 ± 1,0	10	Amarelo escuro
Canóla	Etanólica	877,3 ± 1,0	10	Amarelo escuro

Ressalta-se que os valores de densidade encontra-se dentro do limites permitidos para biodiesel B-100 pela ANP, de 820 a 880 kgm⁻³.

Na figura 6, melhor visualiza-se as cores da Tabela 6, tendo como referência o diesel comercializado (cor: vermelha).

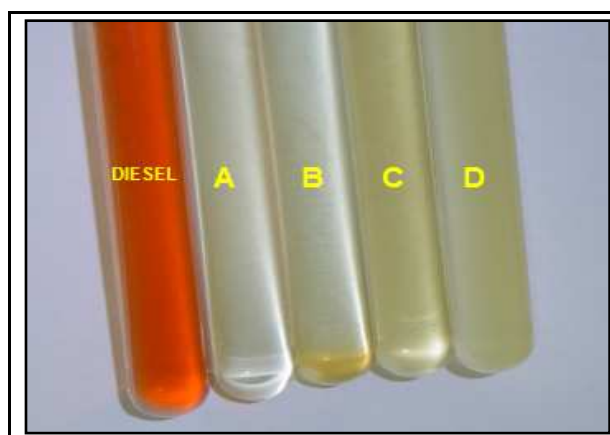


FIGURA 6 – Fotografia das amostras de biodiesel B100 obtidas via rota etanólica, a partir das oleaginosas girassol (A), canóla (B), soja I (C) e soja II (D) (via rota metanólica).

Nota-se pela figura 6, que a coloração amarela é mais intensa para as amostras C e D, além de se verificar pela Tabela 5 a existência de variação nas medidas de massa específica de amostras de B100 oriundas de diferentes oleaginosas.

Os espectros de infravermelho das amostras de biodiesel listadas na tabela 3, são apresentados na Figura 7.

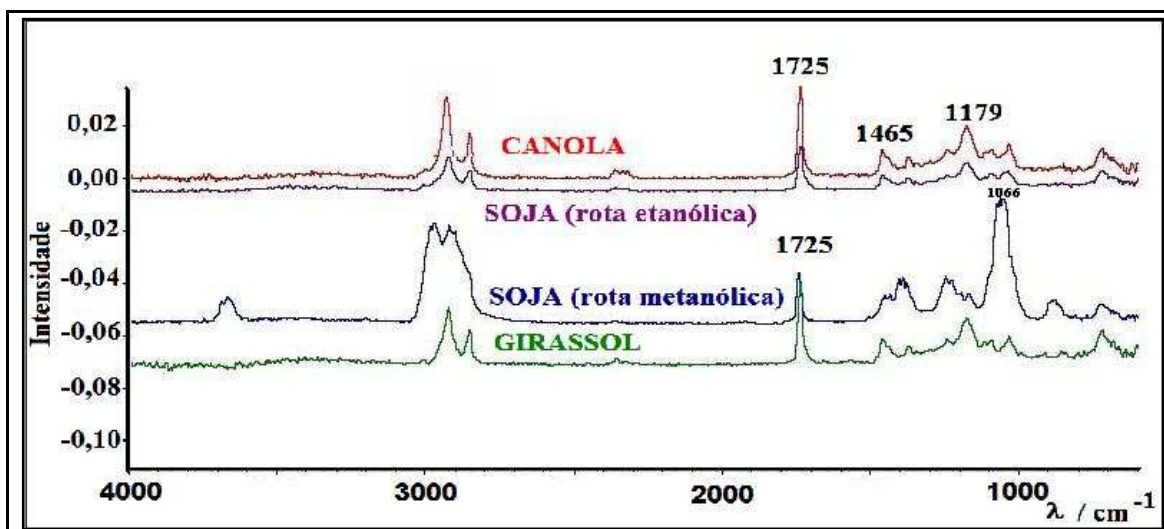


FIGURA 7 – Espectros de infravermelho (IR) para as diferentes amostras de biodiesel.

Nos espectros de infravermelho da Figura 7 verifica-se a existência de picos característicos de amostras de biodiesel B100, 1725 cm^{-1} para $\text{C}=\text{O}$ e de 1100 a 1300 cm^{-1} referente a $\text{C}-\text{O}$. Ressalta-se que amostra de B100 obtida via rota metanólica apresenta pico característico em 3735 cm^{-1} e um pico acentuado em 1066 cm^{-1} .

Estes resultados sugerem que a amostra de B100 a ser utilizada na adição em diesel gerando mistura biodiesel + diesel do tipo B2, devem ser concebidas para serem utilizadas no acompanhamento de teor de biodiesel a ser adicionado no diesel com técnicas não espectroscópicas.

Na próxima etapa experimental propõe-se estudar a adição de teores de biodiesel B100 (gerado via rota etanólica e utilizando óleo de soja) em diesel e averiguar se é possível se quantificar ou não o teor de biodiesel com medidas alternativas, como: pH, condutividade, massa específica, ponto de fulgor e curvas de destilação.

4.2. ANÁLISE DO TEOR DE BIODIESEL B100 AO DIESEL METROPOLITANO

A medida de massa específica para as misturas biodiesel + diesel (B100, B90, B50, B10, B20 e B2) são apresentados na figura 8.

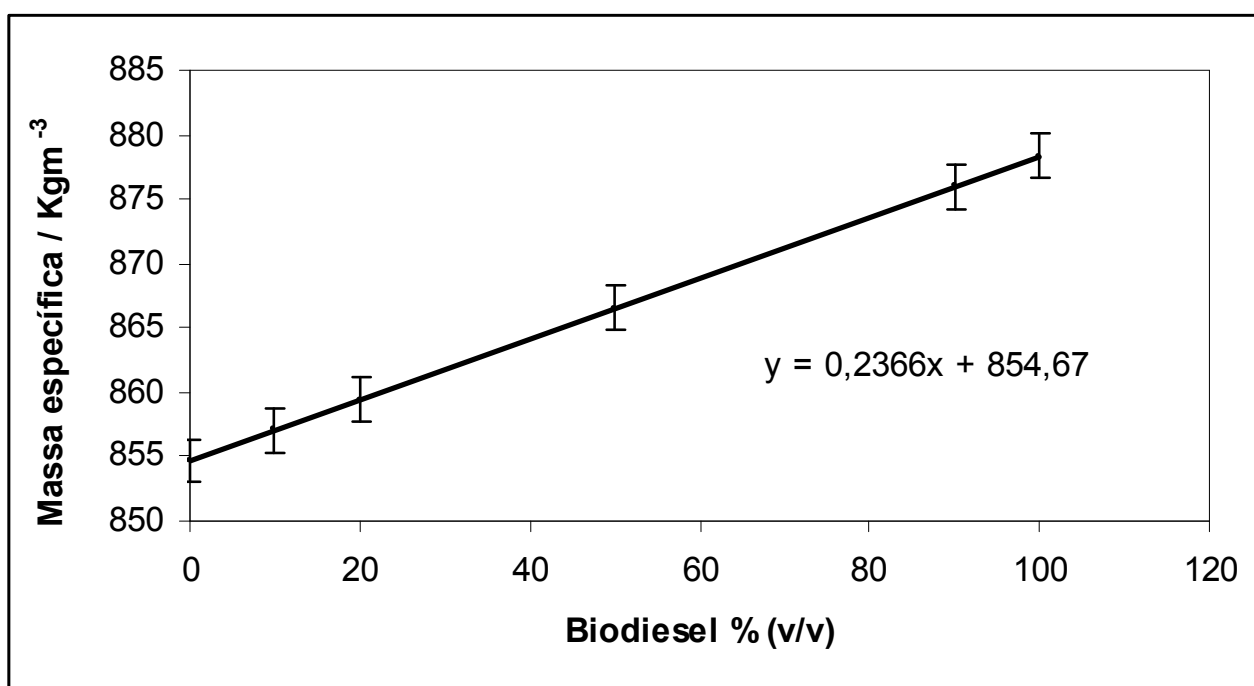


FIGURA 8 – Massa específica média em função do percentual do biodiesel em diesel.

Do gráfico apresentado na Figura 8, pode-se observar que quanto maior o teor de biodiesel no óleo diesel, maior será sua massa específica, devido ao diesel ser constituído por frações de hidrocarbonetos com pesos moleculares mais baixos que o biodiesel. Apesar do biodiesel de ser constituído por estas mesmas frações, é duplamente oxigenado, pois possui ligação éster entre ácido graxo e o álcool, sendo assim deve possuir uma massa específica maior.

Pelo fato do intervalo de massa específica permitido ser grande, dificilmente ocorrem casos em que os valores medidos desta análise encontram-se fora dos especificados pela ANP. Outra importante observação é a respeito da equação da reta inserida na figura 8, percebeu-se que se conhecendo a amostra B100 do combustível biodiesel é possível se quantificar com precisão o teor de biodiesel em diesel, somente se medindo a massa específica das misturas biodiesel + diesel, como por exemplo,

para B5, B20, B50, B80 e B100 e assim se faz um gráfico de massa específica em relação ao teor de biodiesel em diesel, mede-se da amostra desconhecida e se faz à interpolação gráfica para se obter o teor de biodiesel em diesel na amostra desconhecida.

Os resultados quanto ao aspecto e coloração, mostraram que a amostra B100 era de cor amarelo claro, como citado na tabela 5 e quanto menor o teor de biodiesel em diesel, como o caso do B2 a cor passava a vermelha, por efeito de concentração.

Quanto ao aspecto, em nenhuma amostra se observou visualmente micropartículas nas misturas preparadas e nem na amostra B100. Agentes tais como micropartículas e colóides são os problemas mais comuns encontrados em amostras de diesel e biodiesel. Um outro problema encontrado é a presença de água em quantidades muito pequenas, a qual devido à agitação que o produto é submetido durante o processo de transporte, acaba se misturando no produto, deixando-o com um aspecto turbido, o que pode ser detectado facilmente por uma análise visual.

As medidas de pH e condutividade não apresentaram mudanças significativas para as misturas de biodiesel + diesel, sendo o $\text{pH} = 7 \pm 1$ e a condutividade média de $240 + 10 \mu\text{sm}^{-1}$.

Os valores de potencial hidrogeniônico (pH) mostram que o valor médio varia entre 6 e 7, valor este permitido pelas normas da ANP, indicando baixa acidez ($7,0 \pm 1,0$), o que pode promover a passividade dos metais do motor do automóvel ou dos tanques de estocagem de que entrarão em contato com o combustível levando a proteção contra a corrosividade.

A determinação do ponto de fulgor detecta através do valor mínimo de especificação a fração de hidrocarbonetos leves que devem estar contidos no óleo diesel e no biodiesel. Os valores de temperatura mostrados na Figura 9, como valor de ponto de fulgor mínimo das misturas biodiesel / diesel significa que esta deve ser a temperatura mínima na qual os primeiros vapores da amostra são liberados em quantidades suficientes para promover a combustão.

Para se obter um valor correto de ponto de fulgor, é necessário fazer a correção de pressão, pois o ponto de fulgor é uma questão de equilíbrio entre a pressão de vapores dissolvidos no líquido e a pressão atmosférica, logo, à medida que se diminui a

pressão em relação a 760 mmHg, há também um abaixamento do ponto de fulgor. Este é o caso das medidas em Guarapuava-PR, onde a pressão atmosférica fica em torno de 680 mmHg, devido a altitude média de 1150 m, havendo a necessidade de se fazer uma correção deste ponto de fulgor pelas equações 1 e 2.

$$[(760 - P_{\text{dia}}) / 25] \times 0,9 = z$$

Equação 1

$$z + T_{\text{obs.}} = y$$

Equação 2

Os valores corrigidos de ponto de fulgor das amostras de biodiesel + diesel são apresentados na Figura 9.

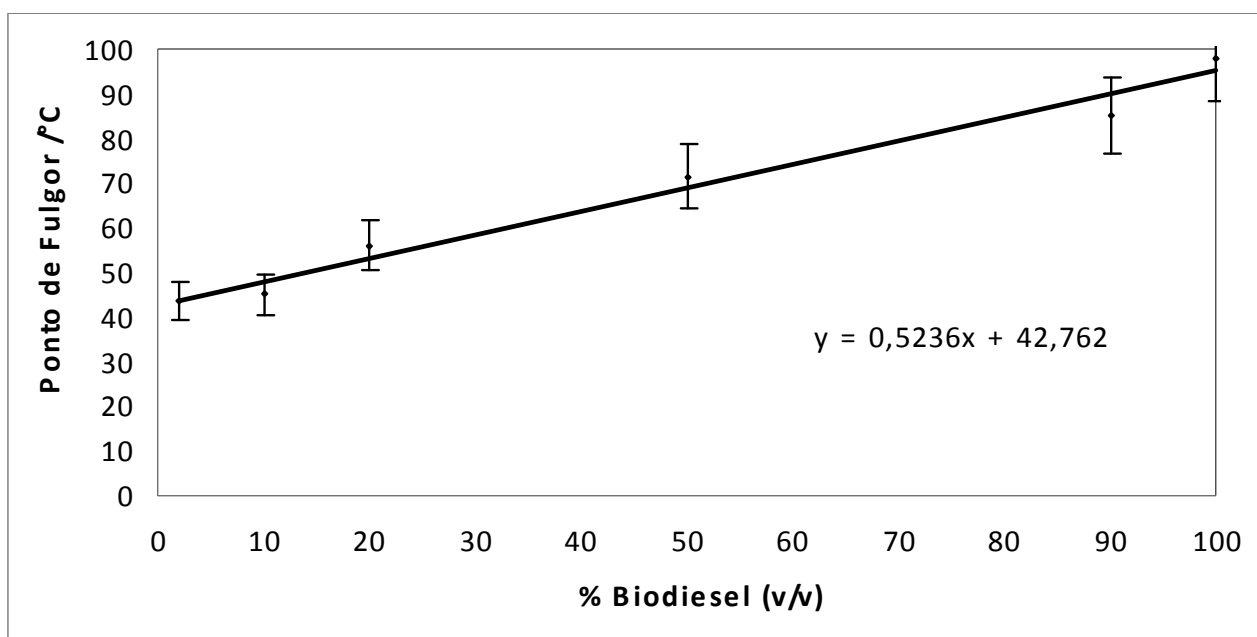


FIGURA 9 – Pontos de fulgor corrigidos para diferentes misturas de biodiesel + diesel.

De acordo com os resultados apresentados Figura 9, nota-se que as misturas biodiesel + diesel e biodiesel B100, estão dentro dos limites permitidos pela ANP (ponto de fulgor mínimo de 38 °C e máximo de 100 °C).

Os resultados mostram que o aumento do teor de biodiesel em diesel aumenta a temperatura de fulgor, diminuindo assim o perigo de explosão pelo combustível utilizado. Outra importante observação é relativa à equação da reta inserida na Figura

9, ela também sugere que se pode conhecer o teor de biodiesel em misturas de biodiesel + diesel, desde que se conheça a do diesel e da amostra B100.

Ressalta-se que à análise de destilação de combustíveis é de suma importância no controle de qualidade dos óleos combustíveis, por identificar as frações presentes no combustível, podendo-se assim se caracterizar qualquer adulteração que possa ser determinada por esta análise. Lembra-se que os hidrocarbonetos têm diferentes tamanhos de cadeia carbônica, e cada um possui um ponto de ebulição característico, resultando assim em uma faixa limite de temperatura no processo de destilação dos combustíveis, conseqüentemente qualquer alteração deste limite indicará uma adulteração.

A curva de destilação mostrada na Figura 10 se refere ao diesel metropolitano e das Figuras 11 a 16 correspondem às misturas biodiesel + diesel: B2, B10, B20, B50, B90 e B100.

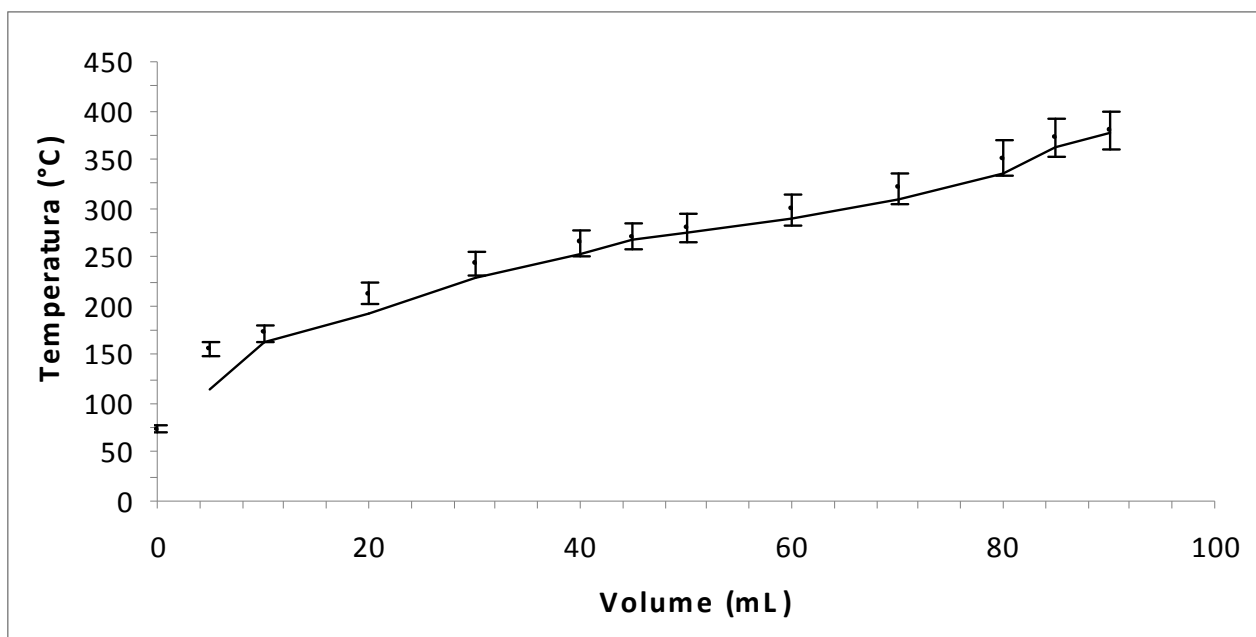


FIGURA 10 – Curva de destilação para o diesel metropolitano.

Observa-se pela Figura 10, que os limites de destilação estão dentro dos permitidos pela ANP para o diesel metropolitano, assim prepararam-se amostras contendo diferentes percentagens de biodiesel em diesel, com o intuito de se comprovar que o aumento do teor de biodiesel no óleo diesel não trará danos ao

automóvel e nem ao meio ambiente. As curvas de destilação das diferentes amostras diesel / biodiesel são apresentadas na Figura 11.

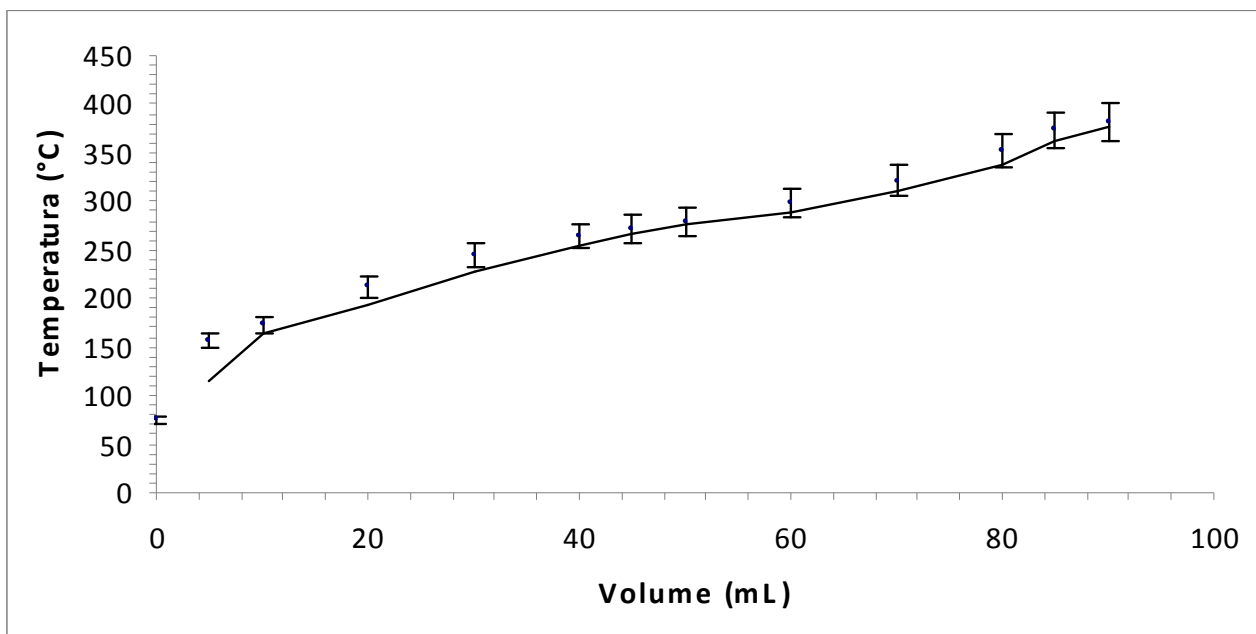


FIGURA 11 – Curva de destilação para mistura biodiesel + diesel B2.

Nota-se que o comportamento da curva de destilação para amostra B2 é semelhante ao do diesel da Figura 10, confirmando que adição de 2% de biodiesel ao diesel, esta praticamente como um aditivo.

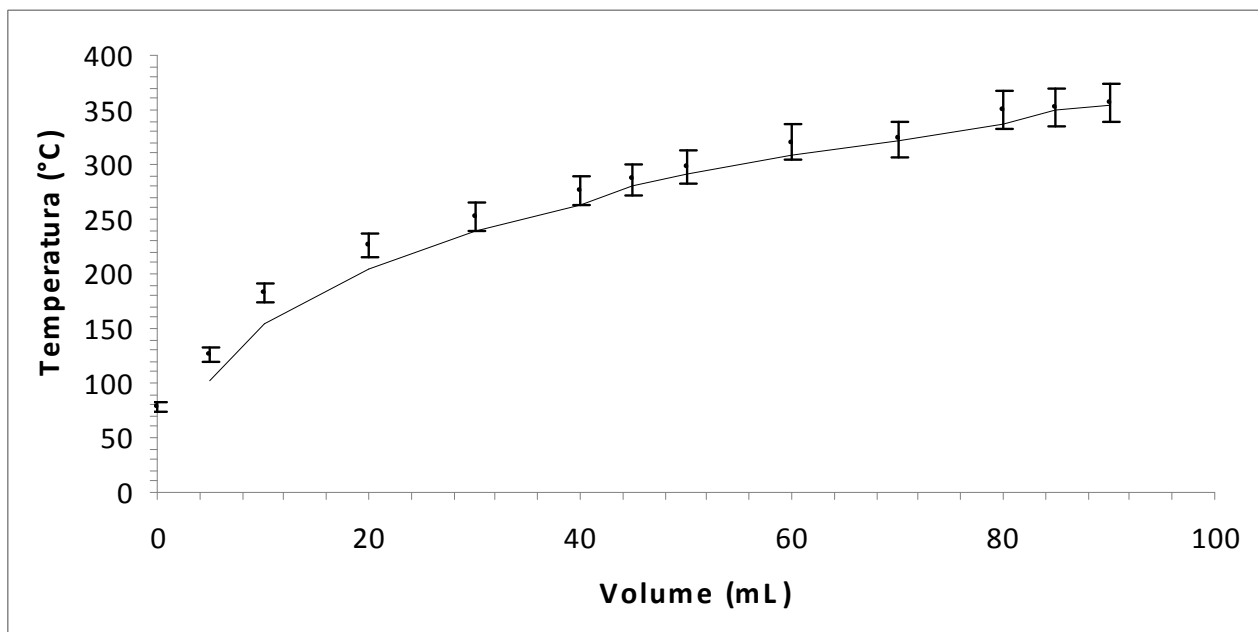


FIGURA 12 – Curva de destilação para mistura biodiesel + diesel B10.

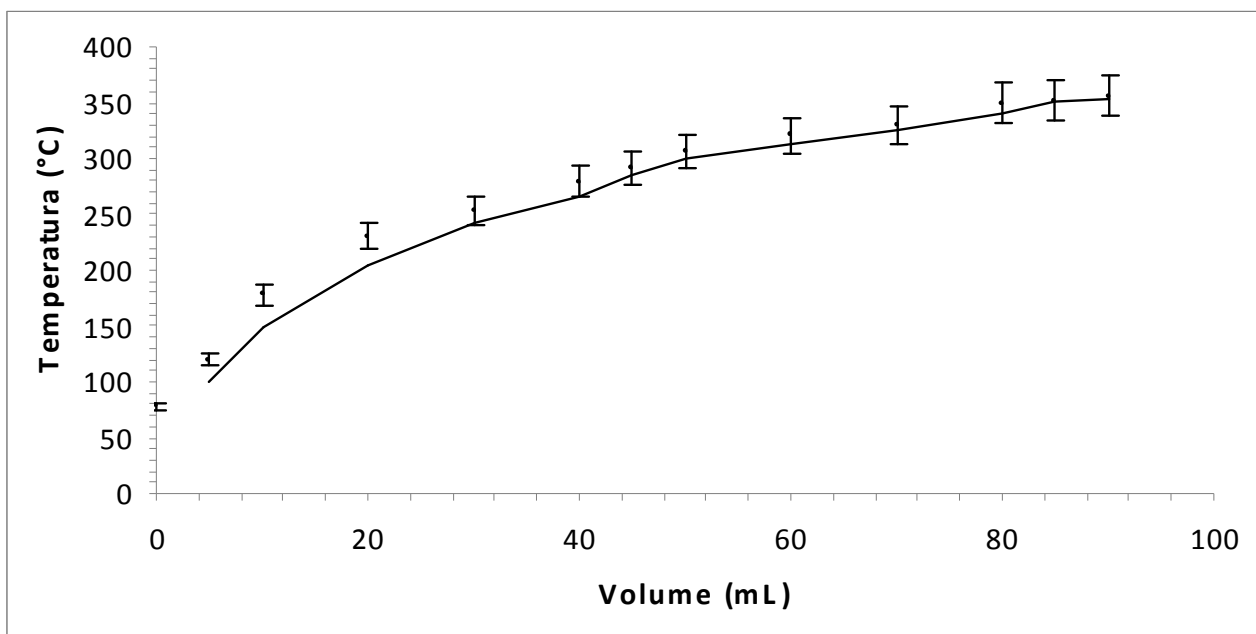


FIGURA 13 – Curva de destilação para mistura biodiesel + diesel B20.

As Figuras 12 e 13 sugerem que aumentar o teor de biodiesel em diesel até 20% não há alteração significativa no comportamento da curva de destilação ao ser comparada ao da Figura 10, curva de destilação do diesel.

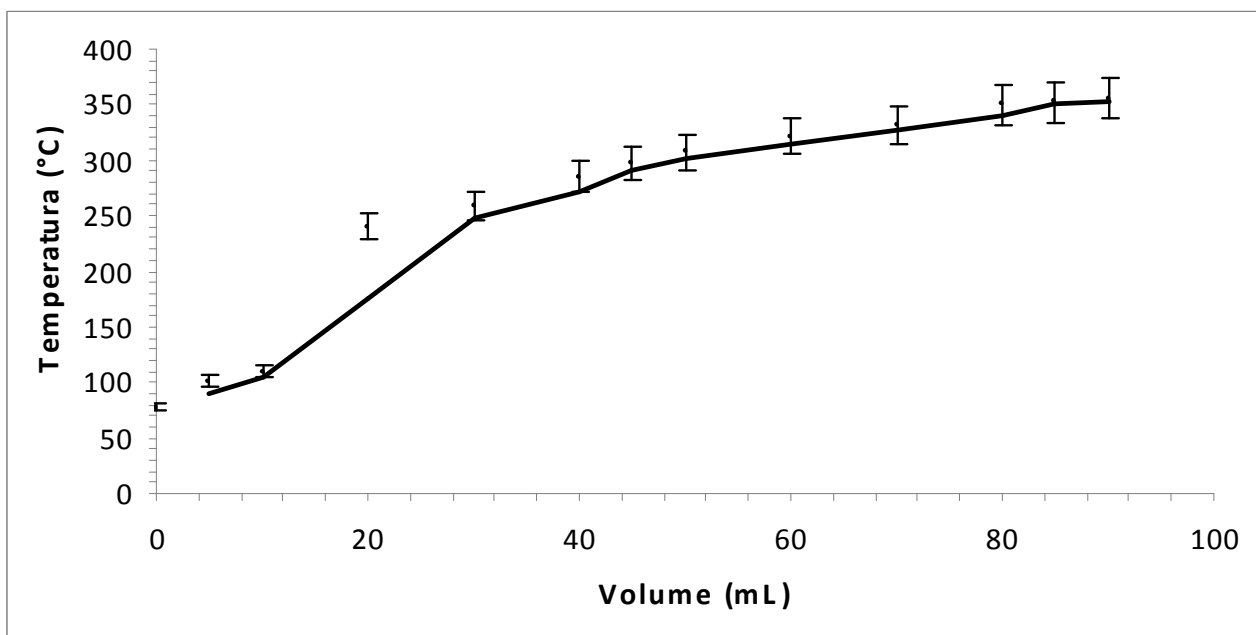


FIGURA 14 – Curva de destilação para mistura biodiesel + diesel B50.

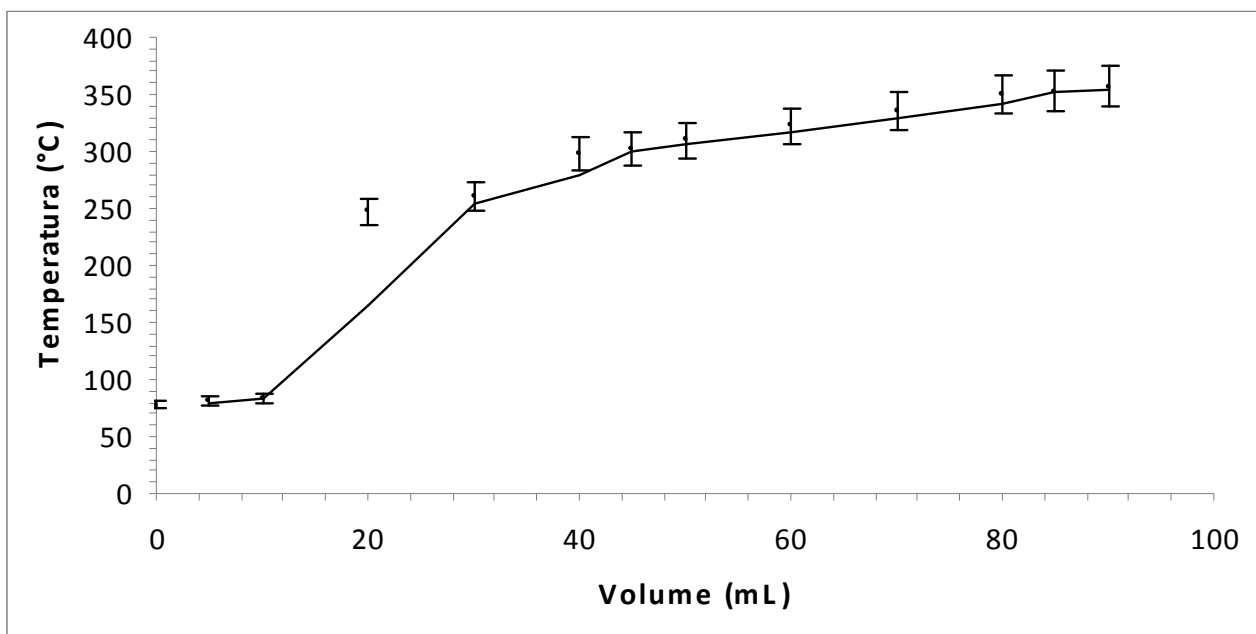


FIGURA 15 – Curva de destilação para mistura biodiesel + diesel B90.

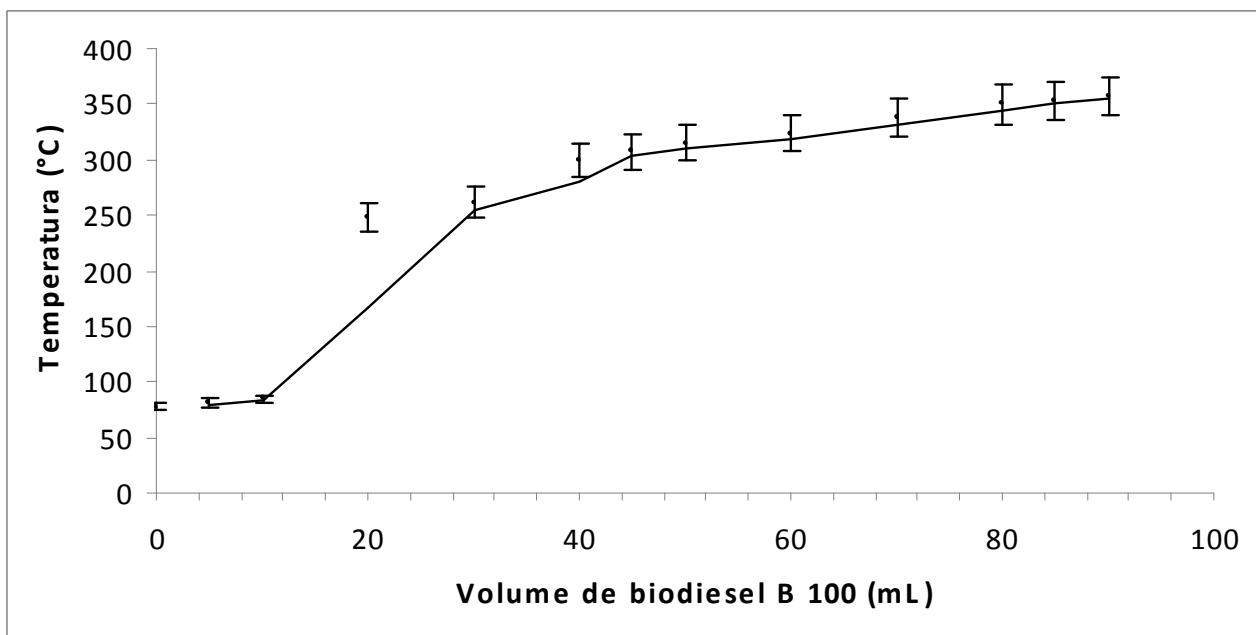


FIGURA 16 – Curva de destilação para mistura biodiesel + diesel B100.

Nota-se nas Figuras 14 a 16, que as curvas das misturas contendo de 50% de biodiesel em diesel, diferem significativamente da curva de destilação do diesel, provavelmente devido a elevada massa molar do biodiesel, também chamado de combustível pesado.

O índice de cetano (IC) está ligado à qualidade de ignição e apresenta correlação com o número de cetano. A especificação mínima par IC é 40 e máxima 60²⁵. Baixos valores de IC acarretam dificuldades de partida a frio, depósito nos pistões e mau funcionamento do motor. Valores altos de IC facilitam a partida a frio do motor, permitem aquecimento mais rápido do motor, reduzem a possibilidade de erosão dos pistões, impede a ocorrência de pós-ignição, possibilita funcionamento do motor com baixo nível de ruído e minimiza a emissão de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado.

O IC pode ser obtido pelas medidas de massa específica e pela temperatura para destilação de 50% do volume das amostras de diesel, biodiesel B100 e misturas B2, B10, B20, B50 e B90. O cálculo do índice de cetano pode ser feito utilizando-se a equação 3.

$$IC = 454,74 - (1641,416 \cdot D) + (774,74 \cdot D^2) - (0,554 \cdot B) + [97,803 \cdot (\log B)^2]$$

EQUAÇÃO 3

Onde:

D = Massa específica do combustível a 15 °C, gcm⁻³;

B = Temperatura da destilação de 50% do combustível, °C;

A Equação 3, definida e apresentada no método ASTM D4737 e também consta no método ASTM D976.

Na Tabela 7, são mostrados os resultados de índice de cetano para os combustíveis analisados neste trabalho.

TABELA 7 – Índice médio de cetano para o diesel, biodiesel B100 e misturas biodiesel + diesel: B2, B10, B20, B50 e B90.

Tipo de combustível	Índice de cetano
Diesel	49
Biodiesel, B100	46,5
Biodiesel + Diesel, B90	46,8
Biodiesel + Diesel, B50	49,2
Biodiesel + Diesel, B20	50,9
Biodiesel + Diesel, B10	50,7
Biodiesel + Diesel, B2	48,1

Nota-se pela Tabela 7, que os valores dos índices de cetano para as amostras estudadas são próximos de 45, ou seja, os valores de IC são baixos para o diesel e misturas diesel+biodiesel podendo ocasionar dificuldades de partida a frio, depósito nos pistões e mau funcionamento do motor de combustão.

Os espectros de infravermelho do diesel, biodiesel (B100) e misturas biodiesel + diesel (B2, B10, B20) são apresentados na Figura 17.

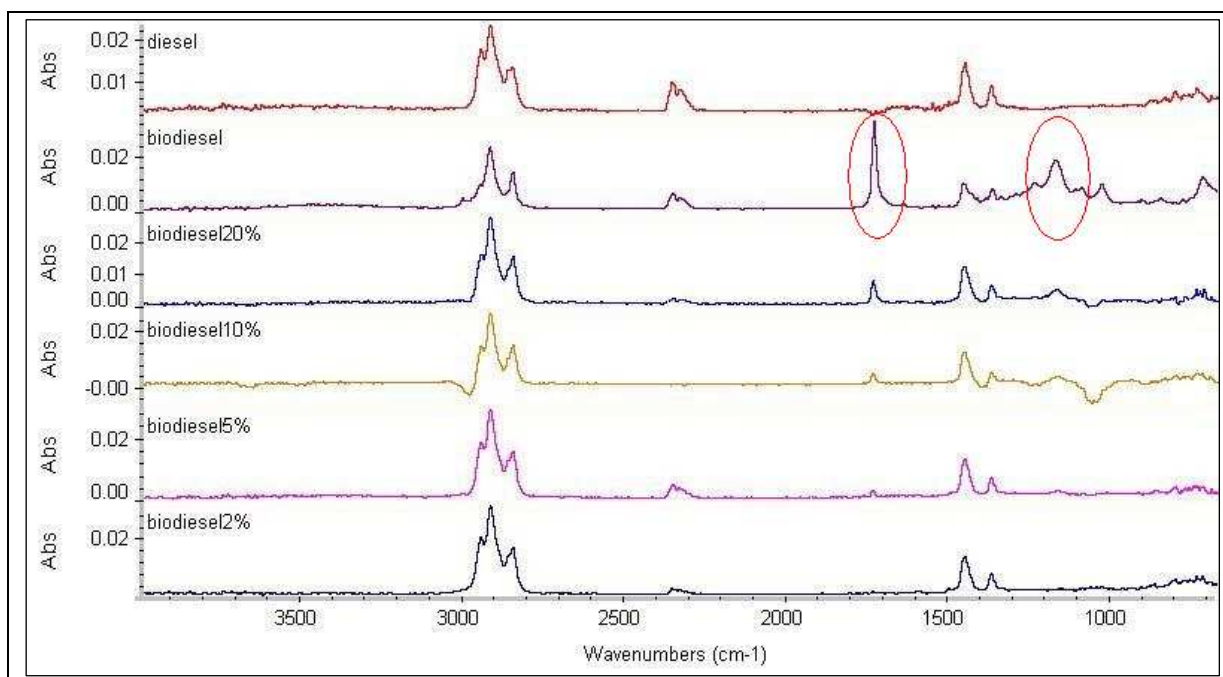


FIGURA 17 – Espectros de infravermelho das amostras de diesel, biodiesel e misturas biodiesel / diesel.

Comparando-se os espectros de infravermelho da figura 17, verifica-se a existência de picos a 1725 cm^{-1} referente ao grupo carbonílico ($\text{C}=\text{O}$), característico da estrutura do biodiesel, nota-se que o aumento deste pico é evidenciado com o aumento de teor de biodiesel no óleo diesel.

Verifica-se ainda a existência de picos característicos de éster ($\text{C}-\text{O}$) na amostra de biodiesel puro entre os comprimentos de onda de 1100 a 1300 cm^{-1} .

Os picos entre 2800 a 3000 cm^{-1} são característicos das ligações $\text{C}-\text{H}$, de compostos alifáticos que é o caso do biodiesel e do diesel.

Analisando então estas propriedades, comprova-se ainda mais que um aumento de teor biodiesel até 20% no óleo diesel não altera significativamente as características químicas do combustível automotivo.

4.3. DETECÇÃO DE BIODIESEL B100 LAVADO E NÃO LAVADO NA PRODUÇÃO DO B2.

Nesta parte experimental foram produzidas amostras de biodiesel B100 via rota etanólica, utilizando a oleaginosa soja e analisadas diferentes proporções de biodiesel em diesel. As amostras de biodiesel foram lavadas, não lavadas e neutralizadas.

O objetivo desta etapa experimental foi de verificar se as análises exigidas na referida portaria da ANP para a amostra B2, são determinantes quanto a qualidade da amostra mãe de biodiesel, designada de B100, como por exemplo, $\text{pH} = 7$, da amostra B100 lavada e neutralizada antes de se produzir a B2.

Foram utilizadas como técnicas: aspecto, cor visual, massa específica, pH , e condutividade.

Os resultados para a amostra gerada de B2 lavada e não lavada com ácido acético $0,01\text{ mol L}^{-1}$, são apresentados de acordo com a exigência para o Boletim de Conformidade pela ANP, na Tabela 8.

TABELA 8 – Resultados da amostra B-2, não lavada e não neutralizada para Boletim de conformidade conforme portaria ANP Nº 310 de 27/12/2001.

Características	Método	Especificação	Resultado
Aspecto	Visual	L.I.I.(*).	L.I.I.
Cor	Visual	Vermelho	2,0
Massa específica a 20°C/ Kg ^m ⁻³	NBR 7148	820 – 880	853,7
Ponto de fulgor Mínimo/ °C	ASTM D 56	38,0	43,5

(*) L.I.I. - Límpido e isento de impurezas.

Na Tabela 8, verifica-se que os resultados obtidos nestas análises estão em conformidade com as normas da ANP para a mistura biodiesel + diesel automotivo metropolitano, B2.

Na Figura 18, são apresentados os resultados em função da medida de pH.

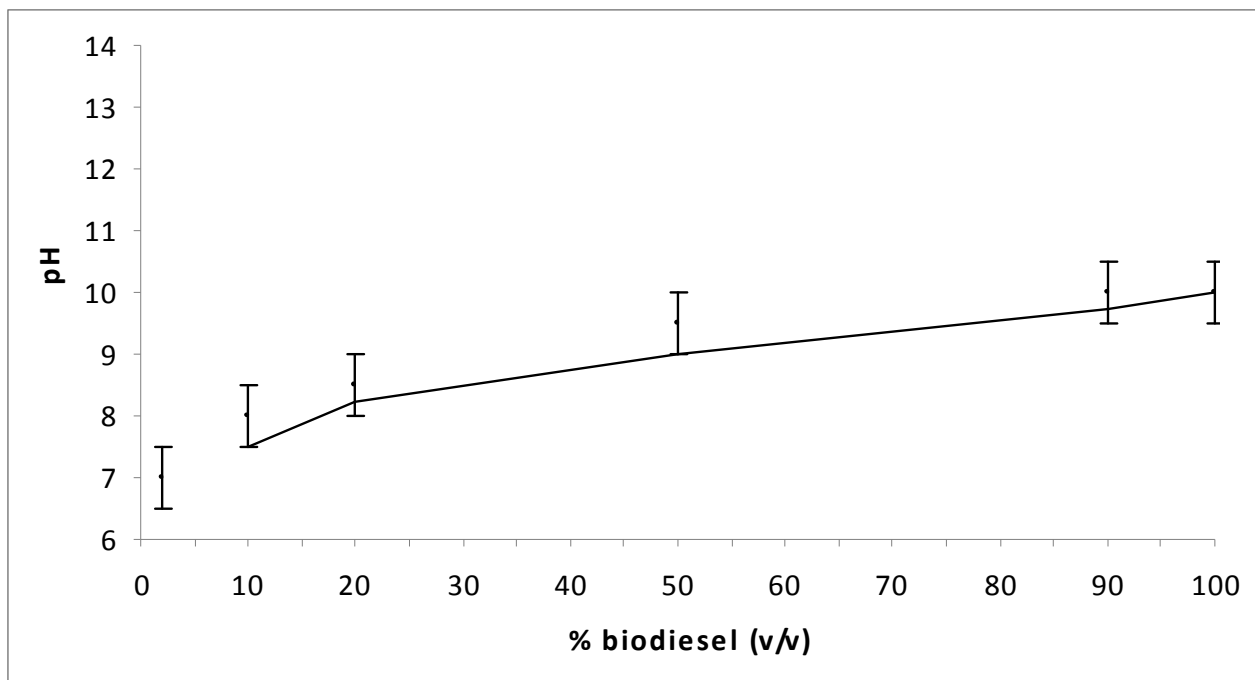


FIGURA 18 – Comportamento da % de biodiesel em diesel em função do pH, para amostras feitas de biodiesel B100, não lavado e não neutralizado.

Ao se analisar a Figura 18, observa-se que o B100 utilizado para se fazer o B-2 apresentava um pH de 10, como a mistura é 2% em volume de biodiesel em 98 % de diesel (pH = 7), fica evidente que a adição de 2 % biodiesel, não lavado e não neutralizado, gera uma amostra B2 dentro dos padrões exigidos pela resolução da ANP nº 310, de 27 de dezembro de 2001.

Na Figura 19, são apresentados os resultados em função da medida de condutividade da mistura de biodiesel + diesel.

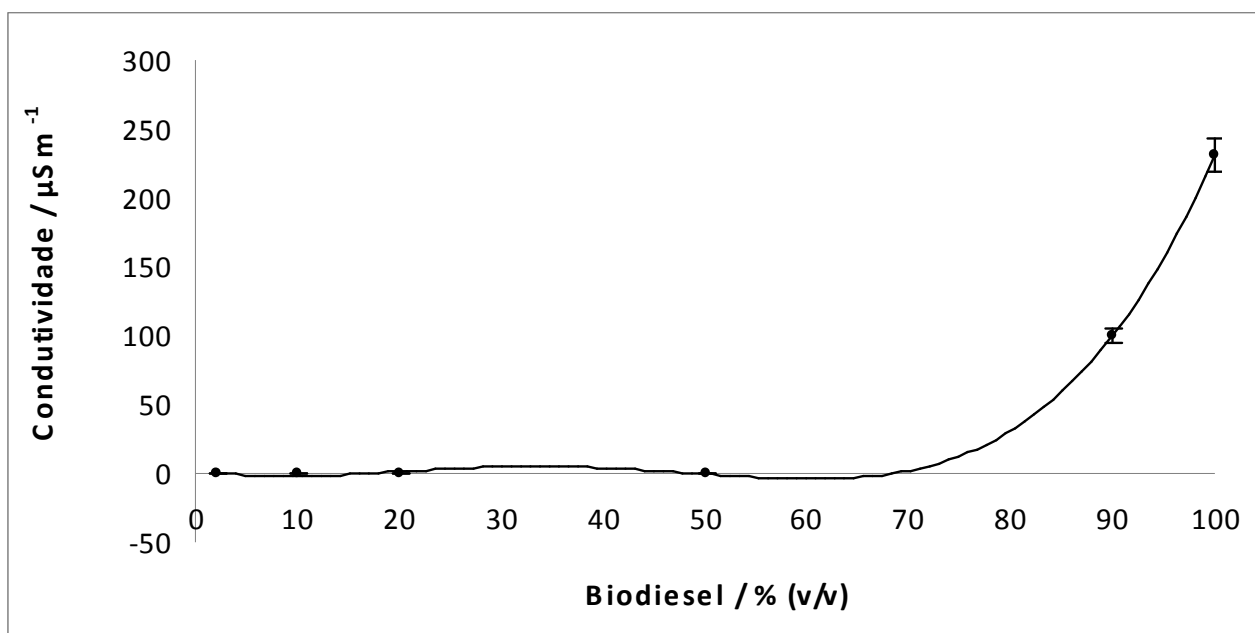


FIGURA 19: Comportamento da % de biodiesel em diesel em função da medida de condutividade, para amostras feitas a partir de um biodiesel B100, não lavado e não neutralizado.

Na Figura 19, verifica-se a não lavagem e neutralização do biodiesel B100, provoca mudança na medida de condutividade, porém não perceptível para a amostra B2, sugerindo que esta não seja uma medida correta para se averiguar se a amostra de B100 empregada para se fazer a B2 esteja dentro dos padrões exigidos pela ANP.

Verifica-se que as medidas mínimas exigidas pela ANP, vide Tabela 8, não garante a qualidade do combustível tipo B2 para veículos automotores, podendo provocar danos econômicos ao consumidor e até ambiental, devido a se estar utilizando uma amostra de combustível que poderá ocasionar danos, como por exemplo, a corrosão das peças metálicas dos veículos e dos tanques de armazenamento do B100.

5. CONCLUSÕES

- (1)** A produção de biodiesel B100 obtida a partir de diferentes oleaginosas, como soja, girassol e canóla, podem ocasionar mudanças de cores e valores diferenciados de massa específica, tornando-se necessário, sempre se conhecer a amostra B100 para se fazer misturas de biodiesel em diesel;
- (2)** As medidas de ponto de fulgor e de massa específica podem ser utilizadas para se quantificar o teor de biodiesel em diesel, desde que se conheça a amostra originária de biodiesel, B100;
- (3)** As medidas exigidas pela portaria ANP Nº 310 de 27/12/2001 para se averiguar a conformidade da amostra de mistura de biodiesel em diesel, B2, não é garantia da qualidade da amostra de origem, B100;
- (4)** Como prevenção da qualidade da mistura de biodiesel + diesel B2 deve-se utilizar no boletim de conformidade deste combustível, a análise de pH.

6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- (1)** Analise físicoquímicas de misturas de biodiesel + diesel, originadas de amostras de biodiesel de outras oleaginosas;
- (2)** Utilizar outras técnicas analíticas, como: cromatografia, espectrofluorimetria, termogravimetria, corrosividade;
- (3)** Estudar a degradação de misturas de biodiesel em água e solo;
- (4)** Estudar o grau de absorção de água em misturas de biodiesel, com e sem a presença de compostos orgânicos hidrofóbicos;

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – HOLANDA, A. Biodiesel e Introdução Social. Brasília, 2004.
- 2 – CHAIN, C.; NUCCI, J., P.,; RODRIGUES, L. De Volta ao Álcool. Isto é. São Paulo – SP. n. 1717, 2002, p. 76-77.
- 3 – FEROLLA, G., ISO 14000 - Desafios para o desenvolvimento tecnológico. Seminário realizado pela ABIPTI. Rio de Janeiro, 02-03 dez, 1999. Mimeografado.
- 4 – PARENTE, Expedito de Sá et alii., 2003. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Tecbio, Fortaleza, CE.
- 5 – MORAES, José R., 1981. Manual dos óleos vegetais e suas possibilidades energéticas. Confederação Nacional da Indústria, Departamento de Assistência à Média e Pequena Indústria.
- 6 – teses.eps.ufsc.br. Fatores Relevantes na Implementação de um Sistema de Gestão Ambiental com Base na Norma ISO 14001. Acesso: 18/10/2007.
- 7 – BURSZTYN et al., C&T para o desenvolvimento sustentável – Formulação e Implementação de Políticas Públicas Compatíveis com os Princípios do Desenvolvimento Sustentável definidos na Agenda 21. Disponível na Internet. http://www.mma.gov.br/port/SE/agen21/21_bras.html. 18 out. 07.
- 8 – VIOTTI, E. B. Ciência e Tecnologia e Desenvolvimento Sustentável – Tecnologia para processos Produtivos. Brasília, 1999. Mimeografado.
- 9 – ANP – Agência Nacional do Petróleo. Disponível em: www.anp.gov.br/ Acesso: 24, jan., 2008.
- 10 – GALLINA et al., Análises Físicoquímicas de Amostras de Biodiesel Obtidas de Diferentes Oleaginosas. XV Reunião da Regional Sul da Sociedade Brasileira de Química, Livro e Resumo, Ponta Grossa, 2008.
- 11 –YASSIN, A. ; FOLQUENIN, E. K. F.; TOMINAGA, T. T. ; CÓTICA, L. F. ; RODRIGUES, P. R. P. . Análises físicoquímicas de amostras de biodiesel e biodiesel + diesel automotivo. In: Seminário Internacional: Soja Recurso Renovável para Usos Industriais Não Alimentares, v. único, 2007, Rio de Janeiro.
- 12 – MURILLO et al. Performance Spectroscopy of Biodiesel in Outboard Diesel Engines. Journal of ScienceDirect. Vol. 86, p.1765 – 1771, August 2007.
- 13 – KUMKE et al. Fluorescence Spectroscopy of Polinuclear Aromatic Compounds in Environmental Monitoring. Journal of Fluorescence, n. 5, p. 139-153, 1995.
- 14 – VON MUHLEN et al. Lúpus eritomatoso Sistêmico: Acometimento Cutâneo/Articular. Revista da Associação Médica Brasileira. Vol. 52. N. 6. São Paulo.
- 15 – KNOTHE, Gerhard, 2001. Perspectivas históricas de los combustibles diesel basados em aceites vegetales. Revista A&G, 47, Tomo XII, No. 2.
- 14** – GOLDEMBERG, José, 1988. Energia para o desenvolvimento econômico. TAQ, TA Queiroz Editor.

- 16 – Característica do óleo Diesel. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/doc/petroleo/PD3297.doc>, acesso 22 de janeiro de 2008.
- 17 – Sérgio Machado Correa e Graciela Arbilla, AROMATIC HYDROCARBONS EMISSIONS IN DIESEL AND BIODIESEL EXHAUST, Atmospheric Environment, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.05.068, 6 pa'ginas, (2006).
- 18 – National Biodiesel Board; In: Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos; Instituto de Tecnologia do Paraná; Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior; Curitiba, PR, 19 a 22 de julho, 1998; p. 42.
- 19 – STI – MIC, 1985. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais (CETEG, MG), Série Documentos, No. 16.
- 20 – Ferrari, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A.; Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em ésteres etílicos, Caracterização Físicoquímica e Consumo Gerador de Energia. Química Nova, Brasil, março/abril v. 28, n. 1, 2005, p. 19-23.
- 21 – ENCINAR, J. M.; GONZÁLES, J. F.; SÁBIO, E; RAMIRO, M. J.; Industry Engineering, Chemical Research. 1999, p. 38, 2927.
- 22 – O Mito dos Biocombustíveis; Edivan Pinto, Marluce Melo e Maria Luisa Mendonça. Disponível na Internet. http://www.mma.gov.br/port/SE/agen21/21_bras.html. 18 out. 07.
- 23 – SHERIVE, R., N., BRINK, J. Indústria dos Processos Químicos. Rio de Janeiro: Guanabara, 2002, p. 469-486.
- 24 – ENCINAR, J. M.; GONZÁLES, J. F.; RODRIGUES, J. J.; TEJEDOR, A.; Energy Fuels. 2002, p. 16, 443.
- 25 – Diesel+ Biodiesel . <http://pt.wikipedia.org/wiki/Biodiesel> Acesso: 11, dez., 2007.
- 26 – Revista Biodiesel, Reportagem: “Agora é fato B2: é obrigatório”, Editora Letra Boreal, N° 23, pg. 22 a 23 Dezembro de 2007.
- 27 – G. ARZAMENDI et al., Monitoring of Biodiesel production: Simultaneous analysis of the transesterification products using size-exclusion chromatography, Chemical Engineering Journal, pg. 1-10, accept 12/05/2006.
- 28 – Revista Biodiesel, Reportagem: “Audiência sobre novas especificações será em janeiro”, Nota Brasil, Editora Letra Boreal, N° 23, pg. 08, Dezembro de 2007.
- 29 – Biodiesel. Disponível em: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Biodiesel#History>>. Acesso: 21, Jan., 2006
- 30 – Ponto de Fulgor. Disponível em: http://www.recife.pe.gov.br/pr/servicospublicos/emlurb/cadernoencargos/pavimentacao_PontodefulgorvasoabertoCleveland.pdf Acesso: 22, nov., 2007.
- 31 – Condutimetria. Disponível em: <<http://www.ufpa.br/ccen/quimica/condutimetria.htm>>. Acesso em: 26, jan., 2007.
- 32 – D. T. Sawyer e J. L. Roberts (autor de parte) Sensores Amperométricos e Voltamétricos. In BRETT, Ana Maria O.; BRETT, Christopher M. A.; Electroquímica Princípios, Métodos e Aplicações. Departamento de Química de Coimbra-Portugal. Livraria Almedina, 1996, p. 340.

33 – K. Toth, G. Nagy, Zs. Feher, G. Horvai e E. Pungor (autor de parte) Sensores Amperométricos e Voltamétricos. In BRETT, Ana Maria O.; BRETT, Christopher M. A.; Electroquímica Princípios, Métodos e Aplicações. Departamento de Química de Coimbra-Portugal. Livraria Almedina, 1996, p. 340.

34 – SOUZA, L. F.; RODRIGUES, Paulo R. P. - Análise de biodiesel por espectroscopia no infravermelho por reflexão total atenuada horizontal. In: XIII Encontro de Química da Região Sul. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005. CD.

35 – G. Arzamendi, E. Arguiñarena, I. Campo, L.M. Gand'ya, MONITORING OF BIODIESEL PRODUCTION: SIMULTANEOUS ANALYSIS OF THE TRANSESTERIFICATION PRODUCTS USING SIZE-EXCLUSION CHROMATOGRAPHY, Chemical Engineering Journal, doi:10.1016/j.cej.2006.05.009, 10 páginas, (2006).