



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**"VIABILIDADE TÉCNICA DO BIODIESEL METÁLICO DO ÓLEO DE
DUAS VARIEDADES DE *Carthamus tinctorius* L. COMO SUBSTITUTO
DO DIESEL DE PETRÓLEO."**

Petruccio Tenório Medeiros



*João Pessoa – PB – Brasil
Dezembro / 2011*



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**"VIABILIDADE TÉCNICA DO BIODIESEL METÍLICO DO ÓLEO DE
DUAS VARIEDADES DE *Carthamus tinctorius* L. COMO SUBSTITUTO
DO DIESEL DE PETRÓLEO."**

Petruccio Tenório Medeiros

Dissertação apresentada à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (PPGQ – UFPB) como parte dos registros para obtenção do título de Mestre em Química Orgânica.

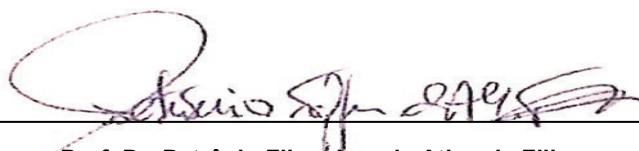
Orientador: Dr. Petrônio Filgueiras de Athayde Filho
2º Orientador (a): Dr^a. Maria Ladjane Sodré de Mello

***Bolsista: CAPES**

*João Pessoa – PB – Brasil
Dezembro / 2011*

Dissertação de mestrado submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Química

Aprovada pela banca examinadora:



Prof. Dr. Petrónio Filgueiras de Athayde Filho
Orientador/Presidente



Profa. Dra. Maria Ladjane Sodré de Melo
2ª Orientadora



Profa. Dra. Denise Domingos da Silva
Examinadora externa



Profa. Dra. Antônia Lúcia de Souza
Examinadora interna

M488v Medeiros, Petruccio Tenório.

Viabilidade técnica do biodiesel metílico do óleo de duas variedades de *Carthamus tinctorius* L. como substituto do diesel de petróleo / Petruccio Tenório Medeiros.-- João Pessoa, 2011.

87f. : il.

Orientadores: Petrônio Filgueiras de Athayde Filho, Maria Ladjane Sodré de Mello

Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN

1. Química Orgânica. 2. Biodiesel. 3. Óleo de Cártamo.
4. BCO. 5. BCL. 6. Motor.

UFPB/BC

CDU: 547(043)

DEDICATÓRIA

A meus honrosos pais, Maria Dilma e José Florêncio pelos ensinamentos, amor e apoio incondicional.

A minha preciosa mulher, Luana, pelo companheirismo, dedicação, amor e carinho.

A meus irmãos queridos, Petróvisk e Katruccy, que sempre torceram por mim.

A minhas saudosas avós Dona Anunciada e Dona Adélia, que muito contribuíram para minha formação.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

- Ao meu bom DEUS, pelas portas que têm sido abertas em minha vida e por aquelas que ainda se abrirão.
- A minha mãe, Maria Dilma, ao meu pai, José Florêncio, por todas as formas de apoio.
- Aos meus honoráveis orientadores, Prof. Dr. Petrônio Filgueiras de Athayde Filho e a Prof^a. Dr^a. Maria Ladjane Sodré de Mello pela paciência, incentivo e auxílio concedidos durante a realização desta pesquisa.
- Aos amigos do LPBS Alexsandro, Cláudia, Cleodoaldo, Enéias, Gabriela, Helivaldo, Heltinho, Josias, Juliana Figueroa, Juliana Kelly, Mateus, Rafael, Severino e Yuri, pela amizade.
- A Francisco, vulgo “Chicote” do LAQA, pelo suporte.
- A Alexsandro pela análise de Infravermelho.
- A Cleodoaldo pela análise de ^1H -RMN.
- A Dr^a. Evaneide pela realização das análises de cromatografia gasosa.
- Ao LACOM (Laboratório de Combustíveis e Materiais) pelas análises que lá foram realizadas.
- Aos professores membros do corpo docente da Pós-Graduação em Química pelos conhecimentos adquiridos.
- A CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela bolsa concedida.
- A todos os que contribuíram direta ou indiretamente para a realização e conclusão deste trabalho.

Meus agradecimentos a todos!

“O mundo é um lugar perigoso de se viver, não por causa daqueles que fazem o mal, mas sim por causa daqueles que observam e deixam o mal acontecer”.

[Albert Einstein]

Título: Viabilidade técnica do biodiesel metílico do óleo de duas variedades de *carthamus tinctorius* L. como substituto do diesel de petróleo.

Autor: Petruccio Tenorio Medeiros

Orientadores: Dr. Petrônio Filgueiras de Athayde Filho

Dr^a. Maria Ladjane Sodré de Melo

RESUMO

O cártamo (*Carthamus tinctorius* L.) é uma oleaginosa energética com elevados teores de óleo, variando entre 35 a 48% e possui alta adaptabilidade a regiões secas e áridas, podendo ser uma boa fonte alternativa à produção de biocombustíveis no semiárido brasileiro. O biodiesel metílico foi obtido via reação de transesterificação do óleo de duas variedades de cártamo: uma com 76,87% de ácido oléico (C18:1) e outra com 60,1% de ácido linoléico (C18:2). As condições reacionais para a obtenção do biocombustível de ambas as variedades foram: 2% de catalizador (KOH), preaquecimento do óleo a 50 °C, agitação moderada por 1 hora e proporção de 1:6 óleo/metanol. Nestas condições reacionais foi possível obter taxas de conversões em ésteres de 97,58% para o biodiesel de cártamo oleico (BCO) e 98,61% para o biodiesel de cártamo linoleico (BCL). Foram investigados todos os parâmetros de qualidade exigidos pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) para os biodieseis, a fim de se determinar a viabilidade de seu uso pela substituição total ou parcial do diesel de petróleo. Foi realizado teste termo-oxidativo pelo método em estufa a 65 °C durante 25 dias de exposição contínua, mostrando que o BCO apresentou melhores resultados de resistência à degradação térmica, atingindo o limite de 100 meq/Kg em 360 h, enquanto que o BCL ultrapassou este limite em menos de 72 h. O mesmo foi evidenciado no teste Rancimat[®], onde o BCO apresentou estabilidade oxidativa de 3,6 h, enquanto que o BCL exibiu uma estabilidade de apenas 1 h (o que era esperado, uma vez que este possui maior percentual de ácidos graxos poliinsaturados, especialmente o ácido linoléico). O teste de motor gerador foi feito comparando o consumo do diesel (0,679 L/h) com o das blendas (diesel/biodiesel); onde as misturas de Diesel/BCO apresentaram os seguintes valores de consumo: 0,646 (B5); 0,554 (B20); 0,632 (B50); 0,658 (B70) e 0,687 (B100); contra 0,663 (B5); 0,564 (B20); 0,643 (B50); 0,658 (B70) e 0,692 (B100) para as blendas de Diesel/BCL. Praticamente todos os parâmetros avaliados neste estudo comparativo indicam a qualidade superior do BCO oleico em relação ao BCL.

Palavras-chaves: Biodiesel, óleo de cártamo, BCO, BCL, semiárido, motor.

Title: Technical viability of the methylic biodiesel from the oil of two varieties of *Carthamus tinctorius* L. as petroleum diesel substitute.

Author: Petruccio Tenorio Medeiros

Advisors: Dr. Petrônio Filgueiras de Athayde Filho

Dr. Maria de Melo Ladjane Sodré

ABSTRACT

The safflower (*Carthamus tinctorius* L.) is an energetic oilseed with high oil contents ranging between 35 to 48% and has high adaptability to dry and arid regions, may be a good alternative source for biofuel production in the Brazilian semiarid. The methyl biodiesel was obtained via transesterification reaction of the oil from two safflower varieties: one with 76,87% of oleic acid (C18:1) and another with 60,1% of linoleic acid (C18:2). The reactional conditions for obtaining of biofuel from both varieties were: 2% of catalyst (KOH), preheating oil to 50 °C, with moderate agitation for 1 hour and a ratio of 1:6 oil/methanol. In these reactional conditions was possible to obtain conversions rates in esters of 97,58% for the biodiesel of oleic safflower (BOS) and 98,61% for the biodiesel of linoleic safflower (BLS). Were investigated all the quality parameters required by the ANP (National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels) for the biodiesels, in order to viabilize its use by total or partial replacement of petroleum diesel. Was carried thermo-oxidative test by method in oven at 65 °C for 25 days of continuous exposure, showing that the biodiesel of the oleic safflower variety (BOS) presented better results of resistance to thermal degradation, reaching the limit of 100 meq/Kg in 360 h, while the biodiesel of the linoleic safflower variety (BLS) exceeded this limit in less than 72 h. The same was evidenced in the Rancimat® test, where the BOS showed oxidative stability of 3,6 h, while the BLS exhibited a stability of only 1 h (what was expected, since this have higher percentage of polyunsaturated fatty acids, especially the linoleic acid). The test of generator engine was done by comparing the consumption of diesel (0.679 L/h) with the blends consumption (diesel/biodiesel); where the mixtures of Diesel/BOS presented the following consumption: 0,646 (B5); 0,554 (B20); 0,632 (B50); 0,658 (B70) and 0,687 (B100); against 0,663 (B5); 0,564 (B20); 0,643 (B50); 0,658 (B70) and 0,692 (B100) for the blends of Diesel/BLS. Practically all the parameters evaluated in this comparative study indicate the superiority of the biodiesel from the oleic safflower oil in relation to the variety of linoleic safflower.

Keywords: Biodiesel, safflower oil, BOS, BLS, semi-arid, engine.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1. INTRODUÇÃO	01
2. OBJETIVOS	04
2.1. Objetivos Gerais	04
2.2. Objetivos Específicos	04
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	05
3.1. Fontes renováveis de energia	05
3.2. O Biodiesel	07
3.3. Requisitos de um combustível para motores de ciclo Diesel	09
3.3.1. Características Físicas e químicas do Biodiesel	10
3.3.1.1. Propriedades Físicas	10
3.3.1.2. Propriedades Químicas	12
3.4. Insumos de produção do Biodiesel	14
3.4.1. O Cártamo (<i>Carthamus tinctorius L.</i>)	16
3.4.1.1. Características botânicas	18
3.4.1.2. Dados agrônômicos	18
3.5. Processo de produção do Biodiesel	19
3.5.1. Reação de transesterificação	20
3.5.2. Linhas gerais de produção do Biodiesel	21
4. METODOLOGIA	24
4.1. Obtenção do óleo	24
4.1.1. Produção do Biodiesel via rota Metélica	24
4.1.2. Purificação do Biodiesel	25
4.1.3. Determinação da taxa de conversão em Ésteres	26
4.2. Caracterização Físico-Química	27
4.2.1. Índice de acidez	27
4.2.2. Ácidos graxos livres	27
4.2.3. Índice de saponificação	28
4.2.4. Glicerina livre	28
4.2.5. Glicerina total	29
4.2.6. Índice de peróxido	30
4.2.7. Índice de iodo pelo método de Wijs	30
4.2.8. Índice de iodo pelo método de calculo	31
4.2.9. Viscosidade cinemática	32
4.2.10. Massa específica (20 °C)	33
4.2.11. Teor de água	33
4.2.12. Índice de cetano	33
4.2.13. Determinação teórica do poder calorífico	34
4.2.14. Ponto de fulgor	35
4.2.15. Ponto de névoa e de fluidez	35
4.2.16. Ponto de entupimento de filtro a frio	35
4.2.17. Estabilidade oxidativa	36
4.3. Identificação da composição em Ésteres	37

4.3.1.	Cromatografia Gasosa (CG).....	37
4.4.	Identificação Estrutural.....	37
4.4.1.	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho.....	37
4.4.2.	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹ H RMN).....	38
4.5.	Teste de consumo em Motor Gerador.....	38
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1.	Caracterização do óleo de Cártamo.....	39
5.2.	Obtenção dos biodieseis dos óleos de Cártamo.....	40
5.2.1.	Biodiesel de Cártamo Oleico (BCO).....	40
5.2.2.	Biodiesel de Cártamo Linoleico (BCL).....	41
5.3.	Parâmetros de Qualidade do Biodiesel.....	42
5.3.1.	Índice de acidez.....	42
5.3.2.	Ácidos graxos livres.....	42
5.3.3.	Índice de saponificação (IS).....	42
5.3.4.	Glicerina livre e total.....	43
5.3.5.	Índice de peróxidos (IP).....	43
5.3.6.	Índice de iodo.....	44
5.3.7.	Índice de cetano.....	44
5.3.8.	Propriedades de fluxo a frio.....	45
5.3.8.1.	Ponto de Névoa (PN).....	45
5.3.8.2.	Ponto de Fluidez (PF).....	45
5.3.8.3.	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF).....	46
5.3.9.	Massa específica.....	46
5.3.10.	Teor de umidade.....	47
5.3.11.	Viscosidade cinemática.....	47
5.3.12.	Ponto de fulgor.....	48
5.3.13.	Estabilidade Oxidativa.....	48
5.3.13.1.	Métodos Rancimat® e PetroOXY.....	48
5.3.13.2.	Teste em estufa.....	49
5.4.	Identificação Estrutural e da Composição dos Biodieseis.....	51
5.4.1.	Cromatografia Gasosa (CG).....	51
5.4.1.1.	Cromatografia do BCO.....	51
5.4.1.2.	Cromatografia do BCL.....	53
5.4.2.	Espectroscopia na região do Infravermelho (IV).....	54
5.4.2.1.	Espectroscopia IV do BCO.....	54
5.4.2.2.	Espectroscopia IV do BCL.....	55
5.4.3.	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹ H-RMN).....	56
5.4.3.1.	Espectroscopia de ¹ H-RMN do BCO.....	56
5.4.3.2.	Espectroscopia de ¹ H-RMN do BCL.....	57
5.5.	Teste de consumo em Motor Gerador.....	58
5.6.	Cálculo teórico do Poder Calorífico Superior (PCS).....	61
6.	CONCLUSÕES.....	62
7.	REFERÊNCIAS.....	63
8.	ANEXOS.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Propriedades de alguns óleos vegetais frente ao diesel.....	10
Tabela 3.2. Composição em ácidos graxos de alguns óleos vegetais.....	15
Tabela 3.3. Composição (%) majoritária em ácidos graxos dos óleos de cártamo.....	17
Tabela 4.1. Fator de contribuição de alguns ésteres metílicos.....	32
Tabela 4.2. Índice de cetano dos ésteres metílicos.....	34
Tabela 4.3. Poder calorífico (PC) dos ésteres metílicos.....	35
Tabela 4.4. Programação do Cromatógrafo.....	37
Tabela 5.1. Caracterização físico-química dos óleos de cártamo.....	39
Tabela 5.2. Parâmetros de qualidade do Biodiesel de Cártamo Oleico.....	40
Tabela 5.3. Parâmetros de qualidade do Biodiesel de Cártamo Linoleico.....	41
Tabela 5.4. Índices de saponificação dos biodieseis de cártamo.....	42
Tabela 5.5. Teores de glicerina livre e total dos biodieseis de cártamo.....	43
Tabela 5.6. Índices de peróxidos dos biodieseis de cártamo.....	43
Tabela 5.7. Índices de iodo dos biodieseis de cártamo.....	44
Tabela 5.8. Índices de cetanos calculados dos biodieseis de cártamo.....	45
Tabela 5.9. Comparação das massas específicas dos óleos e seus respectivos biodieseis obtidos.....	46
Tabela 5.10. Comparação das viscosidades cinemáticas dos biodieseis obtidos e seus respectivos óleos.....	47
Tabela 5.11. Pontos de fulgores dos biodieseis das variedades de cártamo.....	48
Tabela 5.12. Estabilidade oxidativa Rancimat® e PetroOXY dos biodieseis de cártamo....	59
Tabela 5.13. Estabilidade oxidativa em estufa dos biodieseis de cártamo.....	50
Tabela 5.14. Perfil cromatográfico do biodiesel de cártamo oleico (BCO).....	52
Tabela 5.15. Perfil cromatográfico do biodiesel de cártamo linoleico (BCL).....	53
Tabela 5.16. Teste de consumo em motor gerador das blendas dos biodieseis das duas variedades de cártamo.....	58
Tabela 5.17. Economia de combustível das blendas do biodiesel de cártamo oleico (BCO).....	60
Tabela 5.18. Economia de combustível das blendas do biodiesel de cártamo linoleico (BCL).....	60
Tabela 5.19. Poder calorífico Superior (PCS) teórico dos biodieseis das variedades de cártamo.....	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Aspectos da planta do cártamo.....	16
Figura 3.2. Estrutura da cartamina.....	17
Figura 3.3. Estrutura dos ácidos oleico e linoleico.....	18
Figura 3.4. Reação de transesterificação do triacilglicerídeo. (R_1 , R_2 e R_3 representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R_4 o grupo alquil do álcool).....	20
Figura 3.5. Etapas da reação de transesterificação de um triacilglicerídeo [SUAREZ <i>et al</i> , 2007].....	21
Figura 3.6. Esquema sistemático de produção do biodiesel por transesterificação (PARENTE, 2003).....	23
Figura 4.1. Sementes de cártamo linoléico (A); óleo de cártamo linoléico (B); óleo de cártamo oléico (C).....	24
Figura 4.2. Separação das fases na preparação do biodiesel de cártamo oleico C18:1.....	25
Figura 4.3. Separação das fases na preparação do biodiesel de cártamo linoleico C18:2.....	25
Figura 4.4. Motor gerador de energia Toyama – T6000 CXE3.....	38
Figura 5.1. Comparação da estabilidade oxidativa em estufa dos biodieseis de cártamo.....	51
Figura 5.2. Cromatograma do Biodiesel de Cártamo Oleico (BCO).....	52
Figura 5.3. Cromatograma do Biodiesel de Cártamo Linoleico (BCL).....	53
Figura 5.4. Espectro de Infravermelho do Biodiesel de Cártamo Oleico (BCO).....	54
Figura 5.5. Espectro de Infravermelho do Biodiesel de Cártamo Linoleico (BCL).....	55
Figura 5.6. Espectro de ^1H -RMN do Biodiesel de Cártamo Oleico (BCO).....	56
Figura 5.7. Espectro de ^1H -RMN do Biodiesel de Cártamo Linoleico (BCL).....	57
Figura 5.8. Blendas de Biodiesel / Diesel de Cártamo Oleico (BCO).....	58
Figura 5.9. Blendas de Biodiesel / Diesel de Cártamo Linoleico (BCL).....	58
Figura 5.10. Comparação 1: consumo das blendas dos biodieseis de cártamo frente ao diesel.....	59
Figura 5.11. Comparação 2: consumo das blendas dos biodieseis de cártamo frente ao diesel.....	59
Figura 5.12. Comparação 3: economia no consumo das blendas dos biodieseis de cártamo.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL – Ácido graxo livre.

AOCS – American Oil Chemists Society

ASTM – Sociedade Americana de Materiais e Testes.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.

EN – Norma Europeia.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

B100 – Biodiesel puro.

B5, B20, B50, B70 – Blendas (misturas) de biodiesel/diesel, cujos números representam as percentagens de biodiesel na mistura.

IC – Índice de cetano.

IS – Índice de saponificação.

I_I – Índice de iodo.

PN – Ponto de névoa.

PF – Ponto de fluidez.

PEFF – Ponto de entupimento do filtro a frio.

CG-MS – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa.

¹H-RMN – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

BCO – Biodiesel de cártamo oleico.

BCL – Biodiesel de cártamo linoleico.

MM – Massa molecular.

TC – Taxa de conversão.

IA – Índice de acidez.

GL – Glicerina livre.

GT – Glicerina total.

IP – Índice de peróxido.

PC – Poder calorífico.

PCS – Poder calorífico superior.

IV – Espectroscopia na região do Infravermelho.

TR – Tempo de retenção.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

As novas descobertas de reservas de petróleo em águas brasileiras, mais precisamente no subsolo do oceano atlântico da costa brasileira, que se estende desde o norte da Bacia de Campos ao sul da Bacia de Santos, nos põem em lugar de destaque mundial no setor. Apenas com a descoberta dos três primeiros campos do PRÉ-SAL, Tupi, Iara e Parque das Baleias, as reservas brasileiras comprovadas, que eram de 14 bilhões de barris, aumentaram para 33 bilhões de barris. Além destas, existem reservas possíveis e prováveis de 50 a 100 bilhões de barris. Más à medida que crescem as expectativas e as descobertas em torno desta área, ultimamente, vem se discutindo muito acerca dos riscos e custos, capitais e ambientais muito elevados por se tratarem de regiões de difícil acesso. A relação custo benefício de prospecção tende a crescer conforme aumentem as dificuldades inerentes ao processo de extração em águas profundas. O petróleo descoberto no PRÉ-SAL está situado entre 4.000 e 6.000 m da superfície do mar até uma camada de sal cuja espessura na porção centro-sul da Bacia de Santos chega a 2.000 m, enquanto na porção norte da bacia de Campo está em torno de 200 metros (PETROBRAS).

O petróleo é um combustível de natureza fóssil e findável, o que nos implica a desenvolver e prospectar novas alternativas de energia provenientes de fontes renováveis e ecologicamente corretas.

A constante preocupação ambiental e a rápida diminuição das reservas de combustíveis fósseis no mundo, além das desfavoráveis variações do preço dos barris de petróleo, nos levaram à exploração de óleos vegetais na produção de combustíveis alternativos destinados a substituir parcial ou totalmente o diesel oriundo do petróleo. Algumas dificuldades surgiram devido à alta viscosidade natural desses óleos, o baixo poder de ignição desse material (cerca de 10% menor frente ao diesel), formação de depósitos de carbono, entre outros. Contudo, os óleos vegetais têm sido bastante aceitos e utilizados na produção do biodiesel (COSTA NETO, 2002).

Razões de natureza econômica, principalmente o maior custo e menor disponibilidade frente aos derivados de petróleo, levaram ao completo abandono dos óleos vegetais como combustíveis (SCHUCHARDT *et al.*, 1998 e COSTA NETO, 2002). Embora os custos de obtenção dos óleos vegetais tenham desaconselhado o

emprego desses combustíveis em motores de combustão interna no Brasil em 1980 (PETROBRÁS/CENPES, 1980), alguns trabalhos demonstraram a viabilidade de se explorar a utilização desses óleos para produção de eletricidade em regiões distantes dos grandes centros populacionais (MOLION, 1994; DI LASCIO *et al.*, 1994).

A diferença de propriedades entre o diesel e os óleos vegetais resulta principalmente da diversidade química entre essas duas substâncias. O diesel é constituído de hidrocarbonetos com número médio de carbonos em torno de 14. Os óleos vegetais são triésteres de glicerina (triacilglicerídeos), ou seja, produtos naturais da condensação da glicerina com ácidos graxos, cujas cadeias laterais têm números de carbonos variando entre 10 e 18, com valor médio de 14, para os tipos de óleos mais abundantes. Além da presença do grupamento funcional do tipo éster, os óleos vegetais possuem massa molecular cerca de três vezes maior que o diesel, dependendo da espécie de oleaginosa (COSTA NETO, 2002). O biodiesel é um composto biodegradável e seu uso propicia a redução da emissão de compostos poluentes na atmosfera devido a ausência de substâncias como de enxofre e compostos aromáticos (FANGRUI e HANNA *et al.*, 1999).

Para reduzir a elevada viscosidade dos óleos vegetais, diferentes alternativas têm sido consideradas, tais como: pirólise, microemulsificação e a transesterificação. Entre essas, a transesterificação é considerada como a melhor escolha, particularmente com monoálcoois (alcoólise), especificamente metanol ou etanol, promovendo a quebra das moléculas de triglicerídeos e gerando uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes. A glicerina é obtida como subproduto. A massa molecular desses monoésteres é próxima a do diesel. Os ésteres de ácidos graxos obtidos são conhecidos como biodiesel e apresentam características físico-químicas semelhantes às do óleo diesel, podendo ser utilizados em motores do ciclo diesel sem nenhuma modificação (SCHUCHARDT *et al.*, 1998; COSTA NETO, 2002).

No Brasil, diferentes espécies de oleaginosas possuem potencial para serem utilizadas como matérias-primas na produção de biodiesel, tais como soja, babaçu, milho, algodão, amendoim, canola, pinhão manso entre outras (VARGAS *et al.*, 1998; CONCEIÇÃO *et al.*, 2004). Apesar da grande diversidade agrícola nacional, os insumos utilizados na produção de biodiesel, segundo a ANP (2009) tem sido:

- 81% de óleo de soja;
- 14% de sebo bovino;
- 3% de óleo de algodão;
- 2% de fontes diversas (demais oleaginosas).

A soja domina o mercado mundial tanto de proteína vegetal como de óleo comestível e embora o Brasil seja o segundo maior produtor de soja do mundo, segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), o atual nível de produção de óleo não é suficiente para abastecer de modo integral esse novo segmento do mercado (a produção de biodiesel) o que torna imprescindível a complementação com outras fontes oleaginosas. Diante disso, e da diversidade de oleaginosas para a produção do biodiesel no Brasil, faz-se necessário estudar a viabilidade técnico-econômica de diversos tipos de oleaginosas energéticas de acordo com o seu potencial e condições de adaptação a cada região.

Originário de regiões secas e áridas da Índia, o cártamo (*Carthamus tinctorius* L.) pertencente à família do girassol, a *Asteraceae*, apresenta grandes possibilidades de produção de biodiesel no semiárido nordestino brasileiro, devido à sua alta capacidade de se adaptar a regiões de clima seco e adverso, bem como o seu grande potencial de exploração. Suas sementes são pequenas e ricas em óleo com teores que podem chegar a 48% m/m (ARANTES, 2011).

O cártamo é uma planta anual com boa produtividade de óleo por área de cultivo de aproximadamente 1440 Kg/ha apresentando manejo simples e semelhante ao de outros grãos como milho e soja (SAFFLOWER PRODUCTION TIPS, 1999) podendo ser bastante explorado pela agricultura familiar.

Com base nesta temática, o presente trabalho vem discutir a viabilidade da utilização bem como avaliar os parâmetros de qualidade do biodiesel metílico do óleo de duas variedades de Cártamo: uma rica em ácido oleico (76,87% de C18:1) e outra de composição majoritária em ácido linoleico (60,1% de C18:2).

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo do presente trabalho é sintetizar e caracterizar o biodiesel do óleo de duas variedades de *Carthamus tinctorius* L. segundo os parâmetros de qualidade exigidos pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) e avaliar a viabilidade de utilização dos mesmos

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os biodieseis das duas variedades de cártamo pela rota metílica;
- Determinar as propriedades físico-químicas dos óleos e dos biodieseis das variedades de cártamo em estudo;
- Avaliar a qualidade dos biodieseis obtidos segundo as normas e parâmetros da ANP;
- Caracterizar os biodieseis de cártamo, utilizando as técnicas de Cromatografia Gasosa (CG), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV) e Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (^1H RMN);
- Estudar o comportamento das blendas B5, B20, B50, B70 e B100 (diesel/biodiesel) de ambas as variedades, no que diz respeito ao consumo em motor gerador e comparando-as com o diesel;
- Estudar a degradação termo-oxidativa dos biodieseis em questão pelo método em estufa;
- Comparar todos os resultados obtidos das duas variedades de cártamo para fins de avaliação da viabilidade técnica de utilização dos biocombustíveis obtidos.

CAPÍTULO 3

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 FONTES RENOVÁVEIS DE ENERGIA

O futuro do abastecimento energético mundial depende das fontes renováveis de insumos energéticos e químicos, frente à escassez de energia oriunda de fontes findáveis como petróleo, carvão e gás. A biomassa, gás natural, bagaço de cana-de-açúcar, álcool, eólica, radiação solar e o biodiesel são algumas das fontes de energia e produtos químicos mais limpos, que precisam ser mais bem utilizados para desenvolvimento com sustentabilidade (BIODIESEL BR, 2008).

O Brasil é um país rico em oleaginosas, porém restringe as suas culturas para fins alimentícios. Existe um grande potencial a ser explorado, tanto em relação ao aproveitamento das culturas temporárias e perenes como também a utilização de produtos residuais, tais como o óleo residual usado na fritura de alimentos. A maior aplicação dos óleos químicos sintéticos, provenientes de matérias-primas fósseis, é na obtenção de combustíveis (gasolina, óleo diesel, etc.). Observa-se que produtos obtidos tradicionalmente a partir de fontes não renováveis também podem ser obtidos a partir de fontes renováveis. Do ponto de vista químico os óleos e gorduras, triglicerídeos de ácidos graxos ou triésteres do glicerol, podem ser convertidos em produtos de elevado valor agregado tais como combustíveis (biodiesel), lubrificantes, solventes, adesivos, surfactantes, agroquímicos, entre outros produtos (BIODIESEL BR, 2008). Por se tratar de fonte de energia renovável, os óleos vegetais têm sido largamente investigados como candidatos a programas de energia renovável, pois proporcionam a geração descentralizada de energia e o apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas a problemas econômicos e socioambientais.

A utilização de óleos vegetais *in natura* como combustível alternativo tem sido alvo de diversos estudos na última década (NAG *et al.*, 1995; PIYAPORN *et al.*, 1996). No Brasil, já foram realizadas pesquisas empregando óleos virgens de macaúba, pinhão manso, dendê, indaiá, buriti, pequi, mamona, babaçu, cotieira, tungue e pupunha (BARRETO, 1982; SERRUYA, 1991) e nos testes realizados com esses óleos em caminhões e máquinas agrícolas, foi ultrapassada a meta de um milhão de quilômetros rodados (MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO,

1985). No entanto, esses estudos demonstraram a existência de algumas desvantagens no uso direto de óleos brutos:

- Ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor;
- Obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores;
- Diluição parcial do combustível no lubrificante;
- Queda da durabilidade do motor;
- Aumento considerável dos custos de manutenção.

Outros autores GOERING e FRY (1981), KOBMEHL e HEINRICH (1998) e GHASSAN *et al.* (2003) demonstraram que a alta viscosidade e a baixa volatilidade dos óleos vegetais *in natura* podem provocar sérios problemas ao bom funcionamento do motor. Dentre os problemas que aparecem após longos períodos de utilização, destacam-se a formação de depósito de carbono por combustão incompleta, a diminuição da eficiência de lubrificação do óleo pela ocorrência de polimerização (no caso de óleos poli-insaturados) e a atomização ineficiente e/ou entupimento dos sistemas de injeção (PRYDE, 1983; MA e HANNA, 1999).

Para resolver esses problemas, houve um considerável investimento na adaptação dos motores para que o uso de óleos vegetais *in natura* pudesse ser viabilizado, particularmente na produção de energia elétrica em geradores movidos por motores estacionários de grande porte. Nesse caso, o regime de operação do motor é constante e isso facilita o ajuste dos parâmetros para garantir uma combustão eficiente do óleo vegetal, podendo ser utilizada, inclusive, uma etapa de pré-aquecimento para diminuir a sua viscosidade e facilitar a injeção na câmara de combustão. No entanto, para motores em que o regime de funcionamento é variável (EX: setor de transportes), foi necessário desenvolver uma metodologia de transformação química do óleo para que suas propriedades se tornassem mais adequadas ao seu uso como combustível.

Assim, em meados da década de 70, surgiram as primeiras propostas de modificação de óleos vegetais por meio da reação de transesterificação, cujos objetivos eram os de melhorar a sua qualidade de ignição, reduzir o seu ponto de fluidez, e ajustar os seus índices de viscosidade e densidade específica (SHAY, 1993; MA e HANNA, 1999).

3.2 O BIODIESEL

Segundo a *Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005*, o biodiesel pode ser classificado como qualquer combustível alternativo de natureza renovável que possa ser empregado na substituição total ou parcial do diesel de petróleo, em motores de ignição por compressão (motores do ciclo Diesel) (ANP).

O biodiesel também é definido pela “National Biodiesel Board” (EUA) como o derivado monoalquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de combustão interna. É produzido por meio da alcoólise de óleos vegetais, mediante a utilização de um catalisador, que pode ser homogêneo ou heterogêneo, ácido, básico ou enzimático (NATIONAL BIODIESEL BOARDS, 1998).

Este biocombustível possui grande adaptabilidade aos motores de ciclo-diesel, e enquanto o uso de outros combustíveis limpos, como o gás natural ou biogás, requer adaptação dos motores, a combustão do biodiesel pode dispensá-la, configurando-se em uma alternativa técnica capaz de atender toda a frota já existente movida a petrodiesel (OLIVEIRA e COSTA, 2002). O biodiesel apresenta as seguintes características:

- É livre de enxofre e compostos aromáticos;
- Tem número de cetano maior que o diesel;
- Possui teor médio de oxigênio em torno de 11%;
- Possui maior viscosidade e maior ponto de fulgor que o diesel convencional;
- Possui um nicho de mercado específico, diretamente associado a atividades agrícolas;
- Tem preço de mercado relativamente superior ao diesel comercial (RAMOS *et al.*, 2003). Entretanto, se a etapa de recuperação e aproveitamento do subproduto (glicerina) for otimizada, o biodiesel poderá ser obtido a um custo menor e competitivo frente ao preço do óleo diesel.

Do ponto de vista econômico, a viabilidade do biodiesel está relacionada com o estabelecimento de um equilíbrio favorável na balança comercial brasileira, visto que o diesel é o derivado de petróleo mais consumido no Brasil, e que uma fração crescente desse produto vem sendo importada anualmente (NOGUEIRA e PIKMAN, 2002). Em termos ambientais, a adoção do biodiesel, mesmo que de forma

progressiva, ou seja, em adições de 2% a 5% ao diesel de petróleo (RAMOS *et al.*, 2003), resulta em uma redução significativa no padrão de emissões de materiais particulados, óxidos de enxofre e gases que contribuem para o efeito estufa e chuvas ácidas, como também o efeito lubrificante ameniza o desgaste do motor (MITTELBACH *et al.*, 1985). Cabe salientar que a adição do biodiesel ao petrodiesel, de forma geral, melhora as características do combustível fóssil, pois possibilita a redução dos níveis de ruídos e melhora a eficiência da combustão pelo aumento do número de cetano (GALLO, 2003).

No Brasil, as pesquisas estão avançando gradativamente. O Programa Nacional de Óleos Vegetais (OVEG) realizou testes com óleos vegetais de composições químicas e graus de insaturações variados (MIC, 1985). Outros Programas Nacionais intitulados, PROBIODIESEL (Portaria nº 702 do MCT, de 30 de outubro de 2002) e CERBIO (Centro Nacional de Referência em Biodiesel) surgiram nos últimos anos, com o objetivo de promover o desenvolvimento das tecnologias de produção e avaliar a viabilidade e a competitividade técnica, socioambiental e econômica do biodiesel para os mercados interno e externo, bem como sua produção e distribuição nas diferentes regiões do país (ANDRADE, 2003; MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2002).

Os óleos combustíveis oriundos do petróleo são estáveis à temperatura de destilação, mesmo na presença de excesso de oxigênio. Ao contrário, nos óleos vegetais que contêm triacilgliceróis de estrutura predominantemente insaturada, reações de oxidação podem ser observadas até à temperatura ambiente e o aquecimento a temperaturas próximas a 250 °C ocasiona reações complementares de decomposição térmica, cujos resultados podem inclusive levar à formação de compostos poliméricos mediante reações de condensação. A presença de compostos poliméricos aumenta a temperatura de destilação e o nível de fumaça do motor, diminui a viscosidade do óleo lubrificante e acarreta diminuição da potência pela queima incompleta de produtos secundários.

Esse comportamento não é observado com derivados de ésteres metílicos e etílicos (biodiesel), cuja mistura é destilada integralmente a temperaturas inferiores a 350 °C.

3.3 REQUISITOS DE UM COMBUSTÍVEL PARA MOTORES DE CICLO DIESEL

A viabilidade técnica de um combustível para motores de ciclo diesel deve ser considerada levando em conta os seguintes fatores: combustibilidade, impactos ambientais das emissões, compatibilidade ao uso e ao manuseio (PARENTE, 2003).

COMBUSTIBILIDADE

A combustibilidade de uma substância, diz respeito ao seu grau de facilidade em realizar a combustão no equipamento na forma desejada, com produção de energia mecânica mais adequada. Em motores a diesel, a combustibilidade relaciona-se com as seguintes propriedades essenciais do combustível: poder calorífico e o índice de cetano. A viscosidade cinemática e a tensão superficial, pelo fato de definirem a qualidade de pulverização na injeção do combustível, participam também como fatores de qualidade na combustão (PARENTE, 2003).

IMPACTOS AMBIENTAIS DAS EMISSÕES

Este fator constitui uma característica básica importante, pois o uso de combustíveis inapropriados que liberam maior carga poluente causa danos ao meio ambiente. Os teores de enxofre e de hidrocarbonetos aromáticos, além da combustibilidade, são propriedades importantes inerentes aos combustíveis que se refletem nos impactos das emissões (PARENTE, 2003).

COMPATIBILIDADE AO USO

A compatibilidade ao uso diz respeito à durabilidade do motor bem como suas adjacências, representada pela lubricidade e pela corrosividade, sendo esta última, definida principalmente pelo teor de enxofre e a acidez do combustível (PARENTE, 2003).

COMPATIBILIDADE AO MANUSEIO

A compatibilidade ao manuseio, diz respeito ao transporte, armazenamento e à distribuição do combustível, sendo a corrosividade, toxidez e o ponto de fulgor as propriedades mais importantes. No inverno dos países mais frios, o ponto de fluidez torna-se também uma importante propriedade, sinalizando para a adição de aditivos anticongelantes (PARENTE, 2003).

As características físico-químicas do biodiesel são semelhantes entre si, independentemente de sua origem, isto é, tais características são quase idênticas, independentes da natureza da matéria-prima e do agente transestereificante, quer seja metanol, etanol ou propanol (PARENTE, 2003).

3.3.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO BIODIESEL

3.3.1.1 PROPRIEDADES FÍSICAS

VISCOSIDADE E DENSIDADE

As propriedades fluidodinâmicas de um combustível, no que diz respeito ao funcionamento de motores de injeção por compressão (motores diesel) são a viscosidade e a densidade, as quais exercem grande influência na circulação e injeção do combustível. As propriedades fluidodinâmicas do biodiesel, independentemente de sua origem, assemelham-se ao do óleo diesel mineral, não sendo necessária qualquer adaptação ou regulação no sistema de injeção dos motores (PARENTE, 2003).

Na **Tabela 3.1**, para fins de comparação, estão listadas as densidades e as viscosidades de certos óleos vegetais e do óleo diesel.

Tabela 3.1. Propriedades de alguns óleos vegetais frente ao diesel.

PROPRIEDADE	ÓLEOS VEGETAIS					DIESEL
	Mamona	Babaçu	Dendê	Soja	Pinhão manso	
Densidade a 25 °C	0,9578	0,9153	0,9118	0,9181	0,910	0,8497
Viscosidade a 37,8 °C (cSt)	285	30,3	36,8	36,8	40,27	2,0 ~ 4,3

FONTE: COSTA NETO *et al* (2002).

Pelos dados acima citados, pode-se ver nitidamente o quão necessário é a modificação estrutural dos óleos vegetais, a fim de viabilizar a sua utilização como combustível. Estes valores estão fora dos padrões de aceitação exigidos pela ANP.

LUBRICIDADE

A lubricidade é uma medida do poder de lubrificação de uma substância, em função de várias de suas propriedades físicas, destacando a viscosidade e tensão superficial. Diferentemente dos motores movidos à gasolina, os motores a óleo diesel exigem que o combustível tenha propriedades de lubrificação, especialmente,

em razão do funcionamento da bomba, exigindo que o líquido que escoar lubrifique adequadamente as suas peças em movimento (PARENTE, 2003).

PONTO DE NÉVOA E FLUIDEZ

O ponto de névoa é a temperatura na qual o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo, e o ponto de fluidez é a temperatura na qual o líquido não mais escoar livremente. Tanto o ponto de fluidez como o de névoa varia com a fonte de matéria prima, bem como o álcool empregado na reação de transesterificação. Essas propriedades são consideradas importantes no que diz respeito às condições nas quais o combustível deve ser armazenado e utilizado (PARENTE, 2003).

PONTO DE FULGOR

É a temperatura na qual um líquido torna-se inflamável em presença de uma chama ou faísca. Esta propriedade é importante no que diz respeito à segurança no transporte, manuseio e armazenamento. O ponto de fulgor do biodiesel, se completamente isento de álcool, for superior à temperatura ambiente, significa que o combustível não é inflamável nas condições normais que é transportado e armazenado (PARENTE, 2003).

PODER CALORÍFICO

O poder calorífico de um combustível indica a quantidade de energia desenvolvida pelo combustível por unidade de massa, quando ele é queimado. No caso de um combustível de motores, a queima significa a combustão para o funcionamento do motor. O poder calorífico do biodiesel é muito próximo do poder calorífico do óleo diesel mineral. A diferença média em favor do óleo diesel do petróleo situa-se na ordem de 5 A 10%. Entretanto, com uma combustão mais completa, o biodiesel possui um consumo específico equivalente ao diesel mineral (PARENTE, 2003).

ÍNDICE DE CETANO

O índice de octano ou octanagem dos combustíveis está para motores do ciclo Otto, da mesma forma que o índice de cetano ou cetanagem está para os motores do ciclo Diesel. Portanto quanto maior for o índice de cetano de um combustível,

melhor será sua combustão no motor diesel. O índice de cetano médio do biodiesel é 60, enquanto para o óleo diesel é entre 48 a 52 (PARENTE, 2003).

3.3.1.2 PROPRIEDADES QUÍMICAS

TEOR DE ENXOFRE

Como os óleos vegetais e as gorduras de animais não possuem enxofre, o biodiesel é completamente isento desse elemento. Os produtos derivados do enxofre são bastante danosos ao meio ambiente e ao motor e seus componentes. Entende-se que o biodiesel é um combustível limpo, enquanto o diesel possui enxofre, prejudica a flora, a fauna, o homem e o motor (PARENTE, 2003).

ÍNDICE DE IODO

O valor do índice de iodo informa a quantidade de ligações insaturadas contidas no biodiesel. Quanto maior forem os teores de insaturações presentes na composição do biocombustível, mais susceptível à degradação termo-oxidativa estará o biocombustível, em termos gerais, menor será a sua estabilidade oxidativa. Para valores de índice de iodo acima de 135 levam a produção de um biodiesel inaceitável para fins carburantes devido à tendência a formar depósitos de carbono (DANTAS, 2006).

ÍNDICE DE ACIDEZ E ÁCIDOS GRAXOS LIVRES

Os índices de acidez e ácidos graxos livres influenciam na hidrólise do biodiesel e na oxidação do mesmo quando em valores altos. Além disso, a acidez elevada pode catalisar reações intermoleculares ao mesmo passo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão. Observa-se também, no caso do emprego carburante do biodiesel, que a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor (DANTAS, 2006).

ÍNDICE DE PERÓXIDOS

O índice de peróxidos (IP) está diretamente relacionado com o grau de conservação do biodiesel. Níveis elevados de peróxidos são decorrentes da oxidação do biocombustível que pode das seguintes formas:

- **Reações Hidrolíticas** - As reações hidrolíticas são processos catalisados pelas enzimas lipase ou pela ação combinada do calor com a umidade em biodiesel com altos teores de água e também há a formação de ácidos graxos livres (BARREIRA-ARELLANO, 1993);
- **Oxidação Enzimática** - A oxidação enzimática ocorre pela ação das enzimas lipoxigenases que atuam sobre os ácidos graxos poliinsaturados, catalisando a adição de oxigênio à cadeia hidrocarbônica poliinsaturada. Como resultado deste processo temos a formação de peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas, que podem envolver-se em diferentes reações agravando a degradação do biodiesel (SILVA *et al.*, 1999).
- **Fotoxidação** - A fotoxidação de compostos insaturados é promovido essencialmente pela radiação UV em presença de fotossensibilizadores (clorofila, mioglobina, riboflavina e outros), que absorvem a energia de comprimento de onda na faixa do visível e a transferem para o oxigênio triplete ($^3\text{O}_2$), gerando o estado singlete ($^1\text{O}_2$) (BERGER; HAMILTON, 1995). Nesse mecanismo a molécula de oxigênio apresenta-se no estado fundamental na forma eletrônica triplete ($^3\text{O}_2$). Nesse estado, dois de seus elétrons de maior energia tem spins paralelos em orbitais moleculares diferentes (espécie paramagnética) (GORDON, 2001). Quando este recebe energia da radiação ultravioleta, na presença de fotossensibilizadores forma o oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) altamente reativo, por apresentar os dois elétrons de forma antiparalela no mesmo orbital molecular (espécie diamagnética). Esse oxigênio é mais eletrofílico do que o oxigênio triplete e reage cerca de 1500 vezes mais rápido com substâncias de alta densidade eletrônica, como os ácidos graxos insaturados (GORDON, 2001; LABUZA, 1971). O teor de peróxido formado na fotoxidação é diferente do observado na ausência de luz e de sensibilizadores (SILVA *et al.*, 1999). Sendo que sua velocidade de formação durante a fotoxidação é de 10 a 30 vezes maior do que a autoxidação, pois não há período de indução (ROVELINE *et al.*, 1997), por degradação posterior originam aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos (SILVA *et al.*, 1999).
- **Autoxidação** - É o principal mecanismo de oxidação dos óleos e gorduras (BERGER e HAMILTON, 1995) e apresenta com grandes dificuldades de ser evitado, uma vez que essa reação se processa em níveis muito baixo de

energia de ativação (4 a 5 kcal/mol). Este tipo de formação de peróxidos ocorre entre as moléculas dos ésteres e seguem três etapas: iniciação, propagação e término (BERGER e HAMILTON, 1995).

PODER DE SOLVÊNCIA

O biodiesel, constituído por uma mistura de monoésteres de ácidos carboxílicos, solubiliza um grupo muito grande de substâncias orgânicas, incluindo as resinas que compõem as tintas. Dessa forma, cuidados especiais com o manuseio do biodiesel devem ser tomados para evitar danos à pintura dos veículos, nas proximidades do ponto ou bocal de abastecimento (PARENTE, 2003).

3.4 INSUMOS DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

As matérias primas para a produção de biodiesel podem ser de diferentes origens: óleos vegetais, gorduras de animais e óleos e gorduras residuais. Porém, nem todo óleo vegetal deve ser utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel. Isso porque alguns óleos vegetais apresentam propriedades não ideais, como elevados viscosidade e índice de iodo, que são consequentemente repassadas ao biocombustível e que o tornam inadequado para uso direto em motores do ciclo diesel. Portanto, a viabilidade de cada matéria-prima dependerá de suas respectivas competitividades técnico-econômica e socioambiental, e passam inclusive, por importantes aspectos agronômicos:

- O teor em óleos vegetais (% m/m);
- A produtividade por unidade de área (L/há ou m³/ha);
- O equilíbrio agronômico e demais aspectos relacionados com o ciclo de vida da planta (RAMOS *et al.*, 2003).

Podem se transformados em biodiesel, todos os óleos vegetais enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídeos, como os obtidos de grão de amendoim, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, baga de mamona, semente de cola, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate e entre muitos outros vegetais (CAMPOS, 2003; PARENTE, 2003; PERES e JUNIOR, 2003).

Os óleos vegetais são constituídos por ácidos graxos de cadeias curtas ou longas, cujo grau de saturação, ou insaturação, é função da origem do tipo da semente. Os ácidos graxos mais comumente encontrados nos óleos apresentam cadeias de 16 e 18 átomos de carbono. Essas cadeias podem ser saturadas (sem duplas ligações) ou insaturadas (com duplas ligações) (COSTA NETO, 2002).

Óleos que possuem maior número de ácidos graxos saturados, como por exemplo, o óleo de babaçu (rico em ácido láurico), apresenta-se em estado sólido à temperatura entre 20 – 25 °C; aqueles cujo teor de insaturações é mais elevado, por exemplo, soja, algodão, amendoim (ricos em ácidos linoleico e oleico) apresentam-se em estado líquido à temperatura ambiente ou abaixo desta. (ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS, 2003). Conforme a espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura. Conclui-se que a análise da composição de ácidos graxos constitui o primeiro procedimento para uma avaliação preliminar da qualidade do óleo bruto e de seus produtos de transformação e isto pode ser obtido por meio de vários métodos analíticos, tais como: cromatografia líquida de alta eficiência, cromatografia em fase gasosa (MITTELBAACH, 1985) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (COSTA NETO, 2002). A **Tabela 3.2** apresenta a composição de alguns óleos vegetais, com potencial de utilização na produção de biodiesel no Brasil.

Tabela 3.2. Composição em ácidos graxos de alguns óleos vegetais.

Ácidos graxos	Estrutura	Formula	Mamona	Palma	Babaçu	Girassol	Soja
Caprílico	8:0	$C_8H_{16}O_2$	0,0	0,0	3,5	0,0	0,0
Cáprico	10:0	$C_{10}H_{20}O_2$	0,0	0,0	4,5	0,0	0,0
Láurico	12:0	$C_{12}H_{24}O_2$	0,0	0,1	44,7	0,0	0,0
Mirístico	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$	0,0	1,2	17,5	0,0	0,1
Palmítico	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$	1,2	46,8	9,7	7,0	10,5
Esteárico	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$	1,0	3,8	3,1	3,3	3,2
Oleico	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$	3,3	37,6	15,2	14,3	22,3
Linoleico	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$	3,6	10,0	1,8	75,4	54,5
Linolênico	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$	0,2	0,0	0,0	0,0	8,3

Ricinoleico	18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₃	89,2	0,0	0,0	0,0	0,0
Eicosanóico	20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2
Eicosenóico	20:1	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	0,3	0,5	0,0	0,0	0,9

FONTE: SONNTAG, 1979; Knothe, 2005.

3.4.1 O CÁRTAMO (*Carthamus tinctorius* L.)

Cártamo é uma das mais antigas culturas da humanidade. Há registros de seu cultivo na Ásia, antes da Era Cristã. Atualmente, o cultivo do cártamo é mais difundido na China, Egito, Estados Unidos, Índia e no México. Na análise química de produtos têxteis antigos egípcios datados da XII Dinastia, identificaram corantes extraídos do cártamo, e guirlandas feitas de flores de cártamo foram encontradas na tumba do faraó Tutankhamon (AHMED M. ZAHRN, M. F. OMRAN, S. Z. MANSOUR, N. K. IBRAHIM, 2007).



Figura 3.1. Aspectos da planta do cártamo.

Em algumas regiões esta planta é conhecida como *açafroa*, *açafrão-bastardo*, *açafrão-dos-pobres* ou *sultana* e *safflower*. O Cártamo, de nome científico *Carthamus tinctorius*, pertence à família *Asteraceae*, a mesma do girassol e da margarida. A palavra “carthamus” vem do árabe “kurthum” que, por sua vez, vem do hebraico “kartami” que significa “tingir”. Isso nos dá uma boa indicação da antiga utilidade da planta. Em termos de fornecimento de material para tingimento, o cártamo era tão importante quanto o índigo e só foi substituído lentamente com a descoberta e aplicação de novos corantes químicos sintéticos. Os povos antigos extraíam de suas flores uma espécie de extrato vermelho e amarelo - ambos eram usados para tingir tecidos e também como corantes para uso culinário (AHMED M. ZAHRN, M. F. OMRAN, S. Z. MANSOUR, N. K. IBRAHIM, 2007).

O corante encontrado no cártamo trata-se da *cartamina*, de estrutura química ilustrada na **Figura 3.2**, que é um composto químico baseado na estrutura da *benzoquinona*, por isso é um corante natural do tipo quinona. É um corante direto e solúvel podendo-se obter colorações amarelas e vermelhas.

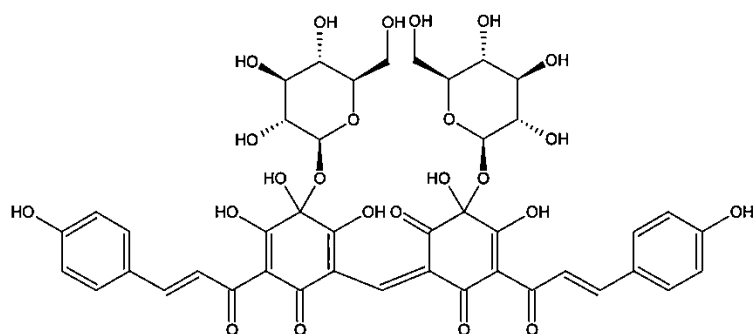


Figura 3.2. Estrutura da cartamina

As sementes apresentam elevada quantidade de óleos (35 a 48%) utilizados tanto para consumo humano, como para uso industrial. Óleo de cártamo é insípido, de color levemente amarelado e nutricionalmente semelhante ao óleo de girassol.

No consumo humano ele é usado principalmente como um óleo de cozinha e para a produção de margarina. Também pode ser tomado como um suplemento nutricional, pois a presença majoritária dos ácidos Oleico e Linoleico, também conhecidos como “Ômega 9” e “Ômega 6” respectivamente, ajuda no controle do colesterol ruim e ajuda na queima de gordura e tonificação dos músculos. No tocante ao consumo industrial, o óleo de cártamo pode atuar especialmente como alternativa para a indústria de fabricação de tintas, esmaltes e sabões bem como na produção de biodiesel.

Existem dois tipos de cártamo que produzem diferentes tipos de óleo: uma com altos teores de ácido oleico (C18:1) e outra com altos em ácido linoléico (C18:2) (**Tabela 2.3**).

Tabela 3.3. Composição (%) majoritária em ácidos graxos dos óleos de cártamo.

VARIEDADE	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	OUTROS
CÁRTAMO _{OLEICO}	4 ~ 8	2,3 ~ 8	73,6 ~ 79	11 ~ 19	0,8 ~ 1,9
CÁRTAMO _{LINOLEICO}	5,3 ~ 8	1,9 ~ 2,9	8,4 ~ 23,1	67,8 ~ 83,2	1,2 ~ 2,4

FONTE: Knothe, 2005.

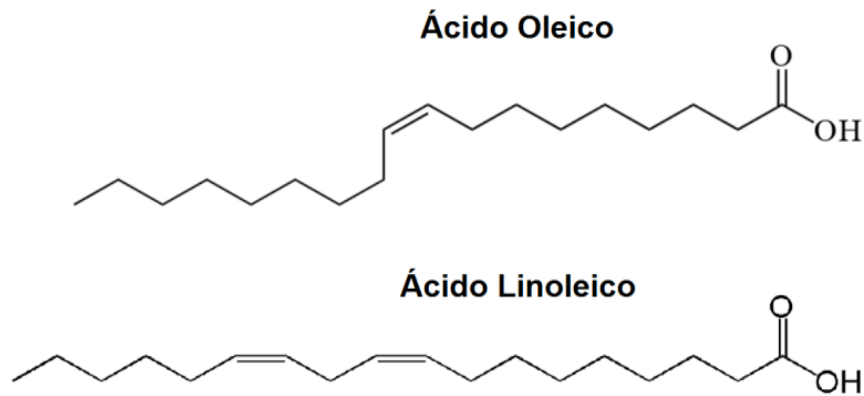


Figura 3.3. Estrutura dos ácidos oleico e linoleico

3.4.1.1 CARACTERÍSTICAS BOTÂNICAS

O Cártamo apresenta as seguintes características intrínsecas:

- Pertence à família *Asteraceae*, a mesma do girassol;
- Apresenta altura de 30 ~ 150 cm com caule ereto, sistema radicular bastante desenvolvido, atingindo 1 m de profundidade;
- Exibe grande adaptabilidade a diversos tipos de solo e clima, suportando taxas pluviométricas anuais de 350 ~ 400 mm;
- Cada planta produz até 5 frutos, os quais produzem cerca de 30 sementes, totalizando 150 sementes por planta.

3.4.1.2 DADOS AGRONÔMICOS

DADOS DE PLANTIO

- Profundidade das covas de 5 a 10 cm;
- População de 180 a 250 mil plantas por hectare;
- No plantio são necessários 15 a 20 Kg de sementes por hectare com 80% de germinação média;
- Cultura de simples manejo, similar ao da soja e do milho. Podem ser utilizadas plantadeiras manuais simples;
- O cártamo é uma planta de alta resistência às pragas e vetores, sendo utilizadas poucas quantidades de pesticidas e herbicidas.

DADOS DE COLHEITA

- Forma de colheita similar ao da soja e do milho;
- Produtividade de 1000 a 3000 Kg de sementes por hectare;
- Produtividade de óleo de 300 a 1440 Kg de óleo por hectare;
- A planta possui um ciclo produtivo de 130 a 140 dias desde o plantio até a colheita;
- A época de produção é diversificada, sendo possível mais de 2 colheitas ao ano.

Todos os dados Agronômicos acima citados, bem como as características inerentes a planta, foram obtidos de várias referências mas principalmente segundo a “Safflower Production Tips, 1999, Washington State University”.

3.5 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Cada vez mais vem aumentando a importância dos combustíveis alternativos para motores de ciclo a diesel. Fato este motivado pela iminente escassez das reservas de petróleo ao redor do mundo e aos problemas de natureza ambiental. Um grande número de estudos tem mostrado que os triglicerídeos são uma alternativa promissora ao diesel (BARTHOLOMEW, 1981; ZIEJEWSKI e KAUFMAN, 1983). Porém, o uso direto de óleos vegetais ou misturas de óleos é considerado insatisfatório e não prático tanto para motores de injeção direta como indireta, movidos a diesel.

Dentre os principais problemas apresentados estão: a composição em ácidos graxos dos óleos vegetais, a elevada viscosidade, a acidez, a presença de gomas formadas por oxidação e polimerização durante a estocagem e a decomposição de carbonos, entre outros (MA e HANNA, 1999). Consequentemente, vários estudos têm sido conduzidos para desenvolver derivados de óleos vegetais, cujas propriedades e desempenho se aproximem do óleo diesel. Os processos mais investigados para superar os problemas encontrados na substituição do diesel por óleos vegetais são a pirólise, a microemulsificação e a transesterificação.

Como método principal e mais utilizado, será discutido com mais ênfase o processo de transesterificação.

3.5.1 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A reação de transesterificação é considerada o processo químico mais viável para a produção do biodiesel. De forma geral, consiste em reagir um lipídeo (triacilglicerídeo ou triglicerídeo) com um monoálcool de cadeia curta (metílico ou etílico), na presença de um catalisador, uma base ou ácido de Brønsted, resultando na produção de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (denominado de biodiesel) e glicerol, conforme ilustra a **Figura 3.4**.

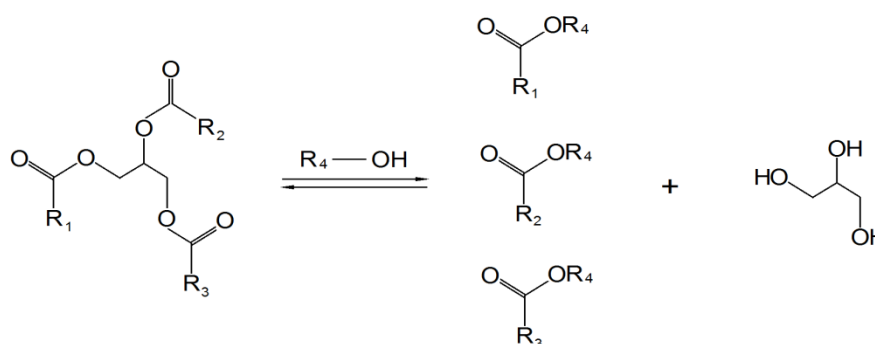
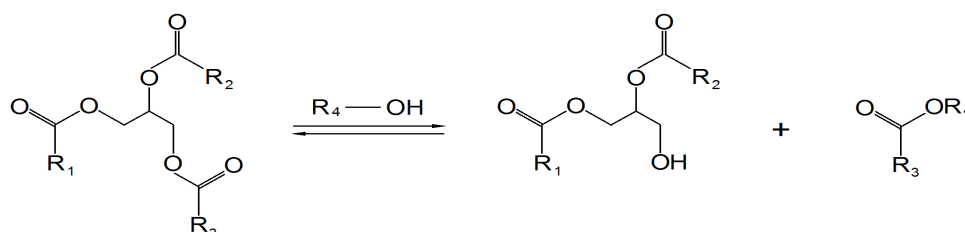


Figura 3.4. Reação de transesterificação do triacilglicerídeo. (R_1 , R_2 e R_3 representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R_4 o grupo alquil do álcool).

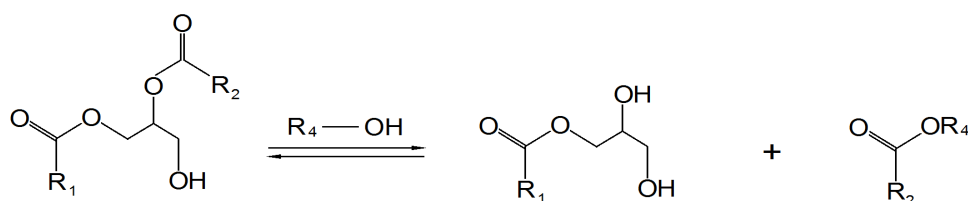
Para a reação de transesterificação faz-se necessário uma quantidade superior a 3 mols do álcool para cada mol de triacilglicerídeo que é quantidade estequiométrica correta. Neste caso, o excesso de álcool tem como objetivo aumentar o rendimento reacional e favorecer o deslocamento químico dos reagentes para os produtos, permitindo assim a melhor separação do glicerol formado.

Na reação de transesterificação, é promovida a quebra da ligação do triacilglicerídeo por uma seqüência de três reações reversíveis e consecutivas, na qual os monoglicerídeos e os diglicerídeos são espécies intermediárias como mostra a **Figura 3.5**.

1ª Etapa:



2ª Etapa:



3ª Etapa:

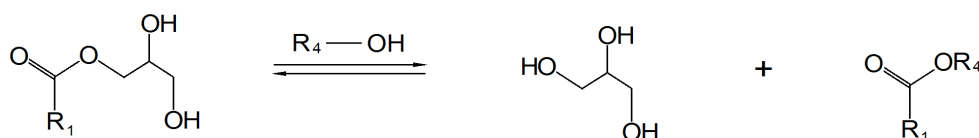


Figura 3.5. Etapas da reação de transesterificação de um triacilglicerídeo [SUAREZ *et al*, 2007].

Inicialmente, a molécula do triacilglicerídeo é convertida em diglicerídeo, depois em monoglicerídeo e, finalmente, em glicerol; produzindo um mol de éster a cada etapa reacional e liberando a glicerina como coproduto. Este subproduto possui um alto valor agregado devido às suas aplicações comerciais (indústrias químicas, farmacêuticas e de cosméticos) [ZHANG *et al*, 2003].

Por sua vez, o álcool (agente de transesterificação) deve conter no máximo oito átomos de carbono em sua cadeia. No entanto, devido às propriedades conferidas ao produto, os álcoois metílico e etílico figuram entre os principais agentes de transesterificação e são os mais freqüentemente empregados no processo [WRIGHT *et al*, 1944].

3.5.2 LINHAS GERAIS DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

O processo de produção de biodiesel, partindo de uma matéria-prima graxa qualquer, envolve as etapas operacionais mostradas na **Figura 3.6** e comentadas resumidamente (PARENTE, 2003).

PREPARAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

É necessário que a matéria prima tenha o mínimo de umidade e de acidez, o que é possível submetendo-a a um processo de neutralização, por meio de uma lavagem com uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio, seguida de uma operação de secagem ou desumidificação. A especificidade do tratamento

depende da natureza e das condições da matéria graxa empregada como matéria-prima.

REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

É a etapa da conversão, propriamente dita, do óleo ou gordura na presença de catalisador (químico ou bioquímico) em ésteres etílicos, propílicos ou butílicos de ácidos graxos, que constitui o biodiesel.

SEPARAÇÃO DE FASES

Após a reação de transesterificação que converte a matéria graxa em ésteres (biodiesel), a massa reacional final é constituída de duas fases, separáveis por decantação ou por centrifugação. A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados de álcool, de água, e de impurezas inerentes à matéria-prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, também impregnado de excessos reacionais de álcool e de impurezas.

RECUPERAÇÃO DO ÁLCOOL, GLICERINA E DOS ÉSTERES

A fase pesada, contendo água e álcool, é submetida a um processo de evaporação, eliminando-se da glicerina bruta esses constituintes voláteis, cujos vapores são liquefeitos num condensador apropriado. Da mesma forma, mas separadamente, o álcool residual é recuperado da fase mais leve contendo, liberando para as etapas seguintes, os ésteres.

DESIDRATAÇÃO DO ÁLCOOL

O excesso residual de álcool, após os processos de recuperação, contém quantidades significativas de água, necessitando de uma separação. A desidratação do álcool é feita normalmente por destilação.

PURIFICAÇÃO DOS ÉSTERES

Os ésteres deverão ser lavados por centrifugação e desumidificados posteriormente, resultando finalmente o biodiesel, o qual deverá ter suas características enquadradas nas especificações das normas técnicas estabelecidas para o biodiesel como combustível para uso em motores do ciclo diesel.

DESTILAÇÃO DA GLICERINA

A glicerina bruta, mesmo com suas impurezas convencionais, constitui um subproduto que pode ser comercializado. No entanto, o mercado é muito mais favorável à comercialização da glicerina purificada. Essa purificação pode ser feita por destilação a vácuo, resultando um produto límpido e transparente, denominado comercialmente de glicerina destilada. O produto da calda da destilação, ajustável na faixa de 10 ~ 15% da massa da glicerina bruta, é denominado “glicerina residual”, ainda encontra possíveis aplicações importantes.

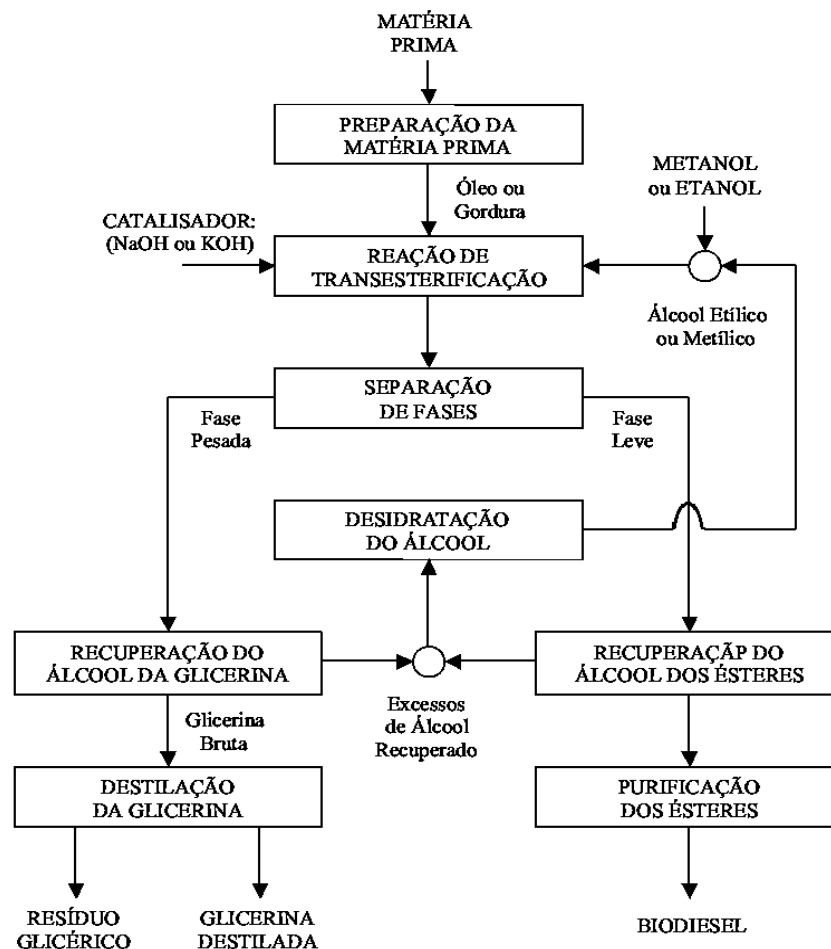


Figura 3.6. Esquema sistemático de produção do biodiesel por transesterificação (PARENTE, 2003)

CAPÍTULO 4

METODOLOGIA

4. METODOLOGIA

4.1 OBTENÇÃO DO ÓLEO

O óleo da variedade rica em ácido linoleico (C18:2) foi obtido por extração via solvente (n-hexano) de sementes compradas via internet de um produtor do Paraná, por mediação de um site de compras eletrônicas, enquanto que o óleo da variedade de cártamo com altos teores de ácido oleico (C18:1) também foi comprado via internet no site do distribuidor *Giroil*.

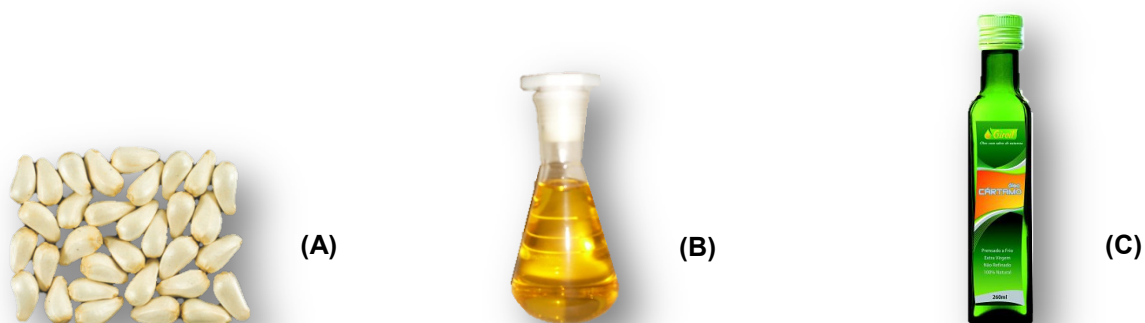


Figura 4.1. Sementes de cártamo linoléico (A); óleo de cártamo linoléico (B); óleo de cártamo oléico (C).

4.1.1 PRODUÇÃO DO BIODIESEL VIA ROTA METÍLICA

Os biodieseis de ambos os tipos de cártamo foram obtidos sob as mesmas condições reacionais. Foram utilizados 300 g de cada tipo de óleo previamente aquecidos a 50 °C, utilizando cerca de 6 g (2% m/m) de Hidróxido de Potássio (KOH) em relação à massa do óleo, utilizou-se 60 g de álcool metílico, respeitando a proporção molar 1:6 (óleo/álcool) para garantir o excesso de CH₃OH favorecendo a formação dos ésteres metílicos e impedindo a reversibilidade da reação.

Antes da reação de transesterificação foi preparado o metóxido de potássio da seguinte maneira: dissolveram-se as 6 g de KOH em 60 g de CH₃OH sob agitação moderada e contínua até a homogeneização da solução. Por se tratar de processo exotérmico e para assegurar a total dissolução do catalizador, a solução permaneceu sob refrigeração a aproximadamente 8 °C durante 24 horas.

Após a preparação do metóxido, o mesmo é adicionado ao óleo e o meio reacional foi mantido sob agitação constante em sistema fechado. O tempo da reação foi de 60 min e ao término deste processo, a mistura foi transferida para um

funil de separação para que haja a decantação e a separação as fases. Após 30 minutos de repouso, foram observadas nitidamente duas fases, uma clara e menos densa (fase superior) rica em ésteres metílicos e a outra mais escura e mais densa (fase inferior) rica em glicerina, como mostram as **Figuras 4.2 e 4.3** abaixo.



Figura 4.2. Separação das fases na preparação do biodiesel de cártamo oleico C18:1.



Figura 4.3. Separação das fases na preparação do biodiesel de cártamo linoleico C18:2.

4.1.2 PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

Após a separação das fases o biodiesel foi purificado, pois ainda contém quantidades em excesso de álcool metílico, como também há a presença do catalizador e traços de glicerina. A purificação dos biodieseis obtidos foi feita por meio de lavagem com água destilada aquecida a 80 °C onde nestas condições, tanto o catalizador (KOH) como a glicerina residual são solúveis em água podendo ser facilmente separados por extração líquido-líquido. O volume de água destilada gasto no processo de lavagem foi de aproximadamente 3 a 4 vezes do biodiesel. Feita a lavagem o biodiesel foi secado em estufa a 105 °C até o desaparecimento total da turbidez e quais quer vestígios de água no meio.

4.1.3 DETERMINAÇÃO DA TAXA DE CONVERSÃO EM ÉSTERES

A taxa de conversão de óleo em ésteres representa o rendimento da reação de transesterificação. A ANP determina um valor mínimo de 96,5%, considerando-se de baixa qualidade, os biodieseis que apresentem teores inferiores a este.

A determinação do teor de ésteres nos biodieseis em estudo foi feita indiretamente, partindo-se do perfil cromatográfico dos mesmos. Primeiro foi necessário calcular a massa molecular dos óleos e dos biodieseis por meio das equações abaixo (SAAD, 2006):

$$MM_{\text{ÓLEO}} = \frac{\sum (\% \text{ÉSTER} \times MM_{\text{ÁC.GRAXO}})}{\sum \% \text{ÉSTER}} \times 3 + 38 \quad (\text{eq. 4.1})$$

$$MM_{\text{BIODIESEL}} = \frac{\sum (\% \text{ÉSTER} \times MM_{\text{ÉSTER}})}{\sum \% \text{ÉSTER}} \quad (\text{eq. 4.2})$$

Onde $MM_{\text{ÓLEO}}$ é a massa molecular do óleo; $MM_{\text{BIODIESEL}}$ é a massa molecular do biodiesel; $\% \text{ÉSTER}$ é o percentual de composição de cada éster; $MM_{\text{ÁC.GRAXO}}$ é a massa molecular de cada ácido graxo e $MM_{\text{ÉSTER}}$ é a massa molecular de cada éster.

Depois de calculadas as massas moleculares dos óleos e dos biodieseis, foram calculadas as massas teóricas, em gramas, dos biodieseis formados com o auxílio da equação 4.3:

$$Mt_{\text{BIODIESEL}} = \frac{M_{\text{ÓLEO}} \times 3MM_{\text{BIODIESEL}}}{MM_{\text{ÓLEO}}} \quad (\text{eq. 4.3})$$

Onde $Mt_{\text{BIODIESEL}}$ é a massa teórica (em gramas) do biodiesel obtido; $M_{\text{ÓLEO}}$ é a massa experimental de óleo usada na síntese do biodiesel; $MM_{\text{BIODIESEL}}$ é a massa molecular do biodiesel e $MM_{\text{ÓLEO}}$ é a massa molecular do óleo.

Finalmente de posse da massa teórica dos biodieseis, juntamente com a expressão 4.4, foi possível calcular a taxa de conversão em ésteres para cada biodiesel obtido:

$$TC_{\%} = \frac{M_{BIODIESEL} \times 100}{Mt_{BIODIESEL}} \quad (\text{eq. 4.4})$$

Onde $TC_{\%}$ é a taxa percentual de conversão de óleo em ésteres; $M_{BIODIESEL}$ e $Mt_{BIODIESEL}$ são, respectivamente, as massas experimental e teórica (ambas em gramas) do biodiesel obtido.

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

O óleo de ambas as variedades foi analisado de acordo com as normas da AOCS (*American Oil Chemists Society*) e do Instituto Adolfo Lutz (IAL), enquanto que as análises dos biodieseis seguiram as recomendações de acordo com as normas da *American Society of Testing and Materials* (ASTM) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) indicadas pela Resolução nº 42 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e do diesel de acordo com a Portaria 310/2001, também da ANP.

4.2.1 ÍNDICE DE ACIDEZ

Na determinação do índice de acidez, pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 25 mL de solução de éter:álcool (2:1), previamente neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 M. Em seguida, foram adicionadas 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se com solução de NaOH 0,1 M até atingir a coloração rósea. O cálculo do índice de acidez foi feita pela expressão abaixo (IAL, 2004):

$$IA = \frac{V \times f \times 5,61}{P} \quad (\text{eq. 4.5})$$

Onde IA é o índice de acidez (mg KOH/g amostra); V é o volume (mL) da solução de hidróxido de potássio a 0,1 M gasto na solução; f é o fator da solução de hidróxido de sódio e P é a massa (g) da amostra.

4.2.2 ÁCIDOS GRAXOS LIVRES

Na determinação dos ácidos graxos livres, pesou-se 5 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou 50 mL de álcool etílico a 95 %, previamente neutralizado

com solução aquosa de NaOH 0,1 M, utilizando 0,5 mL de solução etanólica de fenolftaleína a 1 % como indicador. Em seguida, aqueceu-se a solução sobre uma placa térmica até iniciar a ebulição. Depois, titulou-se ainda quente com solução aquosa de NaOH 0,1 M, até coloração rósea persistente por 15 segundos. O cálculo do teor de ácidos graxos livres foi feito segundo a equação 4.6 abaixo (IAL, 2004):

$$AGL = \frac{V \times f \times 28,2}{P} \quad (\text{eq. 4.6})$$

Onde *AGI* é o teor de ácidos graxos livres (%); *V* é o volume (mL) da solução de hidróxido de sódio a 0,1 M gasto na solução; *f* é o fator da solução de hidróxido de sódio e *P* é a massa (g) da amostra.

4.2.3 ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

Na determinação do índice de saponificação, pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4 %. Em seguida, adaptou-se o erlenmeyer a um condensador de refluxo e aqueceu-se até ebulição branda, durante 30 minutos. Logo após adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e em seguida titulou-se a quente com ácido clorídrico 0,5 M até o desaparecimento da cor rosa. O cálculo para determinação do índice de saponificação foi feito segundo a equação 4.7 (IAL, 2004):

$$IS = \frac{V \times f \times 28}{P} \quad (\text{eq. 4.7})$$

Onde *IS* é índice de saponificação (mg KOH/g de amostra); *V* é a diferença entre o volume (mL) do ácido clorídrico 0,5 N gastos nas duas titulações; *f* é o fator de ácido clorídrico 0,5 M e *P* é a massa (mg) da amostra.

4.2.4 GLICERINA LIVRE

O procedimento para determinar a glicerina livre e combinada consiste em tomar uma alíquota de 3 g do biodiesel em um funil de separação de 500 mL. Adicionou-se 20 mL de água destilada e 0,5 mL de ácido sulfúrico (1:4), agitou-se

para homogeneizar a solução e deixou-se em repouso até a separação das fases. A fase mais densa (mais clara) foi retirada do funil de separação e colocada em um erlenmeyer de 250 mL.

A glicerina livre foi determinada com a solução retirada do funil de separação. Adicionou-se 50 mL de solução de periodato de sódio 5,5 g/L deixando em repouso por 10 minutos. Em seguida, adicionou-se 4,0 g de bicarbonato de sódio e 1,5 g de iodeto de potássio, agitando para homogeneizar. Essa solução foi titulada com arsenito de sódio 0,1 M até a coloração ficar um pouco mais clara, em seguida adicionou-se 3 gotas de solução de amido, continuou-se a titulação até atingir o ponto de equivalência, ou seja, quando a solução ficou incolor. O cálculo foi feito segundo a expressão 4.8 abaixo (NBR 15771):

$$GL = \frac{[(V_b - V_t) \times T \times 0,1]}{P} \quad (\text{eq. 4.8})$$

Onde GL é a glicerina livre (%); V_b é o volume (mL) de arsenito consumido na titulação do branco; V_t é o volume (mL) de arsenito consumido na titulação da amostra; T é o título da solução de arsenito de sódio e P é a massa (g) da amostra do biodiesel.

4.2.5 GLICERINA TOTAL

Para a determinação do percentual (m/m) de glicerina total presente no biodiesel, foi aplicada a seguinte equação (AOCS Ca 14 -56):

$$GT_{\%} = \frac{2071,8 \times (B - A) \times M}{P} \quad (\text{eq. 4.9})$$

Onde $GT_{\%}$ é a percentagem em massa de glicerina total; B é o volume médio da titulação em branco (mL); A é o volume médio da titulação da amostra (mL); M é a molaridade da solução de tiossulfato de sódio (mol/L) e P é a massa inicial da amostra (g).

4.2.6 ÍNDICE DE PERÓXIDO

Pelo índice de peróxido podemos determinar o grau de conservação de um óleo, gordura ou biocombustível, pois este fator está diretamente ligado à estabilidade oxidativa dos mesmos. Este método determina o número de miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste. Este ensaio determina de forma geral, o teor de peróxidos bem como outros produtos similares resultantes da oxidação de matéria lipídica.

Pesou-se 5 g da amostra em um frasco Erlenmeyer de 250 mL (ou 125 mL), adicionou-se 30 mL de uma solução ácido acético/clorofórmio na proporção 3:1 e agitou-se até a total dissolução da amostra. Em seguida foram adicionados 0,5 mL de uma solução saturada de KI e o sistema foi deixado em repouso e ao abrigo da luz por exatamente 1 minuto.

Após o repouso foram adicionados 30 mL de água destilada a temperatura ambiente e titulado com solução de tiossulfato de sódio 0,1 N, sob constante agitação. A titulação prosseguiu até que a coloração amarelada tenha quase desaparecido. Neste instante foram imediatamente adicionados 0,5 mL de solução de amido indicadora e a titulação continuou até o completo desaparecimento da coloração azul. Por fim, foi preparada uma prova em branco, nas mesmas condições e titulado. O cálculo do índice de peróxido foi realizado segundo a equação 4.10 (IAL, 2004):

$$IP = \frac{1000 \times (A-B) \times f \times N}{P} \quad (\text{eq. 4.10})$$

Onde IP é o nº de miliequivalentes de peróxido por grama de amostra (mEq/g); B é o volume médio da titulação em branco (mL); A é o volume médio da titulação da amostra (mL); N é a normalidade exata da solução de tiossulfato de sódio (eq/L) e P é a massa da amostra (g).

4.2.7 ÍNDICE DE IODO PELO METODO DE Wijs

O índice de iodo de um óleo ou gordura é a medida do seu grau de insaturação e é expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% iodo absorvido). O método de Wijs é aplicável a todos os óleos e

gorduras normais que não contenham ligações duplas conjugadas. Cada óleo possui um intervalo característico do valor do índice de iodo. A fixação do iodo ou de outros halogênios se dá nas ligações duplas dos ácidos graxos. Quanto maior for o índice de iodo absorvido, mais insaturações possui a matéria graxa.

Pesou-se 0,25 g da amostra em frasco Erlenmeyer de 500 mL com tampa e adicione 10 mL de tetracloreto de carbono (CCl_4). Foi transferida com auxílio de bureta, 25 mL da solução do reagente de Wijs no frasco Erlenmeyer que contém a amostra que em seguida foi tampada e agitada cuidadosamente com movimento de rotação, assegurando perfeita homogeneização. O sistema foi deixado em repouso, ao abrigo da luz e à temperatura ambiente, por 30 minutos. Foram adicionados 10 mL de uma solução de iodeto de potássio a 15% e 100 mL de água fervida e fria. A amostra foi titulada com solução tiossulfato de sódio 0,1 M até o aparecimento de uma fraca coloração amarela e em seguida foi adicionado de 1 a 2 mL de uma solução indicadora de amido 0,5% e a titulação continuou até o completo desaparecimento da cor azul. Foi preparada uma prova em branco e executado o mesmo procedimento da amostra. O cálculo do índice de iodo foi feito conforme a equação 4.11 (IAL, 2004):

$$I_I = \frac{(V_B - V_A) \times M \times 12.69}{P} \quad (\text{eq. 4.11})$$

Onde I_I é o nº de centigramas de iodo por grama de amostra (cg I_2/g); V_B é o volume médio da titulação em branco (mL); V_A é o volume médio da titulação da amostra (mL); M é a molaridade, ou concentração molar, exata da solução de tiossulfato de sódio (mol/L) e P é a massa da amostra (g).

4.2.8 ÍNDICE DE IODO PELO METODO DE CALCULO

O índice de iodo pode ser calculado através dos perfis cromatográficos obtidos por CG (cromatografia gasosa) (AOCS 1c-85). A partir do conhecimento da composição dos metil ésteres, o índice de iodo pode ser calculado como o somatório das contribuições individuais de cada metil éster. Esta contribuição está diretamente relacionada com o grau de insaturações, ou a quantidade de ligações duplas de cada componente da mistura de ésteres metílicos. Pode-se concluir que apenas os

ésteres insaturados contribuem diretamente, pois os demais (saturados) não possuem centros absorventes de iodo (ligações duplas). A **Tabela 4.1** apresenta os fatores de contribuição para alguns ésteres metílicos:

Tabela 4.1. Fator de contribuição de alguns ésteres metílicos.

METIL ÉSTERES	FATOR DE CONTRIBUIÇÃO (<i>f</i>)
Ésteres saturados	0
Éster do ácido Palmitoleico (C16:1)	0,950
Éster do ácido Oleico (C18:1)	0,860
Éster do ácido linoleico (C18:2)	1,732
Éster do ácido linolênico (C18:3)	2,616
Éster do ácido Gadoleico (C20:1)	0,785
Éster do ácido Erúcico (C22:1)	0,723

FONTE: CEN – European Committee for Standardization, 2003.

O cálculo do índice de iodo é tido como o somatório dos valores da multiplicação entre os fatores de contribuição de cada éster metílico pelas suas respectivas percentagens obtidas do perfil cromatográfico:

$$I_I = \sum \%_i \times f_i \quad (\text{eq. 4.12})$$

Onde $\%_i$ é a percentagem do éster insaturado “*i*” e f_i é o seu respectivo fator de contribuição.

4.2.9 VISCOSIDADE CINEMÁTICA

A viscosidade cinemática das amostras foi determinada em um viscosímetro Cannon-Fenske Routine Viscosimeter, utilizando um capilar 200 (1,01 mm), em banho térmico à 40 °C. Os ensaios foram realizados de acordo com a metodologia descrita pela norma ASTM D445. Para o cálculo da viscosidade foi utilizada a seguinte expressão 4.13:

$$\nu = K(t - \vartheta) \quad (\text{eq. 4.13})$$

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

4.2.10 MASSA ESPECÍFICA (20 °C)

As massas específicas relativas (20 °C / 4 °C) dos biodieseis foram determinadas segundo a norma ASTM D 4052, utilizando-se um densímetro digital DA – 110M fabricado pela Mettler Toledo. Após a calibração do equipamento com água destilada mediu-se 50 mL da amostra e preencheu-se a célula do densímetro para fazer a determinação da massa específica. A leitura foi feita diretamente no visor do equipamento a 20 °C em g/cm³.

4.2.11 TEOR DE ÁGUA

A determinação da umidade foi realizada pelo método de Karl Fisher por titulação potenciométrica, com aparelho Kyoto Eletronic modelo KC 501 seguindo a norma ASTM D 6304.

4.2.12 ÍNDICE DE CETANO

MÉTODO EXPERIMENTAL

O índice de cetano aumenta com o alongamento da cadeia dos ésteres metílicos e decresce com o aumento do número de insaturações e/ou ramificações presente na cadeia carbônica. Logo, conclui-se que o IC está relacionado com os índices de saponificação (I_S) e iodo (I_I) que estão relacionados, respectivamente, com o peso molecular médio dos ésteres do biodiesel e o grau de insaturação. De acordo com a metodologia descrita em (AZAM ET. AL., 2005), o índice de cetano (IC) dos biodieseis em questão, foi calculado através da seguinte expressão:

$$IC = 46,3 + \left(\frac{5458}{I_S} \right) - (0,225 \times I_I) \quad (\text{eq. 4.14})$$

Onde **IC** é o índice de cetano; I_S é o índice de saponificação e I_I é o índice de iodo.

MÉTODO TEÓRICO

O índice de cetano também pode ser obtido teoricamente. O mesmo foi calculado a partir dos resultados obtidos dos cromatogramas dos biodieseis e baseando-se nos valores do índice de cetano (IC) dos ésteres metílicos obtidos do “The Biodiesel Handbook” (Knothe, 2005) e apresentados na **Tabela 4.2**.

Tabela 4.2. Índice de cetano dos ésteres metílicos.

ÉSTERES METÍLICOS	ÍNDICE DE CETANO
Éster do ác. Caprílico (C8:0)	33,6
Éster do ác. Cáprico (C10:0)	47,2
Éster do ác. Láurico (C12:0)	61,4
Éster do ác. Mirístico (C14:0)	66,2
Éster do ác. Palmítico (C16:0)	74,5
Éster do ác. Palmitoleico (C16:1)	51,0
Éster do ác. Esteárico (C18:0)	86,9
Éster do ác. Oleico (C18:1)	55
Éster do ác. Linoleico (C18:2)	42,2
Éster do ác. Linolênico (C18:3)	26,7

FONTE: The Biodiesel Handbook, Knothe 2005.

A partir da composição química percentual dos biodieseis analisados, foi possível determinar teoricamente o índice de cetano por intermédio da equação 4.15.

$$IC_{Biodiesel} = \sum \%_i \times IC_i \quad (\text{eq. 4.15})$$

Onde $IC_{Biodiesel}$ é o índice de cetano do biodiesel; $\%_i$ é a percentagem do éster metílico “i” e IC_i é o índice de cetano do respectivo componente “i”.

4.2.13 DETERMINAÇÃO TEÓRICA DO PODER CALORÍFICO

De forma análoga ao calculo teórico do índice de cetano acima citado, o poder calorífico (PC) do biodiesel também pode ser determinado pela composição química, obtida por cromatografia gasosa e tendo como base os valores dos PCs dos ésteres metílicos encontrados em “The Biodiesel Handbook” (Knothe, 2005) e apresentados na **Tabela 4.3**.

Tabela 4.3. Poder calorífico (PC) dos ésteres metílicos.

ÉSTERES METÍLICOS	PC (KJ/Kg)
Éster do ác. Caprílico (C8:0)	34720
Éster do ác. Cáprico (C10:0)	36500
Éster do ác. Láurico (C12:0)	37870
Éster do ác. Mirístico (C14:0)	38910
Éster do ác. Palmítico (C16:0)	39450
Éster do ác. Palmitoleico (C16:1)	39290
Éster do ác. Esteárico (C18:0)	40070
Éster do ác. Oleico (C18:1)	39070
Éster do ác. Linoleico (C18:2)	39700
Éster do ác. Linolênico (C18:3)	39340

FONTE: The Biodiesel Handbook, Knothe 2005.

Também de forma análoga ao cálculo do índice de cetano e de posse da composição química dos biodieseis, foi possível determinar o poder calorífico dos mesmos através da expressão 4.16.

$$PC_{Biodiesel} = \sum \%_i \times PC_i \quad (\text{eq. 4.16})$$

Onde $PC_{Biodiesel}$ é o poder calorífico do biodiesel; $\%_i$ é a percentagem do éster metílico “i” e PC_i é o poder calorífico do respectivo componente “i”.

4.2.14 PONTO DE FULGOR

As análises de ponto de fulgor das amostras foram realizadas segundo a norma ASTM D 96, utilizando o equipamento Pensky Martens, HFP 380.

4.2.15 PONTO DE NÉVOA E DE FLUIDEZ

As análises de ponto de névoa (PN) e de fluidez (PF) foram determinadas de acordo norma ASTM D 5792.

4.2.16 PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO

O ponto de entupimento a frio (PEFF) foi determinado seguindo a metodologia descrita pela norma ASTM D 6371.

4.2.17 ESTABILIDADE OXIDATIVA

A estabilidade oxidativa do biodiesel das duas variedades de cártamo foi analisada por meio de 3 técnicas: Rancimat, PetroOXY e pelo método em estufa.

TÉCNICA RANCIMAT®

A determinação da estabilidade oxidativa determinada no equipamento Rancimat®, modelo 617, foi feita à temperatura de 110 °C e taxa de insuflação de ar de 10 L/h. Nos frascos do Rancimat foram pesados 5 g de cada amostra. A oxidação é induzida pela passagem de ar pela amostra, mantida à temperatura constante. Os produtos voláteis da reação, os quais estavam difundidos no ar, foram coletados em água destilada e determinados pela mudança na condutividade elétrica desta. Um súbito aumento da condutividade é observado no PI (período de indução). Esta metodologia é normalizada de acordo com a Norma EN 14112 (Portaria ANP 042/2004).

TÉCNICA PETROOXY

As análises das amostras foram realizadas no equipamento Petrotest 413, adicionando 5,0 mL das amostras à temperatura ambiente e pressurizada com atmosfera de oxigênio a 101,5 psi (aproximadamente a 700 kPa ou 6,91 atm). Após a adição da amostra eleva-se a temperatura até 110 °C e uma pressão máxima que varia de acordo com a natureza da amostra. O período de indução (PI) é medido em horas (no formato hh:mm:ss) e o tempo de teste para definir o evento de oxidação por PetroOXY é, normalmente, de 50 minutos, o que representa uma redução drástica em comparação aos métodos convencionais Rancimat e ASTM D 525, como mostra GALVÃO (2007).

MÉTODO EM ESTUFA

O teste de estabilidade oxidativa pelo método em estufa foi realizado com uma amostra de cada tipo de biodiesel pesando-se 60 g, transferindo-as para cápsulas de porcelana com as mesmas dimensões e colocando-as em uma estufa com temperatura de 65 °C até se atingir um limite de peróxido máximo de 100 meq/kg de

amostra. A determinação do peróxido foi avaliada a cada 24 h por método titulométrico, segundo metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2004).

4.3 IDENTIFICAÇÃO DA COMPOSIÇÃO EM ÉSTERES

4.3.1 CROMATOGRAFIA GASOSA (CG)

A identificação dos ésteres metílicos presentes nos biodieseis em estudo foi realizada em um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa modelo GC-MS QP 2010, marca Shimadzu, de coluna capilar Durabond, com fase estacionária DB-5HT (30 m de comprimento, 0,319 mm de diâmetro interno e 0,10 µm de espessura), na qual foi injetado 1 µL das amostras, numa proporção 5:20 (amostra e solvente), com temperatura do injetor de 290 °C. A temperatura inicial (oven) da coluna foi de 130 °C de acordo com a programação descrita na **Tabela 4.4**:

Tabela 4.4. Programação do Cromatógrafo.

PROGRAMAÇÃO DO FORNO		
Temperatura inicial	130 °C	durante 1 minuto
Taxa de aquecimento 1	2 °C/min até 170 °C	durante 1 minuto
Taxa de aquecimento 2	1 °C/min até 180 °C	durante 1 minuto
Taxa de aquecimento 3	20 °C/min até 250 °C	durante 10 minutos

Gás de arraste Hélio (He₂) com vazão de 3,0 mL/min. As temperaturas do detector de massa e da interface foram de 250 °C. A caracterização dos perfis cromatográficos foi feita por comparação do espectro de massas com os padrões da biblioteca do software (Mass Spectral Database NIST/EPA/NIH).

4.4 IDENTIFICAÇÃO ESTRUTURAL

4.4.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) foram obtidos em espectrômetro, modelo 3100 FTIR Excalibur Series da marca Varian na faixa de 4000 a 40 cm⁻¹, em disco de KBr.

4.4.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (^1H -RMN)

O espectro de ^1H -RMN foi obtido através de um espectrômetro VARIAN, modelo - GEMINI 300BB operando na frequência de 60 MHz. As amostras de biodiesel de aproximadamente 10 mg, foram dissolvidas em 0,7 mL de CDCl_3 (Clorofórmio Deuterado).

4.5 TESTE DE CONSUMO EM MOTOR GERADOR

Foi realizado teste de consumo em um gerador de energia da marca Toyama – T6000 CXE3 1800 rpm / 60 Hz (**Figura 4.6**), mantido sob as mesmas condições de operação. As blendas de biodiesel/diesel nas proporções de 5% (B5), 20% (B20), 50% (B50), 70% (B70) e 100% (B100), bem como o diesel puro, foram aplicados numa quantidade estabelecida no gerador de energia, no qual foram monitorados o tempo e o consumo dos respectivos combustíveis.

O consumo médio foi determinado e expresso em L/h de funcionamento do equipamento.



Figura 4.4. Motor gerador de energia Toyama – T6000 CXE3.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na síntese do biodiesel das duas variedades de cártamo, bem como a sua caracterização físico-química e dos óleos; a caracterização estrutural, pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear (^1H -RMN) e cromatografia em fase gasosa (CG); teste de consumo em motor gerador e a degradação térmica dos biodieseis pelo método em estufa.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE CÁRTAMO

Foi realizada a caracterização físico-química do óleo das duas variedades de cártamo em estudo, para fins de determinar a qualidade dos mesmos. Dentre os parâmetros avaliados estão o índice de acidez, índice de saponificação, viscosidade cinemática a 40 °C, índice de iodo, massa específica a 20 °C e teor de água. Pelos resultados obtidos e apresentados na **Tabela 5.1**, pode-se afirmar que os óleos de ambas as variedades encontram-se dentro dos padrões de qualidade exigidos para óleos vegetais, e podem ser utilizados como matéria-prima na produção de biodiesel.

Tabela 5.1. Caracterização físico-química dos óleos de cártamo.

PARÂMETRO	ÓLEO CÁRTAMO OLEICO	ÓLEO CÁRTAMO LINOLEICO
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,06	0,2
Índice de saponificação (mg KOH/g)	169,3	157,6
Índice de Iodo (g/100g)	100	132,1
Massa específica a 20 °C (Kg/m ³)	935,3	920,0
Teor de água (mg/Kg)	200	500

O rendimento da reação de transesterificação está diretamente ligado com a qualidade dos óleos vegetais, principalmente no que diz respeito ao índice de acidez e ao teor de umidade. Para valores de acidez acima de 2 mg KOH/g, o óleo apresenta-se impróprio para produção de biodiesel por catálise alcalina. Acima de 500 mg/Kg de umidade, a reação de transesterificação é prejudicada, pois nestas condições ocorre a formação de ranço, reações intermoleculares dos triglicerídeos com a liberação de ácidos graxos livres favorecendo a formação de sabões, entre outros inconvenientes.

5.2 OBTENÇÃO DOS BIODIESEIS DOS ÓLEOS DE CÁRTAMO

5.2.1 BIODIESEL DE CÁRTAMO OLEICO (BCO)

A obtenção do biodiesel metílico da variedade de cártamo com altos teores de *ácido oleico* se deu de forma satisfatória, com rendimento de 97,58% em ésteres (calculado conforme o item 4.1.3). O produto desta síntese apresentou um biocombustível de boa qualidade cujas características físico-químicas exigidas pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) estão dispostas na **Tabela 5.2** abaixo:

Tabela 5.2. Parâmetros de qualidade do Biodiesel de Cártamo Oleico.

PARÂMETRO	UNID.	LIMITE	BCO	MÉTODO		
				ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	----	LII (1)	LII	----	----	----
Massa específica a 20 °C	Kg/m ³	850-900	877,1	7148, 14065	1298, 4052	----
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0-6,0	4,6	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/Kg	500	1204*	----	2709	----
Ponto de fulgor, min.	°C	100	140	14598	93	EN ISO 3679
Teor de ester, min.	% (m)	96,5	97,58	----	----	EN 14103
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx.	----	1	1	14359	130	EN ISO 2160
Índice de cetano (calculado)	----	Anotar	53,1	----	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento a frio, máx	°C	19	-7	14747	6371, 4539	EN ISSO 116
Ponto de névoa	°C	NE	4	----	2500	----
Ponto de fluidez	°C	NE	-8	----	97	EN ISO 3016
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,8	0,12	14448	664	----
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,005	----	6584	EN 14105, 14106
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0.063	----	6584	EN 14105
Índice de Iodo	g/100 g	Anotar	98	----	----	EN 14111
Estabilidade a oxidação, 110 °C, min.	h	6	3,6	----	----	EN 14112

5.2.2 BIODIESEL DE CÁRTAMO LINOLEICO (BCL)

A obtenção do biodiesel metílico da variedade de cártamo com altos teores de *ácido linoleico* também apresentou resultados satisfatórios, com rendimento de 98,61% em ésteres (calculado conforme o item 4.1.3). O biocombustível formado apresenta boa qualidade, mas é inferior ao da variedade oleica. Suas características físico-químicas estão listadas na **Tabela 5.3** abaixo:

Tabela 5.3. Parâmetros de qualidade do Biodiesel de Cártamo Linoleico.

PARÂMETRO	UNID.	LIMITE	BCL	MÉTODO		
				ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	----	LII (1)	LII	----	----	----
Massa específica a 20 °C	Kg/m ³	850-900	869	7148, 14065	1298, 4052	----
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0-6,0	3,9	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/Kg	500	820*	----	2709	----
Ponto de fulgor, min.	°C	100	134,5	14598	93	EN ISO 3679
Teor de ester, min.	% (m)	96,5	98,61	----	----	EN 14103
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx.	----	1	1	14359	130	EN ISO 2160
Índice de cetano (calculado)	----	Anotar	44,87	----	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento a frio, máx	°C	19	-7	14747	6371, 4539	EN ISSO 116
Ponto de névoa	°C	NE	-4	----	2500	----
Ponto de fluidez	°C	NE	-11	----	97	EN ISO 3016
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,8	0,28	14448	664	----
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,005	----	6584	EN 14105, 14106
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,06	----	6584	EN 14105
Índice de lodo	g/100 g	Anotar	131,7	----	----	EN 14111
Estabilidade a oxidação, 110 °C, min.	h	6	1	----	----	EN 14112

Todos os resultados obtidos da caracterização físico-química do biodiesel de ambas as variedades serão detalhadamente discutidos nos tópicos a seguir.

5.3 PARÂMETROS DE QUALIDADE DO BIODIESEL

5.3.1 ÍNDICE DE ACIDEZ

Os índices de acidez dos biodieseis de cártamo oleico e linoleico apresentaram, respectivamente, valores de 0,12 e 0,28 mg KOH/g, o que indica que a composição dos mesmos estão bastante íntegras. Para ambas as variedades os resultados apresentam-se dentro dos limites regulamentados pela ANP. Para baixos valores do índice de acidez, esperam-se baixos níveis de ácidos graxos livres presentes no biodiesel.

5.3.2 ÁCIDOS GRAXOS LIVRES

O percentual de ácidos graxos livres (AGL) presente no biodiesel das variedades de cártamo oleico e linoleico foram 0,062 e 0,144%, respectivamente. Estes resultados apresentam valores baixos e bastante coerentes com os dados anteriormente citados para o índice de acidez. Baixos níveis de ácidos graxos livres contribuem para a manutenção da integridade da composição química do biodiesel, pois os mesmos em presença de umidade elevada catalisam os processos hidrolíticos de degradação do biodiesel.

5.3.3 ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO (IS)

O índice de saponificação determinado para os dois biodieseis das variedades de cártamo (**Tabela 5.4**), indica que o peso molecular dos mesmos é bastante elevado. Este fator está diretamente ligado ao tamanho da cadeia dos ácidos graxos que compõe o biodiesel, pois quanto menor a cadeia, maior a acidez presente no biodiesel e maior o consumo de KOH na determinação do IS.

Tanto o BCO como o BCL apresentaram índices de acidez baixos, 0,12 e 0,28 respectivamente, o que os leva a exibir baixos índices de saponificação.

Tabela 5.4. Índices de saponificação dos biodieseis de cártamo.

VARIETADE	IS	REFERÊNCIA, Knothe 2005
BIODIESEL CÁRTAMO OLEICO	189,2	175 ~ 195
BIODIESEL CÁRTAMO LINOLEICO	193,5	175 ~ 198

5.3.4 GLICERINA LIVRE E TOTAL

Os percentuais de glicerina livre e total do biodiesel das duas variedades de cártamo mostraram-se muito semelhantes e estão listadas na **Tabela 5.5**. Todos os valores se mostraram abaixo dos níveis máximos permitidos pela ANP ($GL_{\max} = 0,02\%$ e $GT_{\max} = 0,25\%$), o que indica que houve ótima conversão de óleo em ésteres. A glicerina livre e combinada (total), ambas representam compostos não voláteis onde sua presença na câmara de combustão é indesejada, pois debilita o processo de queima do combustível e contribui substancialmente para a formação de depósitos no motor.

Tabela 5.5. Teores de glicerina livre e total dos biodieseis de cártamo.

VARIEDADE	GLICERINA LIVRE (%)	GLICERINA TOTAL (%)
BIODIESEL CÁRTAMO OLEICO	0,005	0,063
BIODIESEL CÁRTAMO LINOLEICO	0,005	0,06

5.3.5 ÍNDICE DE PERÓXIDOS (IP)

Os valores encontrados para os índices de peróxidos (**Tabela 5.6**) dos biodieseis de cártamo em estudo demonstram que os mesmos apresentam boa conformidade em suas composições, ou seja, composição pouco degradada pelos baixos níveis de peróxidos apresentados, que são produtos formados a partir dos processos de degradação termo-oxidativa.

Tabela 5.6. Índices de peróxidos dos biodieseis de cártamo.

VARIEDADE	ÍNDICE DE PERÓXIDOS, meq/g
BIODIESEL CÁRTAMO OLEICO	2,87
BIODIESEL CÁRTAMO LINOLEICO	6,28

O biodiesel de cártamo linoleico possui maior teor de ácidos graxos poliinsaturados, por isso é mais susceptível à degradação termo-oxidativa e apresenta maiores níveis que o biodiesel da variedade oleica.

5.3.6 ÍNDICE DE IODO

O índice de iodo é um parâmetro muito importante no que diz respeito à qualidade do biodiesel, pois ele nos fornece informações sobre o grau de insaturação do mesmo. Para tal avaliação foram utilizados dois métodos anteriormente descritos: o titulométrico usando o reagente de Wijs (AOCS 1-25) e outro que faz uso do perfil cromatográfico (AOCS 1c-85). Os resultados, expressos em $\text{cg I}_2/\text{g}$, estão listados na **Tabela 5.7** abaixo:

Tabela 5.7. Índices de iodo dos biodieseis de cártamo.

METODO	BIODIESEL CÁRTAMO OLEICO	BIODIESEL CÁRTAMO LINOLEICO
TITULOMETRICO (Wijs)	98,0	131,7
CROMATOGRÁFICO	96,132	129,377

Os dois métodos apresentam valores bastante próximos e coesos entre si e pelos resultados acima dispostos, pode-se aferir que o biodiesel da variedade de cártamo linoleico possui maior grau de insaturação que o biodiesel da variedade oleica, o que o leva a apresentar baixa estabilidade oxidativa. Este fato já era esperado devido ao biodiesel do cártamo linoleico possuir em sua composição 60,1% de ácido linoleico (C18:2).

5.3.7 ÍNDICE DE CETANO

Trata-se de um parâmetro utilizado para determinar o poder de ignição do biocombustível. O índice de cetano (IC) aumenta com o alongamento da cadeia de ésteres metílicos e diminui com o aumento do número de insaturações e ramificações na cadeia carbônica. O índice de cetano é responsável pela ignição e queima do combustível de forma eficiente resultando em uma maior potência. Para valores muito altos do IC, têm-se melhores desempenhos, porém pontos de névoa (PN) e de entupimento de filtro a frio (PEFF) inadequados, as normas americanas (ASTM 6751 D e PS 121-99) têm limitado o IC ao valor máximo de 65.

O índice de cetano experimental das duas variedades de cártamo foi calculado a partir da expressão 4.15 e o teórico foi calculado pelos perfis cromatográficos dos biodieseis obtidos e seguindo a metodologia descrita em Knothe (2005).

Tabela 5.8. Índices de cetanos calculados dos biodieseis de cártamo.

VARIEDADE	IC _{EXPERIMENTAL}	IC _{TEÓRICO}	REFERÊNCIA (Knothe, 2005)
BIODIESEL CÁRTAMO OLEICO	53,1	53,63	49,1*
BIODIESEL CÁRTAMO LINOLEICO	44,87	49,21	41,3*

5.3.8 PROPRIEDADES DE FLUXO A FRIO

As propriedades de fluxo a frio são influenciadas e determinadas pelas quantidades de ésteres dos ácidos graxos saturados palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0) presentes na composição do biodiesel que tendem a formar cristais com maior facilidade em temperaturas mais baixas. A presença de cadeias insaturadas ameniza a possibilidade de gelificação ou solidificação do biodiesel e, portanto, o PN e o PEFF serão um inconveniente menor em climas frios.

O diâmetro e espessura dos cristais podem prejudicar o fluxo do biodiesel ou levar ao entupimento parcial ou completo do filtro e tubulações que conduzem o combustível a câmara de combustão.

5.3.8.1 PONTO DE NÉVOA (PN)

Este parâmetro expressa a temperatura em que começam a se formar os primeiros cristais do biodiesel, que se tornam visíveis quando atingem diâmetro próximo a 0,5 mm. Os biodieseis das variedades de cártamo linoleico e oleico apresentaram pontos de névoa de -4 e 4 °C, respectivamente. O ponto de névoa do BCL é bem mais baixo por conta dos 60,1% de linoleato de metila, apesar de possuir 6,6 e 3,4% dos ésteres palmitato e estearato, respectivamente. O BCO conta com apenas 3,45 e 1,75% dos respectivos ésteres C16:0 e C18:0 (ésteres dos ácidos graxos limitantes), o que era de se esperar um PN mais baixo que o apresentado pelo BCL (o que não foi observado). A presença de 17,1% de linoleato na composição do BCO, contra 60,1% no BCL, contribuiu para um maior PN de 4 °C.

5.3.8.2 PONTO DE FLUIDEZ (PF)

O Ponto de fluidez indica a temperatura abaixo do ponto de névoa onde os cristais com diâmetros maiores (entre 0,5 ~ 1,0 mm) se aglomeram restringindo ou

impedindo o fluxo do combustível nos filtros ou tubulações e filtros. Os biocombustíveis obtidos apresentaram valores de -8 e -11 °C, respectivamente aos biodieseis de cártamo oleico e linoleico. O BCL possuiu 60,1% de C18:2, por este motivo apresenta menor PF.

5.3.8.3 PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO (PEFF)

Este método detecta a temperatura mínima de operabilidade do combustível, independentemente das medidas de PN e PF. Na prática o PEFF é definido como a menor temperatura em que 45 mL do biodiesel passa com segurança através do filtro de porosidade específica conhecida, durante um tempo de 60 s. O biodiesel de ambas as variedades de cártamo apresentaram um PEFF de -7 °C. Os mesmos fatos mencionados no subitem 5.3.8.1 anteriormente são aplicados para explicar os baixos PEFFs dos biodieseis estudados no presente trabalho. Os dois tipos de biodiesel investigados demonstraram boas características, podendo ser utilizados como combustíveis em regiões de clima frio.

5.3.9 MASSA ESPECÍFICA

A densidade do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura molecular das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade, no entanto, este valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula. A RANP 07/08, fixa uma faixa de valores de densidade entre 850 a 900 kg/m³. O biodiesel obtido do óleo da variedade de cártamo oleico apresentou uma massa específica de 877,1 Kg/m³, enquanto que a variedade linoleica exibiu um valor de 869,0 Kg/m³.

Pelos resultados acima citados é possível evidenciar que a reação de transesterificação foi eficiente como método de ajuste da massa específica, como mostra a **Tabela 5.9** abaixo:

Tabela 5.9. Comparação das massas específicas dos óleos e seus respectivos biodieseis obtidos.

VARIEDADE	MASSA ESPECÍFICA, Kg/m ³		LIMITES ANP
	ÓLEO	BIODIESEL	
CÁRTAMO OLEICO	935,3	877,1	850 – 900 Kg/m ³
CÁRTAMO LINOLEICO	920,0	869,0	

5.3.10 TEOR DE UMIDADE

O teor de umidade do biodiesel de ambas as variedades de cártamo apresentou-se acima do valor máximo permitido pela ANP, que é (500 mg/kg ou 0,05%). A variedade de cártamo oleica exibiu um teor de umidade de 1204 mg/kg (0,12%), enquanto que a variedade linoleica 820 mg/Kg (0,082%). Os seguintes resultados são provenientes de uma secagem executada de maneira irregular e podem ser considerados anômalos. Este inconveniente pode ser sanado pela adição de certa quantidade de sulfato de sódio (Na_2SO_4) sob agitação e depois separado por centrifugação ou filtração.

5.3.11 VISCOSIDADE CINEMÁTICA

A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação e tem influência no processo de queima na câmara de combustão do motor. Alta viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor.

Este parâmetro é considerado muito importante para o controle de qualidade do biodiesel porque combustíveis muito viscosos podem prejudicar o funcionamento das bombas de injeção e levar ao entupimento das tubulações e filtros. Os resultados obtidos para os biodieseis das variedades de cártamo oleico e linoleico estão listados na **Tabela 5.10**, podendo ser comparados com os valores das viscosidades dos seus respectivos óleos:

Tabela 5.10. Comparação das viscosidades cinemáticas dos biodieseis obtidos e seus respectivos óleos.

VARIEDADE	VISCOSIDADE CINEM., mm^2/s		LIMITES ANP
	ÓLEO	BIODIESEL	
BIODIESEL CÁRTAMO OLEICO	41,2	4,6	3,0 ~ 6,0 mm^2/s
BIODIESEL CÁRTAMO LINOLEICO	31,3	3,9	

Um dos fatores determinantes para a não utilização direta de óleos vegetais *in natura* como combustíveis em motores de ciclo diesel é o fato de estes óleos serem

muito viscosos. Para minimizar este inconveniente é necessária uma modificação química de sua estrutura, a reação de transesterificação.

A diferença nas viscosidades também é decorrente da composição do BCL, por ter maiores teores de ésteres monoalquílicos poliinsaturados.

Os resultados mostram-se dentro dos limites exigidos pela ANP e confirmam a eficácia do método, pois reduziu em quase 10 vezes o valor das viscosidades.

5.3.12 PONTO DE FULGOR

O ponto de fulgor é a temperatura mínima onde é observada a liberação de vapores de um líquido, em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar. Para o biodiesel, os valores de ponto de fulgor são, consideravelmente, mais elevados que os valores encontrados para o diesel mineral. Para o biodiesel puro o valor do ponto de fulgor encontra-se próximo aos 170 °C, porém, mínimas quantidades de álcool residual impregnados no biodiesel ocasionam um decréscimo bastante significativo neste valor.

Este comportamento torna o ponto de fulgor um parâmetro muito importante quanto à segurança no armazenamento e no transporte, principalmente quando a transesterificação foi realizada com metanol que, além de altamente inflamável, apresenta elevada toxidez. Para um limite mínimo de 100 °C, os biodieseis das duas variedades de cártamo atendem a especificação da ANP como ilustrado abaixo:

Tabela 5.11. Pontos de fulgores dos biodieseis das variedades de cártamo.

VARIETADE	PONTO DE FULGOR, °C	LIMITE ANP
BIODIESEL CÁRTAMO OLEICO	140	100 °C
BIODIESEL CÁRTAMO LINOLEICO	134,5	

5.3.13 ESTABILIDADE OXIDATIVA

5.3.13.1 MÉTODOS RANCIMAT® E PETROOXY

A Estabilidade oxidativa do biodiesel das duas variedades de cártamo foi avaliada pelos métodos *Rancimat*® (EN 14112) e PetroOXY (ASTM D 7545). Ambas são técnicas que avaliam a degradação térmica do biodiesel por meio de exposição acelerada. A oxidação é induzida pela passagem de ar juntamente com aquecimento

(110 °C) e o tempo que o biodiesel leva para oxidar, o PI (Período de Indução), é medido. A ANP delimita um mínimo de 6h para o teste em Rancimat[®], enquanto que para o método PetroOXY recomenda-se o registro (tomar nota) do resultado da análise para posterior comparação com o método anterior.

A avaliação feita pelo método PetroOXY geralmente é mais rápida (50 minutos), se comparada a que é feita pelo Rancimat[®]. Ambos os métodos são realizados a 110 °C, a diferença é que no Rancimat[®] a oxidação é induzida pela passagem de fluxo conhecido de ar, enquanto no método PetroOXY a oxidação é induzida por atmosfera de oxigênio com pressão também conhecida, daí a maior rapidez. Os resultados das análises realizadas para os biodieseis em questão podem ser apreciados na **Tabela 5.12** abaixo:

Tabela 5.12. Estabilidade oxidativa Rancimat[®] e PetroOXY dos biodieseis de cártamo.

VARIEDADE	PETROOXY, hh:mm:ss	RANCIMAT [®]	
		PI (h)	LIMITE _{MIN} ANP
BIODIESEL CÁRTAMO OLEICO	01:27:05	3,6	6 h
BIODIESEL CÁRTAMO LINOLEICO	00:22:44	1,0	

O biodiesel de cártamo oleico mostrou-se mais estável termicamente que o da variedade linoleica, o que já era esperado, devido ao fato do biodiesel de cártamo linoleico contar com 60,1% de ácido linoleico (C18:2) em sua composição. A estabilidade termo-oxidativa é inversamente proporcional ao teor de insaturações presentes na composição do biodiesel, ou seja, quanto mais insaturado ou poliinsaturado for o biocombustível, menor será a sua estabilidade termo-oxidativa (Biodiesel Standard, 2003).

Nos resultados acima citados, percebe-se que o biodiesel de ambas as variedades não atingiram o limite mínimo delimitado pela ANP (6 horas). Este inconveniente pode ser sanado com o auxílio de aditivos antioxidantes sintéticos ou naturais, que ao serem acrescentados ao biocombustível, conferem maior estabilidade e resistência à oxidação.

5.3.13.2 TESTE EM ESTUFA

A estabilidade termo-oxidativa avaliada pelo método em estufa é feita quantificando-se produtos decorrentes do processo de oxidação do biodiesel,

principalmente os peróxidos. O foco principal desta técnica é a determinação do tempo, medido em horas, em que os níveis de peróxidos (calculado como descrito no item 4.2.6) formados atingem 100 meq/Kg, durante estocagem em estufa a 65 °C.

Os resultados do teste podem ser analisados na **Tabela 5.13** e comparados na **Figura 5.1** abaixo:

Tabela 5.13. Estabilidade oxidativa em estufa dos biodieseis de cártamo.

TEMPO, h	ÍNDICES DE PERÓXIDOS, meq/Kg	
	BIODIESEL CÁRTAMO OLEICO	BIODIESEL CÁRTAMO LINOLEICO
0	2,87	6,28
24	4,95	17,6
48	19,3	60,7
72	33,6	108,3
96	61,3	179,5
120	65,9	209,7
144	68,1	224,6
168	68,5	224,8
192	72,5	232,5
216	73,8	232,8
240	75,4	232,8
264	75,4	232,8
288	90,8	232,8
312	90,8	234,9
336	96,8	235,1
360	100,7	238,9
384	105,1	240,2
408	105,1	240,1
432	110,6	344,1
456	114,9	344,1
480	114,9	344,1
504	124,7	344,1
528	124,7	344,1
552	124,7	369,3
576	124,7	369,3
600	124,7	369,3

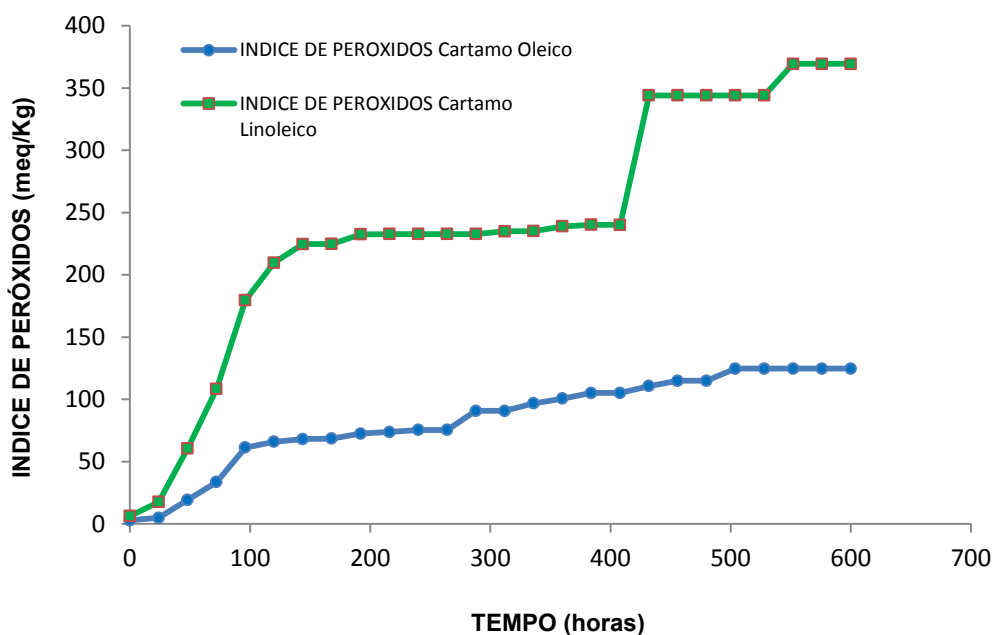


Figura 5.1. Comparação da estabilidade oxidativa em estufa dos biodieseis de cártamo.

Analizando os dados expostos na Tabela 5.13 e na Figura 5.1, pode-se perceber que a estabilidade termo-oxidativa do biodiesel metílico do óleo de cártamo oleico é bastante superior que o da variedade linoleica.

Tomando por base o limite de 100 meq/Kg (o qual é equivalente ao período de indução da oxidação da amostra pelo método Rancimat[®]), o biodiesel de cártamo do tipo oleico atingiu 100,7 meq/Kg em 360 h (15 dias) e estabilizou-se apresentando valor máximo de 124,7 meq/Kg a partir de 504 h (21 dias); enquanto que o biodiesel da variedade de cártamo linoleico ultrapassou o limite (100 meq/Kg) em menos de 72 h (3 dias), chegando a atingir 108,3 meq/Kg. Verifica-se ainda que o biodiesel da variedade linoleica, atingiu valor de 369,3 meq/Kg e se estabilizando a partir de 552 h (23 dias).

5.4 IDENTIFICAÇÃO ESTRUTURAL E DA COMPOSIÇÃO DOS BODIESEIS

5.4.1 CROMATOGRAFIA GASOSA (CG)

5.4.1.1 CROMATOGRAFIA DO BCO

A **Figura 5.2** mostra o cromatograma do biodiesel de cártamo oleico (BCO), obtido por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas, onde é feita a identificação dos perfis dos ésteres metílicos que o compõe. A caracterização

dos respectivos ésteres foi feita por comparação do espectro de massa com os padrões da biblioteca do software Mass Spectral Database NIST/EPA/NIH.

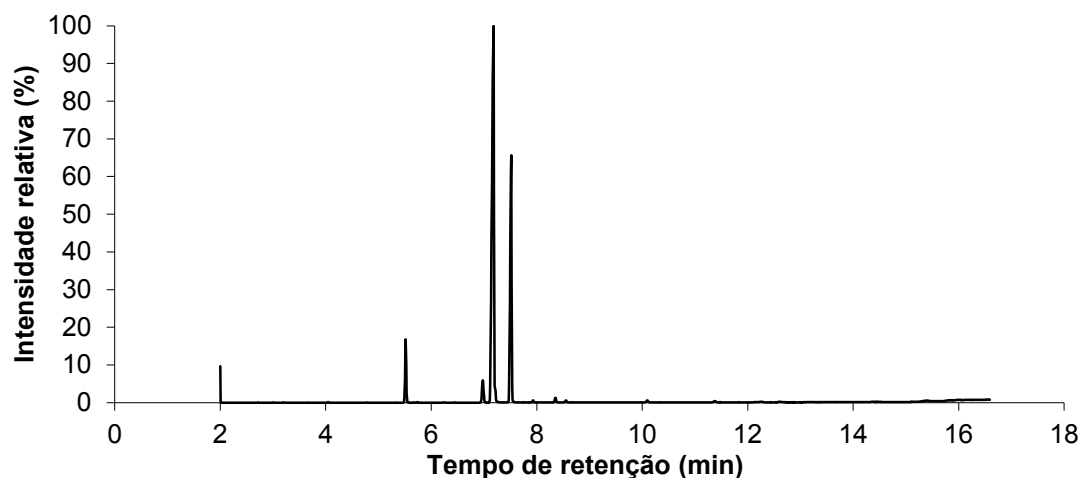


Figura 5.2. Cromatograma do Biodiesel de Cártamo Oleico (BCO).

A composição percentual dos ésteres metílicos do BCO aponta presença majoritária de 76,87% oleato de metila (C18:1); 17,1% de linoleato de metila (C18:2); 3,45% de palmitato de metila (C16:0); 1,75% de estearato de metila e 0,837% correspondentes aos demais ésteres. O perfil cromatográfico do BCO e o tempo de retenção (TR) dos respectivos ésteres podem ser analisados detalhadamente na **Tabela 5.14** que segue abaixo:

Tabela 5.14. Perfil cromatográfico do biodiesel de cártamo oleico (BCO).

ÉSTER METÍLICO	REFERÊNCIA, %	COMPOSIÇÃO, %	TR, min
Miristato de metila (C14:0)	----	0,027	4,046
Palmitato de metila (C16:0)	4,0 – 8,0	3,45	5,516
Estearato de metila (C18:0)	2,3 – 8,0	1,75	6,978
Oleato de metila (C18:1)	73,3 – 79,0	76,87	7,18
Linoleato de metila (C18:2)	11,0 – 19,0	17,1	7,513
Linolenato de metila (C18:3)	----	0,11	7,929
Araquidato de metila (C20:0)	----	0,32	8,353
Gadoleato de metila (C20:1)	----	0,14	8,552
Behenato de metila (C22:0)	----	0,17	10,094
Lignocerato de metila (C24:0)	----	0,07	12,252
TOTAL	100,0	100,0	

Referência: Knothe, 2005.

5.4.1.2 CAROMATOGRAFIA DO BCL

A caracterização do perfil cromatográfico do biodiesel de cártamo linoleico (BCL) foi feita de forma análoga ao da variedade oleica, comparando-se o espectro de massas com os padrões da biblioteca do software. O cromatograma do biodiesel de cártamo linoleico está apresentado na **Figura 5.3** a seguir:

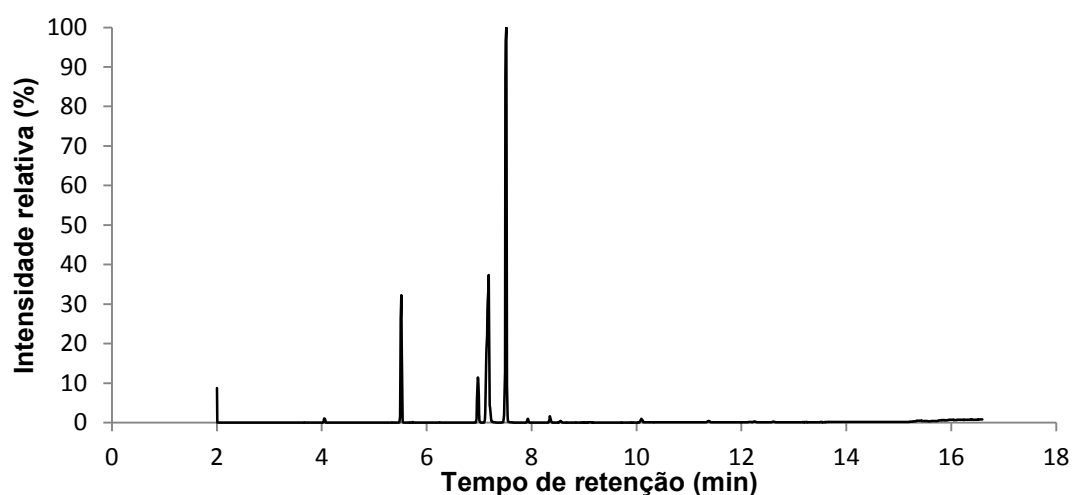


Figura 5.3. Cromatograma do Biodiesel de Cártamo Linoleico (BCL).

A **Tabela 5.15** mostra o tempo de retenção (TR) e a composição percentual dos ésteres metílicos do BCL, onde se verifica a presença majoritária de 60,1% linoleato de metila (C18:2); 28,7% de oleato de metila (C18:1); 6,6% de palmitato de metila (C16:0); 3,4% de estearato de metila (C18:0) e 1,2% pertencente aos demais ésteres.

Tabela 5.15. Perfil cromatográfico do biodiesel de cártamo oleico (BCO).

ÉSTER METÍLICO	REFERÊNCIA, %	COMPOSIÇÃO, %	TR, min
Miristato de metila (C14:0)	----	0,2	4,046
Palmitato de metila (C16:0)	5,3 – 8,0	6,6	5,516
Estearato de metila (C18:0)	1,9 – 2,9	3,4	6,978
Oleato de metila (C18:1)	8,4 – 23,1	28,7	7,18
Linoleato de metila (C18:2)	67,8 – 83,2	60,1	7,513
Linolenato de metila (C18:3)	----	0,2	7,929
Araquidato de metila (C20:0)	----	0,4	8,353
Gadoleato de metila (C20:1)	----	0,1	8,552
Behenato de metila (C22:0)	----	0,2	10,094
Lignocerato de metila (C24:0)	----	0,1	12,252
TOTAL	100,0	100,0	

Referência: Knothe, 2005.

5.4.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para investigar os grupos funcionais do biodiesel das duas variedades de cártamo em estudo a partir de suas absorções características na faixa de $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$.

5.4.2.1 ESPECTROSCOPIA IV DO BCO

No espectro de infravermelho do biodiesel de cártamo oleico, **Figura 5.4**, verifica-se a presença de umidade caracterizada pela banda de absorção em 3460 cm^{-1} , uma vez que o seu teor de água (1204 mg/Kg ou $0,12\%$) ultrapassou o limite imposto pela ANP (500 mg/Kg ou $0,05\%$) (item 5.3.10).

A banda de absorção em $3005,1 \text{ cm}^{-1}$ indica a presença dos hidrogênios das insaturações, enquanto que os grupos metil e metilênicos estão caracterizados pelas bandas a $2924,09$ e $2854,65 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

A banda de absorção em $1743,65 \text{ cm}^{-1}$ caracteriza o grupo carbonila “C=O” do éster. A presença dos ésteres é confirmada pela banda de absorção inerente à deformação axial do grupo “C-O” em $1018,41 \text{ cm}^{-1}$.

A presença dos grupos CH_2 é confirmada pelas bandas de absorção entre $1462,04$ e $1435,04 \text{ cm}^{-1}$ e em torno de $725,23 \text{ cm}^{-1}$

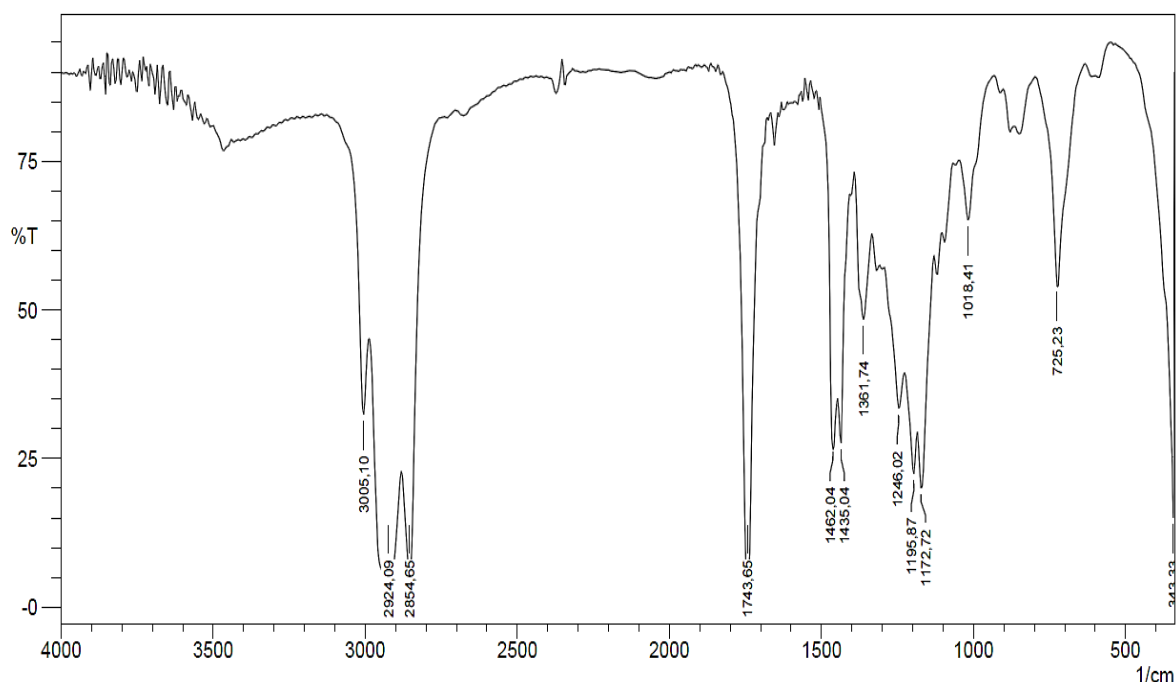


Figura 5.4. Espectro de Infravermelho do Biodiesel de Cártamo Oleico (BCO).

5.4.2.2 ESPECTROSCOPIA IV DO BCL

No espectro de infravermelho do biodiesel de cártamo linoleico, **Figura 5.5**, também é verificada a presença de umidade caracterizada pela banda de absorção em torno de 3460 cm^{-1} , uma vez que o seu teor de água (820 mg/Kg ou 0,082%) também extrapolou o limite delimitado pela ANP (500 mg/Kg ou 0,05%) (item 5.3.10).

A banda de absorção em $3008,95\text{ cm}^{-1}$ indica a presença dos hidrogênios das insaturações, enquanto que os grupos metil estão caracterizados pela banda em $2924,09$ e os grupos metilênicos identificados pela banda em $2854,65\text{ cm}^{-1}$.

A banda de absorção em $1743,65\text{ cm}^{-1}$ caracteriza o grupo carbonila “C=O” do éster, que tem sua presença confirmada pela banda de absorção referente à deformação axial do grupo “C-O” em $1018,41\text{ cm}^{-1}$.

A presença dos grupos CH_2 também é confirmada pelas bandas de absorção entre $1458,18$ e $1438,90\text{ cm}^{-1}$ e em torno de $875,68\text{ cm}^{-1}$.

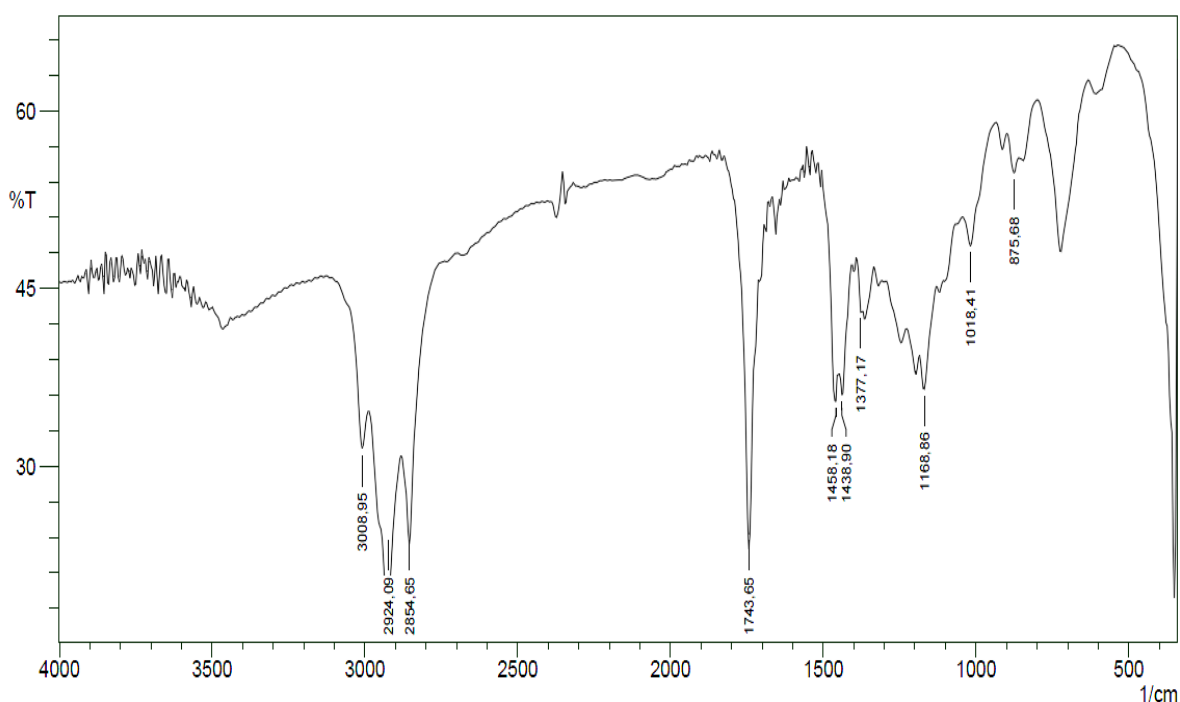


Figura 5.5. Espectro de Infravermelho do Biodiesel de Cártamo Linoleico (BCL).

Os espectros de infravermelho dos biodieseis das duas variedades de cártamo exibem grande semelhança entre si, fato já esperado devido aos tipos de biodiesel em estudo possuírem os mesmos constituintes, onde a única diferença é o seu perfil cromatográfico, ou seja, as concentrações de cada integrante de sua composição.

5.4.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (^1H -RMN)

Através da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio podemos elucidar e certificar a obtenção do biodiesel, ou seja, podemos comprovar que a reação de transesterificação ocorreu satisfatoriamente na preparação do biodiesel por meio da análise do espectro de ^1H -RMN.

5.4.3.1 ESPECTROSCOPIA DE ^1H -RMN DO BCO

Analizando o espectro de ^1H -RMN do biodiesel de cártamo oleico (BCO), verifica-se o deslocamento químico em 0,84 ppm referente aos 3 hidrogênios do carbono metílico mais equidistante; o multipeto largo em 1,287 ppm se refere aos hidrogênios metilênicos dos grupos "CH₂"; o deslocamento químico em 1,624 ppm se refere à 2 hidrogênios metilênicos.

O deslocamento em 1,998 ppm se refere aos 4 hidrogênios alílicos a insaturação; o deslocamento em 2,313 ppm se refere aos 2 hidrogênios α metilênicos.

O singeto em 3,657 ppm é a principal evidencia da formação do biodiesel, pois esse deslocamento químico se refere aos hidrogênios metílicos provenientes do metanol. O deslocamento químico em campo mais baixo em 5,371 ppm se refere aos hidrogênios olefínicos.

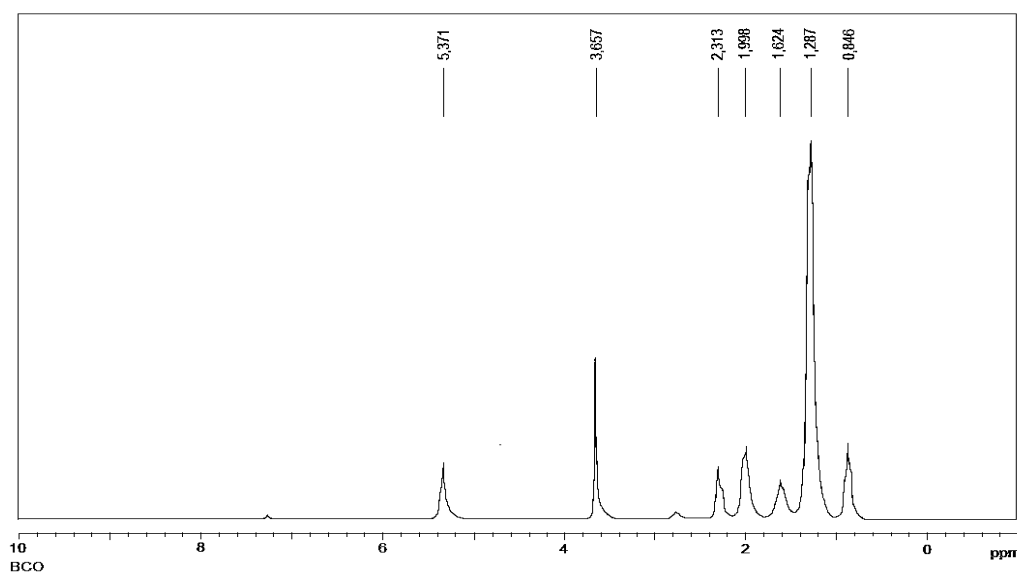


Figura 5.6. Espectro de ^1H -RMN do Biodiesel de Cártamo Oleico (BCO).

5.4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ^1H -RMN DO BCL

O espectro de ^1H -RMN do biodiesel de cártamo linoleico (BCL) exhibe basicamente deslocamentos químicos referentes aos mesmos grupos que foram descritos no espectro do biodiesel de cártamo oleico. Este evento se dá pelo mesmo fato que descreve a semelhança entre os espectros de infravermelho: os dois tipos de biodiesel possuem os mesmos constituintes.

Verifica-se o deslocamento químico em 1,113 ppm referente aos 3 hidrogênios do carbono metílico mais equidistante; também o multipeto largo em 1,507 ppm que se refere aos hidrogênios metilênicos dos grupos "CH₂"; o deslocamento químico em 2,221 ppm se refere à 2 hidrogênios metilênicos. O deslocamento em 2,5 ppm se refere aos 4 hidrogênios alílicos a insaturação;

Como já foi mencionado no item anterior (5.4.3.1), o singeto em 3,795 ppm é a principal evidencia da formação do biodiesel, pois esse deslocamento químico se refere aos hidrogênios metílicos provenientes do metanol. Os deslocamentos químicos em campo mais baixo na região de 5,513 e 5,579 ppm referem-se aos hidrogênios olefínicos.

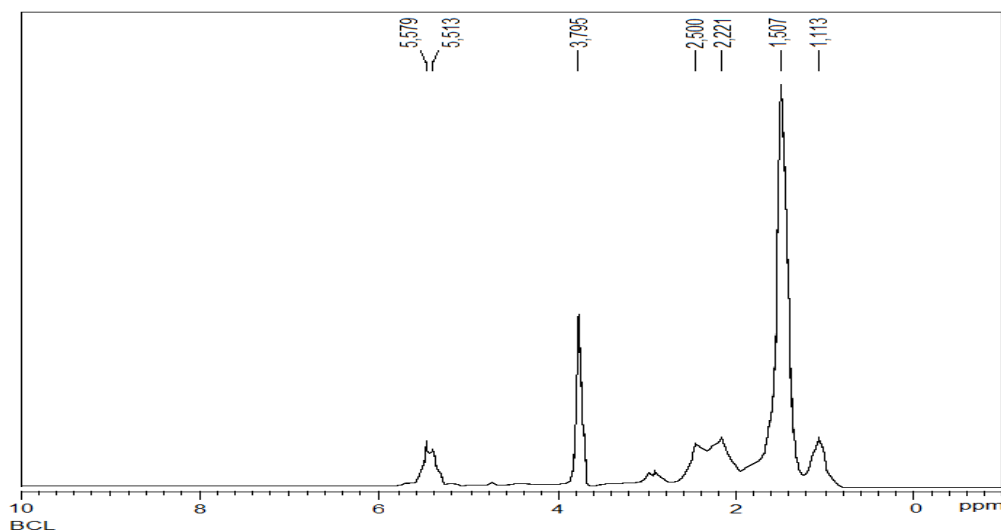


Figura 5.7. Espectro de ^1H -RMN do Biodiesel de Cártamo Linoleico (BCL).

Devido à baixa frequência de operação do espectrômetro (60 MHz), os espectros obtidos para o biodiesel das duas variedades de cártamo apresentaram baixa resolução, porém, mesmo com este déficit operacional foi possível identificar os principais picos estruturais de interesse.

5.5 TESTE DE CONSUMO EM MOTOR GERADOR

O teste feito em motor gerador (descrito anteriormente no item 4.4) e o consumo médio, expresso em L/h, do diesel e das blendas dos biodieseis das duas variedades de cártamo B5, B20, B50, B70 e B100 (**Figuras 5.8 e 5.9**) estão dispostos na **Tabela 5.16** abaixo:



Figura 5.8. Blendas de Biodiesel / Diesel de Cártamo Oleico (BCO).



Figura 5.9. Blendas de Biodiesel / Diesel de Cártamo Linoleico (BCL).

Tabela 5.16. Teste de consumo em motor gerador das blendas dos biodieseis das duas variedades de cártamo.

COMBUSTÍVEL	CONSUMO, L/h	
	BIODIESEL CÁRTAMO OLEICO	BIODIESEL CÁRTAMO LINOLEICO
B5	0,646	0,663
B20	0,554	0,564
B50	0,632	0,643
B70	0,658	0,658
B100	0,687	0,692

Nas **Figuras 5.10 e 5.11** podemos verificar e comparar o consumo das blendas dos dois tipos de biodiesel frente ao diesel de petróleo (consumo de 0,679 L/h):

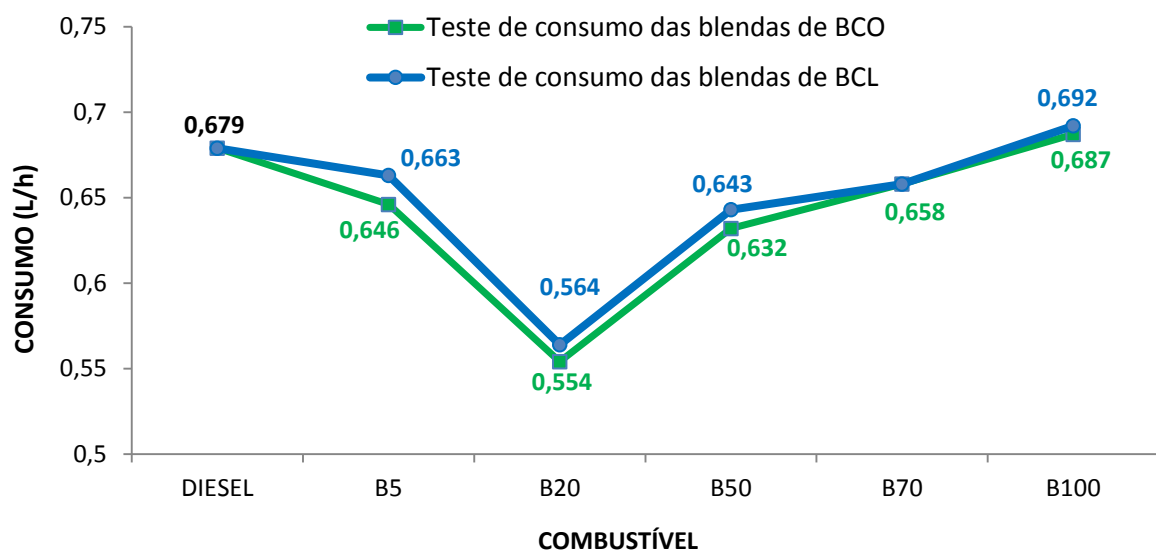


Figura 5.10. Comparação 1: consumo das blendas dos biodieseis de cártamo frente ao diesel.

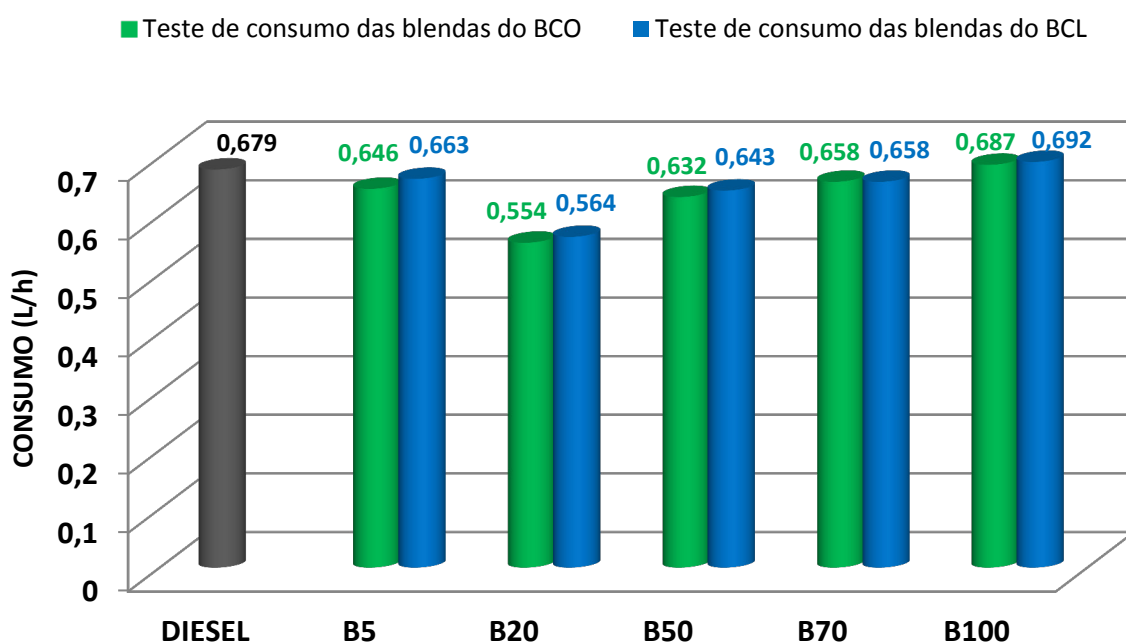


Figura 5.11. Comparação 2: consumo das blendas dos biodieseis de cártamo frente ao diesel.

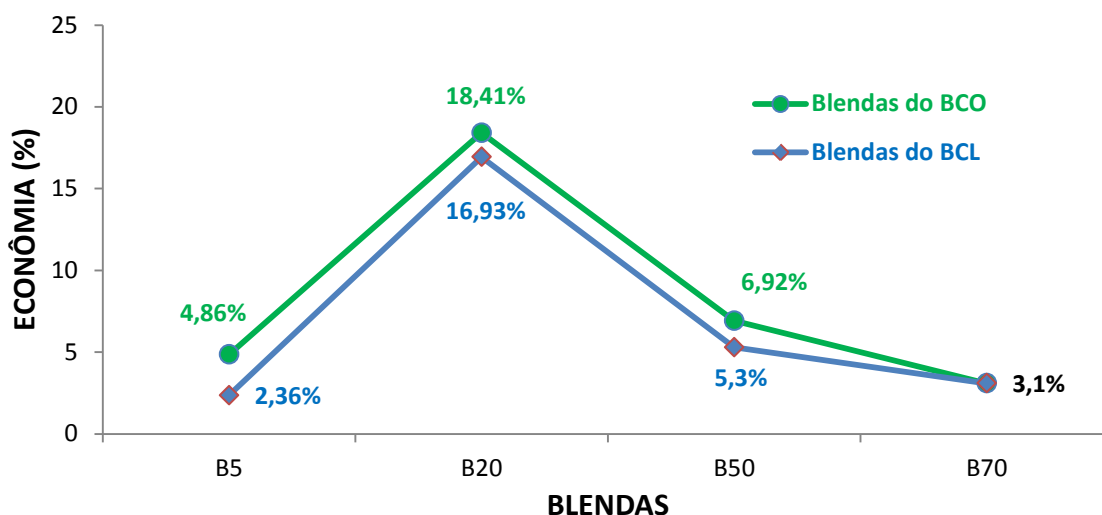
Avaliando os resultados acima, podemos evidenciar que houve significativa redução no consumo de combustível frente ao diesel para as blendas B5, B20, B50 e B70 de ambas as variedades e observou-se também o consumo superior ao diesel para o B100 (1,18% maior para o BCO e 1,91% para o BCL). Em termos percentuais, a economia de combustível evidenciada pelo teste pode ser vista nas **Tabelas 5.17 e 5.18** abaixo:

Tabela 5.17. Economia de combustível das blendas do biodiesel de cártamo oleico (BCO).

BLENDAS DO BCO	CONSUMO, L/h	CONSUMO DO DIESEL, L/h	ECONOMIA, %
B5	0,646	0,679	4,86
B20	0,554		18,41
B50	0,632		6,92
B70	0,658		3,1

Tabela 5.18. Economia de combustível das blendas do biodiesel de cártamo linoleico (BCL).

BLENDAS DO BCL	CONSUMO, L/h	CONSUMO DO DIESEL, L/h	ECONOMIA, %
B5	0,663	0,679	2,36
B20	0,564		16,93
B50	0,643		5,3
B70	0,658		3,1

**Figura 5.12.** Comparação 3: economia no consumo das blendas dos biodieseis de cártamo.

Comparando estes resultados com os divulgados por Ferrari et al. (2005) para o consumo do biodiesel de soja e suas misturas com os resultados obtidos no presente trabalho, observa-se a superioridade dos biodieseis das duas variedades de cártamo em relação ao de soja, que segundo Ferrari (2005), o consumo do biodiesel de soja e suas blendas só é inferior ao diesel nas misturas B5, B10 e B20

onde a redução de consumo em relação ao diesel foi respectivamente de 3,17%, 5,57% e 1,51%, enquanto que para as blendas do biodiesel de cártamo oleico (BCO) a redução foi observada até a B70: 4,86% (B5), 18,41% (B20), 6,92% (B50) e 3,1% (B70). Para as blendas da variedade linoleica, também foi observada redução de consumo até a B70: 2,36% (B5), 16,93% (B20), 5,3% (B50) e 3,1% (B70).

O teste de consumo detectou que a mistura ideal entre o biodiesel das duas variedades de cártamo com o diesel de petróleo foi a B20 (20% de biodiesel e 80% de diesel) para ambos os tipos de biocombustíveis, pois além de apresentar o menor consumo, não demonstrou déficit de potência e produziu uma fumaça menos fuliginosa.

5.6 CÁLCULO TEÓRICO DO PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS)

O poder calorífico superior (PCS) do biodiesel também pode ser determinado pela composição química, obtida por cromatografia gasosa. Este método é descrito em “The Biodiesel Handbook” (Knothe, 2005). Os resultados estão apresentados na **Tabela 5.19**:

Tabela 5.19. Poder calorífico Superior (PCS) teórico dos biodieseis das variedades de cártamo.

VARIETADE	PCS CALCULADO, KJ/Kg	REFERÊNCIA, Knothe 2005
BIODIESEL CÁRTAMO OLEICO	38937,77	39516 KJ/Kg
BIODIESEL CÁRTAMO LINOLEICO	39195,37	39516 KJ/Kg

O poder calorífico superior (teórico) dos biodieseis de cártamo, mostraram-se bem próximos dos apresentados em Knothe (2005). Por estes valores, pode-se aferir que os biodieseis em questão são bons para fins carburantes, porém do ponto de vista calórico (térmico), estes valores ainda situam-se abaixo (5 a 10%) do PCS encontrado para o diesel.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

- A caracterização físicoquímica dos óleos das variedades de cártamo oleico e linoleico mostrou que os óleos apresentavam-se em boas condições e exibiam boa qualidade, parâmetros importantes para um bom rendimento da reação de transesterificação;
- No processo de produção dos biodieseis de cártamo oleico e linoleico, obtiveram-se ótimas taxas de conversão em ésteres: 97,58% para o BCO e 98,61% para o BCL;
- Pela análise dos perfis cromatográficos dos biodieseis de cártamo, obtidos por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas, verifica-se que pelos seus constituintes, os biocombustíveis obtidos são adequados para serem utilizados como combustível em motores diesel;
- A formação dos ésteres metílicos foi confirmada pela espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H -RMN), pois os deslocamentos químicos em 3,657 ppm no espectro de ^1H -RMN do BCO e em 3,795 ppm no espectro de ^1H -RMN do BCL são referentes aos 3 hidrogênios metílicos provenientes do metanol (CH_3OH);
- Os biodieseis que foram estudados no presente trabalho apresentaram estabilidade oxidativa (Rancimat[®]) abaixo do valor mínimo delimitado pela ANP (6 horas), sendo de 3,6 horas para o BCO e 1,0 hora para o BCL. O teste em estufa demonstrou que o BCO é bem mais estável termicamente que o BCL, pois o BCO atingiu o limite de 100 meq/Kg em 360 horas, enquanto que o BCL atingiu este valor em menos de 72 horas. O mesmo foi observado no teste PetroOXY, onde o período de indução para o BCO foi de 01:27:05 e o BCL não passou dos 00:22:44; este inconveniente pode ser sanado pela adição de antioxidantes como o que já ocorre com o biodiesel de soja;
- O teste de consumo aferiu que a mistura (blenda) ideal entre o biodiesel das duas variedades de cártamo com o diesel de petróleo foi a B20 (20% de biodiesel e 80% de diesel) para ambos os tipos de biocombustíveis, pois além de apresentar o menor consumo, não demonstrou déficit de potência e produziu uma fumaça menos fuliginosa;
- Por todos os estudos comparativos conclui-se que o biodiesel de cártamo oleico é mais viável tecnicamente que biodiesel da variedade linoleica.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS

ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS – <http://www.aboissa.com.br>

AHMED M. ZAHRAN, M. F. OMRAN, S. Z. MANSOUR and N. K. IBRAHIM. “Effectiveness of carthamus tinctorius l. in the restitution of lipid composition in irradiated rats, Egypt, J. Rad. Sci. Applic., 20(1): 75-94, 2007.

ANDRADE, E. B. “Programa brasileiro de desenvolvimento tecnológico de combustíveis alternativos”. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, v. 1, Londrina, 2003.

ANP – Agencia Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. Disponível em http://www.anp.gov.br/doc/legis_qualidade.asp.

A.O.A.C. Official methods of analysis. 27th 3. Ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C.,1990.

ARANTES, A. M. Cártamo (*Carthamus tinctorium* L.) “Produção de biomassa, grãos, óleo e avaliação nutritiva da silagem”, 2011.

ASTM – American Society for Testing and Materials. Disponível em <http://www.astm.org>.

AZAM, M..M.; WARIS, A., NAHAR, N. M. Prospects, and potential of fatty acid methyl esters of some non-traditional seed oils for use as biodiesel in India. Biomass and Energy, v.29, p.239 - 302, 2005.

BARRERA-ARELLANO, D., Estabilidade em óleos e gorduras. *Óleos e Grãos* 6: 10, 1993.

BARRETO, C. R. “Óleo de dendê substituo do petróleo como combustível e matéria-prima”. *Petro & Química*, n. 50, 1982.

BARTHOLOMEW, D. “Vegetable oil fuel”. *Journal of American Oil Chemists’ Society*, v. 58, p. 288, 1981.

BERGER, K. G.; HAMILTON, R. J., Developments in Oils and Fats; ed. London: Chapman & Hall, cap.7, 1995.

BIODIESEL: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. Quim. Nova, Vol. 32, No. 3, 776-792, 2009.

BIODIESEL BR. “Óleo de cozinha com enorme potencial para atender as usinas, essa matéria-prima pode entrar em sua era de ouro com biodiesel. Ano 1, N° 4, pg. 16-23, Abr/Mai 2008.

BIODIESEL STANDARD, EN 14214, European Standard Organization, 2003.

CAMPOS, I. “Biodiesel e biomassa: Duas fontes para o Brasil”. Revista de Ecologia do Século 21, v. 80, 2003.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento – <http://www.conab.gov.br>

CONCEIÇÃO, M. M.; SANTOS, J. C. O.; PRASAD, S.; SOUZA, A. G.; SILVA, M. C. D.. A thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 21, n. 2, pág. 265-273, 2004.

COSTA NETO, P. R. “Obtenção de ésteres alquílicos (biodiesel) por via enzimática a partir do óleo de soja”. (Tese de Doutorado) Departamento de Química; Centro de Ciências Físicas e Matemáticas- UFSC, 2002.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. “Produção de biocombustíveis alternativos ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras”. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

DANTAS, M. B. “Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico do biodiesel de milho (*Zea Mays L.*)”, (Dissertação de mestrado), 2006.

DI LASCIO, M. A.; PINGUELLI, L. R.; MOLION, L. C. B. “Projeto de atendimento energético para comunidades isoladas da Amazônia”. COPPE/ UFRJ, UNB, UFAL, 1994.

FANGRUI, M.; HANNA, M. A., Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol.* 70: 1, 1999.

FERRARI, R. A., OLIVEIRA, V. S., SCABIO, A., Biodiesel de soja: Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia, *Química Nova*, 28, pág. 19 -23, 2005.

GALLO, W. L. R. “Especificações de novos combustíveis: Papel da ANP”. In: Seminário Paranaense de Biodiesel, v 1, Disponível em: <http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>, 2003.

GALVÃO, L. P. F. de C; *Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona*. Natal, Programa de Pós-Graduação em Química, UFRN, Dissertação de Mestrado, 2007.

GHASSAN, T. A.; MAHAMAD, I.; AL-WIDYAN, B.; ALI, O. A. "Combustion performance and emissions of ester of a waste vegetable oil in a watercooled furnace". *Applied Thermal Engineering*, v. 23, p. 285-293, 2003.

GOERING, C. E.; FRY, B. "Engine durability screening test of a diesel oil/soy oil/alcohol microemulsion". *Journal of American Oil Chemists' Society*, v. 59, n. 10, p. 1627-1631, 1981.

GORDON, M. H.; POKORNY, J.; YANISHLIEVA, N.; GORDON, M., The development of oxidative rancidity in foods. In: Antioxidants in food. England: Woodhead publishing. 2001.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (IAL). "Métodos físico-químicos para a análise de alimentos", São Paulo, 2004.

KOBMEHL, S. O.; HEINRICH, H. "Assesment of the use os biofuels in passenger vehicles". *Sustainable Agricultural for Food, Energy and Industry*, p. 867- 875, 1998.

KNOTHE, G. and STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel*, 84, pág. 1059 – 1065, 2005.

KNOTHE, G., R.O. DUNN, and M.O. BAGBY, Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels, in ACS Symposium Series 666 (Fuels and Chemicals from Biomass), American Chemical Society, pág. 172–208, 1997.

KNOTHE, G. et al. Manual do Biodiesel. Traduzido do original "The Biodiesel Handbook" por Luiz Pereira Ramos, São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

LABUZA, T. F.; *Crit. Rev. Foods Tech.*, 2, 355, 1971.

MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. "The effect of mixing on transesterification of beef tallow". *Bioresource Technology*, v. 69, p. 289-293, 1999.

MA, F.; HANNA, M. A. "Biodiesel production: A review". *Bioresource Technology*, v. 70, p. 1-15, 1999.

METZGER, O. J. "Organic reactions without organic and oils and fats as renewable raw materials for the chemists industry". *Chemosphere*, v. 43, p. 83-87, 2001.

MELLO, M. L. S. "Caracterização, estabilidade oxidativa e determinação do potencial energético do biodiesel derivado do mamão (*carica papaya* L.): Uma fonte não

convencional”. (Tese de Doutorado) Departamento de Química; Centro de Ciências Exatas e da Natureza – UFPB, 2010.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA (MCT) “Primeiro inventário brasileiro de emissões antrópicas de gases de efeito estufa”. Brasília, DF, 2002.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA (MCT) “Programa Brasileiro de Biocombustíveis: Rede brasileira de biodiesel – PROBIODIESEL. Brasília, DF, 2002.

MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO (MIC) “Óleos vegetais experiência de uso automotivo desenvolvido pelo programa OVEG I”. Secretaria de Tecnologia Industrial; Coordenadoria de Informações Tecnológicas; Brasília, DF, 1985.

MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO (MIC) “Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais”. Secretaria de Tecnologia Industrial; Coordenadoria de Informações Tecnológicas; Brasília, DF, p. 364, 1985.

MITTELBAACH, M.; TRITTHART, P.; JUNEK, H. “Diesel fuel derived from vegetable oils, II: emission tests using rape oil methyl ester”. *Energy in Agriculture*, v. 4, p. 207-215, 1985.

MOLION, L. C. B. “Projeto-piloto: Auto-suficiência energética para um núcleopopulacional do município de Cruzeiro do Sul”. Acre, Alagoas, Proplan – UFAL, 1994.

NAG, A.; BHATTACHARYA, S.; DE, K. B. “New utilization of vegetable oils”. *Journal of American Oil Chemists’ Society*, v. 72, p. 1591-1593, 1995.

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, p. 42, 1998.

NOGUEIRA, L. A.; PIKMAN, B. “Biodiesel: Novas perspectivas de sustentabilidade. Conjuntura & Informação – Agência Nacional do Petróleo, n. 19, 2002.

OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O. “Biodiesel: Uma experiência de desenvolvimento sustentável”. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.

OLIVEIRA, P. C.; ALVES, G. M.; CASTRO, H.F. “Immobilization studies and catalytic properties of microbial lipase onto styrene-divinylbenzene copolymer”. *Biochemical Engineering Journal*, v. 5, p. 63-71, 2000.

OLIVEIRA, D.; ALVES, T. L. M. "A kinetics study of lipase-catalyzed alcoholysis of palm kernel oil". *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 84, n. 6, p. 59-68, 2000.

PARENTE, E. J. S. "Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado", 2003.

PERES, J. R. R.; JUNIOR, E. F. "Insumos oleaginosos para o biodiesel: Um diferencial entre a soja e o girassol". In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, v.1, Londrina, 2003.

PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S/A – www.petrobras.com.br.

PETROBRÁS/ CENPES "Estudo sobre o uso de óleos vegetais como combustível para motores diesel". Rio de Janeiro, 1980.

PIYAPORN, K.; JEYASHOKE, N.; KANIT, K. "Survey of seed oils for use as diesel fuels". *Journal of American Oil Chemists' Society*, v. 73, n. 4, p. 471-474, 1996.

PLANK, C.; LORBEER, E. "Simultaneous determination of glycerol, and monodiglycerides, diglycerides and triglycerides in vegetable oil methyl-esters by capillary gas-chromatography". *Journal of Chromatography*, v. 697, n. 1-2, p. 461-468, 1995.

PROJETO DE NORMA EUROPEIA prEN 14214, *Automotive Fuels – Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engine – Requirements and test methods*; EN – European Committee for Standardization, Outubro de 2003.

PRYDE, E. H "Vegetable oils as diesel fuels-overview". *Journal of American Oil Chemists' Society*, v. 60, n. 8, p. 1557-1558, 1983.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M. "Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil". *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*, n. 31, p. 28-37, 2003.

ROVELLINI, P.; CORTESI, N.; FEDELI, E., Ossidazione dei lipid. *La Revista Italiana 67ppa Sostanze Grasse*. 74(5): 181, 1997.

SAAD, E.B. et al. "Variação da qualidade do biodiesel em função da matéria-prima de origem vegetal", Agronegócio de plantas oleaginosas: matérias-primas para biodiesel. Piracicaba: ESALQ/USP/LPV, 2006.

SAFFLOWER PRODUCTION TIPS, Washington State University, 1999.

SERRUYA, H. "Óleos Vegetais". In: Congresso Brasileiro de Química, v. 31. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 1991.

SHAY, E. G. "Diesel fuel from vegetable oils: Status and opportunities". *Biomass and Bioenergy*, v. 4, p. 227-242, 1993.

SHUCHRDT, U.; SERCHELI, R. & VARGAS, M. "Journal Brazilian Chemist Society, 9: 190, 1998.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A., Método para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. *Quim. Nova*. 22: 94, 1999.

SONNTAG, N. O. V. "Structure and composition of fats and oils". Bailey's Industrial oil and fat products, 4th edition, ed. Swern, D. John Wiley and Sons, New York, v. 1, p. 1-343, 1979.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.P.M. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. *Quim. Nova*. 30: 2068, 2007.

VARGAS, R. M.; SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; *Journal Brazilian Chemists Society*, 9 (1): 199, 1998.

WIKIPÉDIA – <http://pt.wikipedia.org/wiki/C%C3%A1rtamo>.

WRIGHT, H. J.; SEGUR, J. B.; CLARK, H. V.; COBURN, S. K.; LANGDON, E. E.; DUPUIS, E. N., A Report on Ester Interchange. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 21(5): 145, 1944.

ZHANG, Y.; DUBE, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M., Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresour. Technol.* 89:1, 2003.

ZIEJEWSKI, M; KAUFMAN, K. R. "Laboratory endurance test of a sunflower oil blend in a diesel engine". *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 60, n.8, p. 1567-1573, 1983.

ZIEJEWSKI, M.; KAUFMAN, K. R.; SCHWAB, A. W.; PRYDE, E. H. "Diesel engine evaluation of a nonionic sunflower oil-aqueous ethanol microemulsion". *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 61, n.10, p. 1620-1626, 1984.