



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BLENDA DE BIODIESEL DE ÓLEO
DE SOJA E DE ÓLEO DE MACAÚBA DURANTE ARMAZENAMENTO**

ROMÁRIO DE LIMA OLIVEIRA



João Pessoa – PB – Brasil

Fevereiro/2016



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BLENDA DE BIODIESEL DE ÓLEO
DE SOJA E DE ÓLEO DE MACAÚBA DURANTE ARMAZENAMENTO

Romário de Lima Oliveira*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Química, do Centro de
Ciências Exatas e da Natureza, Universidade
Federal da Paraíba, em cumprimento às
exigências para obtenção do título de Mestre

Orientador (a): Dr^a. Antonia Lúcia de Souza

2º Orientador (a): Dr. Eduardo Homem Siqueira Cavalcanti

*Bolsista CAPES

João Pessoa – PB – Brasil

Fevereiro/2016

- O48a Oliveira, Romário de Lima.
Avaliação da estabilidade oxidativa de blendas de biodiesel de óleo de soja e de óleo de macaúba durante armazenamento/ Romário de Lima Oliveira.- João Pessoa, 2016.
81f. : il.
Orientadores: Antonia Lúcia de Souza, Eduardo Homem Siqueira Cavalcanti
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN
1. Química. 2. Blendas de biodieseis. 3. Estabilidade oxidativa. 4. Armazenamento.

UFPB/BC

CDU: 54(043)

Avaliação da estabilidade oxidativa de blendas de biodiesel de óleo de soja e de óleo de macaúba durante armazenamento.

Dissertação de Mestrado apresentada pelo aluno Romário de Lima Oliveira e aprovada pela banca examinadora em 29 de fevereiro de 2016.



Prof. Dra. Antonia Lúcia de Souza
Orientadora/Presidente

Prof. Dr. Eduardo Homem Siqueira Cavalcanti
2º. Orientador



Prof. Dr. Manoel Barbosa Dantas
Examinador



Prof. Dra. Marta Maria da Conceição
Examinadora

Dedicatória

*Aos Meus Pais, Cícero Alves de Oliveira e Maria de Fátima de Lima
Oliveira;*

À minha irmã Raquel de Lima Oliveira;

Ao meu irmão Robson de Lima Oliveira;

À minha sobrinha Ana Livia;

Agradecimentos

A Deus, por cada dia e pelo abrigo espiritual que só ele é capaz de proporcionar diante todas as dificuldades;

Aos meus Pais e meus irmãos, pelo incentivo;

A minha namorada Barbara, pelo amor, pelo carinho, atenção e paciência;

A Professora Dr^a. Antonia Lúcia de Souza, pela orientação, disponibilidade, atenção e presteza mesmo diante das dificuldades;

Ao coorientador Dr. Eduardo H. Siqueira Cavalcanti pela atenção e prontidão;

A CAPES, pela bolsa a mim concedida;

Ao amigo Marco Aurélio pelas inúmeras contribuições;

Aos meus professores da pós graduação e em especial aos Drs. Edvan, Dayse, Nataly, José Rodrigues, Mário, Regiane e Marta pelo profissionalismo;

Ao coordenador do LACOM, prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza pelo empenho;

Aos amigos da Pós Graduação e em especial à Antônio, Anderson, Maristela, Gabriele, Min Fu, Raquel, Rafael, Romário, Josy, Janete, Pedro, Cristiano, Arnayra, Laís, Suelen, Cleibson, Léo, Wanderson, Luiz, Alan e Alex;

Ao amigo e orientador da graduação professor Dr. Manoel Barbosa Dantas;

Ao secretário e amigo Marcos Pequeno, pela atenção e profissionalismo;

Ao técnico do IPeFarM Sócrates pelo atenção e profissionalismo;

Aos funcionários do LACOM e terceirizados.

Título: Avaliação da estabilidade oxidativa de blendas de biodiesel de óleo de soja e de óleo de macaúba durante armazenamento

Autor: Romário de Lima Oliveira

Orientadores: Prof. Dr^a. Antonia Lúcia de Souza

Prof. Dr. Eduardo Homem Siqueira Cavalcanti

Resumo

A crescente produção de biodiesel a cada ano reflete o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. Contudo o biodiesel brasileiro é instável quimicamente, sendo necessário o uso de aditivos antioxidantes para melhorar a estabilidade desse biocombustível. Outra alternativa é o uso de blendas de biodieseis para esse mesmo objetivo, nesse sentido, este trabalho teve como meta o estudo do comportamento de blendas de biodiesel compostas do biodiesel de óleo de soja com o biodiesel de óleo de macaúba em proporções variadas, isentas de aditivos antioxidantes, durante três meses de armazenamento. Com relação ao uso do biodiesel de óleo da macaúba como melhorador da estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de soja, os resultados obtidos pela técnica Rancimat se mostraram bastante promissores, principalmente no tempo zero. Entretanto, após 30 dias de armazenamento o período de indução das blendas de biodiesel diminuiu drasticamente. Os parâmetros viscosidade, massa específica e ponto de entupimento de filtro a frio permaneceram dentro dos limites estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) durante todo o período de armazenamento.

Palavras-chave: Blendas de biodieseis, estabilidade oxidativa, armazenamento.

Title: Evaluation of the oxidative stability of soybean oil and biodiesel blends during storage macaúba oil

Author: Romário de Lima Oliveira

Advisers: Prof. Dr^a. Antonia Lúcia de Souza

Prof. Dr. Eduardo Homem Siqueira Cavalcanti

Abstract

The growing production of biodiesel each year reflects the success of National Production and Use of Biodiesel Program, however the Brazilian biodiesel (about 80% is produced from soybean oil) is chemically unstable, requiring the use of antioxidant additives to improve the stability of biodiesel. Alternatively, the blends using biodiesels for the same objective, in that sense, this work was aimed at the study of biodiesel blends of behavior composed of soy biodiesel with macaúba oil biodiesel in varying proportions, free of antioxidant additives, during three months of storage. With respect to the use of macaúba oil biodiesel as enhancing the oxidative stability of soybean biodiesel, the results obtained by the Rancimat technique proved very promising, especially at time zero. However, after 30 days of storage of the biodiesel blends induction period fell dramatically. The viscosity parameters, density and filter plugging point the cold remained within the limits established by the ANP during the storage period.

Keywords: biodiesel blends, oxidative stability, storage.

Lista de Figuras

Figura 1 - Vista geral da macaúba (<i>Acrocomia aculeata</i> (Jacq.) Lood. ex Mart).....	25
Figura 2 - Frutos da macaúba: epicarpo, mesocarpo, endocarpo e amêndoa.....	26
Figura 3 - Comparação entre a capacidade de produção de óleo vegetal de algumas oleaginosas.....	27
Figura 4 – Pontos reativos na molécula dos ésteres de ácidos graxos.....	37
Figura 5 – Mecanismo de auto oxidação: Ácido Linoléico segundo o mecanismo geral.....	38
Figura 6 – Coleta dos frutos da macaúba.....	42
Figura 7 – Fruto da macaúba (a) Casca, (b) Endocarpo e (c) Amêndoa livre.....	43
Figura 8 – Secagem das amêndoas dos frutos da macaúba.....	43
Figura 9 – Extração do óleo da macaúba. (1) amêndoa, (2) amêndoa sendo triturada, (3) amêndoa triturada, (4) prensagem das amêndoas, (5) óleo sendo extraído e (6) óleo bruto.....	44
Figura 10 – Viscosímetro Julabo.....	45
Figura 11 – Equipamento de Rancimat.....	46
Figura 12 – Cromatógrafo acoplado ao espectrômetro de massas.....	47
Figura 13 – Síntese do biodiesel de macaúba.....	48
Figura 14 – Separação do biodiesel da glicerina.....	49
Figura 15 – secagem a vácuo do biodiesel.....	49
Figura 16 – Tanques de armazenamento do biodieseis e blendas.....	51
Figura 17- Karl Fisher.....	52
Figura 18 – Potenciômetro Marca Metrohm, modelo 848 plus.....	52
Figura 19 - Densímetro digital Automático.....	53
Figura 20 - TANAKA, modelo AFP-102.....	54
Figura 21 – Espectrofotômetro no Infravermelho (FTIR) Shimadzu Prestige-21.....	55
Figura 22 – Espectro de absorção na região do infravermelho do BM100.....	59
Figura 23 – Espectro de absorção na região do infravermelho do BS100.....	59
Figura 24 – Espectro de absorção na região do infravermelho do BSM10.....	60
Figura 25 – Espectro de absorção na região do infravermelho do BSM20.....	60
Figura 26 – Espectro de absorção na região do infravermelho do BSM30.....	61
Figura 27 – Espectro de absorção na região do infravermelho do BSM40.....	61

Figura 28 – Espectro de absorção na região do infravermelho do BSM50.....	62
Figura 29 – Evolução do teor de água dos biodieseis e blendas durante o armazenamento.....	64
Figura 30 – Evolução do índice de acidez dos biodieseis e das blendas durante o armazenamento.	65
Figura 31 – Evolução do PEFF dos biodieseis e das blendas durante o armazenamento.	66
Figura 32 – Evolução da viscosidade dos biodieseis e das blendas durante o armazenamento.	67
Figura 33 – Evolução da massa específica dos biodieseis e das blendas durante o armazenamento.	68
Figura 34 – Evolução da estabilidade oxidativa dos biodieseis e das blendas durante o armazenamento.	69

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Especificações da ANP.....	30
Tabela 2 - Limites máximos para o PEFf do biodiesel de acordo com a região e a época do ano.....	34
Tabela 3 - Composição em ácidos graxos do óleo de macaúba.....	57
Tabela 4 - Características físico-químicas do óleo de macaúba.....	58
Tabela 5 - Composição dos ésteres metílicos presentes nos biodieseis BS100, BM100 e blendas BSM10, BSM20, BSM30, BSM40 E BSM50 por cromatografia gasosa.....	63

Lista de Abreviaturas e Siglas

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas;

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;

ASTM - American Society for Testing and Materials;

BS100 – Biodiesel Metílico de Soja;

BM100 – Biodiesel Metílico de Macaúba;

BSM10 – Blenda 90 % de Metílico de Soja e 10 % de Biodiesel Metílico de Macaúba;

BSM20 – Blenda 80 % de Metílico de Soja e 20 % de Biodiesel Metílico de Macaúba;

BSM30 – Blenda 70 % de Metílico de Soja e 30 % de Biodiesel Metílico de Macaúba;

BSM40 – Blenda 60 % de Metílico de Soja e 40 % de Biodiesel Metílico de Macaúba;

BSM50 – Blenda 50 % de Metílico de Soja e 50 % de Biodiesel Metílico de Macaúba;

CG/EM Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa;

CNPE - Conselho Nacional de Política Energética;

CEN - Comité Européen de Normalisation;

INT - Instituto Nacional de Tecnologia;

ISO - International Organization for Standardization;

LACOM - Laboratório de Combustíveis e Materiais;

MDIC - Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior;

PEFF - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio;

PNPB - Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel;

PROALCOOL - Programa Nacional do Alcool;

Secex - Secretaria de Comércio Exterior;

UFPB - Universidade Federal da Paraíba.

Sumário

1. Introdução.....	16
2. Objetivos	19
3. Fundamentação teórica	21
3.1 Biodiesel	21
3.2 Reação de Transesterificação.....	21
3.3 Matérias-primas para produção de biodiesel	23
3.3.1 Óleo de Macaúba como matéria-prima para produção de biodiesel...24	
3.3.2 Óleo de Soja como matéria-prima para produção de biodiesel	27
3.4 Armazenamento do biodiesel	28
3.5 Métodos analíticos para a avaliação da qualidade do biodiesel.....	30
3.5.1 Teor de água	31
3.5.2 Índice de acidez	32
3.5.3 Viscosidade cinemática a 40 °C.....	32
3.5.4 Massa específica a 20 °C.....	33
3.5.5 Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF)	33
3.5.6 Estabilidade a oxidação à 110 °C	34
3.6 Oxidação de biodieseis	34
3.6.1 Reações hidrolíticas.....	35
3.6.2 Auto-oxidação.....	35
3.6.3 Foto-oxidação	39
3.7 Blendas de biodiesel	40
4. Procedimento experimental	42
4.1 Obtenção do óleo de Macaúba	42
4.1.1 Coleta dos frutos da Macaúba.....	42

4.1.2 Determinação do teor de umidade das amêndoas	43
4.1.3 Extração do óleo das sementes de macaúba.....	43
4.2 Propriedades físico-químicas do óleo de macaúba.....	44
4.2.1 Índice de acidez	44
4.2.2 Viscosidade cinemática a 40 °C.....	45
4.2.3 Estabilidade à oxidação	46
4.3 Composição química do óleo de macaúba.....	46
4.4 Síntese do biodiesel de macaúba.....	47
4.5 Biodiesel de soja.....	50
4.6 Preparo das blendas	50
4.7 Armazenamento	50
4.8 Caracterização de biodiesel e blendas.....	51
4.8.1 Teor de água	51
3.8.2 Índice de acidez	52
3.8.3 Massa específica a 20 °C.....	53
3.8.4 Viscosidade cinemática a 40 °C.....	53
3.8.5 Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF)	53
3.8.6 Estabilidade a oxidação	54
4.8 Composição química do biodiesel de macaúba, biodiesel de soja e das blendas	54
4.8.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	54
4.8.1 Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG/EM)..	55
5. Resultados e discussão.....	57
5.1 Composição química do óleo de macaúba.....	57
5.1.1 Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG/EM)..	57
5.2 Características físico-químicas do óleo de macaúba	57

5.3 Composição química do biodiesel de macaúba, biodiesel de soja e das blendas	58
5.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	58
5.3.2 Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG/EM)..	62
5.4 Propriedades físico-químicas	63
5.4.1 Teor de água	63
5.4.2 Índice de acidez	65
5.4.3 Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF)	66
5.4.4 Viscosidade cinemática a 40 °C.....	67
5.4.5 Massa específica a 20 °C.....	68
5.4.6 Estabilidade a oxidação	68
6. Conclusões	72
7. Referências	74

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. Introdução

O biodiesel é um combustível de origem renovável que pode ser utilizado puro ou combinado ao combustível petrodiesel em motores do ciclo Diesel, sem que haja a necessidade de adaptações no motor nem no sistema combustível.

A introdução do biodiesel na matriz energética mundial foi um marco na política ambiental. Trata-se de uma forma de energia alternativa cujo uso oferece inúmeras vantagens quando comparado ao diesel fóssil: apresenta maior lubricidade proporcionando menor desgaste das peças metálicas do motor; possui maior ponto de fulgor garantindo segurança no transporte e manuseio; é praticamente isento de enxofre e de compostos aromáticos, reduzindo danos ambientais, além de ser biodegradável e de baixa toxicidade (KNOTHE, 2006).

No Brasil o Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB) foi introduzido em 2005 e a partir de 2008 tornou-se obrigatório a adição de 2% deste ao diesel comercializado no país. Atualmente o percentual de biodiesel obrigatório no diesel é de 7%.

A produção e o uso do biodiesel no Brasil proporcionaram o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social, além da redução na importação do Diesel fóssil. Resumindo pode se dizer que a implantação do PNPB aliada à criação do Programa Nacional do Alcool (PROALCOOL) em 1974 fez com que o Brasil alcançasse uma posição almejada por muitos países que buscam fontes renováveis de energia como alternativas estratégicas ao petróleo. De acordo com informações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), 50% da energia e 18% dos combustíveis consumidos no Brasil são de fontes renováveis (ANP, 2015).

O biodiesel pode ser obtido de qualquer fonte graxa seja de origem vegetal ou animal através da reação de transesterificação dos triacilglicerídeos. O Brasil embora seja um país de dimensões continentais com condições climáticas para o cultivo das mais variadas espécies de oleaginosas, a soja (*Glycine max*) é a principal matéria prima utilizada para a produção do biodiesel. Tal fato é atribuído principalmente à infraestrutura existente no país para o cultivo da mesma, uma vez que o Brasil é o segundo produtor mundial de soja. Todavia, o uso da soja na produção do biodiesel brasileiro gera dois problemas relevantes: a competição com o setor alimentício e o desmatamento desordenado para o cultivo da soja.

Com relação às propriedades técnicas, o biodiesel do óleo de soja apresenta baixa estabilidade oxidativa antes e durante armazenamento. Propriedade atribuída ao teor elevado de ácidos graxos poli-insaturados presentes no biodiesel. Tal fato exige a adição de aditivos antioxidantes no biodiesel de soja, o que repercute em maiores custos de produção. A susceptibilidade à oxidação é um dos aspectos mais relevante dentro do ciclo de existência do biodiesel. Uma vez oxidados, os ésteres de ácidos graxos que constituem o biodiesel formam compostos químicos como aldeídos, ácidos carboxílicos e polímeros, que formam depósitos comprometendo o sistema combustível e causando corrosão nas peças do motor (FRANKEL, 1996; RAMALHO e JORGE, 2006; SUAREZ et al., 2007; PARK et al., 2008).

Por outro lado, o biodiesel obtido a partir de óleos ricos em ácidos graxos saturados apresenta uma elevada estabilidade à oxidação, até mesmo quando submetido a longos períodos de armazenamento. O óleo da amêndoa da macaúba (*Acrocomia aculeata* Mart.), por exemplo, possui em torno de 55,26% de ácidos graxos saturados, constituindo, pois, uma matéria-prima atrativa para a produção de biodiesel (SILVA FILHO, 2014).

O uso de aditivos antioxidantes em biodieseis de baixa estabilidade oxidativa tem sido uma medida rotineiramente adotada para garantir a vida útil do biodiesel nas condições normais de estocagem e transporte. Todavia, a grande maioria dos aditivos antioxidantes disponíveis no mercado são compostos fenólicos com baixa solubilidade no biodiesel principalmente quando este é misturado ao Diesel, mistura de compostos com baixa polaridade. Neste contexto, o uso de blendas formadas por biodiesel de baixa estabilidade com biodiesel de elevada estabilidade oxidativa pode ser uma medida de menor custo e mais tecnicamente efetiva do que o uso de aditivos antioxidantes.

De acordo com o exposto, este trabalho teve como meta o estudo do comportamento de blendas de biodiesel compostas do biodiesel de óleo de soja com o biodiesel de óleo de macaúba em proporções variadas, isentas de aditivos antioxidantes, durante três meses de armazenamento.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2. Objetivos

Objetivo geral:

Este trabalho tem como objetivo avaliar a estabilidade oxidativa de blends de Biodieseis de Soja e de Macaúba durante armazenamento.

Objetivos específicos

- ✓ Extrair o óleo de macaúba por prensagem mecânica a frio;
- ✓ Caracterizar a composição química e as propriedades físico-químicas do óleo da macaúba;
- ✓ Sintetizar o biodiesel do óleo de macaúba pela via metílica, determinar a composição de ésteres de ácidos graxos e avaliar as propriedades físico-químicas;
- ✓ Obter o biodiesel metílico de soja comercial, determinar o perfil graxo e avaliar as propriedades físico-químicas;
- ✓ Preparar blends (**BSMX**) de biodiesel metílico de soja (**BS100**) e biodiesel metílico do óleo de macaúba (**BM100**) pela adição de **10, 20, 30, 40, 50, % (v/v)** de **BM100** ao **BS100**, sendo denominadas de **BSM10, BSM20, BSM20, BSM30, BSM40, BSM50**, respectivamente.
- ✓ Avaliar as propriedades físico-química, de fluxo e estabilidade oxidativa dos biodieseis e das blends durante o armazenamento.

CAPÍTULO 3

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3. Fundamentação teórica

3.1 Biodiesel

O biodiesel é definido como um combustível alternativo constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, provenientes de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animal e óleos residuais (DANTAS, 2010). Existem diferentes procedimentos industriais para obtenção do biodiesel, os quais podem ser conduzidos de forma contínua ou em batelada. A transesterificação alcalina homogênea de óleos e gorduras é a principal tecnologia para obtenção de biodiesel no Brasil e no Mundo (SUAREZ et al., 2009).

A Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e ampliou a competência administrativa da ANP que assumiu as atribuições de especificar e fiscalizar a qualidade dos biocombustíveis e garantir o abastecimento do mercado, em defesa do interesse dos consumidores. A Agência também executa as diretrizes do Conselho Nacional de Política Energética para os biocombustíveis (ANP, 2015).

Atualmente é obrigatória a adição de 7% de biodiesel ao Diesel de petróleo comercializado em postos sujeitos à inspeção da ANP. Esse aumento na proporção de biodiesel adicionado ao diesel é acompanhado por um aumento considerável na produção desse biocombustível. Dados divulgados pela ANP mostram que a produção de biodiesel, em outubro de 2015, foi de 355 milhões de litros. No acumulado do ano, a produção atingiu 3,299 bilhões de litros, um acréscimo de 19,7% em relação ao mesmo período de 2014 (2,757 bilhões de litros) (BRASIL, 2015).

O Brasil dispõe hoje de 57 unidades em condições de processar cerca de 7,5 bilhões de litros de biodiesel por ano. Cerca de cem mil famílias são contempladas pelo PNPB.

3.2 Reação de transesterificação

A reação química que efetivamente está relacionada à transformação de óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal, com álcoois de cadeia curta em biodiesel é conhecida como reação de transesterificação (MENEGETTI, 2013).

Na reação de transesterificação, o triacilglicerídeo reage com um álcool na presença de catalisador ácido ou básico, resultando em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos e glicerol. O processo geral é uma sequência de três reações consecutivas: mono e diacilglicerídeos são formados como intermediários (KNOTHE et al., 2006).

O equilíbrio dessa reação depende da reatividade e da razão molar entre os reagentes. A velocidade da reação diminui na seguinte ordem: CH_3OH > álcool primário > álcool secundário > álcool terciário em presença de catalisadores alcalinos. A espécie química que de fato toma parte na reação não é o álcool, mas a sua base conjugada, a qual pode ser melhor solvatada e envolvida pelas moléculas de solvente quando apresentar menor impedimento espacial. A utilização de álcoois de cadeia grande favorece a solubilidade entre os ésteres formados e a glicerina, impedindo a separação de fases e diminuição do rendimento da reação (DANTAS, 2010).

Os álcoois mais utilizados na transesterificação são o metanol (rota metílica) e o etanol (rota etílica), sendo a utilização de metanol geralmente preferida, principalmente por razões econômicas e relacionadas ao processo de produção (POMPELLI, 2011).

Na Europa e nos Estados Unidos, por interesses econômicos e por razões relacionadas com o processo, o metanol é o mais empregado na reação de transesterificação. O metanol apresenta vantagens sobre o etanol, pelo fato de apresentar menor teor de água, maior velocidade de reação e excelente rendimento na formação de ésteres graxos (BONDIOLI, 2004).

No Brasil, o uso do etanol é de grande importância, uma vez que temos a maior produção mundial. A utilização de etanol é atrativa do ponto de vista ambiental e pode ser produzido a partir de fonte renovável como a cana de açúcar e, ao contrário do metanol, apresenta baixa toxicidade e torna o biodiesel do ponto de vista ecológico mais adequado. Porém o metanol P.A. é mais barato que o etanol P.A., possui cadeia mais curta e maior polaridade. Esta última propriedade torna mais fácil a separação entre o biodiesel e a glicerina (DANTAS, 2010; MELO, 2014).

Para promover um aumento no rendimento em ésteres, faz-se necessário o emprego de um excesso de álcool, uma vez que as reações envolvidas são reversíveis (MENEGETTI, 2013).

3.3 Matérias-primas para produção de biodiesel

Entre as principais fontes de triacilglicerídeos para produção do biodiesel estão os óleos vegetais, as gorduras animais e óleos residuais como os oriundos da fritura de alimentos (RAMOS *et al*, 2011). Atualmente, cerca de 73% das matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel são soja, cultivada por pequenos, médios e grandes agricultores. Em segundo lugar está o sebo bovino (22%). As demais matérias-primas são algodão, óleo de fritura, girassol e outros (ANP, 2015).

No Brasil, é possível a utilização de diferentes oleaginosas para a produção de biodiesel devido à variedade de sementes encontradas nas diversas regiões do país. No obstante a soja, continua sendo a oleaginosa mais utilizada em escala industrial, ainda com os problemas gerados nas usinas de biodiesel, devido à baixa estabilidade à oxidação e ao teor de fósforo, que pode potencializar a formação de sabões e ácidos graxos, responsáveis pelo entupimento dos filtros e depósitos em injetores de motores (TAPANES, 2013).

A aplicação de matérias-primas com a soja, na produção de biodiesel levou vários estudiosos a acreditarem que o uso de biocombustíveis pode provocar um aumento no desmatamento, pois exige o aumento no cultivo das matérias-primas desses combustíveis, além de contribuir para problemas no fornecimento de alimentos, devido a uma competição entre os mercados energéticos e alimentar. Portanto, um dos grandes desafios dos processos de produção de biocombustíveis é dispor de matérias-primas capazes de atender às expectativas dos programas energéticos sem impactar de forma significativa a produção de alimentos (SUAREZ *et al.*, 2009).

Outra desvantagem no uso de óleos vegetais refinados para a produção de biodiesel está em seu elevado custo de fabricação, associado ao alto custo desses óleos: armazenamento dos grãos, tamanho e manutenção das plantações, extração e purificação dos óleos, dentre outros (OSAKI e BATALHA, 2011).

Nesse sentido, buscam-se novas matérias-primas com maior produtividade de óleo por hectare e que não possa competir com o mercado alimentício. Oleaginosas como dendê, macaúba e mamona apresentam capacidade de produzir elevadas quantidades de óleo por hectare cultivado.

Outra característica importante para uma análise preliminar sobre a viabilidade ou não, da matéria-prima para a produção de biodiesel é a composição química do

óleo ou gordura, visto que o perfil dos ácidos graxos influencia nas propriedades físicas do óleo, como a viscosidade, o ponto de fusão, a estabilidade térmica e oxidativa, o índice de cetano, entre outros. (FELIZARDO et al., 2006; MORETTO e FETT, 1998).

A viscosidade, por exemplo, diminuirá com o aumento do número de insaturações e das conformações cis (z) nas cadeias dos ácidos graxos, como o ácido oléico, linoléico e linolênico. No caso do ácido oléico, o empacotamento das moléculas dos ácidos e as interações de Van der Waals são dificultadas devido a conformação cis (z) diminuir a área de contato entre as moléculas e as interações de força de dispersão, diminuindo a agregação molecular e por consequência a viscosidade. O ácido linoléico, com duas insaturações cis (z) e o linolênico com três insaturações cis (z) diminuirão ainda mais a viscosidade, pois a força de dispersão e o empacotamento serão menores causadas pelo impedimento e pelas conformações que dificultam as interações. Os ácidos graxos saturados por possuir uma cadeia linear têm uma maior área de contato para a interação das forças de Van der Waals, como a força de dispersão, aumenta a viscosidade, pois o agrupamento das cadeias são maiores por não possuir nenhum impedimento da conformação (DANTAS, 2010).

3.2.1 Óleo de macaúba como matéria-prima para produção de biodiesel

A macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lood. ex Mart) é uma palmeira nativa das Florestas Tropicais. Apresenta grande distribuição geográfica, ocorrendo desde o sul do México até o Brasil, Paraguai e Argentina (MORCOTE-RIOS & BERNAL, 2001). No Brasil ocorrem povoamentos naturais em quase todo território, mas as maiores concentrações estão localizadas em Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, sendo amplamente espalhadas pelas áreas de cerrado (LORENZI, 2006).

Essa espécie tem diferentes nomes no Brasil: macaúba, mucajá, mocujá, mocajá, macaíba, macaiúva, bacaiúva, bocaiúva, umbocaiúva, imbocaiá, coco-de-catarro ou coco-de-espinho (EMBRAPA, 2016).

O caule da *Acrocomia aculeata* (Figura 1) atinge de 10 a 15 m de altura e 20 a 30 cm de diâmetro. A região dos nós é coberta de espinhos escuros, pontiagudos com cerca de 10 cm de comprimento. A frutificação ocorre durante todo o ano e os

frutos amadurecem, principalmente, entre setembro e janeiro e, em condições naturais, as sementes podem levar de um a dois anos para germinar. Pesquisas têm sido desenvolvidas no Brasil de modo a diminuir o tempo de germinação (LORENZI 2006, VIEIRA et al., 2012)

Figura 1 - Vista geral da macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lood. ex Mart)



Fonte: Autor

Os frutos (Figura 2) são formados por cerca de 20% de casca, 40% de polpa, 33% de endocarpo e 7% de amêndoa. Os teores de óleo são ligeiramente maiores na polpa (60%), em relação à amêndoa (55%) (EMBRAPA, 2016).

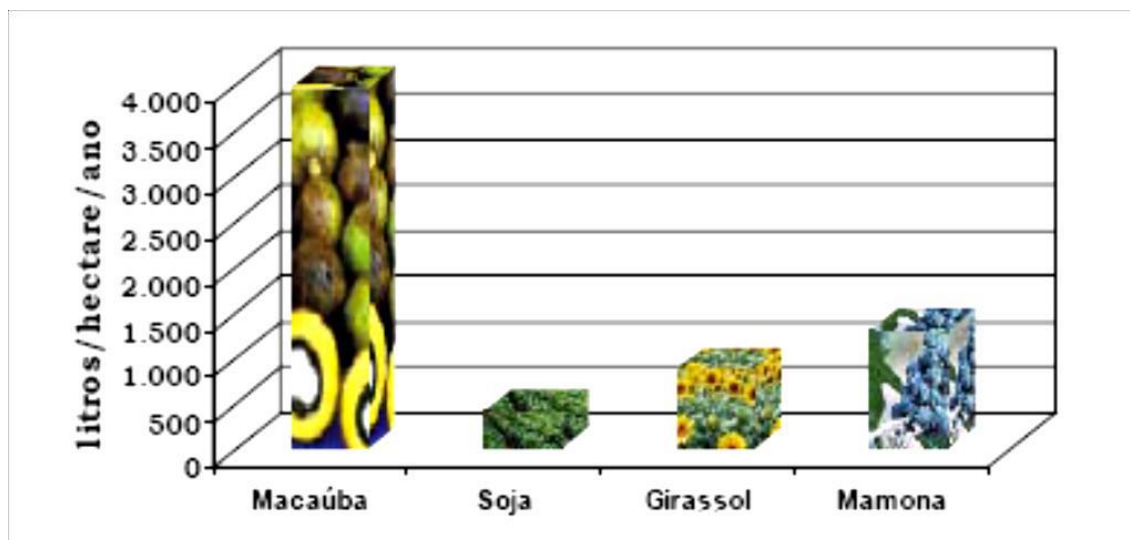
Figura 2 - Frutos da macaúba: epicarpo, mesocarpo, endocarpo e amêndoa



Fonte: NUCCI, 2007

Esta palmácea se destaca pelo seu potencial para a produção de grandes quantidades de óleo por unidade de área, a produtividade de óleo da macaúba é elevada comparada as culturas tradicionais. A produtividade pode chegar até 4.000 litros-hectare-ano (SILVA FILHO, 2010). Na figura 3 estão apresentadas as produtividades das principais oleaginosas cultivadas no Brasil e a produtividade da macaúba.

Figura 3 - Comparação entre a capacidade de produção de óleo vegetal de algumas oleaginosas.



Fonte: SILVA FILHO, 2010

Da macaúba extraem-se dois tipos de óleos, óleo de polpa e óleo de amêndoa. Da amêndoa é retirado um óleo rico em ácido láurico, oléico e mirístico, já no óleo da polpa predominam os ácidos oléico e palmítico. Este perfil de ácidos graxos torna o óleo de macaúba atraente para a produção de biodiesel (MACHADO, 2013).

O óleo extraído da polpa tem boas características para o processamento industrial, mas apresenta sérios problemas de perda de qualidade com o armazenamento. Assim como ocorre com o dendê, os frutos devem ser processados logo após a colheita, pois se degradam rapidamente, aumentando a acidez e prejudicando a produção do biocombustível. No entanto, a amêndoa fica protegida pelo endocarpo que diminui a degradação durante coleta e armazenamento dos frutos, além disso, o óleo da amêndoa apresenta alta estabilidade por apresentar em sua composição maior percentual de ácidos graxos saturados que são menos susceptíveis a oxidação. O período de indução do óleo da amêndoa da macaúba pelo método rancimat é superior a 25 horas (SILVA FILHO, 2010; MELO, 2010).

3.3.2 Óleo de soja como matéria-prima para produção de biodiesel

A soja (*Glycine max*) é uma oleaginosa de fácil cultivo, semeada duas vezes por ano (fevereiro-março e setembro-outubro). O grão possui textura macia, sabor pouco amargo, alto teor de ácido ascórbico e β -caroteno, baixas quantidades de

fatores anti-nutricionais e fonte de óleo de boa qualidade na proporção de 18% (SIMONE *et al.*, 2000).

As exportações brasileiras do complexo soja totalizaram US\$ 27,96 bilhões em 2015, de acordo com dados divulgados pela Secretaria de Comércio Exterior (Secex) do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC). Do total, US\$ 20,98 bilhões (75,1%) referem-se às exportações de soja em grão, US\$ 5,82 bilhões (20,8%) às de farelo de soja e US\$ 1,2 bilhão (4,1%) às de óleo de soja. Somados, os três produtos responderam por 14,6% do total das exportações brasileiras realizadas em 2015 (ABIOVE, 2016).

O biodiesel de óleo de soja tem como componentes majoritários os ésteres dos ácidos graxos oléico (20-30%) e linoléico (50-60%), responsáveis pela sua susceptibilidade à oxidação (HERBINET *et al.*, 2008). Dessa forma, biodiesel de soja pode sofrer degradação oxidativa se for inadequadamente armazenado ou transportado, comprometendo o desempenho e funcionamento dos motores (CANDEIA *et al.*, 2009).

3.4 Armazenamento do biodiesel

De acordo com o PNPB, são necessários estudos sobre o período e condições de armazenamento do biodiesel e das misturas (biodiesel e Diesel), visando ao alcance das condições ideais de condicionamento do produto.

O biodiesel brasileiro (cerca de 80% é produzido a partir de óleo de soja) é mais instável quimicamente do que o biodiesel produzido, por exemplo, na Europa, a partir de canola. Isto significa dizer que o biodiesel puro no Brasil, tem a probabilidade de se degradar naturalmente (quando exposto a ação da umidade e do oxigênio do ar) necessitando ajustes nessa propriedade (CAVALCANTI, 2009).

Ao contrário do Diesel, que é relativamente inerte e mantém as suas características físico-químicas praticamente inalteradas por longos períodos de estocagem, o biodiesel degrada com o tempo, notadamente em ambientes aerados e em climas quentes e úmidos como os que prevalecem no Brasil. Enquanto a umidade do ar tende a induzir a incorporação de água dissolvida e o estabelecimento de processos de degradação hidrolítica na massa de biodiesel armazenada, a ação do oxigênio do ar promove a oxidação do biodiesel, com sérias conseqüências para o usuário final, tais como: incorporação de água dissolvida;

turvamento; liberação de radicais livres; acidificação; formação de polímeros, precipitados e depósitos; contaminações abióticas e microbianas; ataques a materiais poliméricos; corrosão; envernizamento de superfícies; entupimentos e vazamentos (CAVALCANTI, 2009).

O armazenamento do biodiesel deve ser, preferivelmente, pelo prazo de até um mês. O combustível estocado por período superior, considerando suas condições de armazenagem, pode deteriorar-se (AGARWAL, 2007)

O biodiesel é compatível com aço carbono, aço inoxidável e alumínio, podem apresentar formação de sedimentos decorrentes de reações de oxidação, quando em contato com materiais à base de cobre, chumbo, titânio, zinco, aços revestidos, bronze e latões. Portanto, o uso desses metais deve ser evitado no armazenamento do biodiesel (DANTAS, 2010).

A presença de ar nos tanques de armazenagem pode favorecer a oxidação do combustível. Portanto, como medida preventiva é importante manter os tanques no limite máximo permitido, reduzindo assim a quantidade de ar em contato com o combustível (MELO, 2014). Como a reação de oxidação pode ser definida como o processo de adição de oxigênio ou remoção de hidrogênio, tal reação pode ser acelerada pelo calor, luz (foto-oxidação), traços de metais (Cu e Fe), etc (SANTOS, 2012).

Alguns potenciais problemas oriundos da utilização de biodiesel puro nos sistemas automotivos referem-se a: entupimento de filtros, formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível, ruptura de anéis dos pistões, desgaste da bomba de combustível, corrosão de partes metálicas por ação de água, ácidos etc. Em virtude do biodiesel ser relativamente inerte e imiscível com água, a sua corrosividade poderia ser considerada baixa. Entretanto, ele possui baixa estabilidade oxidativa e hidrolítica, que alteram o seu padrão de qualidade e aumentam a sua ação corrosiva. Ele oxida quando exposto ao ar e às altas temperaturas, formando ácidos orgânicos e hidroperóxidos, que prejudicam a qualidade do produto e promovem processos corrosivos. Além disso, ele é 30 vezes mais higroscópico do que o diesel. A água absorvida pode agir diretamente sobre a corrosão dos materiais; pode causar reações de hidrólise do biodiesel, aumentando, por consequência, a corrosão metálica; e, promover o crescimento microbiano e, conseqüentemente, a corrosão microbiana (CAVALCANTI, 2008).

3.5 Métodos analíticos para a avaliação da qualidade do biodiesel

A determinação das características do biodiesel deverá ser feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN), de acordo com a Resolução nº 45, de 25/08/2014 da ANP. Na Tabela 1 estão as especificações recomendadas pela ANP.

Tabela 1 - Especificações da ANP

CARACTERÍSTICAS	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20° C	Kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1289 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Visc. cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, max.	mg/Kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação total, max.	mg/Kg	24	15995	-	12662 (5)
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15674	-	EN 14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/Kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 29884
Sódio + Potássio, máx.	mg/Kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 (5) EN 14109 (5) EN 14538 (5)
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/Kg	5	15553 15556	-	EN 14538 (5)
Fósforo, máx. (7)	mg/Kg	10	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx. (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (6)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx	°C	(9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104 (5)

Glicerol livre, máx	% massa	0,02	15771 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5) EN 14106 (5)
Glicerol total, máx (10)	% massa	0,25	15334 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Monoacilglicerol, máx	% massa	0,7	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Diacilglicerol, máx	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Triacilglicerol, máx	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol e/ou Etanol, máx	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín. (11)	a h	8	-	-	EN 14112 (5) EN 15751(5)

Fonte: ANP, 2016

Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem (LÔBO et al., 2009). Assim, alguns parâmetros são de fundamental importância como teor de água acidez, viscosidade cinemática a 40 °C, massa específica a 20 °C, ponto de entupimento de filtro a frio e estabilidade a oxidação à 110 °C.

3.5.1 Teor de água

A água, além de promover a hidrólise do éster resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de microrganismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos. Como o biodiesel apresenta certo grau de higroscopicidade, o teor de água deverá ser monitorado durante o armazenamento (DANTAS, 2010).

Os métodos adotados pela Resolução nº 45, de 25/08/2014 da ANP para determinação de do teor de água são, ASTM D 6304 ou EN ISO 12937 e o limite estabelecido é de 200 mg/Kg.

3.5.2 Índice de acidez

A acidez decorre da hidrólise parcial dos glicerídeos, podendo variar conforme o grau de maturação e condição de armazenamento das sementes ou frutos usados para extrair o óleo, tais condições podem ser: contato direto com micro-organismos e elevada umidade favorecendo a ação das enzimas endógenas durante o armazenamento que promovem e/ou aceleram a hidrólise dos triacilglicerídeos. A temperatura e o tempo de processo de extração bem como com as condições armazenagem do óleo também favorecem o aumento da acidez (REZENDE , 2009; NASCIMENTO, 2013).

O monitoramento do índice de acidez (I.A) no biodiesel durante a estocagem é muito importante, isto porque qualquer alteração dos valores neste período pode significar a presença de água (LÔBO et al., 2009).

Os métodos adotados pela Resolução nº 45, de 25/08/2014 da ANP são ABNT NBR 14448, ASTM D 664 ou EN 14104 para determinação do índice de acidez em biodiesel. O limite estabelecido é 0,50 mg KOH/g.

3.5.3 Viscosidade cinemática a 40 °C

O comprimento da cadeia carbônica e o grau de saturação estão relacionados com a viscosidade, assim, quanto maior a cadeia carbônica e grau de saturação, maior será a viscosidade (KNOTHE, 2005). Os sabões residuais, bem como os glicerídeos não reagidos (mono, di e triacilglicerídeos) e os produtos da degradação oxidativa do biodiesel, também aumentam a viscosidade do biodiesel. Estes contaminantes podem, portanto, ser monitorados indiretamente através da determinação da viscosidade cinemática a 40 °C (LÔBO et al., 2009).

Viscosidade elevada 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 (LÔBO et al., 2009).

A Viscosidade cinemática a 40 °C pode ser determinada pelos métodos ABNT NBR 10441 ASTM D 445 ou EN ISO 3104 adotados pela Resolução nº 45, de 25/08/2014 da ANP. O limite estabelecido é entre 3,0 e 6,0 mm²/s.

3.5.4 Massa específica a 20 °C

A massa específica do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura molecular. Por tanto, quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a massa específica, contudo, este valor decrescerá quanto maior forem o número de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas também poderá influenciar na densidade do biodiesel como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes (LÔBO et al., 2009).

A determinação da massa específica a 20 °C baseia-se nos métodos adotados pela Resolução nº 45, de 25/08/2014 da ANP, são eles: ABNT NBR 7148 e 14065, ASTM D 1289 e 4052 ou EN ISO 3675 e 12185. O limite estabelecido é entre 850 e 900 kg/m³ da amostra.

3.5.5 Ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF)

O Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF) é a temperatura em que o combustível perde a filtrabilidade quando resfriado, ou seja, consiste no resfriamento do combustível até uma temperatura em que ele cesse de correr através do filtro dentro de 60 segundos ou pelo fato de não retornar ao frasco de teste. A Tabela 2 apresenta os limites máximos para o PEFF do biodiesel estabelecidos pela Resolução nº 45 de 25 agosto de 2014. Para os demais estados o limite máximo do PEFF para o B100 é de 19 °C independente da estação do ano.

Tabela 2 Limites máximos para o PEFf do biodiesel de acordo com a região e a época do ano.

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

Fonte: ANP, 2016

3.5.6 Estabilidade a oxidação à 110 °C

O biodiesel por ser um combustível derivado de óleos e gorduras também está sujeito a oxidação tais fatores como longos tempos de armazenamento, exposição ao calor e ao ar, presença de traços de metais e peróxidos podem favorecer processos oxidativos e afetar a qualidade do biodiesel. Dessa forma, a estabilidade à oxidação é uma propriedade extremamente relevante para o biodiesel, uma vez que através desta pode-se prever o tempo de resistência da amostra a oxidação durante seu armazenamento, sobretudo em regiões de clima quente (FREIRE, 2012; SANTOS, 2008).

A estabilidade à oxidação está diretamente relacionada com o número de insaturações no biodiesel que varia de acordo com cada matéria-prima, como também, com a posição das duplas ligações na cadeia carbônica (MEHER et al., 2006; BOUAID et al., 2007). Quanto maior o número de insaturações presente na cadeia carbônica do biodiesel, maior a susceptibilidade a degradação oxidativa, resultando na formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível do motor (DANTAS, 2010).

Para avaliar a estabilidade à oxidação do biodiesel, a ANP utiliza a Norma Européia (EN 14112) com valor mínimo de período de indução (PI) de 8 horas.

3.6 Oxidação do biodiesel

A oxidação do biodiesel pode ocorrer por meio de reações hidrolíticas, foto-oxidação e auto-oxidação. Dentre os fatores que favorecem essas reações destacam-se a presença de oxigênio, altas temperaturas, umidade, exposição a presença de luz e a presença de metais de dupla valência. Todos esses fatores aceleram a cinética de das reações de oxidação (KAPILAN, 2009; MOSER, 2009; FREIRE et al., 2009; JAIN e SHARMA, 2011).

3.6.1 Reações hidrolíticas

As reações hidrolíticas podem ser de caráter enzimático ou não-enzimático. A degradação enzimática ocorre pela ação de lipases presentes nas sementes de oleaginosas, ou de origem microbiana (processos fermentativos), que hidrolisam óleos e gorduras produzindo ácidos graxos livres. A oxidação hidrolítica não enzimática ocorre na presença de água, que depende principalmente das condições de processamento e/ou estocagem do biodiesel (DANTAS, 2010).

Contudo, o processo mundialmente mais usado para purificação de biodiesel, produzido por meio de catálise alcalina homogênea, consiste na lavagem com água. Diante disso, como consequência, o biodiesel precisa ser submetido a uma etapa adicional de secagem, normalmente feita através de aquecimento sob vácuo (VIEIRA et al., 2007).

O biodiesel é higroscópico, portanto o estudo da absorção de água é extremamente importante, isso porque um biodiesel devidamente fabricado, dotado de certificado em concordância com a Resolução nº 45 de 25 agosto de 2014, que limita a um máximo de 200 mg/kg o volume de água dissolvida no biodiesel, dada a sua higroscopicidade pode transformar-se em produto fora da especificação durante a estocagem, pois esse efeito depende da natureza do processo produtivo da matéria-prima, bem como das condições e do tempo de estocagem.

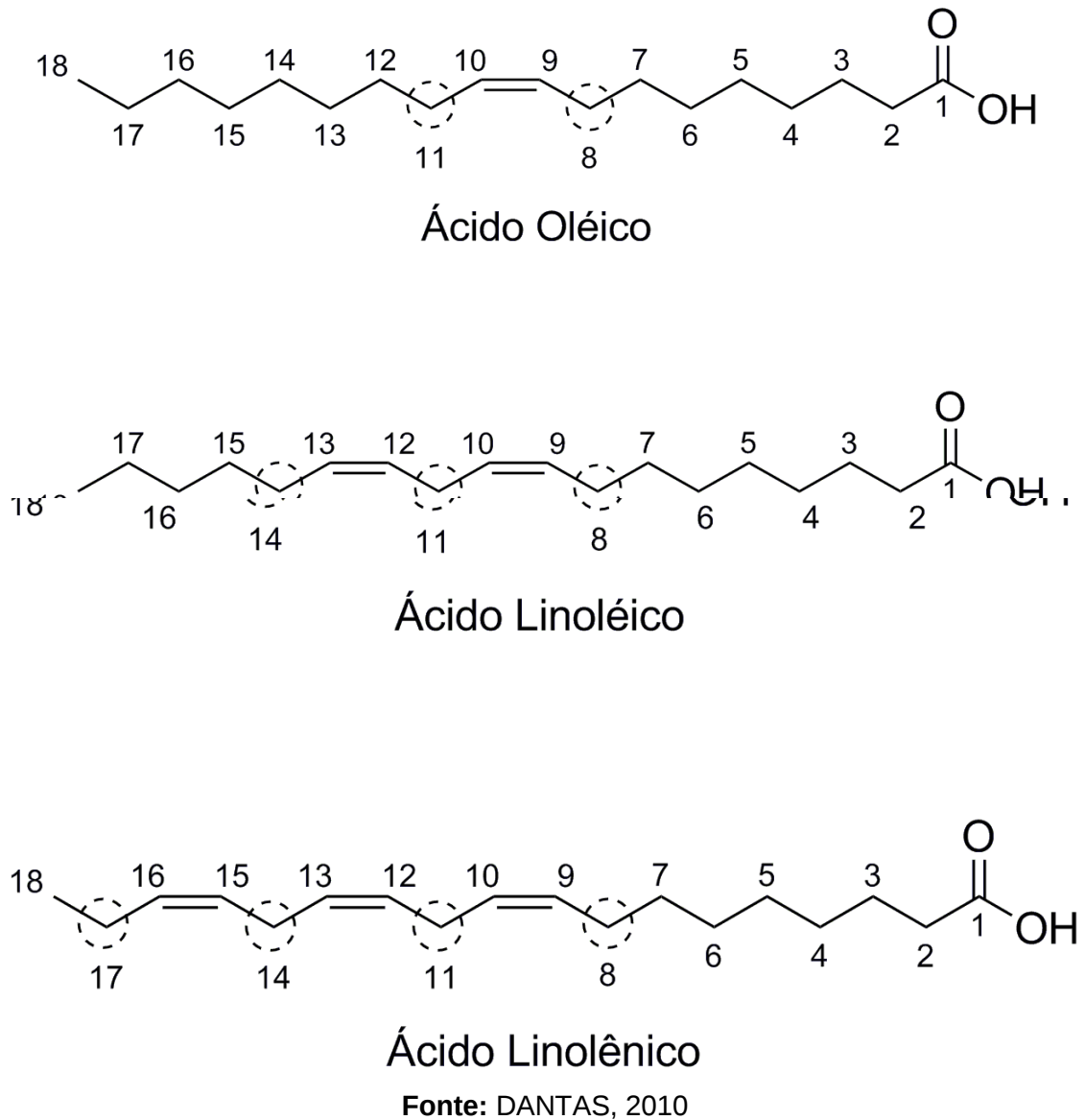
3.6.2 Auto-oxidação

A auto-oxidação acontece quando o oxigênio atmosférico ou dissolvido na amostra encontra os sítios reativos (duplas ligações e o carbono α -metilênico) das moléculas dos ésteres graxos (KARAVALAKIS et al., 2010). A velocidade de oxidação dessa reação é afetada pela composição dos ácidos graxos, grau de

instauração, atividade de pró e antioxidante, exposição ao oxigênio e por fim as condições de armazenamento (BONDIOLI et al., 2003; OETTERER et al., 2006).

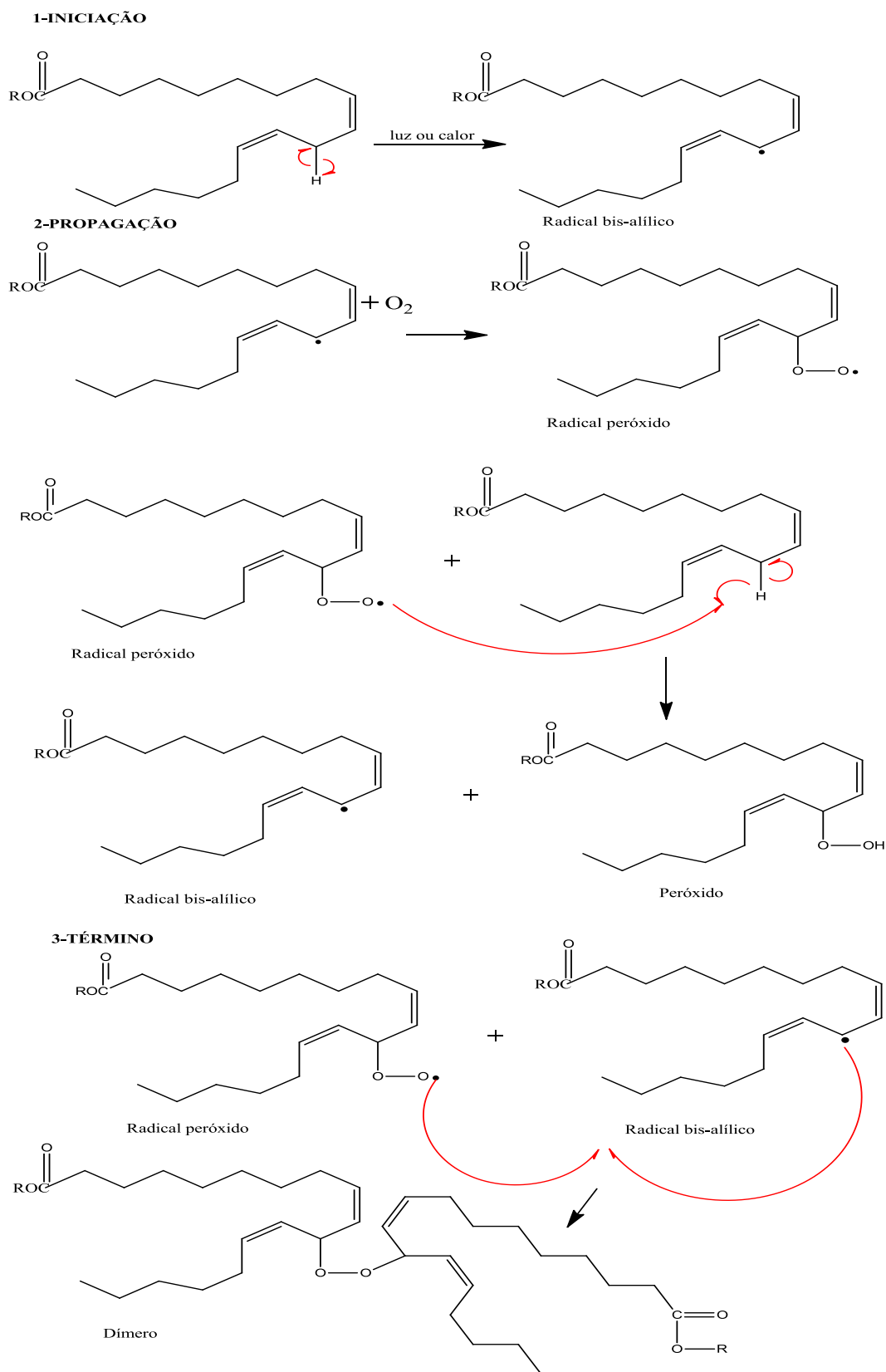
As diferentes velocidades dependem não só do número, mas da posição das duplas ligações. Assim, as posições alílicas, em relação às duplas ligações presentes nas cadeias dos ácidos graxos, são efetivamente susceptíveis à oxidação. No entanto, as posições bis-alílicas em ácidos graxos poli-insaturados de ocorrência natural, tais como os ácidos linoléico (duplas ligações em 9 e 12, gerando uma posição bisalílica em C-11) e linolênico (duplas ligações em 9, 12 e 15, gerando duas posições bis-alílicas em C-11 e C-14) são ainda mais susceptíveis a auto-oxidação (KNOTHE et al., 2006; MCCORMICK e WESTBROOK, 2010). As posições alílicas e bis-alílicas podem ser observadas na Figura 4.

Figura 4 – Pontos reativos na molécula dos ésteres de ácidos graxos.



Assim a ocorrência da etapa de iniciação e propagação depende da facilidade que os hidrogênios alílicos e/ou bis-alílicos podem ser removidos das cadeias dos ácidos graxos (DANTAS, 2010). A reação de oxidação, Figura 5, se processa em três etapas (iniciação, propagação, e término).

Figura 5 – Mecanismo de auto oxidação: ácido linoléico segundo o mecanismo geral.



Fonte: Adaptado de Freire (2012)

Na etapa inicial, a presença de luz a calor favorece a formação de radicais livres, devido a retirada de um hidrogênio alílico (OETTERER, 2006). Em seguida, esses radicais são atacados por moléculas de oxigênio e convertidos a outros radicais que atuam como propagadores da reação de oxidação, gerando peróxidos (OETTERER, 2006; (KARAVALLAKIS et al., 2010), pois a energia de ativação necessária é muito baixa. Por sua vez, os peróxidos reagem com a molécula de ácido graxo insaturado, convertendo-se a hidroperóxidos (produtos primários da oxidação) através da obstrução de um hidrogênio (propagação). Na etapa de propagação também ocorre a cisão dos radicais peróxidos formando ácidos de cadeia curta, aldeídos e cetonas (produtos secundários da oxidação), conforme apresentado na figura 5. Por fim, ocorre a formação de produtos estáveis (produtos secundários de oxidação, obtidos por cisão e rearranjos dos produtos primários da oxidação) devido a combinação de dois radicais (término) (JAIN e SHARMA, 2010).

A formação de um peróxido de ácido graxo poli-insaturado, devido à estabilização por ressonância, geralmente é acompanhada pela mudança na posição da dupla ligação. A abstração do hidrogênio em ácidos graxos insaturados depende do número de dupla ligação na molécula, uma vez que a força de ligação de um hidrogênio metileno bis-alílico do ácido linoleico é de 52 kcal/mol, enquanto para o grupo metilênico no ácido oleico e de 77 kcal/mol (BONDIOLI et al., 2003; OETTERER, 2006). Como o ácido linolênico possui dois hidrogênios bis-alílicos, a velocidade de perda do primeiro desses hidrogênios é o dobro que no ácido linoleico. Isso evidencia que, uma vez presentes, os ácidos poli-insaturados se tornam o principal propagador da oxidação nas matérias graxas, óleos e biodiesel (OETTERER, 2006).

3.6.3 foto-oxidação

A reação de oxidação pode ser definida como o processo de adição de oxigênio ou remoção de hidrogênio. Tal reação pode ser acelerada pelo calor, luz (foto-oxidação), traços de metais (Cu e Fe), etc. A foto-oxidação de óleos e/ou gorduras insaturadas é promovida essencialmente pela radiação UV em presença de fotossensibilizadores (clorofila, mioglobina, riboflavina e outros), que absorvem a energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível e a transferem para o oxigênio tripleto ($^3\text{O}_2$), gerando o estado singleto ($^1\text{O}_2$) altamente reativo. O oxigênio

singlete reage diretamente com as ligações duplas por adição, formando hidroperóxidos diferentes dos que se observam na ausência de luz e de sensibilizadores, e que por degradação posterior originam aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos (TAVARES, 2009).

3.7 Blendas de biodiesel

A diversidade de características das matérias-primas, bem como, a necessidade da redução da dependência da utilização de óleos alimentares na produção do biodiesel, são fatores relevantes para a criação de blendas de biodiesel. Também é objetivo de uma blenda tornar o processo de produção do biocombustível viável com matérias-primas alternativas, que na maioria das vezes apresentam características específicas que inviabilizam ou dificultam o processo, ou ainda que devido a sua constituição não se adequam aos parâmetros normativos (MELO, 2014).

Para superar desvantagens de estabilidade à oxidação, a estratégia pode estar no aprofundamento de pesquisas que levem à combinação apropriada entre biodieseis. Nesse sentido, as pesquisas podem conjugar e potencializar as características mais vantajosas de biodieseis diferentes, resultando em um biodiesel de alto desempenho (MELO, 2014).

Assim, óleos e gorduras com cadeias insaturadas (por exemplo, o óleo de soja) também podem ocasionar variações na qualidade do biodiesel durante sua produção, uso e armazenamento. O excesso de duplas ligações pode levar a polimerização pelo contato com o ar ou, quando aquecidos. Já o excesso de cadeias completamente saturadas limita o seu uso em regiões de clima frio. Cabe destacar que estes problemas muitas vezes podem ser contornados com o uso de aditivos, por exemplo, antioxidantes, ou utilização de misturas de duas ou mais matérias-primas de forma a obter misturas com propriedades que melhorem seu processamento, tendo como resultado um biocombustível que atenda os requisitos estabelecidos pela ANP (MENEGETTI et al., 2007).

CAPÍTULO 4

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4. Procedimento experimental

4.1 Obtenção do óleo de macaúba

4.1.1 Coleta dos frutos da macaúba

A coleta dos frutos da macaúba, Figura 6, foi realizada manualmente na cidade de Bananeiras-PB no Campus III da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

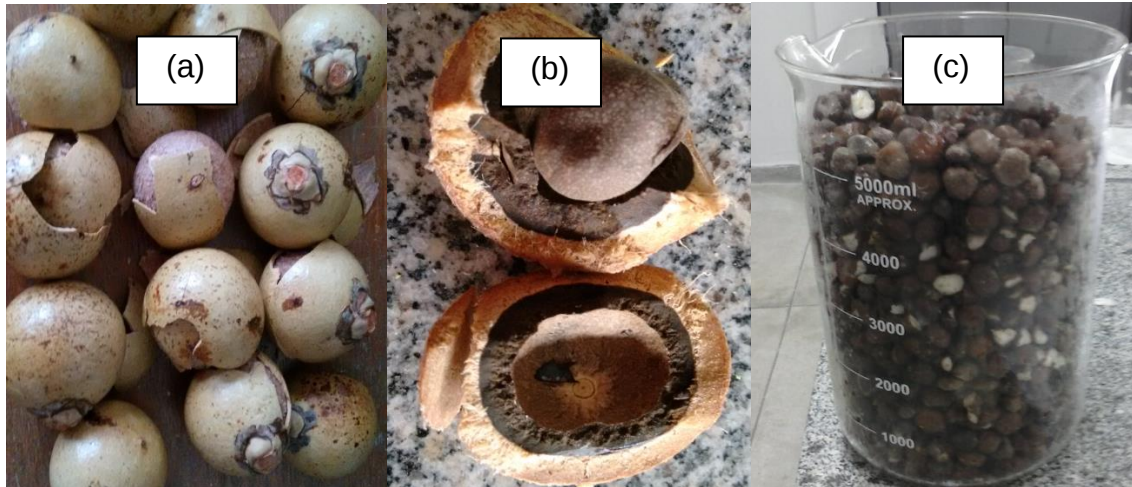
Figura 6 – Coleta dos frutos da macaúba



Fonte: Autor

Os frutos foram trazidos em sacos de náilon para o Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da UFPB em João Pessoa-PB. Inicialmente foram submetidos a um tratamento de limpeza com remoção de poeira e detritos. Em seguida foi feita a remoção da casca e quebra do endocarpo para a obtenção da amêndoa conforme Figura 7.

Figura 7 – Fruto da macaúba (a) Casca, (b) Endocarpo e (c) Amêndoa livre.



Fonte: Autor

4.1.2 Determinação do teor de umidade das amêndoas

A determinação do teor de umidade das amêndoas foi feita utilizando uma estufa com circulação de ar, processo ilustrado pela Figura 8. Inicialmente a massa das amêndoas foi medida em uma balança analítica e em seguida as mesmas foram colocadas na estufa a 60 °C. A massa foi verificada a cada 60 minutos até valor constante durante 16 horas.

Figura 8 – Secagem das amêndoas dos frutos da macaúba

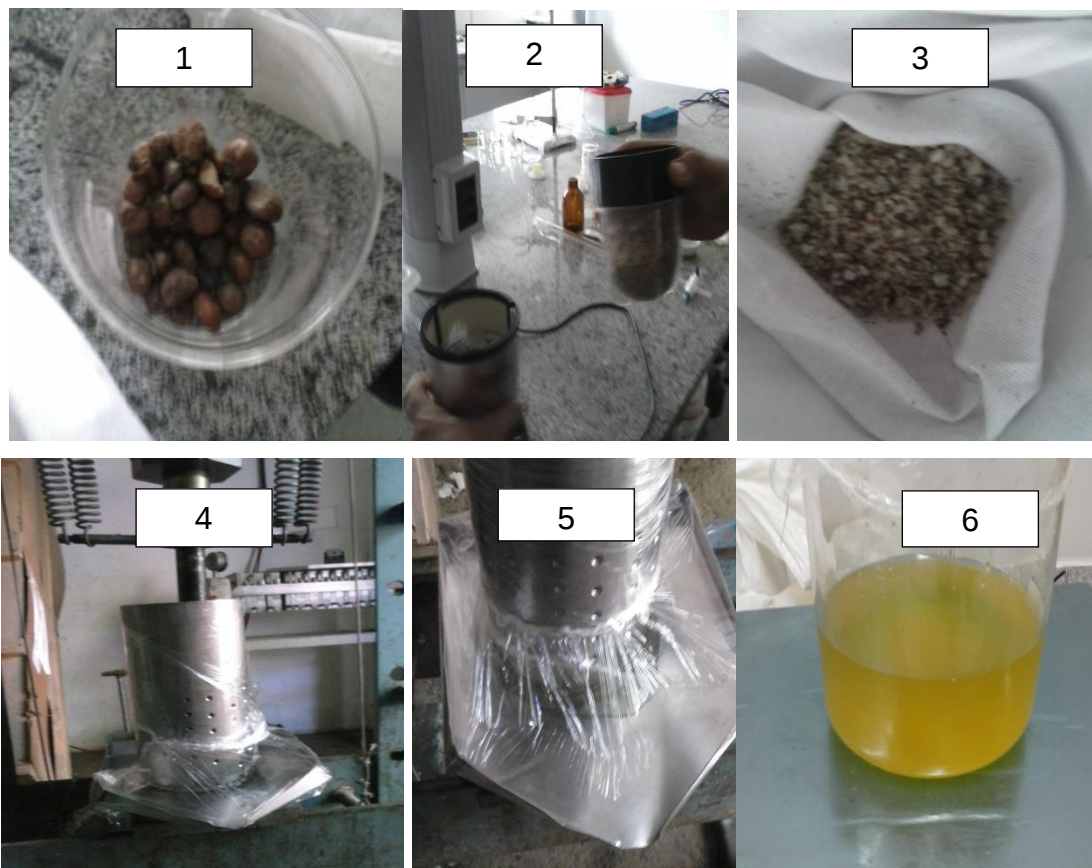


Fonte: Autor

4.1.3 Extração do óleo das sementes de macaúba.

A extração do óleo da macaúba foi feita em uma prensa hidráulica sob uma pressão de 25 t. Antes do processo de extração as amêndoas foram trituradas em um processador para aumentar a superfície de contato e o rendimento do óleo. A Figura 9 ilustra o processo.

Figura 9 – Extração do óleo da macaúba. (1) amêndoa, (2) trituração da amêndoa, (3) amêndoa triturada, (4) prensagem das amêndoas, (5) óleo sendo extraído e (6) óleo bruto



Fonte: O autor

4.2 Propriedades físico-químicas do óleo de macaúba

4.2.1 Índice de acidez

A determinação do índice de acidez foi feita de acordo com o seguinte procedimento: Em uma balança analítica foram medidos 2 g do óleo usando como recipiente um erlenmeyer de 125 mL. Em seguida foram adicionados 25 mL de uma

solução éter-álcool (2:1). Posteriormente foram acrescentados 2 gotas do indicador fenolftaleína. A mistura resultante foi titulada com solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,1 mol.L⁻¹, previamente padronizada. O índice de acidez foi calculado utilizando a seguinte equação.

$$IA = \frac{(V_a - V_b) \cdot N \cdot 56,11}{m}$$

As análises foram realizadas em triplicata e o resultado final determinado pela média entre os volumes.

4.2.2 Viscosidade cinemática a 40 °C

A viscosidade cinemática do óleo foi determinada segundo as normas NBR ABNT 10441. No procedimento foi utilizado um viscosímetro manual, marca Julabo, Figura 10, Modelo ME 18V.

Figura 10 – Viscosímetro Julabo.



Fonte: Autor

O valor da viscosidade foi calculado usando a seguinte equação.

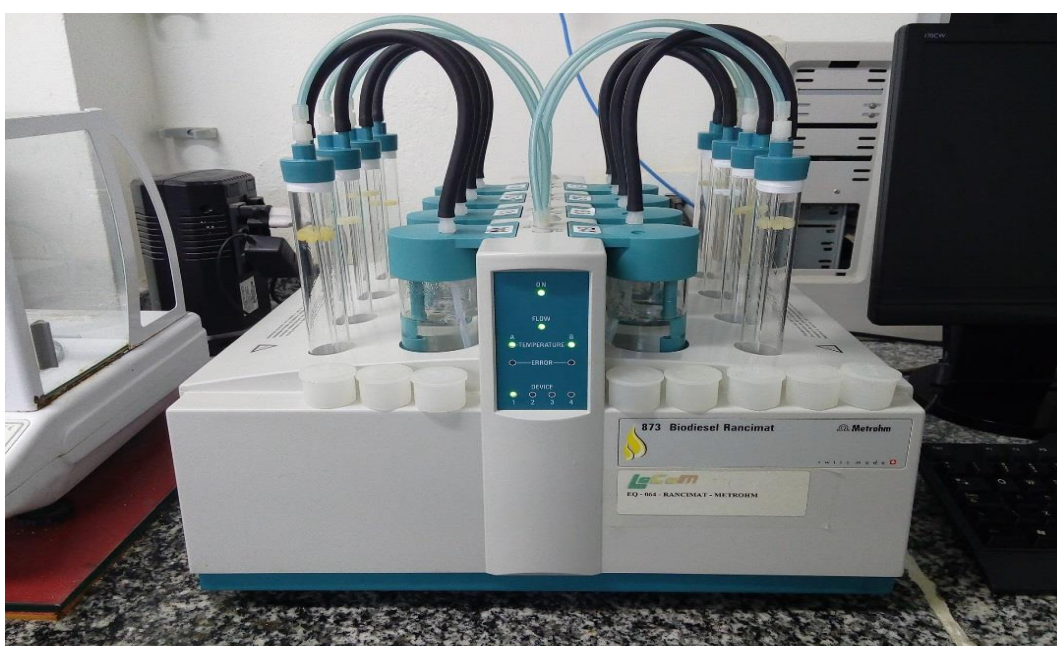
$$u = C \times t$$

Onde: u = viscosidade cinemática; C = constante capilar do viscosímetro (mm². s); t = tempo (s).

4.2.3 Estabilidade à oxidação

A estabilidade oxidativa do óleo foi determinada de acordo com o método EN 14112, no qual 3 g de óleo foram submetidos a um estresse oxidativo a 110 °C, sob fluxo constante de ar 10 (L.h⁻¹) no equipamento 873 Biodiesel Rancimat, Figura 11, de marca Metrohm. O resultado expresso em Período de Indução (PI) é dado em horas.

Figura 11 – Equipamento de Rancimat



Fonte: Autor

4.3 Composição química do óleo de macaúba

A composição de ácidos graxos do óleo de macaúba foi determinada utilizando um Cromatógrafo Gasoso acoplado a Espectrômetro de Massas, modelo GCMS-QP 2010 Ultra, marca Shimadzu, coluna/marca RTX-5MS capilar (5% difenil - 95% dimetil polisiloxano), tamanho (dimensões) de 30 m comprimento, 0,25 mm de diâmetro, filme interno (df) 0,025 µm e temperatura máxima da coluna permitida 310 °C, Figura 12.

Figura 12 – Cromatógrafo acoplado ao espectrômetro de massas



Fonte: Autor

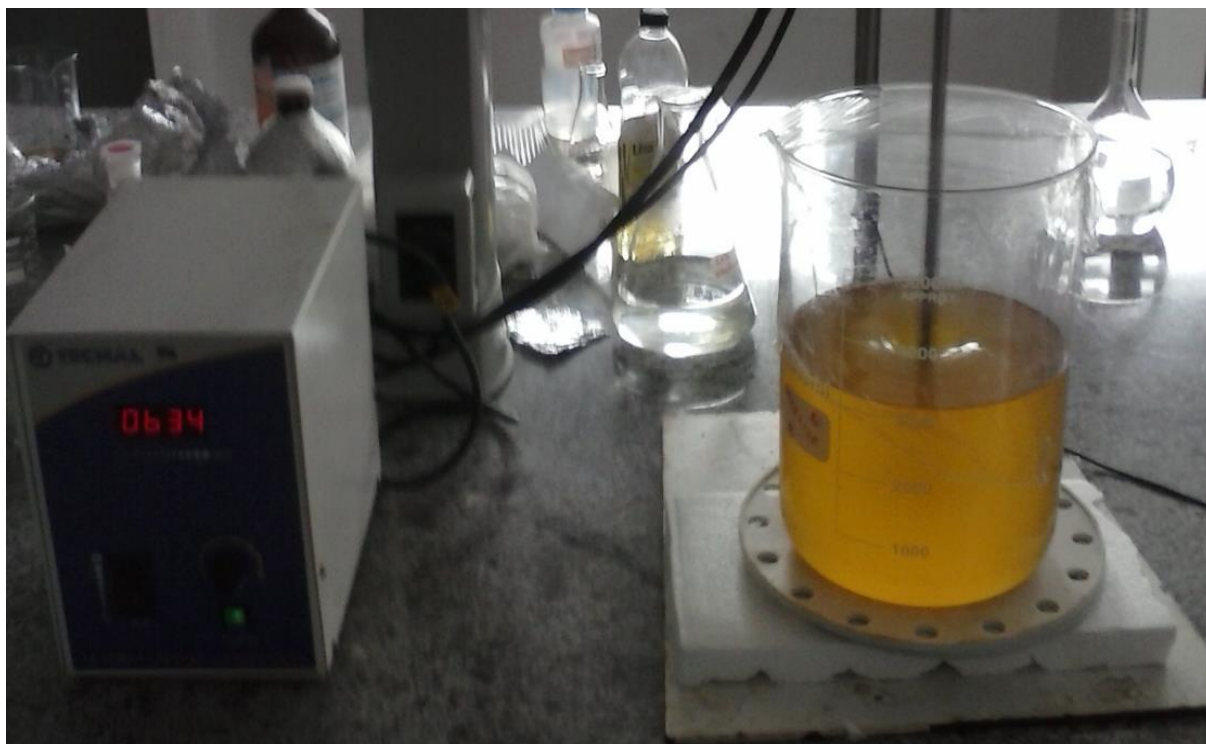
Para a análise em questão, foi realizada uma transesterificação em meio básico e a frio. O experimento consistiu em medir cerca de 100 mg da amostra em um tubo vortex de 20 mL com tampa. Posteriormente foram adicionados 2 mL de *N*-hexano (grau HPLC) e em seguida 0,2 mL de uma solução metanólica de KOH 2 mol.L⁻¹. Após as adições o tubo foi fechado, agitado e centrifugado por 30 s. Após esse tempo, 3 mL de uma solução saturada de cloreto de sódio foram adicionados à mistura reacional e a mesma deixada em repouso até a completa separação das fases. Uma alíquota da fase superior foi coletada e submetida à cromatografia gasosa para a identificação dos ésteres metílicos. Este método, é indicado para a obtenção de ésteres metílicos de ácidos graxos com quatro ou mais átomos de carbono, a partir de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal (inclusive lipídios extraídos de alimentos) que apresentem índice de acidez em ácido oléico inferior a 4,0 (LUTZ, 1985; BADOLATO e W.ALMEIDA, 1977; STANDARDIZATION, 2002; SOCIETY, 1995).

4.4 Síntese do biodiesel de macaúba

O biodiesel metílico de macaúba (BM100) foi obtido através de transesterificação, via catálise homogênea alcalina, relação 1% do

catalisador/massa do óleo. Foi utilizada razão molar de 3:1 metanol/óleo de macaúba. A reação foi feita em agitação constante e temperatura ambiente, Figura 13. Depois de completada a reação, 60 minutos, a mistura reacional foi transferida para um funil de decantação, ficando em repouso por 24 horas para a separação completa das fases contendo o biodiesel e a glicerina, Figura 14. O biodiesel depois de separado da glicerina, foi lavado com água destilada, para a remoção das impurezas e do catalisador residual. A remoção completa do catalisador foi confirmada usando como indicador a fenolftaleína 1% na água de lavagem. Após este processo o biodiesel foi secado a vácuo, Figura 15 e transferido para um recipiente de vidro âmbar, permanecendo no mesmo até o momento das demais análises e preparação das blends.

Figura 13 – Síntese do biodiesel de macaúba



Fonte: Autor

Figura 14 – Separação do biodiesel da glicerina



Fonte: Autor

Figura 15 – Secagem a vácuo do biodiesel



Fonte: Autor

4.5 Biodiesel de soja

O biodiesel metílico de soja (**BS100**) foi produzido pela empresa 3 Tentos Agroindustrial (Ijuí/RS) e adquirido na sua forma comercial sem adição de antioxidante.

4.6 Preparo das blendas

As blendas (**BSMX**) de biodiesel metílico de soja (**BS100**) e biodiesel metílico de macaúba (**BM100**) foram preparadas pela adição de **10, 20, 30, 40, 50, % (v/v)** de **BM100** ao **BS100**, sendo denominadas de **BSM10, BSM20, BSM20, BSM30, BSM40, BSM50**, respectivamente. As blendas (**BSMX** – onde X é a percentagem de BM100 na blenda) utilizadas neste trabalho foram preparadas em proporções volumétricas utilizando vidrarias apropriadas.

4.7 Armazenamento

Os biodieseis metílicos e blendas foram armazenados em recipientes de aço-carbono de 1L tipo AISI 1020, dotados de tampa rosqueada polimérica e de respiro, Figura 16. Os recipientes ficaram expostos à luz, ao ar e à umidade. Os estudos de armazenamento foram realizados no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) e no Laboratório de Corrosão e Degradação do Instituto Nacional de Tecnologia (INT).

Figura 16 – Tanques de armazenamento dos biodieseis e blendas



Fonte: Autor

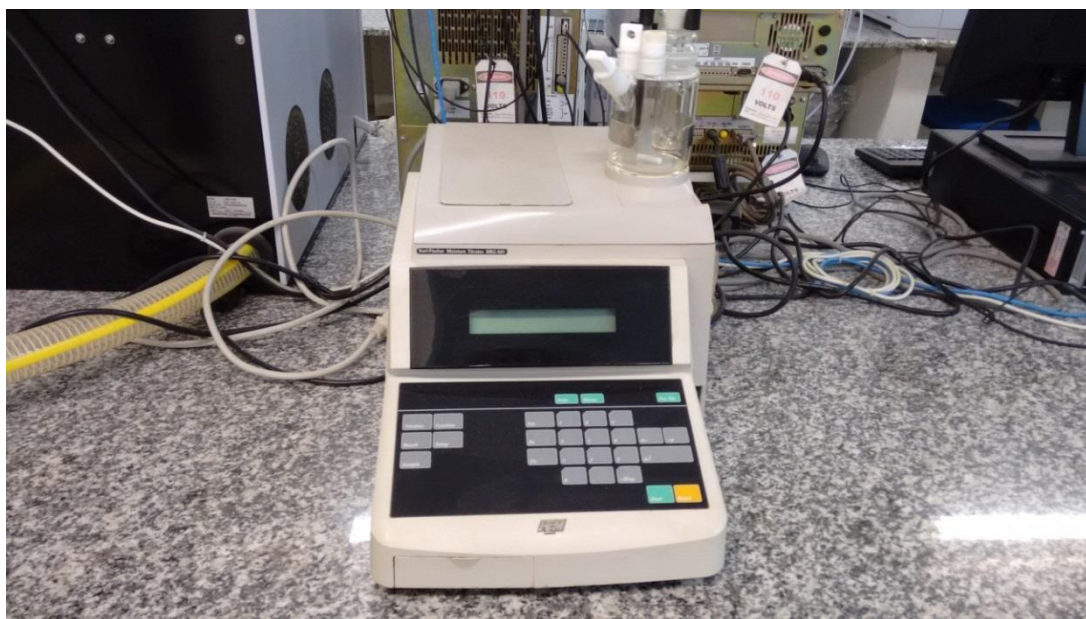
As amostras foram avaliadas mensalmente durante 90 dias através do ensaio de estabilidade à oxidação, massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C , teor de água, índice de acidez e ponto de entupimento de filtro a frio.

4.8 Caracterização de biodiesel e blendas

4.8.1 Teor de água.

O teor de água foi determinado de acordo com o método EN ISO 12937-Karl Fisher coulométrico, utilizando equipamento marca Kyoto Eletronics, modelo Moisture Titrator MKC-50, Figura 17.

Figura 17- Karl Fisher



Fonte: Autor

4.8.2 Índice de acidez.

O índice de acidez foi determinado conforme a Norma NBR 14448. Foi tilizado um equipamento Marca Metrohm, modelo 848 plus, Figura 18.

Figura 18 – Potenciômetro Marca Metrohm, modelo 848 plus

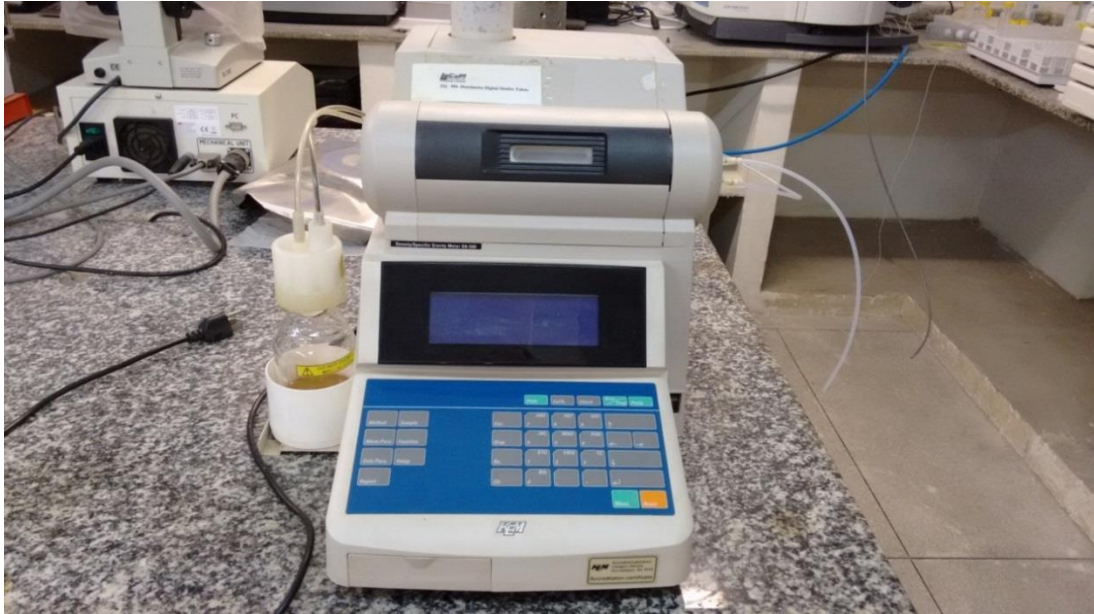


Fonte: Autor

4.8.3 Massa específica a 20 °C

A massa específica a 20 °C foi determinada segundo o método ABNT NBR 14065, utilizando-se um densímetro digital Automático, Figura 19.

Figura 19 - Densímetro digital Automático



Fonte: Autor

4.8.4 Viscosidade cinemática a 40 °C

A viscosidade cinemática foi determinada através de um viscosímetro cinemático manual, marca Julabo, modelo ME 18V (Figura 10), conforme método ABNT NBR 10441. Para calcular a viscosidade utilizou-se a seguinte equação:

$$u = C \times t$$

Onde: u = viscosidade cinemática; C = constante capilar do viscosímetro ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}$); t = tempo (s).

4.8.5 Ponto de entupimento de filtro a frio

A determinação do ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) foi realizada em um equipamento da marca TANAKA, modelo AFP, Figura 20, de acordo com a norma ABNT NBR 14747.

Figura 20 - TANAKA, modelo AFP-102



Fonte: Autor

4.8.6 Estabilidade á oxidação

Os ensaios de estabilidade à oxidação foram realizados com base na norma EN 14112, utilizando equipamento Rancimat (743), marca Metrohm (figura 11). Neste método, 3 gramas da amostra são envelhecidas a 110 °C, sob fluxo constante de ar (10 L.h^{-1}). O rápido aumento da taxa de oxidação é expresso pelo aumento de condutividade na água deionizada cujos voláteis são captados, sendo ocasionada pela formação de peróxido e de voláteis. Como resultado esperado determina-se o período de indução ou ponto de inflexão (PI), o qual segundo a Resolução nº 45 de 25 agosto de 2014 deve ser superior a 8 horas. Os cálculos dos períodos de indução foram realizados com o auxílio do programa que acompanha o equipamento (Software 743 - Rancimat).

4.9 Composição química do biodiesel de macaúba, biodiesel de soja e das blends

4.9.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro marca BOMEM, modelo MB-102, usando pastilhas de brometo de potássio (KBr), na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 21).

Figura 21 – Espectrofotômetro no Infravermelho (FTIR) Shimadzu Prestige-21.



Fonte: Autor

4.9.2 Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG/EM).

O teor de ésteres dos biodieseis e blendas foi determinado utilizando Cromatógrafo Gasoso acoplado a Espectrômetro de Massas: Modelo: GCMS-QP2010 Ultra | Marca: Shimadzu Coluna: marca: RTX-5MS capilar (5% Diphenyl / 95% dimethyl polysiloxane) Tamanho: 30 m (comprimento) / 0.25 mm de Diâmetro Interno / 0.25 μm de filme interno (df). (Figura 12).

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. Resultados e discussão

5.1 Composição química do óleo de macaúba

5.1.1 Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa – (CG/EM)

A composição dos ácidos graxos do óleo de macaúba foi determinada através da cromatografia em fase gasosa (Tabela 3). O óleo de macaúba apresentou 65,01% de ácidos graxos saturados e 34,99% de ácidos graxos insaturados, com uma maior predominância para o ácido graxo láurico com 36,37%.

Os resultados obtidos através da cromatografia gasosa foram concordantes com os dados da literatura para a composição média do óleo de macaúba (MACHADO, 2012).

Tabela 3 - Composição em ácidos graxos do óleo de macaúba.

Ester	Ácido graxo	Nº de carbonos	Percentual (%)
Octanoato de metila	Caprílico	C8:0	2,71
Decanoato de metila	Cáprico	C10:0	3,64
Dodecanoato de metila	Láurico	C12:0	36,37
Tetradecanoato de metila	Mirístico	C14:0	10,26
Hexadecanoato de metila	Palmítico	C16:0	8,58
Octadecanoato de metila	Esteárico	C18:0	3,45
9 octadecenoato de metila (Z)	Oleico	C18:1	30,80
9,12-octadecadienoato de metila(Z,Z)	Linoleico	C18:2	4,19

Fonte: Autor

5.2 Características físico-químicas do óleo de macaúba

O estudo das características físico-químicas de um óleo é essencial para a escolha dos métodos catalíticos a serem utilizados no processo reacional para a

produção de biodiesel. Por exemplo, óleos com viscosidades elevadas também produzirão biodieseis com viscosidades elevadas. Outra característica importante é a acidez, de acordo com SILVA (2005) se a acidez do óleo for menor que 1 mg KOH/g, (independente de ter sido o óleo degomado ou refinado), não é necessário neutralizá-lo. Valores acima de 1 mg KOH/g comprometem a reação de transesterificação. A Tabela 4 ilustra os resultados das análises físico-químicas (de índice de acidez, viscosidade e estabilidade à oxidação) do óleo de macaúba.

Tabela 4 - Características físico-químicas do óleo de macaúba.

Análises	Óleo de macaúba
Índice de acidez (mgKOH/g)	1,00
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s)	31,92
Estabilidade à oxidação a 110 °C (h)	>25

Fonte: Autor

O índice de acidez 1,00 mg KOH/g de óleo apresentou-se no limite máximo para transesterificação alcalina para a síntese do biodiesel, não sendo necessário escolha de outra rota sintética ou a neutralização do óleo. A viscosidade aumenta com o aumento da cadeia do ácido graxo, assim a viscosidade baixa do óleo de macaúba (31,92 mm²/s) é justificada por sua composição rica em ácido láurico C12. O óleo de soja possui viscosidade igual a 39,00 mm²/s e apresenta em sua composição os ácidos graxos oleico e linoleico, ambos com 18 carbonos.

A composição de ácidos graxos do óleo de macaúba também pode ser o fator responsável pela elevada estabilidade oxidativa.

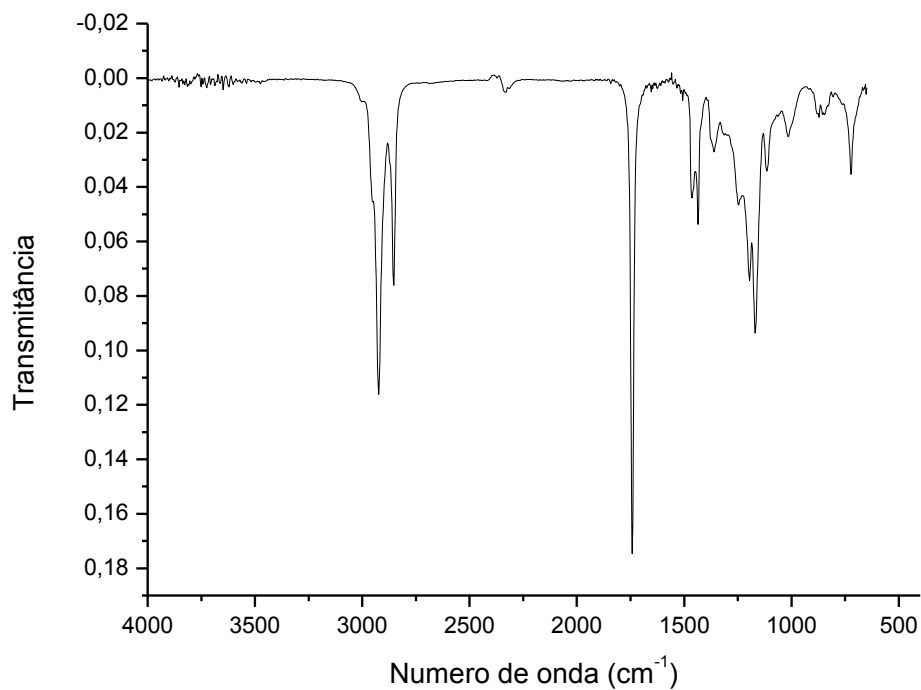
5.3 Composição química do biodiesel de soja, biodiesel de macaúba e as blendas de soja e macaúba.

5.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho do biodiesel soja, biodiesel de macaúba e suas blendas são mostrados nas Figuras 22, 23, 24, 25, 26,

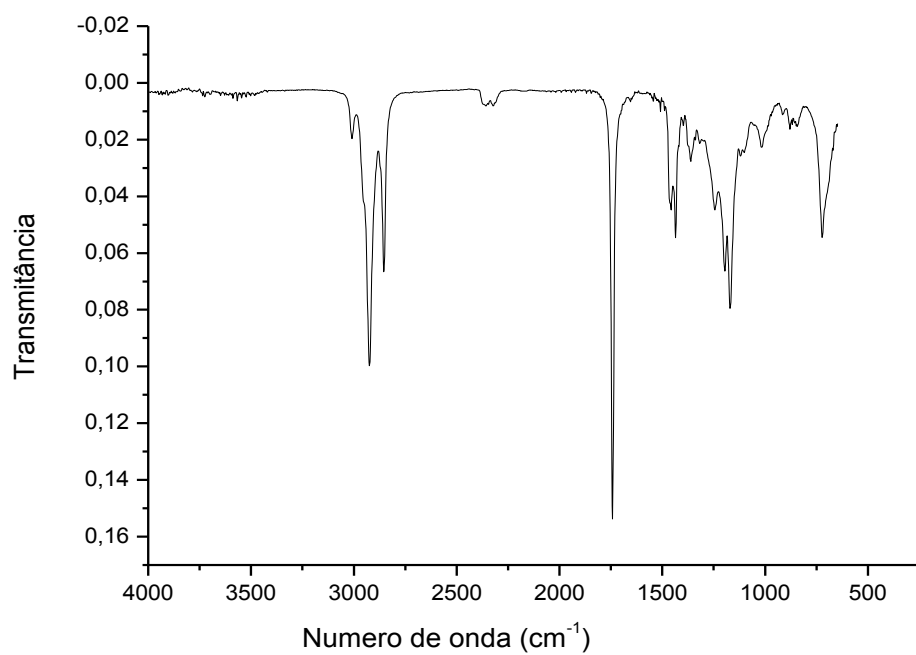
27 e 28:

Figura 22 – Espectro de absorção na região do infravermelho do BM100



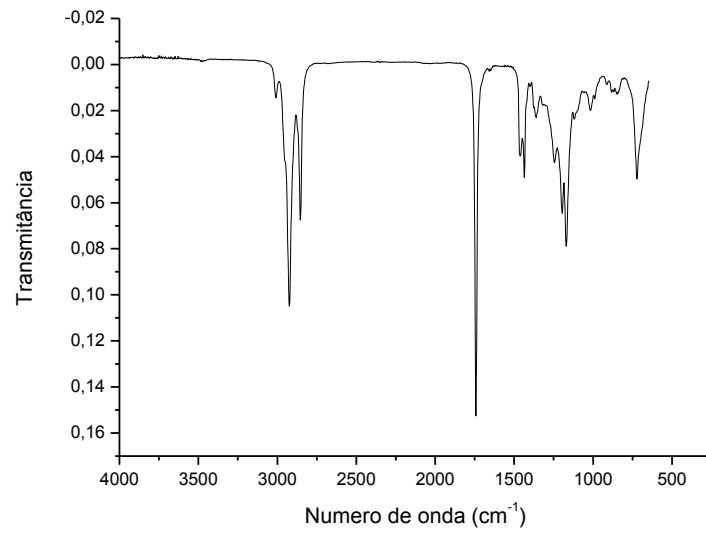
Fonte: Autor

Figura 23 – Espectro de absorção na região do infravermelho do BS100



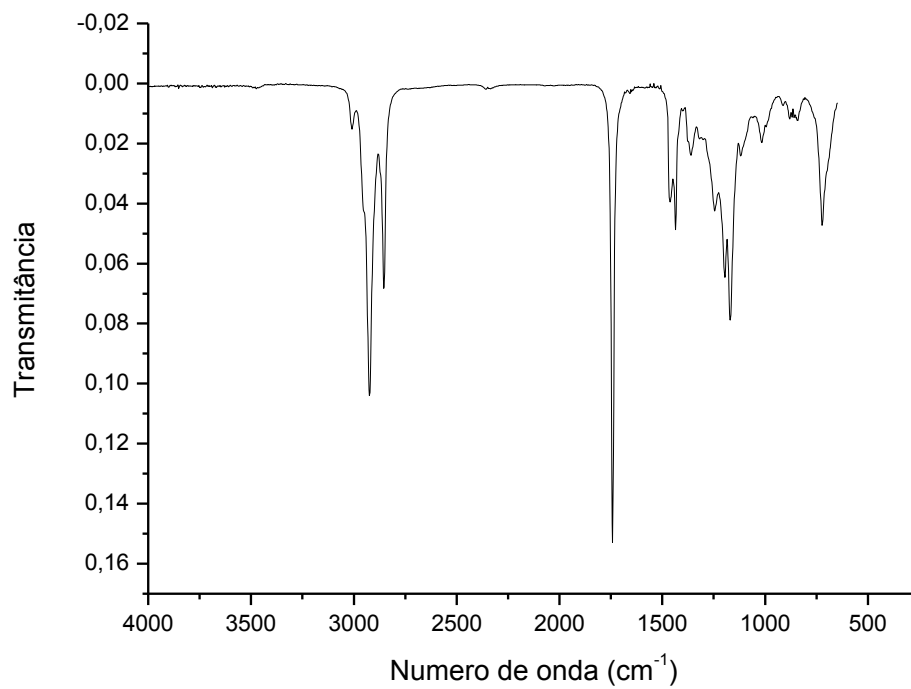
Fonte: Autor

Figura 24 – Espectro de absorção na região do infravermelho do BSM10



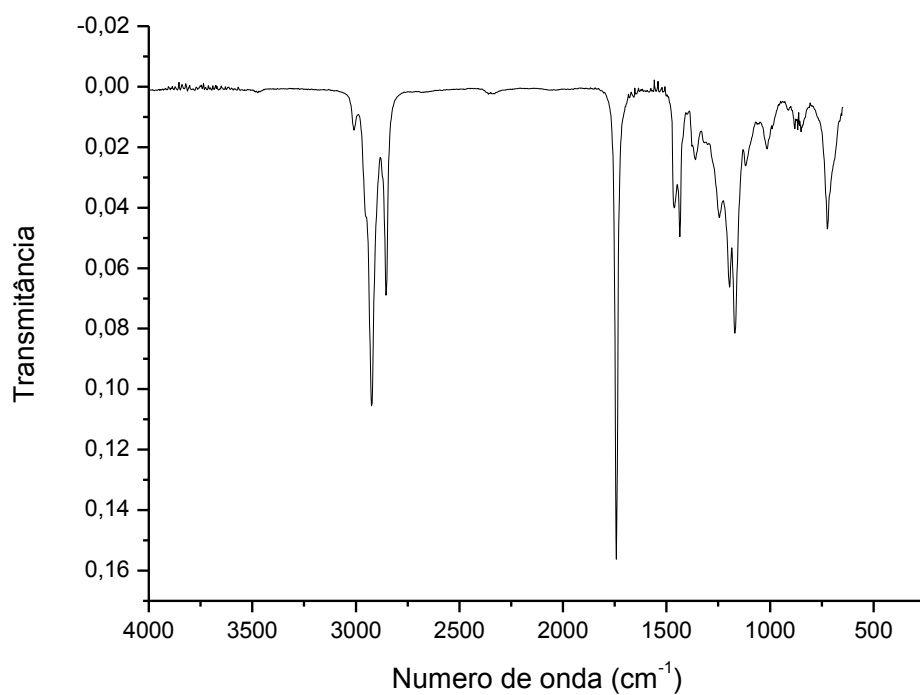
Fonte: Autor

Figura 25 – Espectro de absorção na região do infravermelho do BSM20



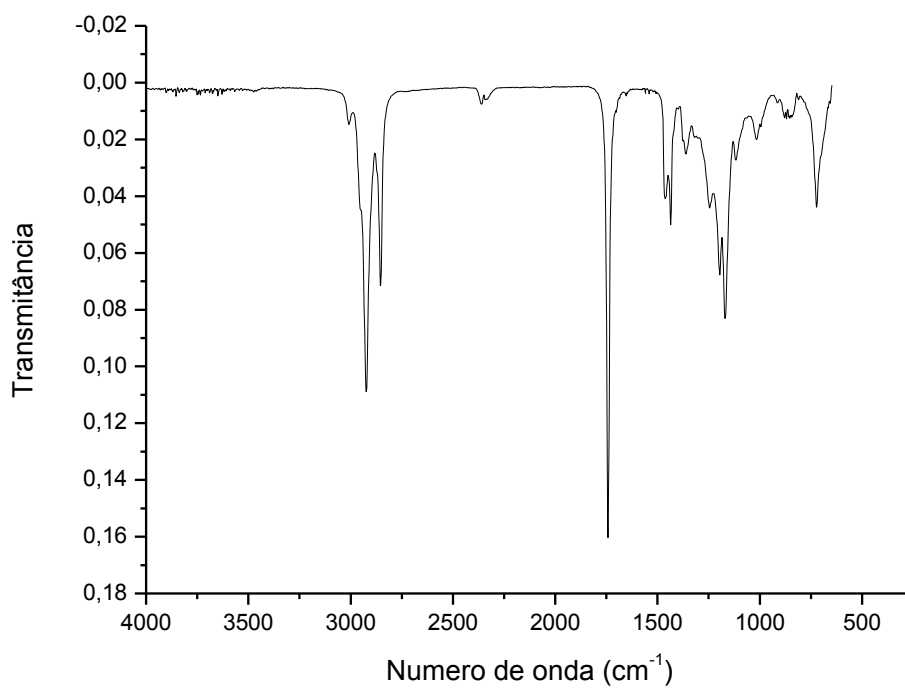
Fonte: Autor

Figura 26 – Espectro de absorção na região do infravermelho do BSM30



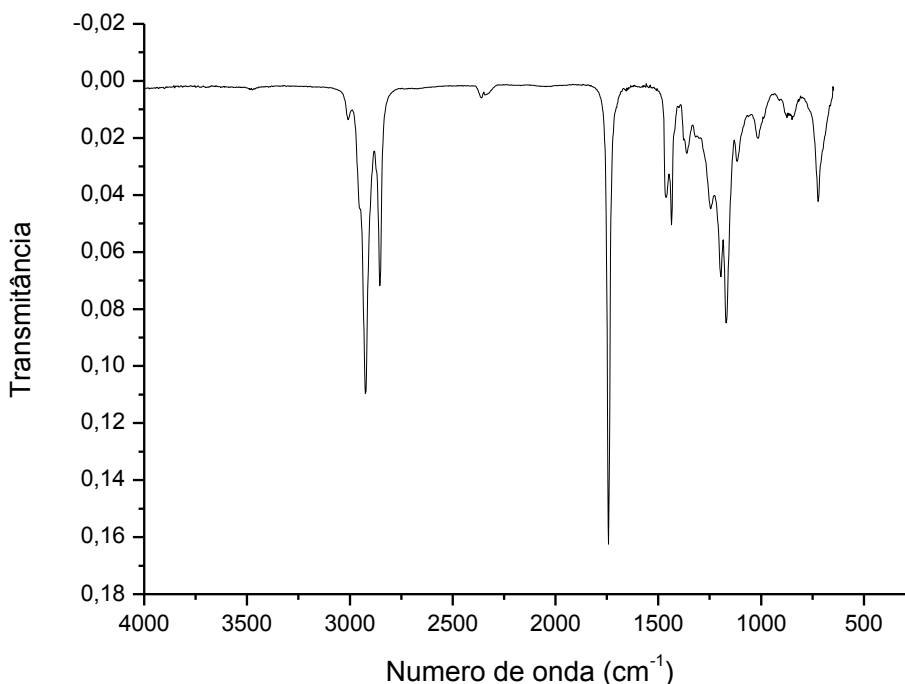
Fonte: Autor

Figura 27 – Espectro de absorção na região do infravermelho do BSM40



Fonte: Autor

Figura 28 – Espectro de absorção na região do infravermelho do BSM50



Fonte: Autor

BS100, BM100 e blendas apresentaram as mesmas bandas de absorção na região do infravermelho. Em BS100 a banda de absorção em 3008 cm^{-1} atribuída à presença de hidrogênios de carbonos vinílicos $=\text{C-H}$ é mais acentuada do que em BM100. Entre 2924 e 2854 cm^{-1} temos estiramentos do tipo C-H sp^3 , em 1741 cm^{-1} estiramento do grupo C=O de éster, em 1464 cm^{-1} grupos metileno (CH_2) tem uma absorção de dobramento característico, em 1375 cm^{-1} grupos metila (CH_3) tem uma absorção de dobramento característico, entre 1164 e 1100 cm^{-1} aparece o estiramento C-O como duas bandas e em 721 cm^{-1} , o movimento rocking associado com quatro ou mais grupos CH_2 em uma cadeia aberta (denominada banda de cadeia longa).

5.3.2 Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa – (CG/EM)

Através da cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa foi possível determinar percentual de ésteres metílicos dos biodieseis e das blendas. Na Tabela 5, observa-se que o BS100 é composto principalmente por ésteres metílicos dos ácidos palmítico (C16:0), oleico (C18:1) e linoleico (C18:2), enquanto

que o BM100 é composto por principalmente por ésteres dos ácidos láurico (C12:0), mirístico (C14:0), palmítico (C16:0) e oléico (C18:1).

Com relação às blendas, o aumento na proporção biodiesel de macaúba ao biodiesel de soja (BSM10, BSM20, BSM30, BSM40 e BSM50) foi identificado uma diminuição percentual do éster 9,12-octadecadienoato de metila(Z,Z), principal componente do biodiesel de soja, e aumento percentual do Dodecanoato de metila, principal composto do biodiesel de macaúba. Assim, o percentual de 9,12-octadecadienoato de metila(Z,Z) nas blendas BSM10, BSM20, BSM30, BSM40 e BSM50 foi de 41,23 %, 37,09 %, 32,58 %, 29,18 % e 25,19 %, respectivamente. Ou seja, nas blendas BSMX, o aumento de X promoveu uma diminuição no percentual de instauração das blendas.

Tabela 5 - Composição dos ésteres metílicos presentes nos biodieseis BS100, BM100 e blendas BSM10, BSM20, BSM30, BSM40 E BSM50 por cromatografia gasosa

Composição Percentual (%) de Biodieseis e Blendas										
Amostras	C:8	C:10	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	Outros	Total
BS100	0,00	0,00	0,00	0,00	13,38	5,72	33,59	45,91	1,39	100
BM100	4,27	3,96	35,19	10,90	8,82	3,08	29,21	4,07	0,50	100
BSM10	0,58	0,47	4,62	1,27	12,26	5,83	32,93	41,23	0,81	100
BSM20	0,85	0,84	8,34	2,34	11,92	5,46	32,37	37,09	0,79	100
BSM30	1,37	1,22	12,13	3,42	11,26	5,26	31,78	32,58	0,97	100
BSM40	1,85	1,59	15,65	4,37	10,94	4,47	31,04	29,18	0,61	100
BSM50	1,95	1,93	18,94	5,41	10,39	4,51	31,68	25,19	0,00	100

Fonte: Autor

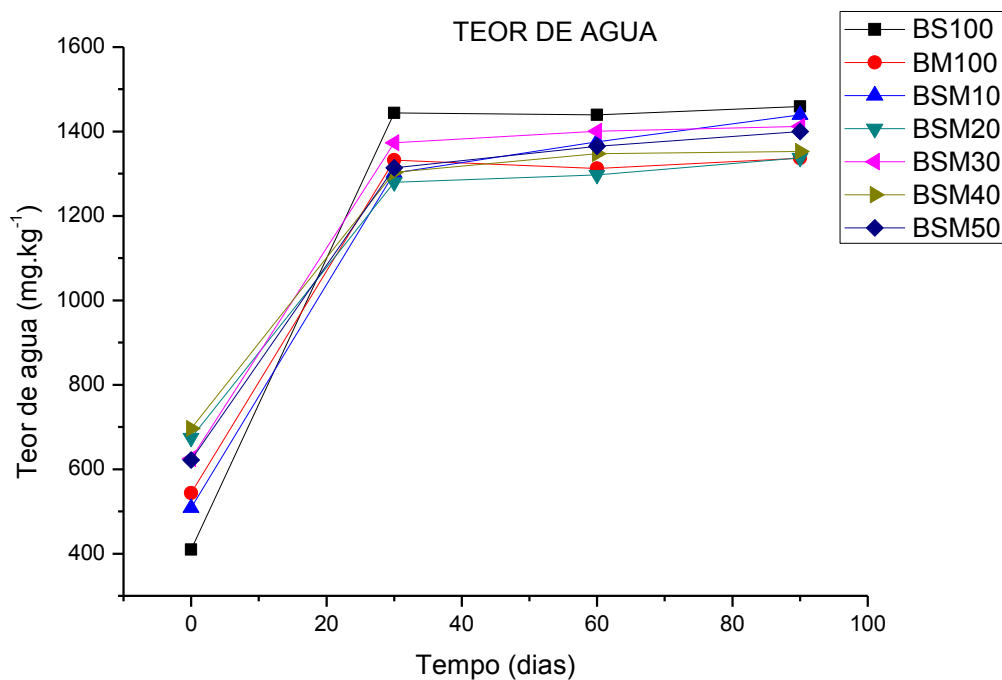
5.4 Propriedades físico-químicas

5.4.1 Teor de água

A Figura 29 mostra que houve aumentos significativos do teor de água no nos biodieseis e blendas em função do tempo de armazenamento. No tempo zero todas as amostras já estavam com valores acima do limite da ANP de 200,0 mg/kg. O BS100 apresentou maior absorção de água, aumentando o valor de 409,8 para 1343,8 mg/kg em 30 dias, 1439,7 mg/kg em 60 dias e 1495,4 mg/kg em 90 dias de

armazenamento, isso corresponde a um aumento percentual do teor de água de 327,9 %, 352, 0 % e 364,9 % para os tempos 30, 60 e 90, respectivamente, em relação o seu valor inicial. Já o BM100 apresentou a menor absorção de água. Como as condições de armazenamento foram as mesmas para todas as amostras, a maior absorção de água por parte do BS100, ocorreu devido o fato desse biodiesel apresentar em sua composição maior concentração de ésteres de ácidos graxos insaturados que possuem maior capacidade interação com as moléculas de água do que ésteres de cadeias saturadas como é o caso do BM100. As blendas apresentaram menor teor de água do que o BS100 no final do armazenamento.

Figura 29 – Evolução do teor de água dos biodieseis e blendas durante o armazenamento



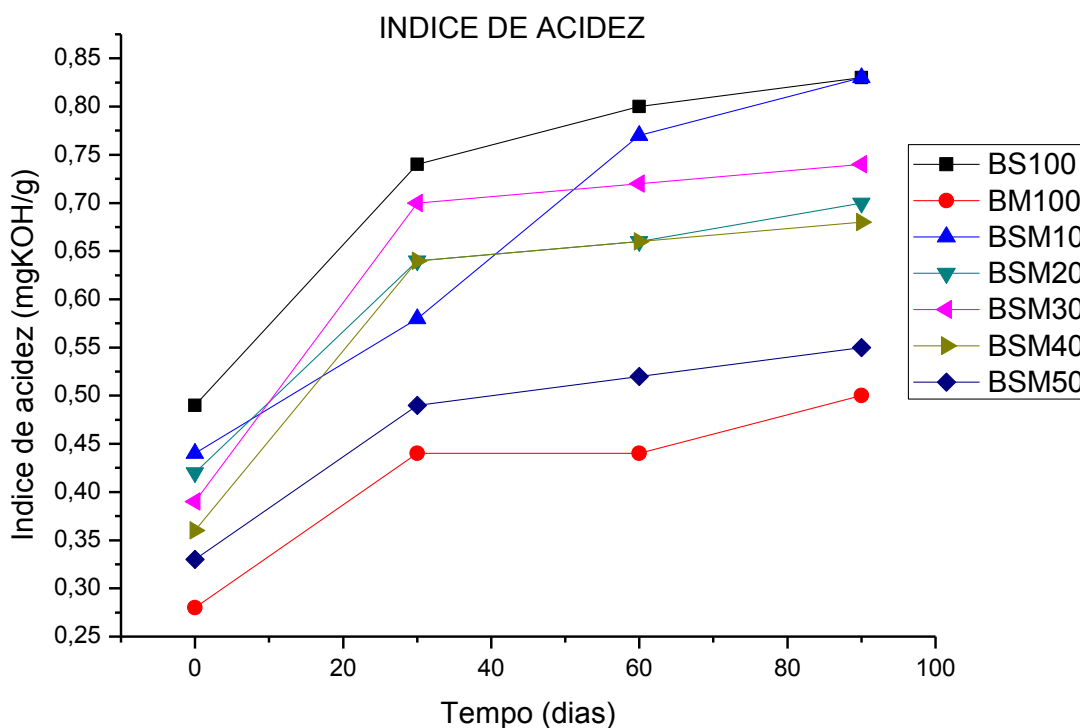
Fonte: Autor

Esses valores elevados de teor de água podem ser atribuídos as condições de armazenamento dos biodieseis e blendas, pois no período de armazenamento choveu bastante e os tanques ficaram expostos à umidade elevadíssima, bem como a pouca eficiência no processo de secagem, uma vez que todas as amostras já apresentaram teor de água acima do limite estabelecido pela ANP no tempo zero.

5.4.2 Índice de acidez

O índice de acidez dos biodieseis e das blends, Figura 30, no tempo zero, apresentou-se abaixo do limite estabelecido pela ANP que é de 0,50 (mg KOH/g). O BS100 apresentou o maior valor de índice de acidez, o BM100 o menor e a medida que aumenta o percentual de biodiesel de macaúba no biodiesel de soja, há redução no valor do índice de acidez no tempo zero.

Figura 30 – Evolução do índice de acidez dos biodieseis e das blends durante o armazenamento.



Fonte: Autor

Contudo, durante o armazenamento ocorreu aumento desse parâmetro em todas as amostras, tanto que com exceção do BM100 e BM50, todas as outras amostras ficaram acima do limite de 0,50 (mg KOH/g) em apenas 30 dias de armazenamento. O BS100 apresentou a maior elevação do índice de acidez com valores de 0,50 – 0,74 – 0,80 – 0,86 para os tempos 0, 30, 60 e 90, respectivamente.

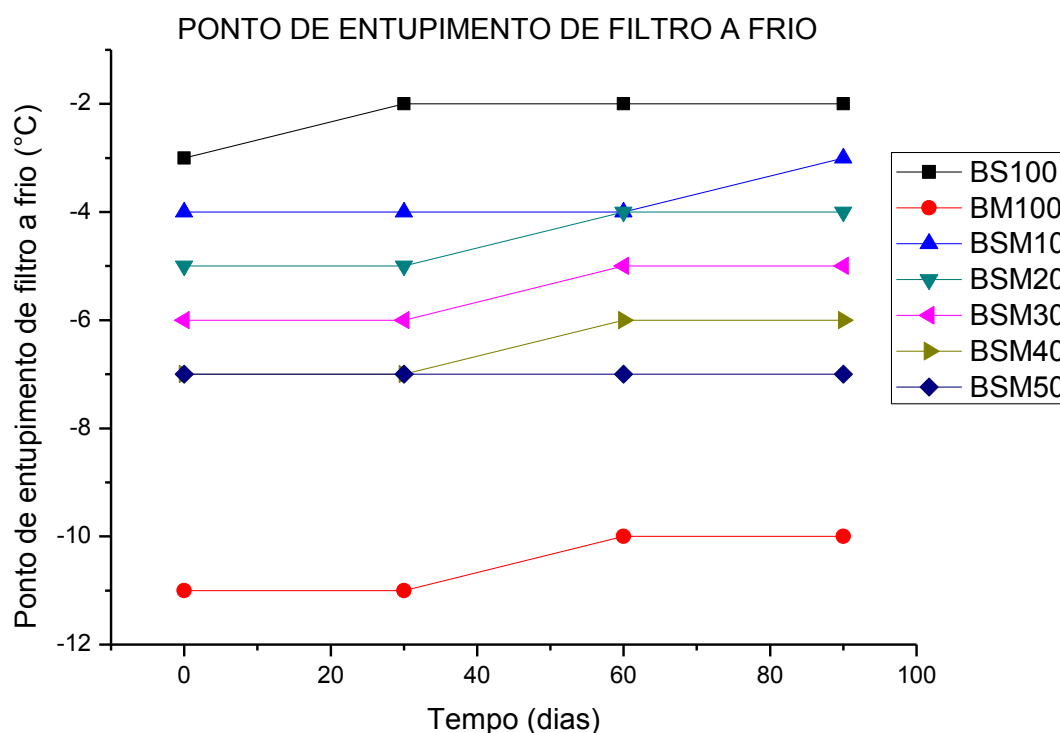
Alteração dos valores do índice de acidez significa presença de água, levando a formação de ácidos, promovendo a oxidação do biodiesel (MELO, 2014). De fato, como foi visto no item 5.3.1 o teor de água de todas as amostras também aumentaram bastante durante o armazenamento.

De acordo com MELO (2010) o monitoramento do índice de acidez durante o armazenamento é de muita importância, Um elevado índice de acidez favorece a corrosão dos tanques de armazenamento do biodiesel e também formação de sedimentos, causado provavelmente pela presença de água.

5.4.3 Ponto de entupimento de filtro a frio

Na Figura 31, estão são apresentados os pontos de entupimento de filtro a frio dos biodieseis e blendas.

Figura 31 – Evolução do PEFF dos biodieseis e das blendas durante o armazenamento.



Fonte: Autor

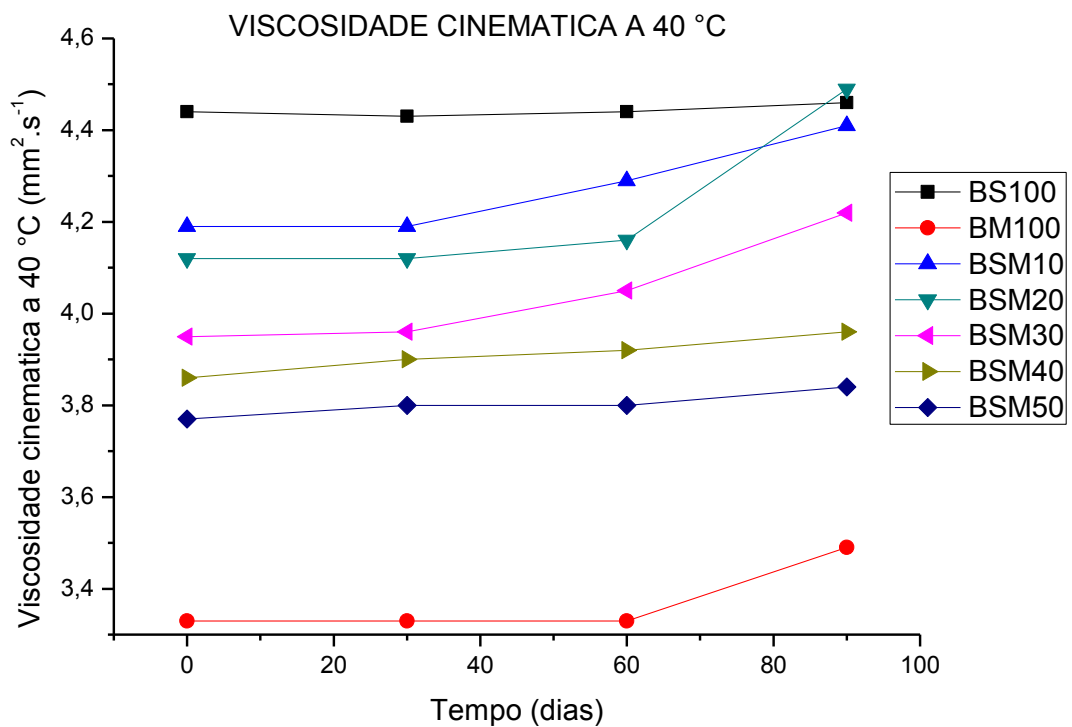
Durante o armazenamento praticamente não ocorreu mudanças nos valores de PEFF. Estes valores encontrados para os biodieseis e blendas estão de acordo com

os limites máximos estabelecidos pela Resolução nº 45, de 25/08/2014, indicando que estes biodieseis e blendas podem ser utilizados em todas as regiões do país, em qualquer época do ano.

5.4.4 Viscosidade cinemática a 40 °C

A viscosidade é um parâmetro importante na qualidade de um combustível, dessa forma, um aumento no seu valor pode causar entupimento de bico e filtros comprometer o bom funcionamento do motor. A Figura 32 apresenta os valores de viscosidade dos biodieseis e blendas durante os 90 dias de armazenamento.

Figura 32 – Evolução da viscosidade dos biodieseis e das blendas durante o armazenamento.



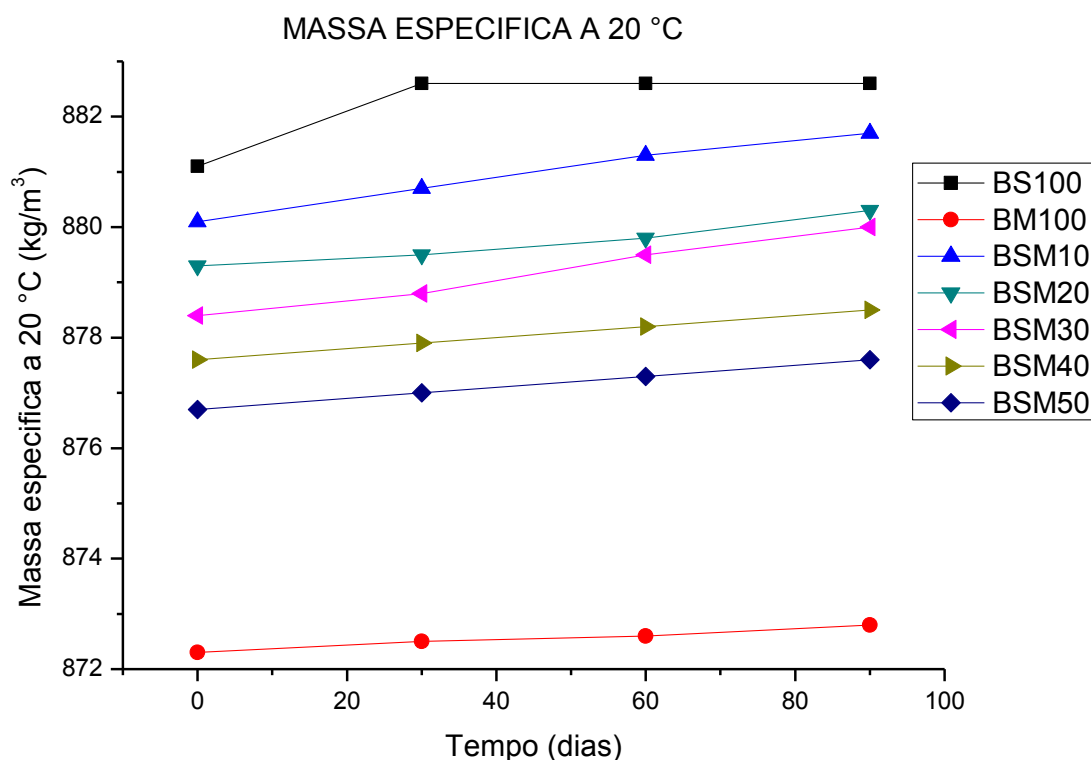
Fonte: Autor

A viscosidade do BS100, BM100 e blendas (BSM10, BSM20, BSM30, BSM40 e BSM50) ficaram todas dentro do limite da ANP (entre 3,0 e 6,0 mm²/s) durante os 90 dias de armazenamento.

5.4.5 Massa específica a 20 °C

A Figura 33 apresenta os valores referentes a massa específica a 20 °C para os biodieseis e blendas durante os 90 dias de armazenamento.

Figura 33 – Evolução da massa específica dos biodieseis e das blendas durante o armazenamento.



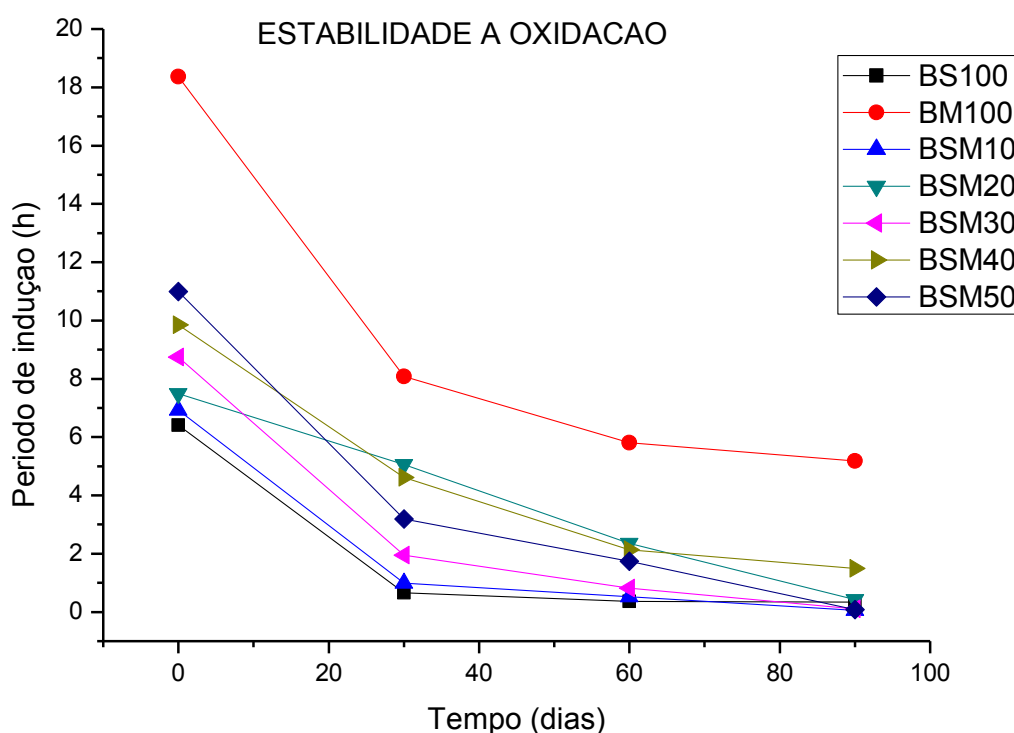
Fonte: Autor

A massa específica depende do cumprimento de do grau de saturação da cadeia carbônica dos ésteres que compõem o biodiesel. Na Figura 33, observou-se que o BS100 apresentou maior densidade do que o BM100 e que a adição de biodiesel de macaúba ao biodiesel de soja proporcionou uma diminuição nos valores de massa específica. O BM100 apresentou o menor valor, pois, apesar de saturados, os ésteres presentes nesse biodiesel são em sua maioria de cadeia curta entre 8 e 16 carbonos. Contudo, os valores da massa específica estão dentro do limite da ANP (entre 850 e 900 kg/m³).

5.4.6 Estabilidade à oxidação

A Figura 34 apresenta a evolução da estabilidade a oxidação no período de armazenamento.

Figura 34 – Evolução da estabilidade oxidativa dos biodieseis e das blendas durante o armazenamento.



Fonte: Autor

No tempo zero, o BM100 apresentou o maior período de indução, já o BS100 apresentou o menor valor ficando abaixo do limite estabelecido pela ANP de 8 h. Contudo a adição de biodiesel de macaúba ao biodiesel de soja aumentou o período de indução. Dessa forma, as blendas BSM30, BSM40 e BSM50 apresentaram períodos de indução acima do valor estabelecido pela norma vigente. O aumento do período de indução nas blendas com maior percentual de biodiesel de macaúba se deve ao fato de que a adição de macaúba aumentou o grau de saturação das blendas, e quanto maior o grau de saturação, menos susceptível à oxidação é o biodiesel.

Todavia, após 30 dias de armazenamento, somente o BM100 manteve o período de indução acima de 8 h. A diminuição acentuada da estabilidade a oxidação pode estar associada ao aumento considerável do teor de água. A presença de elevado teor de água pode ter ocasionado reações de hidrólise nos biodiesel e blendas.

Após 60 dias de armazenamento todas as amostras apresentaram valores muito baixos de período de indução e não é mais adequado o seu uso quanto ao parâmetro estabilidade à oxidação.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

6. Conclusões

O óleo de macaúba, caracterizado por cromatografia gasosa apresentou em sua composição os ácidos graxos láurico e oléico como constituintes majoritários. Tal composição repercutiu em propriedades físico-químicas satisfatórias como a viscosidade, a acidez e a estabilidade à oxidação, o que torna o óleo de macaúba uma matéria-prima promissora para a produção de biodiesel.

Os valores de teor de água e índice de acidez apresentaram um grande aumento durante o armazenamento, principalmente nos primeiros 30 dias. O teor de água apresentou valores acima do limite estabelecido pela Resolução nº 45 de 25 agosto de 2014 da ANP desde o tempo zero. Já o índice de acidez de todas amostras no tempo zero estavam abaixo do limite estabelecido, porém após os 90 dias de armazenamento, somente o BM100 apresentou-se abaixo do limite.

Com relação ao uso do biodiesel de óleo da macaúba como melhorador da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja, os resultados obtidos pela técnica Rancimat se mostraram bastante promissores, principalmente no tempo zero. Entretanto, após 30 dias de estocagem o período de indução das blendas de biodiesel caiu drasticamente.

Os parâmetros viscosidade, massa específica e ponto de entupimento de filtro a frio permaneceram dentro dos limites estabelecidos pela ANP durante todo o período de armazenamento.

O fato dos valores dos períodos de indução oxidativa das blendas de biodiesel não tenham permanecido dentro do limite estabelecido pela ANP durante o tempo de estocagem, não indica que o biodiesel de óleo de macaúba não seja uma boa estratégia para o melhoramento da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja. O que foi observado é que o elevado teor de água presente em todas as amostras pode ter sido o fator acelerador da degradação dos biodieseis.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS

7. Referências

ABIOVE. **Informativo digital sobre temas da cadeia produtiva da soja.** Disponível em: <http://www.abiove.org.br/site/_FILES/Portugues/11012016-124250-11_01_2016_informativo_137_exp._2015__complexo_soja.pdf>. Acesso em 20 de janeiro de 2016.

AGARWAL, A. K.; Prog. Energ. Combust. 2007, 33, 233.

ANP. **Biocombustíveis.** Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=470>>. Acessado em 15 de maio de 2015.

ANP. **Biodiesel – Introdução.** Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=73292&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1453747525678>>. Acesso em 12 de junho de 2015.

ANP. **Resolução nº 45.** Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml>. Acesso em 12 de junho de 2015.

BADOLATO, E. S. G.; W.ALMEDA, M. E. **Pesquisa por cromatografia em fase gasosa da adulteração do chocolate.** Rev. Inst. Adolfo Lutz, v. 37, p. 47-56, 1977.

BARRERA-ARELLANO, D. . **Estabilidade de óleos e Gorduras. Óleos e Grãos,** São Paulo, SP, v. 13, n. jul-agost, p. 10-13, 1993.

BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; DELLA BELLA, L.; TAGLIABUE, S.; LACOSTE, F.; LAGARDERE, L. **Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year. European Journal of Lipid Science and Technology,** v. 105: p. 735-741, 2003.

BONDIOLI, P. **The preparation of fatty acid esters by means of catalytic reactions.** Topics in Catalysis, 27: 77- 82, 2004.

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. **Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils.** *Fuel*, 86(16): 2596-2602, 2007.

BRASIL. **Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis**, 94^a ed., Ministério de Minas e Energia: Brasília, 2015.

Brasil. **Ministério de Minas e Energia: Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel.** Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/desenvolvimento_tecnologico.html>. Acesso em 23 de janeiro de 2016.

CANDEIA, R. A.; SILVA, M. C. D.; CARVALHO FILHO, J. R.; BRASILINO, M. G. A.; BICUDO, T. C.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. **Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel diesel blends.** *Fuel*, 88: 738-743, 2009.

CAVALCANTI, E. H.; Anais do 28º Congresso Brasileiro de Corrosão e 2nd International Corrosion Meeting , Recife, Brasil, 2008.

CAVALCANTI, E. H. S. **Estabilidade do biodiesel e misturas – abrangência, limitações dos métodos de avaliação e alternativas futuras.** BiodieselBR, Curitiba, n°, 71-73. 2009.

CUVELIER, M.-E.; *Sciences des Aliments*, 16, 219, 1996.

DANTAS, M.B. **Blendas de Biodiesel: Propriedades de Fluxo, Estabilidade Térmica e Oxidativa e Monitoramento Durante Armazenamento.** 2010. 115p. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

DUNN, R. O. **Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel).** *Fuel Processing Technology*, v. 86, p.1071-1085, 2005.

EMBRAPA. **Macaúba: matéria-prima nativa com potencial Para a produção de biodiesel.** Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/24055/1/MACAUBA-MATERIA->

PRIMA-NATIVA-COM-POTENCIAL-PARA-PRODUCAO-DE-BIODIESEL.pdf>.

Acesso em 20 de janeiro de 2015.

FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N.; RAPOSO, I.; MENDES, J. F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J. M. **Production of biodiesel from waste frying oils**. *Waste management*, 26: 487- 494, 2006.

FRANKEL, E. N.; Trends Food Sci. & Technol. 1993, 4, 220; BERSET, C.;

FREIRE, L. M. S. **Propriedades térmica, oxidativa e fluidodinâmica de biodieseis obtidos a partir de misturas quaternárias de óleos vegetais**. 2012. 128p. . Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

FREIRE, L. M. S.; BICUDO, T. C.; ROSENHAIM, R.; SINFRONIO, F. S. M.; BOTELHO, J. R.; CARVALHO FILHO, J. R.; SANTOS, I. M. G.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; FERNANDES Jr., V. J. and SOUZA, A. G. **Thermal investigation of oil and biodiesel from *Jatropha curcas* L.** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 96: p. 1029-1033, 2009.

HERBINET, O.; PITZ, W. J., WESTBROOK, C. K. **Detailed chemical kinetic oxidation mechanism for a biodiesel surrogate**. *Combustion and Flame*, 154: 507–528, 2008.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. **Stability of biodiesel and its blends**: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14: p. 667-678, 2010.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Thermal Stability of biodiesel and its blends: A Freire, L.M.S. review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15: p. 438-448, 2011.

KAPILAN, N.; ASHOUK BABU, T. P and REDDY, R. P. **Technical Aspects of Biodiesel and its Oxidation Stability**. *International Journal of ChemTech Research*, v. 1(2): p. 278-282, 2009.

KARAVALAKIS, G.; STOURNAS, S.; KARONIS, D. **Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends**. *Fuel*, v. 89: p. 2483-2489, 2010.

KNOTHE, G. **Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters**. *Fuel Processing Technology*, 86: 1059-1070, 2005.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. **Manual do Biodiesel. Traduzido do original “The Biodiesel Handbook” por Luiz Pereira Ramos**. São Paulo – SP: Editora Edgard Blücher, 2006

LEE, S. J.; UMANO, K.; SHIBAMOTO, T.; LEE, K. G. **Identification of volatile components in basil (*Ocimum basilicum* L.) and thyme leaves (*Thymus vulgaris* L.) and their antioxidants properties**. *Food Chemistry*, v. 91, n. 1, p. 131-137, 2005.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. *Química Nova*, 32(6): 1596-1608, 2009.

LORENZI, G. M. A. C. **Acrocomia aculeata (Jacq. Lodd. ex. Mart. – Arecaceae): bases para o extrativismo sustentável**. Curitiba, PR, 2006: Universidade Federal do Paraná. 154f. Tese (Doutorado) – Departamento de Fitotecnia e Fitossanitarismo, Setor de Ciências Agrárias/ UFPR, 2006.

LUTZ, I. A. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, p. 266, 1985. Disp. em: <http://www.ial.sp.gov.br/index.php?option=com_remository&Itemid=0&func=startdown&id=1>. Acesso em: 17 nov. 2015.

MACHADO, S. A. **Estudo da produção de biodiesel a partir de óleo de macaúba (*acrocomia aculeata*) pela rota etílica**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2013.

MCCORMICK, R. L.; WESTBROOK, S. R. **Storage Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends**. *Energy Fuels*, 24: 690–698, 2010.

MEDEIROS, M. L. **Extrato de Alecrim (Rosmarinus officinalis L.): Um antioxidante eficiente para uso no biodiesel**. 2013. 75p. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

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

MELO, M. A. M. F. **Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais Visando a Produção de Biodiesel**. 2010, 94p. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

MELO, M. A. R. **Avaliação dos Parâmetros de Biodiesel e Blendas Durante Armazenamento**. 90p. 2014. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

MENEGHETTI, S. M. P., MENEGHETTI, M. R., SERRA, T. M., BARBOSA, D. C.; WOLF, C. R. **Biodiesel Production from Vegetable Oil Mixtures: Cottonseed, Soybean, and Castor Oils**. Energy & Fuels, 21(6): 3746-3747, 2007.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A **Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel**. Rev. Virtual Quim., 2013, 5 (1), 63-73.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 1998.

MOSER, B. R. Comparative Oxidative Stability of Fatty Acid Alkyl Esters by Accelerated Methods. Journal American Oil Chemists Society, v. 86: p. 699-706, 2009.

MORCOTE-RIOS, G.; BERNAL, R. **Remains of palms (Palmae) at archaeological sites in the New World: a review**. The Botanical Review, New York, v. 67, n.3, p. 309-350, 2001.

NASCIMENTO, R. F. **Fracionamento e Transesterificação do Óleo Ácido de Macaúba para Produção Sustentável de Biodiesel**. Orientadora: Suely Pereira Freitas. (Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013). Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

PARK, J. Y.; KIM, D. K.; LEE, J. P.; PARK, S. C.; KIM, Y. J.; LEE, J. S. **Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties**. *Bioresource Technology*, 99: 1196-1203, 2008.

POMPELLI, M. F.; OROZCO, ALFREDO, de J. J.; OLIVIERA, M. T. de; RODRIGUES, B. R. O.; BARBOSA, M. O.; SANTOS, M. G.; **Crise energética mundial e o papel do Brasil na problemática de biocombustíveis**. *Agronomía Colombiana* 29(2), 361-371, 2011.

OETTERER, M.; REGITANO-d' ARCE, M. A. B.; SPOLO, M. H. F., **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**., editora Manole LTDA, Baurueri- São Paulo, 2006.

OSAKI, M. E BATALHA, M. O.; **Organizações Rurais & Agroindustriais**, 13, 227, 2011.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. **Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos**. *Química Nova*, 29 (4): 755-760, 2006.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. **Tecnologias de Produção de Biodiesel**. *Revista virtual de química*, 5 (3): 385-760, 2011.

REZENDE RIBEIRO, J. **Desacidificação de óleo de macaúba por extração líquido-líquido, para produção de biodiesel**. Itapetinga-BA; UESB-2009. 61p.

(Dissertacao, Mestrado em Engenharia de Alimentos - Engenharia de Processos de Alimentos).

SANTOS, J. R. J. **Biodiesel de Babaçu: Avaliação Térmica, Oxidativa e Misturas Binárias**. 2008. 93p. . Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

SANTOS, N. A. dos. **Influência de metais de transição no processo oxidativo do biodiesel de soja**. Tese de Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa, 2012, 129 f.)

SILVA FILHO, C. R. M. **Propriedades fluidodinâmicas, térmicas e oxidativas do biodiesel de macaúba e utilização de glicerina bruta como ração animal**. 2010. 168p. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

SILVA, T. M. S. et al. **Molluscicidal activity of synthetic lapachol amino and hydrogenated derivaties**. Bioorg Med Chem, v. 13, p. 193-196, 2005.

SIMONNE, A. H.; SMITH, M.; WEAVER, D. B.; VAIL, T.; BARNES, S.; WEI, C. I. **Retention and changes of soy isoflavones and carotenoids in immature soybean seeds (Edamame), during processing**. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48: 6061 – 6069, 2000.

STANDARDIZATION, I. O. **animal and vegetables fats and oils-determination of the content of trans fatty acid isomers of vegetables fats and oils-gas chromatographic method**. 2. ed. Switzerland: ISO 15304: 2002 (E), 2002.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R.; QUÍMICA NOVA, , 30, 667. 2007.

SUAREZ, P.A.Z.; SANTOS, A.L.F.; RODRIGUES, J.P.; ALVES, M.B. **Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los**. Química Nova, 32(3), 768-775. 2009.

TAPANES, N. C.; ARANDA D. A. G.; PEREZ, R. S. CRUZ, Y. R. **Biodiesel no Brasil: Matérias Primas e Tecnologias de Produção**. Acta scientiae & technicae, 1(1), 119-120. 2013.

TAVARES, M. L. A. **Análise Termoxidativa do biodiesel de girassol (*helianthus annuus*)**. João Pessoa - PB. Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB. Tese de Doutorado, 2009.

VIEIRA, J. A. V.; PORTILHO, B. D; LIMA, M. S. DA SILVA. **Remoção e Reabsorção de Água em Biodiesel de Mamona e Soja**. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília-DF, 2007.

VIEIRA, S. S., MAGRIOTIS, M. Z., SANTOS, N. A. V., CARDOSO, M. G., SACZK, A. **A. Macauba palm (*Acrocomia aculeata*) cake from biodiesel processing: An efficient and low cost substrate for the adsorption of dyes**. Chemical Engineering Journal 183, 152– 161, 2012.

VASCONCELOS, A. F. F. **Conformidade de Misturas de Biodiesel Etílico quanto aos Parâmetros Reológicos, Fluidodinâmicos, Oxidativos e Carburantes**. João Pessoa - PB. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB. Tese de Doutorado, 2009.