

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ

DANIELA MARTINS TRINDADE

ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE BABAÇU E SOJA

CASCVEL
PARANÁ - BRASIL
MAIO – 2014

DANIELA MARTINS TRINDADE

ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE BABAÇU

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como Parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energia na Agricultura para obtenção do título de Mestre em Energia na Agricultura.

Professor Orientador: Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti.

CASCADEL
PARANÁ - BRASIL
MAIO-2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Ficha catalográfica elaborada por Helena Soterio Bejio – CRB 9ª/965

T753e Trindade, Daniela Martins
Estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel de babaçu e soja. / Daniela
Martins Trindade. — Cascavel, 2014.
44 p.

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti
Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.
Programa de Pós-Graduação em Energia na Agricultura

1. Biodiesel. 2. Babaçu. 3. Espectroscopia. I. Universidade Estadual do
Oeste do Paraná. II. Título.

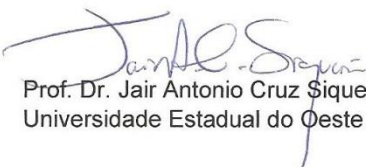
CDD 21.ed. 662.669


DANIELA MARTINS TRINDADE

“Estudo da Estabilidade Oxidativa do Biodiesel de Babaçu e Soja”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Energia na Agricultura em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Energia na Agricultura, área de concentração Agroenergia, **aprovada** pela seguinte Banca Examinadora:


Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel


Prof. Dr. Jair Antonio Cruz Siqueira
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel


Prof. Dr. Clayton Antunes Martin
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR/Toledo

Cascavel, 24 de junho de 2014.

*Dedico este trabalho
ao meu filho Pedro Antônio*

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente, a Deus pela minha vida.
- Aos meus pais que sempre me incentivaram.
- Ao Professor Orientador Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti, pelo conhecimento repassado nesta etapa e pela paciência para tirar todas as minhas dúvidas.
- Aos Professores e colaboradores do programa de pós-graduação em Energia na Agricultura que contribuíram para o meu desenvolvimento acadêmico.
- A Unioeste, por oferecer o programa de Mestrado.
- A CAPES pelo incentivo através da bolsa de pesquisa.
- Ao meu esposo Rodrigo Francisco.
- Luiza Beatriz Haas e Bruna Cristina Dutra que mesmo distante continuam sendo grandes amigas.
- A todos os colegas de turma que de alguma maneira colaboraram para a realização deste trabalho. Em especial a minha eterna amiga de turma Thais Cristina.
- Finalmente, a todos que de uma maneira ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de transesterificação de triglicerídeos.	7
Figura 2 - Matérias-primas usadas para a produção de biodiesel.	9
Figura 3 - Estruturas de ácidos graxos mais comuns em óleos vegetais.	10
Figura 4 - Palmeira de babaçu com fruto.	11
Figura 5 - Esquema do processo de oxidação dos triglicerídeos.	17
Figura 6 - Etapa da reação de transesterificação.	20
Figura 7 - Funil de separação biodiesel de soja.	20
Figura 8 - Funil de separação biodiesel de soja após repouso.	20
Figura 9 - Biodiesel de babaçu tempo zero e após oito horas stress térmico.	23
Figura 10 - Biodiesel de babaçu com ferro.	24
Figura 11 - Espectrômetro de infravermelho da Perkin Elmer.	26
Figura 12 - Espectrofotômetro UV-Visível Shimadzu. Modelo 1601 PC.	27
Figura 13 - Gráfico com o índice de acidez (I.A) do Biodiesel de babaçu puro e com contaminação dos metais (A) e com o ajuste linear nos valores iniciais de acidez (B).	30
Figura 14 - Gráfico do Índice de Acidez (I.A) do Biodiesel de Soja Puro e com Contaminação de Metais (A) e com o ajuste linear nos valores iniciais de acidez (B).	32
Figura 15 – Gráfico da absorvância para o biodiesel de soja sem metal com diferentes tempos de termotratamento	35
Figura 16 - Gráfico da absorvância para o biodiesel de soja com ferro e diferentes tempos de termotratamento.	35
Figura 17 - Gráfica da absorvância para o biodiesel de soja com cobre e diferentes tempos de termotratamento.	36
Figura 18 - Gráfico da absorvância para o biodiesel de babaçu sem metal e com diferentes tempos de termotratamento	36
Figura 19 - Gráfico com a absorvância em função do comprimento de onda para o biodiesel de babaçu com ferro e com cobre em função do tempo de termotratamento.	37
Figura 20 - Gráfico com o ln da absorvância relativa em função do tempo (h.) para a oxidação do biodiesel de babaçu.	38
Figura 21 - Gráfico com o ln da absorvância relativa em função do tempo (h.) para a oxidação do biodiesel de soja.	39

Figura 22 - Espectro de infravermelho do biodiesel de babaçu, na presença e ausência dos metais cobre (Cu) e ferro (Fe).	40
Figura 23 - Espectro de infravermelho do biodiesel de soja, na presença e ausência dos metais cobre (Cu) e ferro (Fe).	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Plantas oleaginosas disponíveis para produção de biodiesel no Brasil.....	8
Tabela 2 - Características das oleaginosas com potencial para produção de biodiesel.....	9
Tabela 3 - Composição em Ácidos Graxos do Óleo de Babaçu.....	12
Tabela 4 - Composição de ácidos graxos do óleo de soja.	13
Tabela 5 - Massa de Ferro Utilizado no Experimento.....	24
Tabela 6 - Massa de Cobre Utilizado no Experimento.....	25
Tabela 7 - Propriedades dos óleos vegetais.	28
Tabela 8 - Propriedades dos Biodieseis.....	29
Tabela 9 - Valores observados os coeficientes lineares (CL), angulares (CA) e coeficiente de Pearson (R) para os ajustes de curva das Figuras 13 B e 14 B.....	33
Tabela 10 - Índice de refração do biodiesel de soja na presença e ausência de metais.....	33
Tabela 11 - Índice de refração dos biodieseis de babaçu na presença e ausência de metais....	34

TRINDADE, DANIELA MARTINS, M. SC. UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ. MAIO, 2014. **ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE BABAÇU**. PROF. ORIENTADOR: REINALDO APARECIDO BARICCATTI, DR.

RESUMO

O biodiesel é um biocombustível de destaque, em virtude da capacidade de substituir parcial ou totalmente o diesel, com as vantagens de ser um combustível limpo, no entanto, o biodiesel está sujeito à degradação oxidativa. Assim o estudo da estabilidade oxidativa de diferentes biodiesels é grande importância para o desenvolvimento tecnológico. A degradação oxidativa ocorre devido à ação do ar, da luz, temperatura e umidade sendo essa ação acelerada quando os biodiesels são expostos a temperaturas elevadas ou em contato com agentes catalisadores. O presente trabalho tem como objetivo o estudo da estabilidade do biodiesel produzido a partir do óleo vegetal de babaçu e soja. Para o estudo da estabilidade dos biodiesels as amostras foram submetidas a stress térmico em estufa, a 130°C por um período de 8 horas. As análises realizadas para acompanhar o nível de oxidação dos biodiesels foram análise do índice de ácido, índice de refração e técnicas de espectroscopia UV-Vis e infravermelho. No estudo também foi abordados efeitos catalíticos dos metais na reação de oxidação do biodiesel de soja e biodiesel de babaçu comparando o efeito do metal em relação ao biodiesel sem o metal. Os resultados obtidos pelo índice de acidez indicou um aumento desde índice conforme o tempo de stress térmico no biodiesel de soja e no biodiesel de babaçu, também foi verificado o efeito catalítico dos metais ferro e cobre no biodiesel de soja e com menor intensidade no biodiesel de babaçu. Analisando o índice de refração do biodiesel do babaçu puro com biodiesel babaçu contaminado com metal não se verifica uma diferença significativa entre os índices de refração. As alterações nos espectros de UV-Vis do biodiesel de babaçu são de menor intensidade se comparado ao biodiesel de soja indicando uma maior estabilidade do biodiesel de babaçu. Os espectros de infravermelho indicaram que o biodiesel de babaçu sofre pouca alteração quando comparado ao de soja, indicando uma maior resistência à formação produtos da oxidação característica da região analisada.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel, Babaçu, Estabilidade, Espectroscopia.

TRINDADE, DANIELA MARTINS, M. SC. UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ. MAIO, 2014. **ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE BABAÇU**. PROF. ORIENTADOR: REINALDO APARECIDO BARICCATTI, DR.

ABSTRACT

The biodiesel is a biofuel prominent, because of the ability to partially or totally replace the diesel fuel with the advantages of being a clean fuel, however, biodiesel is subject to oxidative degradation, thus the study of the different oxidative stability of biodiesel and great importance for technological development. The oxidative degradation occurs due to the action of air, light, temperature and humidity with this fast-paced action when biodiesels are exposed to elevated temperatures or in contact with catalytic agents. The present work aims to study the stability of biodiesel produced from vegetable oil babassu and soybean. To study the stability of biodiesels samples were subjected to thermal stress in an oven at 130 ° C for a period of 8 hours. The analyzes performed to monitor the level of oxidation of biodiesels were analysis of acid value, refractive index and techniques UV-Vis spectroscopy and infrared. The study was also addressed catalytic effects of metals on the oxidation of soybean biodiesel and biodiesel from babassu comparing the effect of metal relative to biodiesel without the metal. The results obtained by the acid number indicated an increase as time since index of heat stress in soybean biodiesel and biodiesel from babassu, also the catalytic effect of iron and copper was found in soy biodiesel and less intensively in biodiesel babassu. Analyzing the refractive index of pure biodiesel with babassu biodiesel babassu not contaminated with metal is a significant difference between the refractive indices. Changes in UV-Vis spectra of babassu biodiesel are lower intensity compared to soybean biodiesel indicating greater stability of biodiesel from babassu. Infrared spectra indicated that the biodiesel Babassu suffers little change when compared to soybean, indicating a higher resistance to the formation of oxidation products characteristic of the area studied.

KEYWORDS: Biodiesel, babassu, stability, spectroscopy.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	V
LISTA DE TABELAS.....	VII
RESUMO.....	VIII
ABSTRACT	IX
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
2.1 OBJETIVOS GERAIS	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3 REVISÃO DE LITERATURA	5
3.1 ÓLEOS VEGETAIS COMO COMBUSTÍVEL	5
3.2 BIODIESEL	6
3.3 ÓLEOS VEGETAIS COMO MATÉRIA-PRIMA DO BIODIESEL.....	8
3.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ÓLEOS VEGETAIS.....	10
3.5 ÓLEO DE BABAÇU	11
3.6 ÓLEOS DE SOJA	13
3.7 ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL NO BRASIL.....	14
3.8 ESTABILIDADE OXIDATIVA.....	14
3.8.1 Processo hidrolítica	15
3.8.2 Degradação oxidativa.....	16
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	19
4.1 SÍNTESES DOS BIODIESEIS	19
4.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	21
4.2.1 Determinação da Densidade a 25°C	21
4.2.2 Viscosidade	22
4.3 TESTE DE ACELERAÇÃO DE OXIDAÇÃO	22
4.3.1 Oxidação Térmica a 130° C.....	23
4.4 MÉTODOS DE ANÁLISE DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO	25
4.4.1 Índice de acidez.....	25
4.4.2 Índice de refração a 40°C	26
4.4.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	26
4.4.4 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível	27

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1	ANALISES FÍSICO-QUÍMICA	28
5.1.1	Óleos vegetais	28
5.1.2	Biodiesel.....	29
5.2	ÍNDICES DE ACIDEZ	29
5.3	ÍNDICE DE REFRAÇÃO.....	33
5.4	ANALISE ESPECTROSCOPIA UV-VIS	34
5.5	ANÁLISE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....	39
6	CONCLUSÃO	41
7	REFERÊNCIAS	42

1 INTRODUÇÃO

A atual matriz energética mundial é, em sua grande maioria, dependente de combustíveis oriundo do petróleo. As preocupações relacionadas ao esgotamento ou estagnação deste recurso, o aumento de consumo de combustível e os problemas ambientais levaram a avanços significativos em pesquisa e desenvolvimento de combustíveis proveniente de recursos renováveis.

Diversas medidas já foram adotadas para diminuição gradativa da utilização do petróleo como combustível, entre elas, o uso e estudo dos biocombustíveis, dentre estes biocombustíveis, destacam-se o biodiesel e o etanol. O biodiesel é um biocombustível promissor na substituição parcial ou total do diesel, e tem grandes vantagens ambientais diminuindo as emissões de gases poluentes como dióxido de carbono, monóxido de carbono, dióxido de enxofre e hidrocarbonetos aromáticos (LA ROVERE et al., 2011).

Quimicamente o biodiesel é constituído por ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, obtidos a partir de óleos vegetais ou gorduras animais através da reação química de transesterificação. Esse processo é relativamente simples, os óleos ou gorduras reagem com álcoois de cadeia curta como o etanol e metanol na presença de um catalisador produzindo o biodiesel e liberando a glicerina. O álcool mais utilizado para a produção de biodiesel em escala comercial é o metanol, este apresenta uma alta reatividade e facilidade de purificação quando comparado aos demais. (LÔBO et al., 2009)

No Brasil há uma grande variedade de óleos vegetais que podem ser utilizados na produção do biodiesel. Devido à sua grande extensão territorial o país possui diversidade de clima e solo, que proporciona a produção de diferentes espécies como mamona, dendê, soja e girassol, dentre estes o óleo de soja é a principal matéria prima utilizada para produção de biodiesel no Brasil, entretanto, sua aplicação como alimento coopera de forma negativa como matéria prima para biodiesel (LA ROVERE et al., 2011).

O óleo de babaçu é uma alternativa para a produção de biodiesel. Este óleo tem características excelentes para produção de biodiesel, devido sua composição ser 44% de ácido láurico (C 12: 0), um ácido graxo saturado de cadeia curta que reagem facilmente em uma reação de transesterificação (LIMA et al., 2007).

Embora as pesquisas indiquem que o biodiesel é uma excelente alternativa aos combustíveis derivados do petróleo como o diesel, existe o desafio para manter qualidade deste biocombustível. Ao contrário do diesel que mantém as suas propriedades físicas e

químicas alterando pouco ao longo da estocagem, o biodiesel é muito sensível à degradação oxidativa devido alto teor de ésteres insaturados, especialmente os ésteres poli-insaturados, que podem ser facilmente oxidados. Esses processos oxidativos afetam diretamente a qualidade do biocombustível (SANTOS, 2011).

Os compostos formados no processo de oxidação são ácidos, aldeídos, ésteres, cetonas, peróxidos e álcoois. A formação destes produtos podem comprometer as propriedades do combustível elevando sua acidez e a sua viscosidade, alterando a qualidade do combustível e prejudicando o motor e seu desempenho (XIN et al.,2009).

A estabilidade oxidativa está diretamente relacionada ao o número de insaturações dos ésteres que compõem o biodiesel, que varia de acordo com cada matéria-prima utilizada na síntese do biodiesel. Quanto mais insaturações presente na cadeia carbônica do éster, mais susceptível a degradação oxidativa. A estocagem do biodiesel também é um fator importante, já que a estabilidade do biodiesel pode ser prejudicada pelas condições do ambiente como o calor, luz, umidade, ar atmosférico e metais, podendo acelerar as reações de oxidação. (XIN et al.,2009).

Estudos indicam que os metais estão entre os principais fatores que aceleram a perda de estabilidade do biodiesel, catalisando as reações de oxidação, até mesmo em pequenas concentrações de contaminantes metálicos foi verificado esse efeito prejudicial. Estes metais estão presentes principalmente nos tanques de estocagem e a sua ação ocorre pelo contato direto do combustível com a superfície do tanque ou pela presença de sedimentos metálicos (SARIN et al, 2009; YANG et al, 2013).

A degradação do biodiesel é estudada através da avaliação de vários parâmetros físico-químicos, tais como, índice de peróxido, índice de acidez, índice de iodo, viscosidade e as impurezas insolúveis. O teste Rancimat é o método padrão especificado pela norma EN-14112 utilizado para determinar sua estabilidade oxidativa do biodiesel, este método consiste na determinação da condutividade dos produtos formados pela oxidação do biodiesel, esta medida é realizada a uma temperatura de 110° C em um período de no mínimo 6 horas(YANG et al. 2013).

O Rancimat não é a única técnica que fornece informação da qualidade do Biodiesel, a espectroscopia no infravermelho é outro método que pode ser utilizado para avaliar o nível de oxidação. Pois dentre os produtos de oxidação temos a formação de grupamentos carbonílicos, no entanto poucos são os estudos que relaciona a estabilidade e este método (FURLAN *et al.*, 2010).

Neste trabalho foi estudada a estabilidade do biodiesel de Babaçu correlacionando com o biodiesel de soja. A escolha do biodiesel de soja como padrão, foi devido ao óleo de soja ser a principal matéria prima para produção do biodiesel no Brasil. O estudo sobre o biodiesel de babaçu gerou interesse devido a composição química do óleo de babaçu.

Para testar a estabilidade do biodiesel de soja e biodiesel de babaçu estes foram submetidos a stress térmico por um período de oito horas em estufa. Foi verificado através de análise físico-química e técnicas espectroscópicas, as alterações induzidas pela temperatura em ambos biocombustíveis de forma que se estabeleça o quanto o biodiesel de babaçu é mais ou menos estável que o biodiesel de soja. Neste estudo também são abordados efeitos catalíticos dos metais na reação de oxidação de ambos biodieseis, comparando o efeito do metal em relação ao biodiesel sem o metal.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

- a) O presente trabalho tem como objetivo estudar a estabilidade do biodiesel de babaçu, comparando-o ao biodiesel de soja;
- b) Avaliar o efeito de metais sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel de babaçu e do biodiesel de soja.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Comparar a estabilidade do biodiesel de babaçu e biodiesel de soja;
- b) Analisar o índice de acidez dos biodieseis de babaçu e soja puro, bem como o efeito dos metais cobre e ferro sobre este índice, sujeito a diferentes tempos de stress térmico;
- c) Analisar o índice de refração dos biodieseis de babaçu e soja puros e na presença dos metais cobre e ferro quando sujeito à diferentes stress térmicos;
- d) Verificar as alterações espectrais na região do UV-Vis e infravermelho dos biodieseis de babaçu e soja na presença e ausência dos metais cobre e ferro quando sujeito à diferentes tempos de stress térmico.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 ÓLEOS VEGETAIS COMO COMBUSTÍVEL

A utilização de óleo vegetal como combustível não é um fato novo, em 1900 Rudolf Diesel apresentou um protótipo de motor na Feira Mundial de Paris, que utilizava como combustível o óleo de amendoim e este tinha uma maior eficiência que os motores a vapor usados na época. Este motor de combustão interna, que levou seu nome, era alimentado por petróleo filtrado, óleos vegetais e até mesmo por óleos de peixe. Devido abundância da oferta de petróleo e preço acessível, o petróleo filtrado era o combustível preferido na época (SUAREZ et al., 2007).

No período da segunda Guerra Mundial (1939 a 1945) as rotas de abastecimento foram limitadas causando a falta e aumento no valor dos combustíveis derivado de petróleo, este acontecimento instigou a busca por fontes alternativas de combustíveis para substituir o petróleo (POUSA et al., 2007).

Uma alternativa para substituição do petróleo bastante utilizada nesta época foi óleo vegetal como combustível. Vários países como China, a Índia e a Bélgica utilizaram o óleo vegetal puro como combustível, porém o uso desse combustível apresentava problemas como a dificuldades para obter uma boa combustão, devido a sua elevada viscosidade, o que impedia uma adequada injeção nos motores, gerando assim depósitos de carbono nos cilindros e nos injetores, requerendo uma manutenção constante. A pesquisa realizada para resolver esses problemas conduziu ao uso da reação de transesterificação e em 1937 o cientista belga, G. Chavanne patenteou o processo de transesterificação (KNOTHE, 2001).

O desenvolvimento dos combustíveis de origem vegetal foi praticamente abandonado quando o fornecimento de petróleo foi restabelecido. No entanto as crises no mercado de energia e a preocupação ambiental levaram a um novo movimento voltado para a pesquisa e produção de combustíveis alternativos produzidos a partir de fontes renováveis (SUAREZ et al., 2007).

No Brasil em resposta à escassez de petróleo durante as décadas de 1970 e 1980, o Governo Federal criou em 1980 o PROALCOOL um programa que regulamentou o uso do etanol hidratado e iniciou o uso do etanol anidro misturado à gasolina. O governo brasileiro também criou nesta mesma época o PRO-ÓLEO, Plano de Produção de Óleos Vegetais para fins energéticos, este programa previa a adição de 30% de óleo vegetal no óleo diesel, com perspectivas para sua substituição integral em longo prazo. Em 1983 foi lançado o Programa

Nacional de Óleos Vegetais para Produção de Energia, esse programa tinha o intuito de estimular a produção de biodiesel a partir de oleaginosas, porém o programa foi interrompido em 1985 devido à redução dos preços do petróleo (WEHRMANN et al., 2006).

No final do século 20, o Governo Federal reiniciou a discussão sobre o uso do biodiesel como forma de substituição de diesel de petróleo, onde muitos estudos foram feitos por comissões interministeriais em parceria com universidades e centros de pesquisa. A portaria nº 702 de 30 de outubro de 2002 do Ministério da Ciência e Tecnologia, que estabeleceu o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel – PROBIODIESEL, com intuito de promover o desenvolvimento científico e tecnológico de biodiesel a partir de ésteres etílicos de óleos vegetais puros e/ou residuais obtidos através da reação de transesterificação. Esse programa foi oficialmente a partir da lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 (ANP, 2013).

Atualmente todo diesel comercializado no Brasil tem adição de no mínimo 5% de biodiesel. Esse percentual de adição de biodiesel foi estabelecido pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União em 26 de outubro de 2009. Esta lei entrou em vigor em janeiro de 2010. O Brasil hoje é um grande produtor de biodiesel e tem apresentado um ritmo crescente, em 2013 o país produziu 2,9 bilhões de litro de biodiesel (ANP, 2014).

3.2 BIODIESEL

O biodiesel é definido como sendo um combustível alternativo composto de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa derivados de fontes renováveis, o biodiesel puro é designado B-100. Este combustível é obtido pela conversão de óleos vegetais ou gorduras animais através da reação de transesterificação (Figura 1) e tem como co-produto a glicerina (KNOTHE et al., 2006).

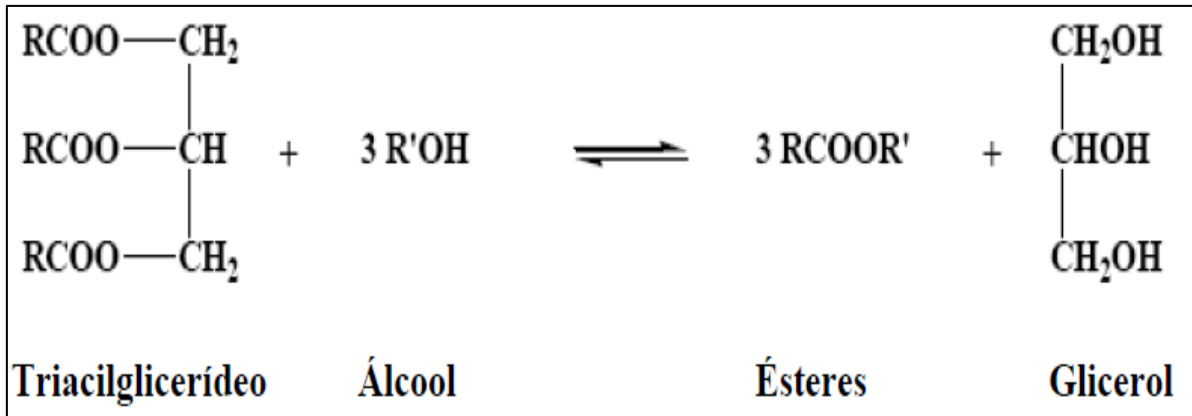


Figura 1 - Reação de transesterificação de triglicerídeos.
Fonte: Knothe *et al.*(2006).

A transesterificação de óleos vegetais é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, em cada etapa produz uma molécula de éster alquílico de ácido graxo, sendo o mono- e diacilglicerídeos, os intermediários da reação, e o glicerol, também chamado de glicerina, o subproduto. Nesta reação ocorre a substituição do propanotriol por um álcool primário de cadeia curta como o metanol e etanol, sendo reação de equilíbrio e ocorre essencialmente pela mistura dos reagentes com um catalisador para aumentar a velocidade de formação dos ésteres (SOLOMON; FRYHLE, 2002).

A reação de transesterificação óleos ou gorduras é catalisada por ácidos, bases ou enzimas, sendo os catalisadores básicos mais empregados. Estes fornecem um alto rendimento na reação com baixo custo. Dentre os catalisadores básicos os alcóxidos são mais ativos com rendimento superiores a 98% na reação de transesterificação, no entanto são mais sensíveis à presença de água, os hidróxidos de sódio e de potássio, embora menos ativos, apresentam menor custo e promovem rendimentos satisfatórios (LÔBO *et al.*, 2009).

O metanol e o etanol são os álcoois mais utilizados na transesterificação de óleos e gorduras. O metanol é amplamente aplicado na produção de biodiesel em escala comercial e, por ser mais reativo, implica em menor temperatura e tempo de reação. O etanol, além de ter produção consolidada no Brasil, é consideravelmente menos tóxico, é renovável e produz biodiesel com maior número de cetano e lubricidade. Uma desvantagem do etanol está no fato deste promover uma maior dispersão da glicerina no biodiesel, dificultando a sua separação.

Estudos já demonstraram que o diesel pode ser substituído totalmente pelo biodiesel. Este apresenta vantagens sobre o diesel de petróleo, como é proveniente de fontes renováveis possui uma combustão mais limpa, minimizando a poluição atmosférica. Sua utilização diminui a emissão de gases causadores do efeito estufa (MEHER *et al.*, 2006).

O outro fato importante na produção do biodiesel é o desenvolvimento social e econômico, porque reduz a quantidade de diesel importado e aumenta o investimento na agricultura, gerando mais empregos e desenvolvimento na agricultura. Garcez e colaboradores realizaram um estudo, analisando a Política de Biodiesel no Brasil (PNB), identificando esses avanços sociais e econômicos, gerado com utilização do biodiesel (GARCEZ; VIANNA, 2009).

3.3 ÓLEOS VEGETAIS COMO MATÉRIA-PRIMA DO BIODIESEL

As matérias-primas para a produção de biodiesel são óleos vegetais, gordura animal e gorduras residuais, sendo o óleo vegetal a principal matéria-prima utilizada no processo de produção do biodiesel.

Os fatores como a geografia, o clima e a economia determinam o óleo vegetal de maior interesse para uso potencial na produção do biodiesel. Nos Estados Unidos, o óleo de soja é principal matéria-prima para a produção biodiesel, na Europa é o óleo de colza e o óleo de palma é muito utilizado em países tropicais (KNOTHE, 2006).

No Brasil a grande extensão territorial favorece produção de diversas espécies de oleaginosas. Cada região do país possui clima e solo diferente, essa característica contribui para diversidades de espécies cultivadas. A Tabela 1 mostra as principais oleaginosas utilizadas na produção de biocombustível por região brasileira.

Tabela 1 - Plantas oleaginosas disponíveis para produção de biodiesel no Brasil.

Região	Óleos Vegetais Disponíveis
Norte	Dendê, babaçu e soja
Nordeste	Babaçu, soja, mamona, dendê, algodão e cocô
Centro-Oeste	Soja, mamona, algodão, girassol, dendê e gordura animal
Sudeste	Soja, mamona, algodão e girassol
Sul	Soja, milho, colza (canola), girassol e algodão

Fonte: Parente (2003).

As características das oleaginosas como a composição química do óleo extraído, percentual de óleo na semente, rendimento de óleo por unidade de área plantada e custo para extração do óleo também devem ser considerado na seleção da matéria-prima utilizada na produção do biodiesel (PINTO et al., 2005).

A Tabela 2 indica o potencial para produção de óleo, considerando valores de produtividade e teor de óleo das oleaginosas com potencial para produção de biodiesel.

Tabela 2 - Características das oleaginosas com potencial para produção de biodiesel.

Oleag.	Prod.1000 t	Rend. (kg/ha)	Teor de óleo (%)	Custo R\$/t
Dendê	772	9.123	22	283
Babaçu	ND	842	66	333
Girassol	60	1.500	44	606
Mamona	99	768	48	813
Soja	52.017	2.800	18-20	1.609

Fonte: Conab (2008).

ND - Não Disponível

Analisando a Tabela 2 a soja não é a opção mais atrativa para produção de biodiesel, em relação ao teor de óleo e custo de produção do seu óleo, quando comparada com outras oleaginosas. No entanto segundo dados da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), dentre as oleaginosas, a soja é a principal matéria-prima utilizada para a produção do biodiesel, representando uma parcela de cerca de 68% do total das matérias-primas usadas para a produção de biodiesel, conforme ilustrado na Figura 2 (ANP, 2014).

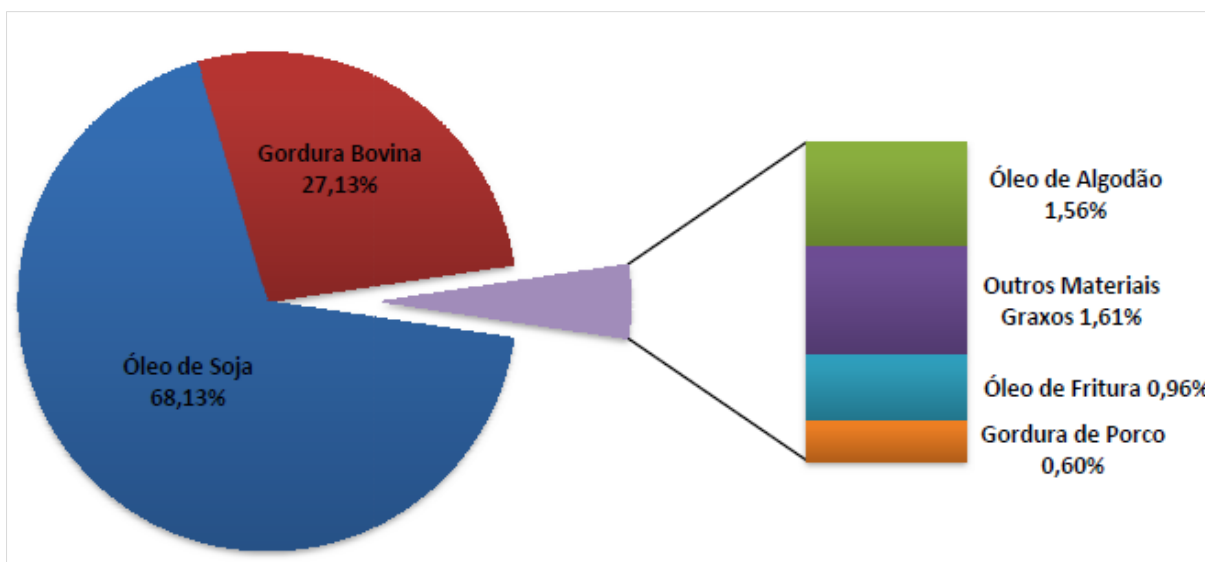


Figura 2 - Matérias-primas usadas para a produção de biodiesel.

Fonte: ANP/ Dezembro 2013

A soja é a principal matéria-prima, uma vez que essa dispõe de uma oferta muito grande do óleo, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil provem dessa oleaginosa,

segundo Amélio Dall’Agnol o grão se mantém como líder no mercado por ser uma cultura amplamente conhecida, que tem uma cadeia produtiva estabelecida e uma tecnologia agrícola já bem desenvolvida (DALL’AGNOL, 2008).

3.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ÓLEOS VEGETAIS

As características do biodiesel dependem da composição química dos óleos utilizados em sua produção, portanto é importante o conhecimento da sua composição para prever a qualidade do biodiesel. Todas as características química e física do óleo são transferidas para o biodiesel.

Os óleos vegetais são constituídos principalmente de triglicerídeos (TG), cerca de 90% a 98% e uma quantidade menor de monoglicerídeos (MG) e diglicerídeos (DG), ácidos graxos livres (AGL), fosfolipídios, fosfatídeos, carotenos, tocoferóis, compostos de enxofre e traços de água (ABREU *et al.*, 2010).

Os triglicerídeos são ésteres formados por três ácidos graxos e glicerol. Os óleos vegetais são formados por triglicerídeos de ácidos graxos de cadeia longa, que varia de 16 a 20 átomos de carbono. Os ácidos graxos mais comuns presentes em óleos vegetais são os ácidos: esteárico (C18:0), oleico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3). A Figura 3 representa as estruturas de ácidos graxos mais comuns em óleos vegetais.

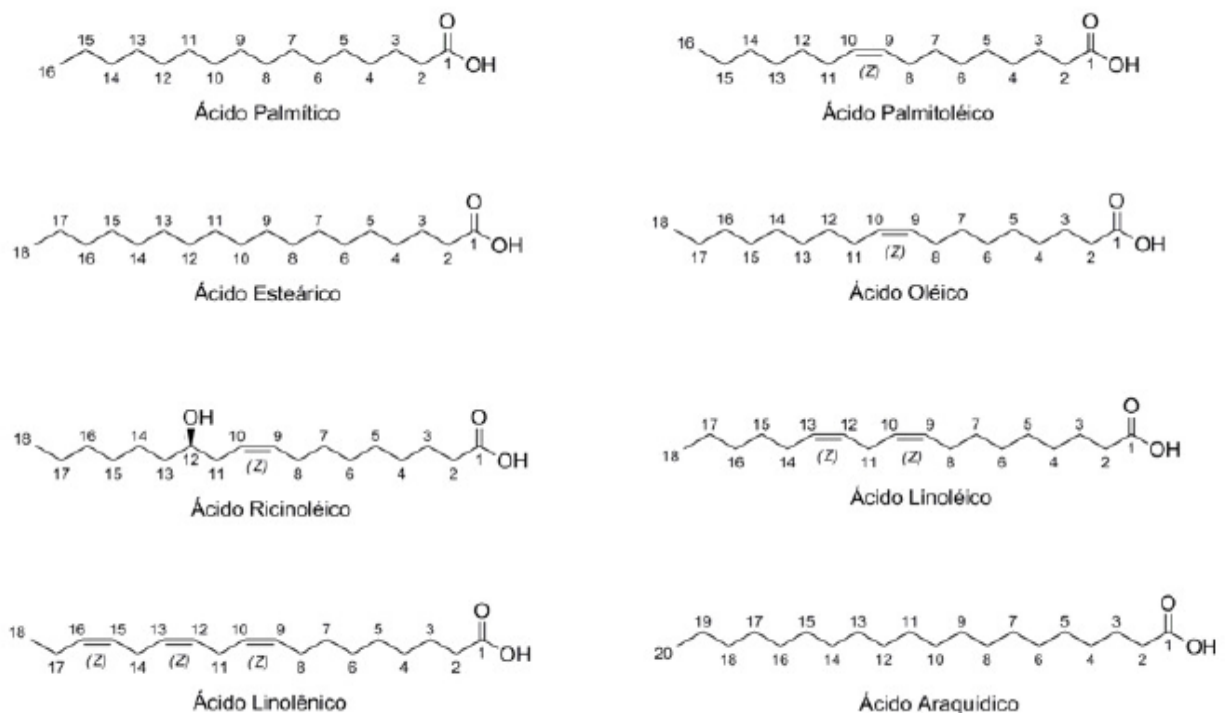


Figura 3 - Estruturas de ácidos graxos mais comuns em óleos vegetais.
Fonte: Moretto e Fett (1998).

Os ácidos graxos diferem entre si basicamente pelo comprimento da cadeia carbônica e pelo número e localização das insaturações, frequentemente assumindo configuração do tipo *cis*. A configuração *cis* da ligação dupla confere à cadeia do ácido graxo uma rigidez estrutural que influencia as propriedades químicas e físicas do óleo (MORETTO; FETT, 1998).

O comprimento e o número de insaturações da cadeia carbônica dos ácidos graxos dos óleos são fatores determinantes das propriedades do biodiesel. O tamanho da cadeia carbônica interfere no número de cetanos, no calor de combustão, no ponto de fusão e de ebulição do combustível, quanto maior a cadeia carbônica mais elevada são essas propriedades. O aumento no número de insaturações causa uma diminuição da estabilidade oxidativa, além de reduzir os valores de calor de combustão, do número de cetanos e dos pontos de fusão e de ebulição. Porém, uma cadeia mais insaturada eleva a fluidez do combustível (ABREU *et al.*, 2010).

3.5 ÓLEO DE BABAÇU

O babaçu (*Orbignya phalerata*, Mart.) é uma das mais importantes palmeiras brasileiras nativo das regiões norte e nordeste. As palmeiras de babaçu (Figura 4) encontram em torno do sul da bacia amazônica, porém são nos Estados do Maranhão, Piauí e Tocantins que se concentram as maiores extensões de matas onde predominam os babaçus. No Nordeste brasileiro há uma área de cerca de 12 milhões de hectares plantados com babaçu, sendo que a maior parte está concentrada no estado do Maranhão (LIMA *et al.*, 2007).



Figura 4 - Palmeira de babaçu com fruto.
Fonte: Embrapa (2013).

O óleo extraído da semente de babaçu (*Orbinya sp*) possui uma coloração amarelo transparente e devido a sua composição ser predominantemente de ácidos graxos saturados, este é considerado um óleo não comestível, devido a alta concentração de ácidos graxos saturados. O coco do babaçu possui em média 7% de amêndoas, das quais são extraídos cerca de 65% de óleo, com (PAIVA et al., 2013).

O óleo de babaçu é constituído por ácidos graxos saturados e insaturados, o ácido láurico (C 12:0) é predominante conforme o demonstrado na Tabela 3. Este fato facilita a reação de transesterificação, pois o ácido láurico possui cadeia carbônica curta que permite uma interação mais efetiva com o agente transesterificante, de modo que se obtém um biodiesel com excelentes características físico-químicas que atende às especificações da Agência Nacional do Petróleo – ANP (LIMA et al., 2007).

Tabela 3 - Composição em Ácidos Graxos do Óleo de Babaçu.

Ácido Graxo	Composição de Ácidos Graxos (%)
Ácido Caprílico (C8:0)	5,0
Ácido Cáprico (C10:0)	6,0
Ácido Láurico (C12:0)	44,0
Ácido Mirístico (C14:0)	17,0
Ácido Palmítico (C16:0)	8,0
Ácido Estearico (C18:0)	4,5
Ácido Oléico (C18:1)	14,0
Ácido Linoléico (C18:2)	2,0

Fonte: Adaptado (LIMA et al., 2007).

A predominância de ácidos graxos saturados na composição do óleo de babaçu indica que este é uma matéria-prima excelente para produção de biodiesel. Cadeias saturadas nos ácidos graxos indica uma maior resistência à oxidação e maior número de cetano (PAIVA et al., 2013).

Estudos realizados por Teixeira e Carvalho indicaram que o Babaçu tem potencial para contribuir para a matriz energética através do desenvolvimento de um sistema agrossilvicultural, considerando benefícios energéticos com a exploração sustentável desses recursos de biomassa, garantindo o desenvolvimento social, sendo de grande importante na região nordeste que é considerada uma região de baixo desenvolvimento econômico (TEIXEIRA; CARVALHO, 2007).

3.6 ÓLEOS DE SOJA

A soja (*Glycine Max (L.) Merril*), uma das mais importantes oleaginosas do mundo, apresenta um alto teor proteico em seus grãos, superior às demais oleaginosas. Originária da Ásia foi introduzida no Brasil em 1882, partir de 1950 a cultura da soja expandiu devido aos programas de incentivo do governo para a agricultura e, durante década de 1970 tornou a principal cultura agrícola do país (PASIN, 2007).

Os principais produtos do processo de esmagamento dos grãos de soja são o óleo e o farelo. São utilizados como insumos em vários segmentos da indústria. Nos últimos anos destacou o uso do óleo de soja na produção do biodiesel. Os principais produtores mundiais de óleo de soja são os Estados Unidos, Brasil e Argentina. Atualmente, a produção nacional é liderada pelos estados de Mato Grosso, Paraná, Rio Grande do Sul e Goiás (MAPA, 2011).

O óleo de soja é constituído por ácidos graxos saturados e insaturados. O ácido insaturado é predominante no óleo de soja contém em média 54% de ácido linoleico (C18:2) e 24% de ácido oleico (C18:1), como pode ser observado na Tabela 4. O ácido linoleico e ácido oleico são os principais responsáveis pela susceptibilidade à oxidação do óleo de soja.

Tabela 4 - Composição de ácidos graxos do óleo de soja.

No. de carbonos	Ácidos graxos	Concentração (%)
C12:0	láurico	0,1 (máx.)
C14:0	mirístico	0,2 (máx.)
C16:0	palmítica	9,9 -12,2
C16:1 (9)	palmitoléico	traços-0,2
C18:0	esteáric	3 - 5,4
C18:1 (9)	oléico	17,7-26
C18:2 (9,12)	linoléico	49,7 - 56,9
C18:3 (9,12,15)	linolênico	5,5 - 9,5
C20:0	araquídico	0,2 - 0,5
C20:1 (5)	gadoléico	0,1 - 0,3
C22:0	behênico	0,3 - 0,7
C22:1	erúxico	0,3 (máx.)
C24:0	lignocérico	0,4 (máx.)

Fonte: Neto (2000).

3.7 ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL NO BRASIL

Devido a grande diversidade de matéria-prima para a produção do biodiesel e a variedade de técnicas de obtenção do mesmo, foi estabelecido especificações para garantir a qualidade do biodiesel. Atualmente no Brasil, para o biodiesel ser comercializado tem que seguir um padrão de qualidade regulamentado pela ANP. Os padrões de qualidade para o biodiesel mais conhecido e usado como referência são os EN 14.214 utilizados pela União Europeia e ASTM D-6751 usado nos Estados Unidos. No Brasil a ANP definiu as especificações para a comercialização do biodiesel similares à europeia e à americana (LÔBO et al., 2009).

De acordo com Lôbo et al (2009) os parâmetros de qualidade do combustível são divididos em dois grupos: os físicos (densidade, viscosidade, ponto de fulgor, número de cetano, resíduo de carbono, % enxofre total, e cinzas sulfatadas) e os químicos que são os relativos à composição e pureza dos ésteres de ácidos graxos.

A Resolução nº 42 de 24 de novembro de 2004 da ANP, estabelece as especificações do biodiesel a ser acrescido ao diesel comercializado no Brasil. Dentre os parâmetros estabelecidos pela ANP, estão a estabilidade oxidativa. As especificações adotadas para o biodiesel B100 segue a Resolução da ANP no 7/2008 (ANP, 2013).

A estabilidade oxidativa afeta diretamente a qualidade do combustível, esta especificação foi incluída na norma europeia EN 14214. No Brasil esta determinação é realizada de acordo com método EN 14112, e integra o Regulamento Técnico da ANP que regula a qualidade do biodiesel no país.

3.8 ESTABILIDADE OXIDATIVA

A estabilidade à oxidação é um parâmetro de grande importância para o controle da qualidade do biodiesel. O uso de óleo combustível degradado causa problemas operacionais no motor, como entupimento do filtro de combustível, comprometendo o desempenho do motor.

Para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel são utilizados testes de oxidação acelerada. Dentre os quais o método do Rancimat é o oficial e baseia-se na metodologia do ensaio acelerado proposto inicialmente por Hadorn e Zurcher. Esse método consiste em expor a amostra a um fluxo de ar (10 L/h) a 110°C. (KNOTHE, 2006).

O biodiesel é mais suscetível ao processo de oxidação do que os combustíveis fósseis convencionais, isso se deve ao fato do biodiesel ser composto principalmente por ésteres graxos enquanto que os combustíveis fósseis têm como composição principal os hidrocarbonetos (YANG et al., 2013).

Alterações de qualidade do biodiesel por oxidação eleva a acidez aumentando assim a corrosividade do combustível, aumento da viscosidade e a produção de compostos poliméricos indesejáveis, que causa a formação de goma nos sistemas de injeção de combustível, podendo causar aumento do uso de bombas de combustível do motor (XIN et al., 2009).

O processo de degradação oxidativa do biodiesel depende principalmente da natureza dos ácidos graxos utilizados na sua produção, sendo um fator de grande importância o grau de insaturação dos ácidos graxos que o compõe o biodiesel. Os ácidos graxos com um alto teor de ésteres insaturados como o linoleato de metila (C18:2) e o linolenato de metila (C18:3) podem ser facilmente oxidados formando compostos de decomposição como ácidos, aldeídos, ésteres, cetonas, peróxidos e álcoois (BORSATO et al. 2010).

Segundo Yang et al. os principais fatores que aceleram o processo de degradação do biodiesel são a exposição ao ar, à luz, à umidade, ao calor ou a ambientes contaminados com metais (YANG et al., 2013).

Estudo realizado por Sarin e colaboradores evidencia a influência da presença de metais de transição, presentes nos tanques de armazenamento e barris, na estabilidade de oxidação do éster metílico de pinhão manso. Foi demonstrado neste estudo que a influência do metal era prejudicial para a estabilidade à oxidação atuando de forma catalítica mesmo em pequenas concentrações de contaminantes metálicos mostraram influencia prejudicial a estabilidade à oxidação. O metal cobre foi o que demonstrou efeito mais negativo e catalítico na reação de oxidação (SARIN et al., 2009).

Os principais processos responsáveis pela oxidação do biodiesel são a oxidação hidrolítica (reação com água/umidade) e degradação oxidativa, porém a degradação oxidativa tem a maior influência na deterioração do biodiesel (YANG et al., 2013).

3.8.1 Processo hidrolítica

A degradação hidrolítica pode ser de caráter enzimático ou não-enzimático. A degradação enzimática ocorre devido à ação de lipases presentes nas sementes de oleaginosas ou pela ação microbiana (processo de fermentação). Nesta degradação os óleos vegetais

hidrolisam e produzem ácidos graxos livres. A condição necessária para essa degradação está em torno de pH 7 e 37°C (MORETTO; FETT, 1998).

A degradação hidrolítica não-enzimática ocorre na presença de água e sua ocorrência depende principalmente das condições de processamento e estocagem do combustível. A contaminação do biodiesel com glicerol, mono e diacilglicerídeos (intermediários da reação de transesterificação), tem sido considerada uma das principais causas da ocorrência deste tipo de degradação, estes compostos polares apresentam como característica a formação emulsões com a água (KNOTHE et al., 2006).

3.8.2 Degradação oxidativa

A reação de oxidação pode ser definida como o processo de adição de oxigênio ou remoção de hidrogênio, tal reação pode ser acelerada pelo calor, luz (fotoxidação) e traços de metais (Cu e Fe). A degradação oxidativa ocorre principalmente devido a presença de oxigênio e à presença de compostos insaturados. O desencadeamento desse processo pode ocorrer via autoxidação ou fotoxidação.

A autoxidação é o principal mecanismo de oxidação de óleos, o mecanismo da reação é bastante complexo, envolve uma série de radicais livres, gerando produtos indesejáveis primários, secundários e terciários. Esse processo envolve o oxigênio triplete e ocorre em três etapas distintas: iniciação, propagação e terminação. A Figura 5 mostra as etapas do mecanismo auto-oxidação.

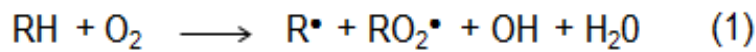
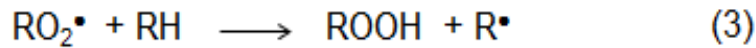
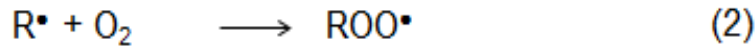
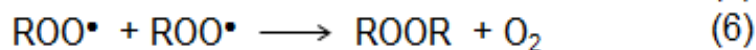
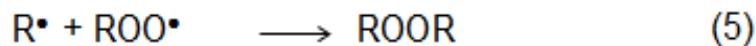
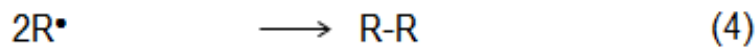
Iniciação**Propagação****Terminação**

Figura 5 - Esquema do processo de oxidação dos triglicerídeos.

A etapa de iniciação é caracterizada pela formação de radicais, nesta etapa os iniciadores como calor, metais, enzimas e luz, formam os primeiros radicais livres (R) que são muito instáveis e altamente reativos. Esses radicais livres reagem rapidamente com o oxigênio em seu estado singlete ou triplete formando radicais peróxidos (ROO), os quais podem se romper para formar aldeídos e cetonas. Também, pode ocorrer a remoção de hidrogênio (H) de grupamentos alílicos de outras moléculas do lipídio insaturado para formar um hidroperóxido (ROOH) e novos radicais, que por sua vez reagem com O₂, e assim se estabelece uma sequência de reações em cadeia (fase de propagação) (RAMALHO; JORGE, 2006).

Na etapa de terminação dois radicais se combinam, ocorrendo a formação dos produtos secundários de oxidação obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis). A terminação caracteriza-se por odores fortes, alterações da cor, da viscosidade e da composição do óleo e gordura (RAMALHO; JORGE, 2006).

Os peróxidos e hidroperóxidos produzidos através da autooxidação podem polimerizar com outros radicais, produzindo moléculas de elevada massa molar, sedimentos insolúveis, gomas, em alguns casos, podem quebrar a cadeia de ácidos graxos oxidado, produzindo ácidos de cadeias menores e aldeídos.

O mecanismo de fotoxidação de gorduras insaturadas é promovido basicamente pela radiação UV em presença de compostos fotossensibilizadores como clorofila, mioglobina, riboflavina e outros, estes absorvem a energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível e a transferem para o oxigênio triplete, gerando o estado singlete.

O oxigênio singlete é altamente reativo, a sua maior reatividade deve-se aos dois elétrons de forma antiparalela no mesmo orbital molecular (espécie diamagnética). Esse oxigênio é mais eletrofílico que o oxigênio triplete e reage cerca de 1.500 vezes mais rápido com os ácidos graxos insaturados (GORDON, 2001).

O oxigênio singlete reage diretamente com as ligações duplas por adição formando hidroperóxidos diferentes dos que se observam na ausência de luz e de sensibilizadores, e que por degradação posterior originam aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos (RAMALHO; JORGE, 2006).

4 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado no laboratório da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Campus Toledo. Os óleos utilizados foram obtidos comercialmente, o óleo de babaçu refinado foi adquirido da empresa Campestre e o óleo de soja refinado da marca LEVE. Os reagentes utilizados no experimento foram de pureza analítica sendo usados sem purificação prévia, álcool metílico da marca F. MAIA, hidróxido de potássio da ALPHATEC, cobre (COSTECH) e ferro (COSTECH).

4.1 SÍNTESES DOS BIODIESEIS

Os biodieseis foram sintetizados pela reação de transesterificação, álcool utilizado na reação foi o metanol e o catalizador hidróxido de potássio KOH. O procedimento utilizado na produção do biodiesel de soja foi o mesmo na síntese do biodiesel de babaçu. Devido à reação de transesterificação apresentar um caráter reversível o agente transesterificante, o metanol, foi adicionado em excesso para contribuir para aumento do rendimento da produção do biodiesel. (MEHER *et al.*, 2006).

Para a síntese do biodiesel de babaçu e biodiesel de soja foi utilizada a relação percentual de 35% de álcool (metanol) e 1% de catalisador (KOH) em razão do volume de óleo (500 ml).

A síntese iniciou com o preparo do alcóxido de potássio, dissolvendo 7,5 g de hidróxido de potássio (KOH) em 175 ml de metanol com agitação constante até a completa dissolução do hidróxido. Os óleos (500 ml) foram acondicionados em frascos de vidro de 1000 ml, em seguida foi adicionada a solução de metóxido de potássio recentemente preparada. Os frascos foram vedados e as misturas reacionais permaneceram por 2 horas sob agitação mecânica constante e temperatura de 25°C (Figura 6).



Figura 6 - Etapa da reação de transesterificação.

Após o final do processo de reação as misturas foram transferidas para funil de separação (Figura 7) com a finalidade de separar os ésteres (biodiesel) da glicerina. O biodiesel ficou na fase superior e a glicerina por ser mais pesada ficou na fase inferior. Para aumentar a eficiência da separação deixou a mistura em repouso por 24 horas (Figura 8).



Figura 7 - Funil de separação biodiesel de soja.



Figura 8 - Funil de separação biodiesel de soja após repouso.

Após o término do repouso a glicerina foi retirada e o biodiesel foi purificado pelo processo de lavagem. Esse processo foi necessário para remoção de excesso de catalisador. A lavagem foi realizada com 150 ml de água destilada. Para verificar-se a ausência do

catalisador básico no biodiesel utilizou-se o indicador fenolftaleína, que em presença da base possui coloração rosa, na água da lavagem. O processo de lavagem foi repetido quando os testes com água de lavagem indicavam a basicidade da água. Ao final da lavagem o biodiesel foi deixado por 6 horas em estufa a 60°C para eliminar os traços de água e álcool.

4.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Realizou o processo de caracterização dos óleos e biodieseis através da determinação densidade e viscosidade. Segundo Lôbo et al (2009) a densidade e viscosidade são propriedades do biodiesel que estão relacionadas com as estruturas moleculares dos seus alquil ésteres constituintes, portanto podem ser utilizadas para identificação e análise de qualidade do biodiesel. Análises físico-químicas

4.2.1 Determinação da Densidade a 25°C

A densidade do biodiesel está relacionada com a estrutura molecular das suas moléculas, no entanto presença de impurezas como álcool e outras substâncias podem influenciar na densidade do biodiesel (LÔBO et al., 2009).

A determinação densidade foi realizadas de acordo com metodologias descritas para óleos e gorduras pelo Instituto Adolfo Lutz – IAL (2008). Utilizou-se um picnômetro devidamente calibrado para obter o seu volume. Pesou-se este em uma balança analítica com quatro casas decimais, após completou-se cuidadosamente o picnômetro com água destilada a 25°C, o processo faz-se através do escorrimento do líquido pela parede para evitar a formação de bolhas de ar, que são fontes de erros experimentais. Em seguida pesou-se o picnômetro com água em temperatura constante á 25°C. A densidade da água destilada a 25°C utilizada foi de 0,997044 g.cm⁻³, com esses dados foi possível calcular através da equação abaixo o volume do picnômetro (IAL, 2008).

$$D = \frac{M}{V} \quad (1)$$

$$D = \frac{(M_{\text{pic} + \text{água}} - M_{\text{pic}})}{V} \quad (2)$$

Em que:

D = densidade da água a 25 °C

V = Volume do picnômetro

M_{pic} = Massa picnômetro

$M_{pic + água}$ = Massa picnômetro com água

Em seguida, com o volume do picnômetro conhecido determinaram-se as densidades dos biodieseis de babaçu e soja submetidos ao banho termostático a 25°C. Adicionou-se cuidadosamente o biodiesel de babaçu no picnômetro isento de água. Removeu-se com cuidado o óleo que tenha escorrido pela lateral do recipiente.

Depositou-se em ao banho termostático aguardou-se atingir a temperatura acima especificada por 30 minutos. Retirou-se do banho e secou-se, evitando o manuseio excessivo. Após pesou-se e calculou a densidade utilizada a equação acima 1. Realizou o mesmo procedimento com biodiesel de soja.

4.2.2 Viscosidade

A viscosidade é uma característica física do biodiesel indica a resistência de escoamento. Essa característica está relacionada com o tamanho da cadeia carbônica e com o grau de saturação dos constituintes do biodiesel.

Utilizou um viscosímetro Cannon-Fenske em banho termostático a 40 ° C para obter-se a viscosidade. O método consiste em medir o tempo o necessário para que um volume de líquido flua através do viscosímetro. Para calcular a viscosidade das amostras usou a seguinte equação (3):

$$v = K (t - \vartheta) \quad (3)$$

Onde: v é a viscosidade cinemática, K é a constante capilar, t é o tempo e ϑ é o fator de correção.

4.3 TESTE DE ACELERAÇÃO DE OXIDAÇÃO

Para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja e biodiesel de babaçu estes foram submetidos a stress térmico em estufa, deixando as amostras por período de até oito horas a temperatura de 130 ° C. Utilizou-se frasco de vidro 30 mL contendo um volume de 10 mL de amostra do biodiesel.

As análises utilizadas para avaliar o processo de oxidação foram as seguintes: índice de acidez, o índice de refração e análise absorção na região do infravermelho e espectro de UV-Vis.

4.3.1 Oxidação Térmica a 130° C

As amostras foram colocadas em estufa a uma temperatura 125 ± 5 °C. Foi utilizado frasco de vidro 30 mL contendo um volume de 10 mL de amostra do biodiesel, as amostras foram levadas para a estufa, e em intervalos de 1 hora as amostras retiradas. Condicionou-se essas amostras devidamente para posteriormente ser analisadas.

Para analisar o efeito catalítico dos metais cobre e ferro na oxidação do biodiesel, adicionou-se ferro (COSTECH) e cobre (COSTECH). Utilizou-se também frascos de vidro 30 mL idênticos aos utilizado no stress do biodiesel puro, contendo também a mesma quantidade de amostra do biodiesel 10 ml. (Figura 9)



Figura 9 - Biodiesel de babaçu tempo zero e após oito horas stress térmico.



Figura 10 - Biodiesel de babaçu com ferro.

As proporções de metais utilizados foram de 10% em relação ao peso do biodiesel contido em cada frasco. As Tabelas 5 e 6 indicam o tipo do metal e a massa desse presente em cada frasco. Após o preparo as amostras foram levadas para a estufa 130 °C, retirando-se cada frasco em seu devido tempo.

Tabela 5 - Massa de Ferro Utilizado no Experimento.

Amostra	Massa Ferro	Amostra	Massa Ferro
B F 0,5 h	0,8744	S F 0,5 h	0,8956
B F 1 h	0,8747	S F 1 h	0,9083
B F 2 h	0,8709	S F 2 h	0,8950
B F 3 h	0,8739	S F 3 h	0,8929
B F 4 h	0,8930	S F 4 h	0,8951
B F 5 h	0,8783	S F 5 h	0,9038
B F 6 h	0,8727	S F 6 h	0,9056
B F 7 h	0,8810	S F 7 h	0,8940
B F 8 h	0,8713	S F 8 h	0,8935

Tabela 6 - Massa de Cobre Utilizado no Experimento.

Amostra	Massa Cobre	Amostra	Massa Cobre
B C 30'	0,8790	S C 30'	0,8911
B C 1h	0,8747	S C 1h	0,8988
B C 2h	0,8744	S C 2h	0,9010
B C 3h	0,8864	S C 3h	0,9077
B C 4h	0,8808	S C 4h	0,8942
B C 5h	0,8415	S C 5h	0,8979
B C 6h	0,8743	S C 6h	0,9025
B C 7h	0,8780	S C 7h	0,9029
B C 8h	0,8926	S C 8h	0,9188

4.4 MÉTODOS DE ANÁLISE DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO

Para avaliar a estabilidade dos biodieséis analisou-se o índice de acidez, índice de refração e o perfil de absorção do espectro na região do infravermelho. As análises dos biodieséis foram realizadas de acordo com as metodologias das Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2008).

4.4.1 Índice de acidez

O índice de acidez indica o estado de conservação do biodiesel, definido como a massa (mg) de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres em um grama da amostra.

Foram pesados 2 g da amostra em um Erlenmeyer e adicionados 25 mL de solução de éter – álcool (2:1). Em seguida, 2 gotas de indicador fenolftaleína foram adicionadas e tituladas com solução de NaOH 0,1 N até atingir a coloração rósea. O valor do índice de acidez foi calculado pela fórmula (4):

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V \cdot f \cdot 5,61}{m} \quad (4)$$

Em que: V = volume (mL) de solução de hidróxido de sódio 0,1 N gasto na titulação; f = fator da solução de hidróxido de sódio; m = massa (g) da amostra e 5,61 = equivalente grama do KOH.

Para expressar o índice de acidez como acidez em ácido oleico, divida o resultado do índice de acidez por 1,99. (IAL, 2008).

$$\% \text{ Acidez} = \frac{\text{Índice de acidez}}{1,99}$$

4.4.2 Índice de refração a 40°C

O índice de refração é uma propriedade característica de cada tipo de óleo e está relacionado com o grau de saturação das ligações, porém é afetado por outros fatores como o teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico (IAL, 2008).

Utilizou-se um refratômetro de Abbé para determinar o índice de refração, com temperatura constante de 25 °C e posterior conversão à temperatura de 40°C conforme método proposto pelo Instituto Adolfo Lutz (2008).

4.4.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

As análises dos espectros no infravermelho dos biodiesel tiveram como objetivo verificar as vibrações moleculares dos principais grupos funcionais presentes. Utilizou-se nesta análise um espectrômetro de infravermelho da marca Perkin Elmer (Figura 11). O espectrômetro foi ajustado para obter o espectro entre 4000 a 2800 cm^{-1} em suporte com janelas KBr com separador de 0,50mm. Os espectros das amostras dos biodiesel foram plotados em um gráfico para verificar e comparar as diferenças nas bandas espectrais (SKOOG et al., 2002).



Figura 11 - Espectrômetro de infravermelho da Perkin Elmer.

4.4.4 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível

A análise espectrofotométrica na região do ultravioleta tem como objetivo fornecer informações sobre a qualidade do biodiesel, seu estado de conservação e alterações causadas por fatores externos.

Nas análises por espectroscopia ultravioleta utilizou-se um espectrofotômetro UV-Visível, marca Shimadzu (Figura 12), varredura na faixa de 200 a 400 nm e uso de cubeta de quartzo com 0,1 cm de caminho ótico. Todas as amostras foram diluídas em ciclohexano, 1 para 250. Os espectros das amostras dos biodieseis foram plotados em gráficos e analisados. (SKOOG et al., 2002).



Figura 12 - Espectrofotômetro UV-Visível Shimadzu. Modelo 1601 PC.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico, são apresentados e discutidos os resultados obtidos do estudo do efeito do stress térmico na presença e ausência de metais no biodiesel de soja e babaçu. O tópico foi dividido conforme a técnica utilizada para o estudo da estabilidade do biocombustível.

5.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICA

5.1.1 Óleos vegetais

As análises físico-químicas da matéria-prima do biodiesel foram realizadas para indicar o estado de conservação dos óleos vegetais utilizados na síntese do biodiesel de soja e biodiesel de babaçu.

Embora não exista uma especificação definida para óleos vegetais destinados a produção de biodiesel, a qualidade do óleo vegetal é de suma importância para o preparo do biodiesel, as características físico-químicas do óleo influenciam diretamente a reação de transesterificação. Nas análises realizadas foi utilizada como referência as especificações dos parâmetros de qualidade definidos ANVISA.

A Tabela 7 ilustra os dados das análises físico-químicas obtidos para o óleo de babaçu e óleo de soja e os limites dos parâmetros estabelecidos pela ANVISA

Tabela 7 - Propriedades dos óleos vegetais.

	Babaçu	ANVISA	Soja	ANVISA
Densidade (g.cm ⁻³)	0,916 ± 0,003	0,914 – 0,917	0,920 ± 0,004	0,920 – 0,923
Índice de Acidez (mg de KOH.g ⁻¹)	0,225 ± 0,014	0,6	0,280 ± 0,001	0,6
Viscosidade (mm ² .s ⁻¹)	30,0 ± 0,08	–	32,0 ± 0,03	–
% Acidez ac. oléico (%)	0,113	0,3	0,140	0,3

De acordo com os dados na Tabela 7, pode-se concluir que o óleo de babaçu e de soja, utilizado no presente trabalho são de excelente qualidade e encontra-se adequado para a produção de biodiesel.

O índice de acidez é um parâmetro importante para a produção do biodiesel a partir de óleos vegetais, uma vez que o excesso de ácidos graxos livres pode levar a reações de saponificação, que competem com a reação de transesterificação. O índice de acidez deve ser igual ou inferior a 1,0 mg KOH/g acima desse valor é necessário realizar uma neutralização. (RODRIGUES FILHO, 2010)

5.1.2 Biodiesel

As qualidades do biodiesel de babaçu e biodiesel de soja foram avaliadas através da densidade e a viscosidade. Utilizou as normas estabelecidas pela Resolução N °14/2012 da ANP. A tabela 8 apresenta os resultados das análises, observa-se que os valores das propriedades físico-químicas do biodiesel babaçu e biodiesel de soja encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela ANP, indicando qualidade dos biodieseis. de babaçu e biodiesel de soja. segundo as normas estabelecidas pela ANP.

Tabela 8 - Propriedades dos Biodieseis.

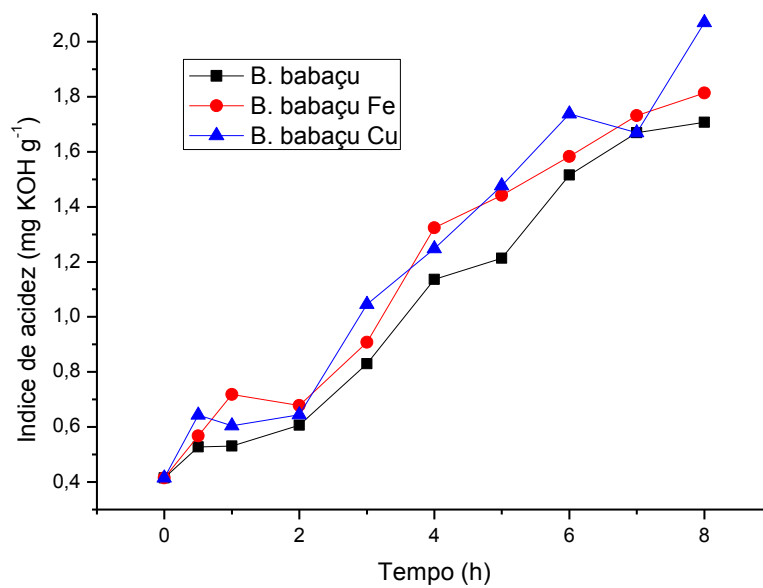
	Biodiesel Babaçu	Biodiesel Soja	Valores limites ANP
Densidade (g.cm ⁻³)	0,868 ± 0,003	0,920 ± 0,005	0,850- 0,900
Viscosidade (mm ² .s ⁻¹)	3,5 ± 0,05	4,2 ± 0,02	3,0-6,0

5.2 ÍNDICES DE ACIDEZ

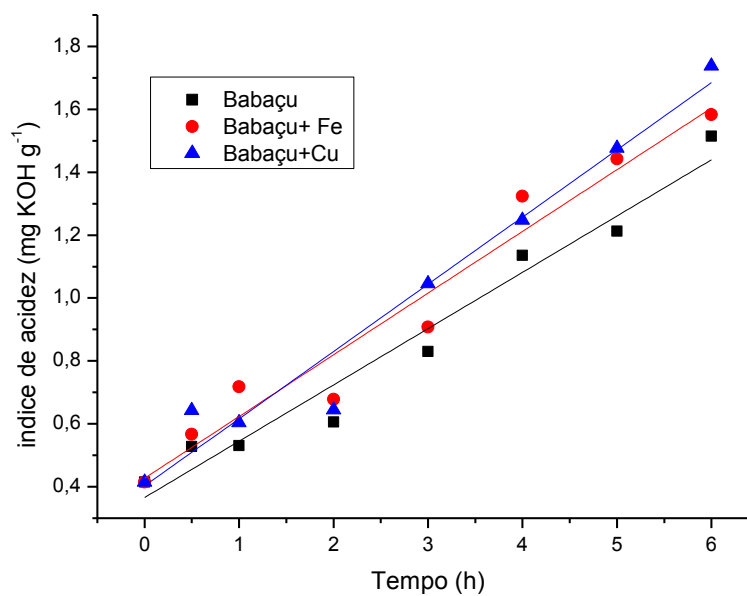
O índice de acidez do biodiesel mede o número de grupos funcionais ácidos presente na amostra, o aumento desses grupos funcionais no biodiesel indica que está ocorrendo um processo de oxidação, podendo então ser utilizado como parâmetro para avaliar estabilidade do biocombustível (YANG et.al., 2013).

A Figura 13 relaciona o índice de acidez em função do tempo em que o biodiesel permanece sob stress térmico na ausência e presença de ferro e cobre. Segundo os resultados mostrados na Figura 13, o aumento no índice de acidez é significativo conforme o aumento tempo de stress térmico.

O biodiesel de babaçu após uma hora em estufa a 130 C° obteve um índice de acidez fora do padrão de qualidade regulamentado pela ANP que indica como limite o índice de acidez 0,5 mg KOH/g. Foram realizadas ajustes lineares para se determinar o aumento de acidez por hora (Figura 13 B); obtendo 0,179±0,014; 0,196±0,017 e 0,214±0,017 mg KOH g⁻¹h⁻¹, para biodiesel de babaçu, babaçu com ferro e babaçu com cobre, respectivamente. Foram realizados teste t para os valores obtidos tendo a amostra de biodiesel de babaçu como referência. Os valores obtidos indicaram que eles são significativamente diferentes em relação ao biodiesel de babaçu puro, com uma significância de 5% para o biodiesel de babaçu com cobre e de 10% para os valores entre os biodieseis de babaçu e babaçu com ferro.



(A)



(B)

Figura 13 - Gráfico com o índice de acidez (I.A.) do Biodiesel de babaçu puro e com contaminação dos metais (A) e com o ajuste linear nos valores iniciais de acidez (B).

Os dados do índice de acidez do biodiesel de soja estão relacionados na Figura 14. Segundo os resultados mostrados, o índice de acidez do biodiesel de soja também aumenta

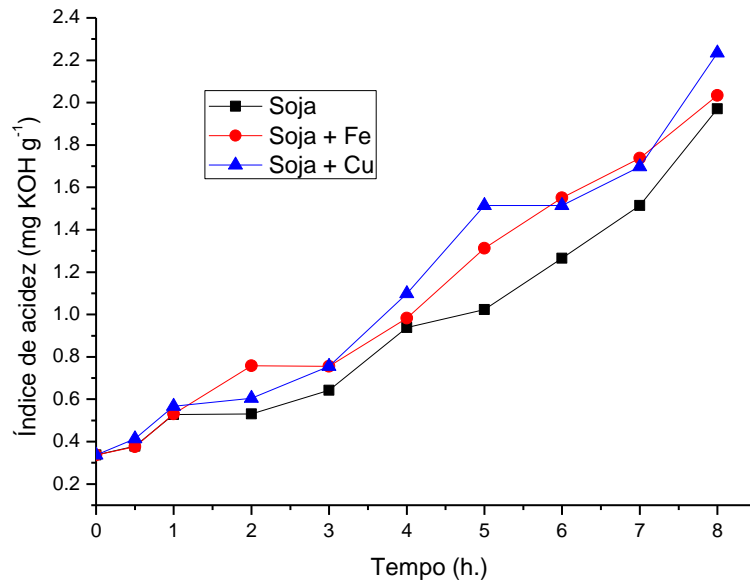
após o stress térmico. Após uma hora de stress térmico o índice de acidez do biodiesel soja ficou fora da especificação da ANP que limita o índice de acidez a 0,5 mg KOH/g..

Analisando as Figuras 13 e 14 verifica-se que o índice de acidez aumenta com a adição do metal o que indica um efeito catalítico dos metais cobre e ferro na oxidação do biodiesel de soja e biodiesel babaçu. Estudos realizado por Sarin et al. (2009) também indicaram esse efeito catalítico dos metais, demonstrando que a influência do metal é prejudicial para a estabilidade do biodiesel reduzindo o período de indução do biodiesel de pinhão manso.

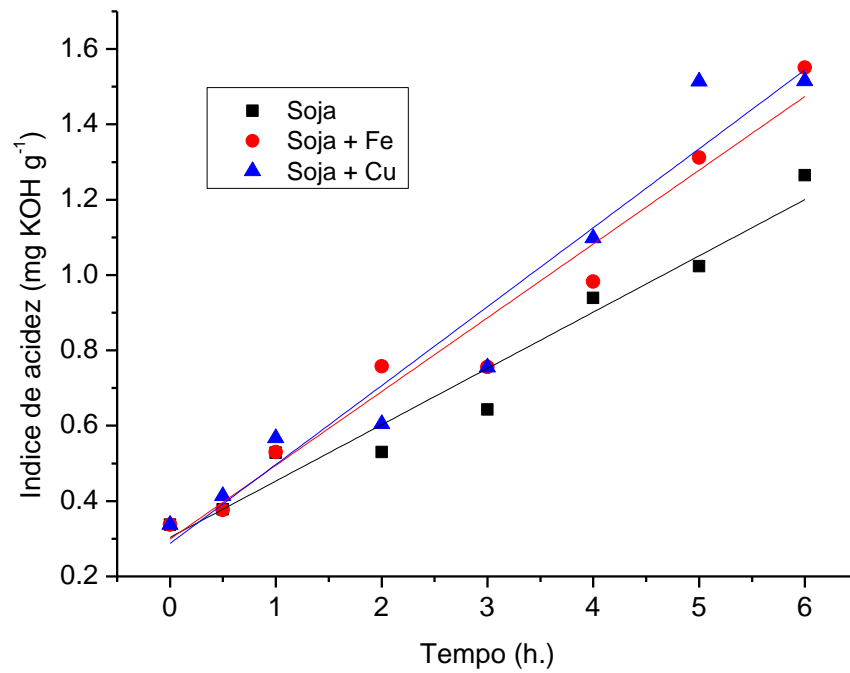
O ajuste de regressão linear executado nos resultados da Figura 14 B forneceram os seguintes valores, $0,140 \pm 0,019$; $0,185 \pm 0,022$ e $0,225 \pm 0,034$ mg KOH g⁻¹ h⁻¹ para os biodieseis de soja, soja mais ferro e soja mais cobre, respectivamente. O teste t para estes valores indicaram que eles são significativamente diferentes em relação ao biodiesel de soja puro com significância inferior a 1%. Assim, este biodiesel sofre uma oxidação causada por metais mais acentuado que o observado no babaçu.

A comparação entre os diferentes biodieseis puros (soja versus babaçu) indicam que o aumento do índice de acidez por hora para estes dois biodieseis são significativamente diferentes, assim, apesar do biodiesel de babaçu ser menos reativo ao metal, este obteve uma maior velocidade na formação de grupos ácidos que a observada para o biodiesel de soja na ausência de metal.

Na tabela 9 estão os coeficientes obtidos no ajuste ao modelo linear, os valores do coeficiente angular (CA) para o biodiesel de soja indicam o aumento da velocidade de acidificação em 32,1% na presença de ferro e 60,7% na presença de cobre. Para o efeito do cobre sobre o biodiesel de babaçu o aumento obtido foi de 19,6%.



(A)



(B)

Figura 14 - Gráfico do Índice de Acidez (I.A.) do Biodiesel de Soja Puro e com Contaminação de Metais (A) e com o ajuste linear nos valores iniciais de acidez (B).

Tabela 9 - Valores observados os coeficientes lineares (CL), angulares (CA) e coeficiente de Pearson (R) para os ajustes de curva das Figuras 13 B e 14 B.

	Soja	Soja+Fe	Soja+Cu	Babaçú	Babaçú+Fe	Babaçú+Cu
CL	0,304 ± 0,041	0,300 ± 0,049	0,288 ± 0,066	0,366 ± 0,046	0,427 ± 0,058	0,402 ± 0,056
CA	0,140 ± 0,019	0,185 ± 0,022	0,225 ± 0,034	0,179 ± 0,014	0,196 ± 0,017	0,214 ± 0,017
R	0,965	0,972	0,957	0,961	0,951	0,959

5.3 ÍNDICE DE REFRAÇÃO

O índice de refração é a relação entre a velocidade da luz no vácuo pela velocidade do meio de propagação, cada líquido possui um valor característico, onde a alteração desse valor indica uma contaminação ou degradação do líquido.

O índice de refração é proporcional ao número de grupos polares e grau de insaturação das ligações, portanto um aumento desse índice é um indicativo de oxidação tendo em vista que no processo de oxidação há formação de compostos que possuem grupos polares como o ácido carboxílico, aldeídos e cetonas, bem como a polimerização, que levam à alteração do índice de refração (PAUL; MITTAL, 1997).

Analisando-se o índice de refração na Tabela 10 constatou-se que os índices de refração aumentaram com o tempo do estresse térmico. Este aumento não é linear, dado aos vários compostos que podem se formar com a oxidação. O aumento no índice de refração do biodiesel de soja puro foi de 0,18%, no biodiesel contaminado com cobre esse aumento foi de 0,21% e no biodiesel contaminado por ferro 0,25%.

Tabela 10 - Índice de refração do biodiesel de soja na presença e ausência de metais.

Tempo (h)	Soja	Soja + Cu	Soja + Fe
0	1,4553	1,4553	1,4553
0,5	1,4553	1,4559	1,4553
1	1,4553	1,4559	1,4553
2	1,4559	1,4569	1,4553
3	1,4559	1,4563	1,456
4	1,4559	1,4569	1,457
5	1,4563	1,4579	1,4583
6	1,4563	1,4579	1,4583
7	1,4570	1,4580	1,4583
8	1,4579	1,4583	1,4589

A variação do índice de refração do biodiesel de babaçu é mostrada na Tabela 11, foi verificado que os índices de refração aumentaram com o tempo do estresse térmico. Pode-se observar que biodiesel de babaçu possui um índice de refração é menor que o biodiesel de soja característico de uma molécula menor e com menos ligações duplas. A composição química do biodiesel de babaçu, que tem predominância de ésteres saturados, possuindo poucos sítios de reação, está característica confere ao biodiesel de babaçu uma maior estabilidade oxidativa na presença dos metais (LIMA, 2007).

O aumento no índice de refração do biodiesel de babaçu puro foi de 0,22%, no biodiesel contaminado com cobre esse aumento foi de 0,23% e no biodiesel contaminado por ferro 0,26%.

Tabela 11 - Índice de refração dos biodieseis de babaçu na presença e ausência de metais.

Tempo (h)	Babaçu	Babaçu +Cu	Babaçu+ Fe
0	1,4359	1,4359	1,4359
0,5	1,4359	1,4360	1,4359
1	1,4360	1,4360	1,4359
2	1,4360	1,4363	1,4363
3	1,4370	1,4363	1,4369
4	1,4370	1,4369	1,4369
5	1,4373	1,4379	1,4373
6	1,4389	1,4383	1,4379
7	1,4390	1,4383	1,4383
8	1,4390	1,4393	1,4399

5.4 ANALISE ESPECTROSCOPIA UV-VIS

A análise do biodiesel por espectroscopia UV-Vis permite a medição da absorção devido à formação de dienos, trienos e peróxidos no biodiesel, resultantes de processos oxidativos. Ao avaliar a degradação do biodiesel de soja e biodiesel de babaçu observado na região de 232 nm a 272 nm, duas bandas atribuídas a ligações duplas e a carbonila (DANTAS et al., 2011).

Nos espectros de absorção (Figura 16) do biodiesel soja na região do UV, na região de 220 a 300 nm aparecem duas bandas de absorção associadas à carbonila, duplas e triplas ligações conjugados presente no biodiesel de óleo de soja, as intensidades de ambas as bandas aumentaram com o tempo do tratamento. O efeito térmico neste biodiesel (Figura 17) leva a

um aumento destas bandas de absorção, associadas ao aumento de grupos carbonilas e ligações duplas.

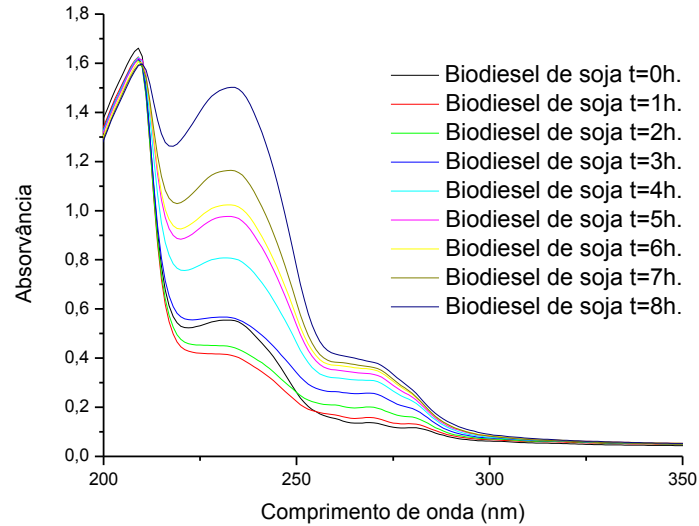


Figura 15 – Gráfico da absorvância para o biodiesel de soja sem metal com diferentes tempos de termotratamento

O efeito da adição de ferro (Figura 18) reduziu o tempo necessário para alteração destas bandas pela metade, pois o espectro obtido com 3 horas na presença do metal se assemelha ao do biodiesel puro com 6 horas de termo-oxidação. Para o cobre este efeito é mais acentuado, pois em 1 hora de oxidação o espectro de absorção do biodiesel na presença do cobre (Figura 19) se assemelha em intensidade ao de 6 horas na ausência de metal. (SARIN et al, 2009)

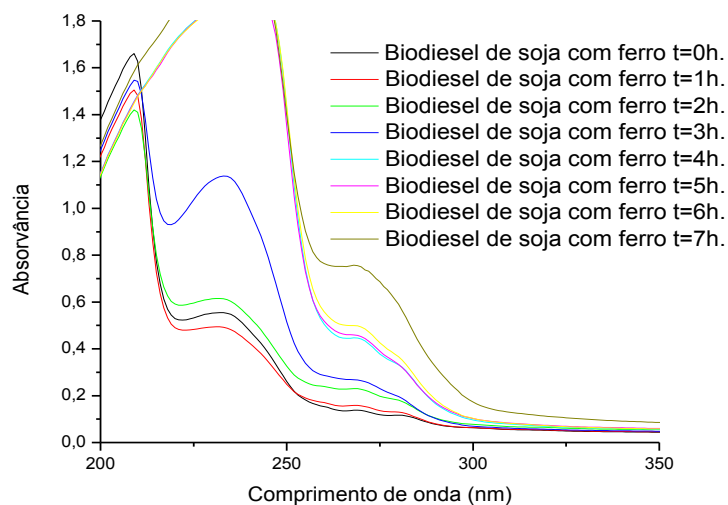


Figura 16 - Gráfico da absorvância para o biodiesel de soja com ferro e diferentes tempos de termotratamento

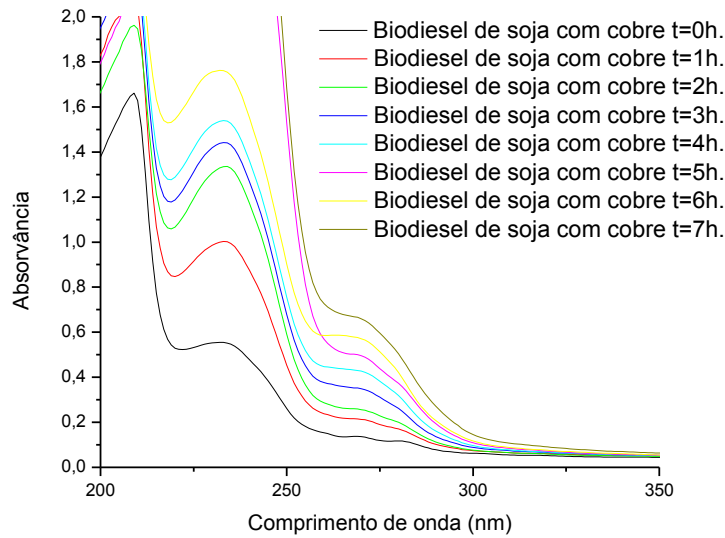


Figura 17 - Gráfica da absorvância para o biodiesel de soja com cobre e diferentes tempos de termotratamento.

Na Figura 20 os espectros de absorção para o biodiesel de babaçu, possui um espectro eletrônico bem menos intenso que o de soja e as bandas características de dienos e trienos conjugados não são observados nestes espectros; estas diferenças são atribuídas ao fato que o óleo de babaçu possui pouca insaturação refletindo na intensidade de absorção próxima à posição das bandas de absorção da carbonila que aparecem próximos de 272nm (LIMA, 2007).

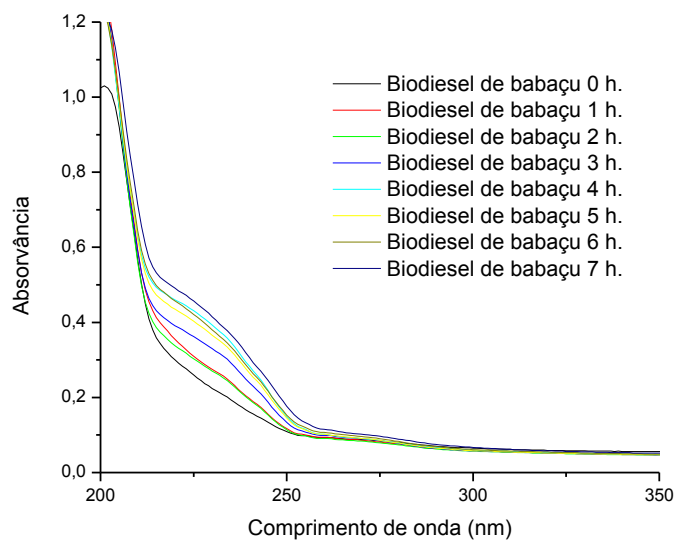


Figura 18 - Gráfico da absorvância para o biodiesel de babaçu sem metal e com diferentes tempos de termotratamento

As alterações no biodiesel de babaçu com a termo-oxidação também são de menor intensidade, de uma forma geral. Na figura 21 verifica que a oxidação do biodiesel de babaçu com ferro e cobre foram mais intensas quando comparado com o biodiesel de babaçu sem metal.

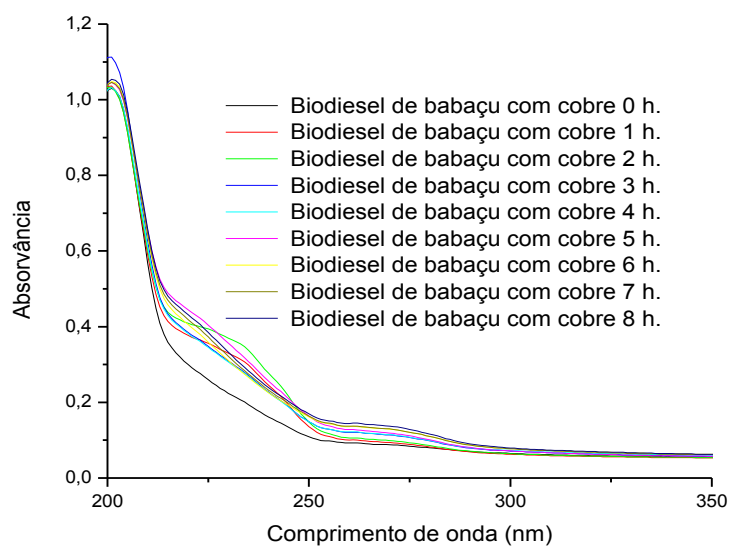
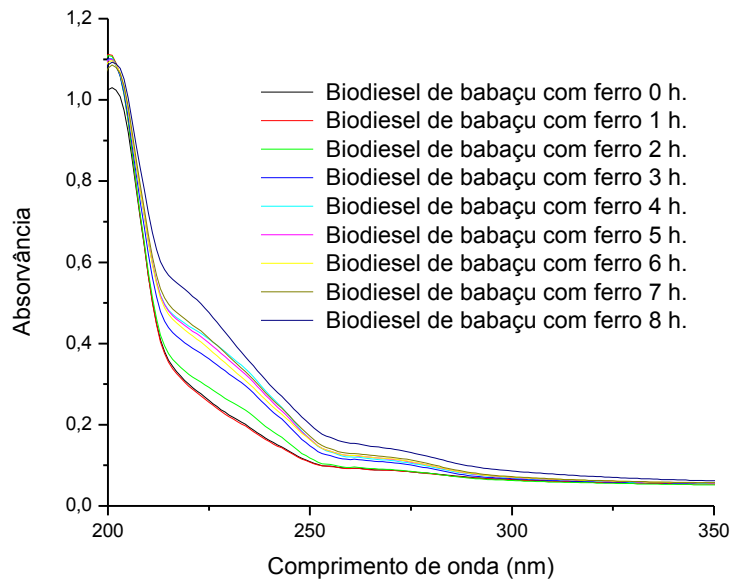


Figura 19 - Gráfico com a absorvância em função do comprimento de onda para o biodiesel de babaçu com ferro e com cobre em função do tempo de termotratamento.

Uma análise da cinética de oxidação foi realizada para o biodiesel de babaçu e biodiesel de soja, pois segundo os dados do espectro de UV-Vis do biodiesel de babaçu possui uma menor tendência de sofrer alteração na presença do metal quando comparado ao biodiesel de soja. Na Figura 22 temos o gráfico do \ln da absorvância relativa, que fornece os valores da cinética de aumento da banda em 272nm, atribuída à carbonila. Segundo as retas ajustadas os coeficientes obtidos são $0,070 \pm 0,004 \text{ h}^{-1}$; $0,109 \pm 0,008 \text{ h}^{-1}$ e $0,123 \pm 0,008 \text{ h}^{-1}$ para o biodiesel de babaçu, babaçu com ferro e babaçu com cobre. Estes coeficientes indicam que o ferro favorece o aumento desta banda em 55,7% em relação do biodiesel de babaçu puro e o cobre aumenta em 75,7%; os coeficientes de Pearson foram superiores a 0,982.

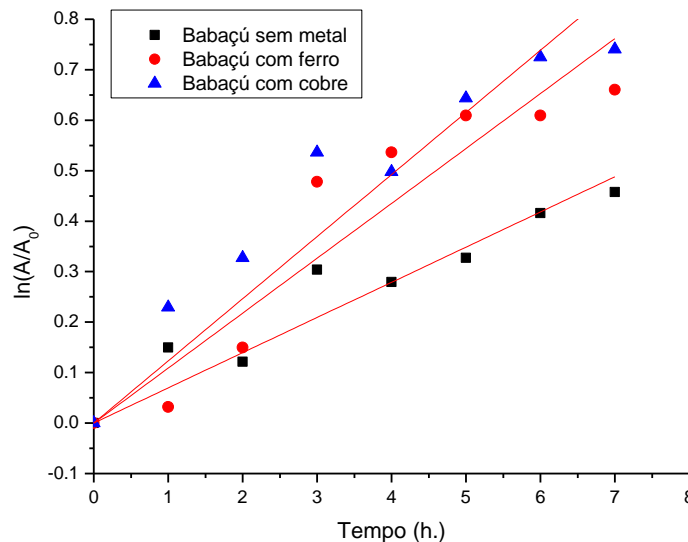


Figura 20 - Gráfico com o \ln da absorvância relativa em função do tempo (h.) para a oxidação do biodiesel de babaçu.

Para a oxidação do biodiesel de soja, a banda abaixo de 250nm interfere acentuadamente na banda atribuída à grupos cetônicos, prejudicando a análise cinética. Para reduzir esta interferência foram analisados apenas as 4 primeiras horas de termo-oxidação, os resultados são mostrados na Figura 23.

Segundo estes ajustes a cinética de aumento da banda de absorção possui uma constante de velocidade de $0,260 \pm 0,011 \text{ h}^{-1}$; $0,330 \pm 0,020 \text{ h}^{-1}$ e $0,388 \pm 0,023 \text{ h}^{-1}$ para o biodiesel de soja na ausência de metal, biodiesel com ferro e biodiesel com cobre. Assim, o ferro aumenta em 26,9% a velocidade de termo-oxidação e o cobre aumenta 49,2% para o biodiesel de soja.

A comparação entre os biodieseis sem o metal de soja e babaçu indica que a constante cinética é 271,4% maior para o biodiesel de soja em relação ao biodiesel de babaçu.

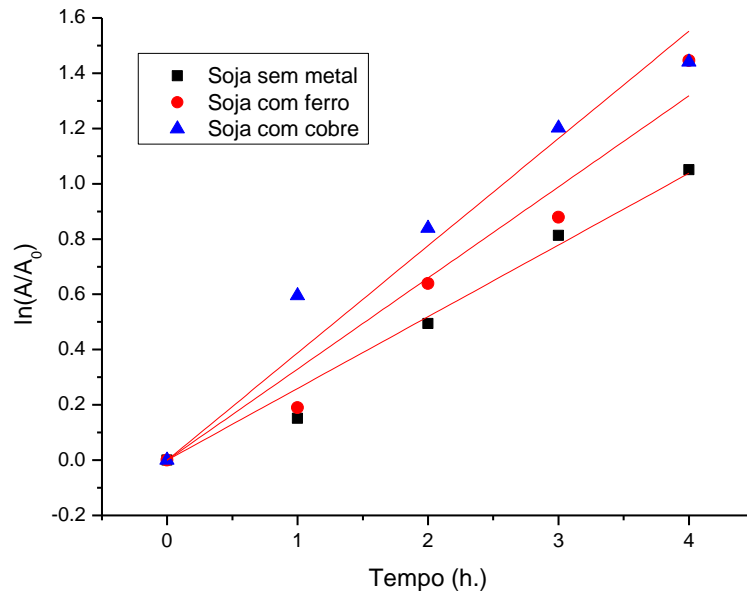


Figura 21 - Gráfico com o ln da absorvância relativa em função do tempo (h.) para a oxidação do biodiesel de soja.

5.5 ANÁLISE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Na Figura 24 e 25 são mostrados os espectros de infravermelho das amostras de biodiesel de babaçu e de soja na região de 4000 a 3000 cm^{-1} ; nesta região aparece o segundo harmônico da banda associada à carbonila de cetonas, esterés e aldeídos. Observa-se na Figura 24 que a alteração espectral nesta região é pequena, indicando pouca alteração neste grupamento orgânico para o biodiesel de babaçu. (SILVERSTIEN,2007)

Na Figura 25 são mostrados os espectros de infravermelho das amostras de biodiesel de soja na região de 4000 a 3000 cm^{-1} . Em comparação com o biodiesel de babaçu verifica-se que o biodiesel de soja apresenta alterações espectrais bem mais acentuadas, indicando formação de grupos diferentes do encontrado inicialmente no biodiesel. A banda formada nesta região pode ser atribuída à grupos cetônicos e aldeídos. Assim, segundo estes resultados o biodiesel de soja é mais reativo que o de babaçu.

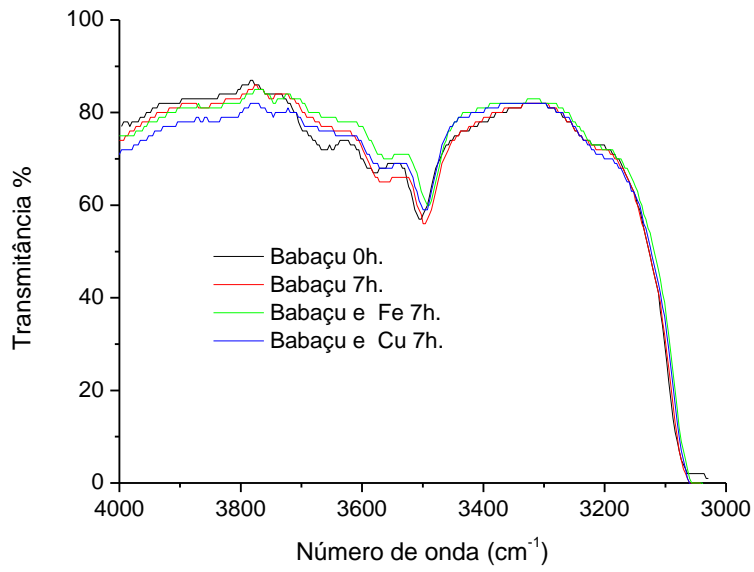


Figura 22 - Espectro de infravermelho do biodiesel de babaçu, na presença e ausência dos metais cobre (Cu) e ferro (Fe).

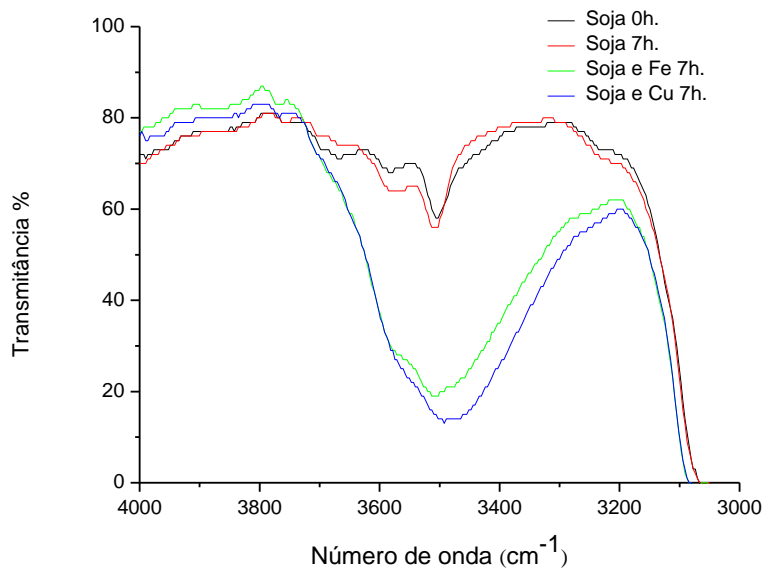


Figura 23 - Espectro de infravermelho do biodiesel de soja, na presença e ausência dos metais cobre (Cu) e ferro (Fe).

6 CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que o biodiesel de babaçu é mais estável que o biodiesel de soja. Foi verificado que no biodiesel de babaçu houve uma menor alteração quando submetido ao stress térmico, quando comparado com o biodiesel de soja. Os efeitos dos metais cobre e ferro na estabilidade do biodiesel de soja foram mais notáveis que no biodiesel de babaçu.

O índice de acidez aumentou com a adição do metal, o que indica um efeito catalítico dos metais cobre e ferro na oxidação do biodiesel de soja e biodiesel de babaçu. Os resultados da análise do índice de acidez indicaram uma maior velocidade na formação de grupos ácidos no biodiesel de babaçu em relação ao de soja, porém o biocombustível de babaçu é menos reativo ao metal.

Nos resultados do índice de refração do biodiesel de babaçu não foi verificado uma diferença entre os índices de refração dos biodieseis puros e com os metais. No biodiesel de soja foi obtido uma diferença significativa entre os valores dos índices de refração do biodiesel na presença dos metais em relação em relação ao biodiesel sem os mesmos.

A análise de espectroscopia UV-Vis do biodiesel de soja indica que o efeito térmico neste biodiesel, levou a um aumento das bandas de absorção, associadas ao aumento de grupos carbonílicos e ligações duplas. Este aumento foi maior após 3 horas de stress térmico. Com a adição dos metais a aumento dessas bandas foram mais rápido. Os espectros de absorção para o biodiesel de babaçu foram menos intensos que o de soja. Comparando os espectros do biodiesel de babaçu verificou-se que os espectros do biodiesel de babaçu com metal é mais intenso que o biodiesel puro.

A análise espectroscopia de infravermelho confirmou que o biodiesel de babaçu é menos reativo que biodiesel de soja. Os espectros de infravermelho do biodiesel de soja apresentam alterações espectrais bem mais acentuadas que o babaçu.

7 REFERÊNCIAS

- ABREU, Y.V.; OLIVEIRA, M.A.G.; GUERRA, S.M.G. (2010) **Energia, Economia, Rotas Tecnológicas. Textos Selecionados.** [online] Disponível em: <www.eumed.net/libros/2010e/827/>. Acesso em: 07 mar. 2011.
- ANVISA - Agência Nacional da Vigilância Sanitária– Ministério da Saúde. **Resolução. RDC Nº482, de 23/09/1999.** Disponível em: < <http://www.anvisa.gov.br> > Acesso em: maio de 2014
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Ministério da Saúde. **Resolução RDC Nº270, de 22/09/2005.** Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais. Disponível em: < <http://www.anvisa.gov.br> > Acesso em: maio 2014.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Legislação do Biodiesel, **Resolução nº 7 de 19.03.2008** (DOU 20.03.2008). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/legislação>>. Acesso em: 10 jun. 2013.
- ANP – Agência do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim mensal de Biodiesel Janeiro de 2014.** Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 10 jan. 2014.
- BORSATO, D.; ANTONIA, L. H. D.; GUEDES, C. L. B.; MAIA, E. C. R.; FREITAS, H.R.; MOREIRA, I.; SPACINO, K. R. Aplicação do delineamento simplex-centroide no estudo da cinética da oxidação de Biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos. **Quím. Nova**, Vol. 33, No.8, 1726-1731, 2010.
- CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 13 out. 2013.
- Dall’Agnol, A. **Por que fazemos biodiesel de soja.** Dez. 2007. Disponível em: <<http://www.ecoeacao.com.br>>. Acesso em: 7 ago. 2013
- FURLAN, P. Y.; WETZEL, P.; JOHNSON, S.; WEDIN, J.; OCH, A. Investigating the Oxidation of Biodiesel From Used Vegetable Oil by FTIR Spectroscopy: Used Vegetable Oil Biodiesel Oxidation Study by FTIR. **Spectroscopy Letters**, v.43, n.7, p.580-585, 2010.
- GARCEZ, C.A.G.; VIANNA, J.N.S.; Brazilian Biodiesel Policy: Social and Environmental Considerations of Sustainability. **Energy**, , v. 34, p. 645–654, 2009.
- GORDON, M.H.; POKORNY, J.; YANISHLIEVA, N.; GORDON, M. **Antioxidants in Food – Practical Applications.** 1 ed. England: Woodhead Publishing, 2001.
- IAL - Instituto Adolfo Lutz (São Paulo). **Métodos Físico-químicos para Análise de Alimentos.** Coord. Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.
- JORGE, N., SOARES, B. B. P., LUNARDI, V. M., MALACRIDA, C. R. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. **Quím. Nova**, Vol. 28, No. 6, 947-951, 2005.

- KNOTHE, G. et al. **Manual de Biodiesel**. 1 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, L. P. R. **Manual de biodiesel**. Ed. Edgard Blucher, Trad. Luiz Pereira Ramos, São Paulo, 2006.
- KNOTHE, Gerhard. Perspectivas históricas de los combustibles diesel basados em aceites vegetales. **A&G**,v. 12, n. 2, 2001.
- LA ROVERE, E. L.; PEREIRA, A. S.; SIMÕES, A. F. Biofuels and Sustainable Energy Development in Brazil. *World Development*, v. 39, n.6, p. 1026–1036, 2011.
- LIMA, J. R. O; SILVA, R. B.; SILVA, C. M. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. **Química Nova**, v.30, p. 600, 2007.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quim. Nova**, v. 32, n.6, p. 1596-1608, 2009.
- MAPA - Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento.**Projeções do Agronegócio 2010/2011 a 2020/2021**: Assessoria de Gestão Estratégica. Disponível em: < www.agricultura.gov.br >. Acesso em: 15 mar. 2011.
- MEHER, L.C., SAGAR, D. V., NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**,v.. 10, p. 248–268, 2006.
- MORETTO, E; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos**. 1 ed. São Paulo: Livraria Varela, 1998.
- NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Quím. Nova**, Vol. 23, No. 4, p.531-537, 2000.
- PAIVA, E. J.M.; SILVA, M. L. C.P.; BARBOZA,.. C.S.; OLIVEIRA, P. C.; CASTRO, H. F.; GIORDANI D. S. Non-edible babassu oil as a new source for energy production—a feasibility transesterification survey assisted by ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, n.20 , p 833–838, 2013.
- PAUL, S.; MITTAL, G. S.; Regulating the use of degraded oil/fat in deep-fat/oil food frying. **Crit. Rev. Food. Sci. Nutr.** v.37, No. 7, p. 635-662, 1997
- PARENTE, E. J. S. **Biodiesel**: uma aventura tecnológica num país engraçado. Ceará: Fortaleza, 2003.
- PASIN, J. A. B. A logística de exportação da soja em grãos de Mato Grosso. **Revista do BNDES**, v. 14, n. 27, p. 195-212, Rio de Janeiro, Jun./2007.
- PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES,E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B. **“Biodiesel: na overview”**. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, (6B): 1313-1330, 2005.
- POUSA, G.P.A.G.; SANTOS, A.L.F.; SUAREZ, P.A.Z. History and Policy of Biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v.35, p. 5393-5398, 2007.

RAMALHO, V.C.; JORGE, N. Antioxidantes Utilizados em Óleos, Gorduras e Alimentos Gordurosos. **Química Nova**, v. 29, p.755-760, 2006.

RODRIGUES FILHO, M. G. **Cardanol e Eugenol Modificados – Uso Como Antioxidantes no Controle do Processo Oxidativo do Biodiesel Étílico de Algodão**. Tese (Doutorado em Química) Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa 2010.

SARIN, A.; ARORA, R.; SINGH, N.P.; SHARMA, M. MALHOTRA. Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel. **Energy**, v.34, p.1271-1275, 2009.

SANTOS, V. M. L.; SILVA, J. A. B.; STRAGEVITCH, L.; LONGO, R. L. Thermochemistry of biodiesel oxidation reactions: A DFT study. **Fuel (Guildford)**, v. 90, n.2, p. 811-817, 2011.

SILVERSTIEN, R. M. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Tradução: Ricardo Bicca de Alencastro. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5.ed., Porto Alegre, Bookman, 2002.

SOLOMONS, T.W.G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. v. 2, 7 ed., Rio de Janeiro: LTC, 2002.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M. P; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R. Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica. **Química Nova**, v.30, p.667-676, 2007.

TEIXEIRA, M. A.; CARVALHO, M. G. Regulatory mechanism for biomass renewable energy in Brazil, a case study of the Brazilian Babassu oil extraction industry. **Energy**, v. 32: p. 999, 2007.

WEHRMANN, M. E. S. F.; VIANNA, J. N. S.; DUARTE, L. M. G. **Biodiesel de soja: política energética, contribuição das oleaginosas e sustentabilidade**. In: III Encontro da Associação Nacional de Pós Graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade, 2006.

XIN, J.; IMAHARA, H.; SAKA, S. Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant. **Fuel**, v. 88, 282–286, 2009.

YANG, Z.; HOLLEBONE B. P.; WANG Z.; YANG, C.; LANDRIAULT, M. Factors affecting oxidation stability of commercially available biodiesel products. **Fuel Processing Technology**, v. 106, 366–375, 2013.