

WILLIAN TENFEN WAZILEWSKI

**ESTUDO DA ESTABILIDADE DO BIODIESEL DE CRAMBE E SOJA**

CASCADEL  
PARANÁ – BRASIL  
FEVEREIRO – 2012

WILLIAN TENFEN WAZILEWSKI

**ESTUDO DA ESTABILIDADE DO BIODIESEL DE CRAMBE E SOJA**

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

Orientador: Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti

CASCADEL  
PARANÁ – BRASIL  
FEVEREIRO – 2012

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**  
**Biblioteca Central do Campus de Cascavel – Unioeste**  
**Ficha catalográfica elaborada por Jeanine da Silva Barros CRB-9/1362**

W369e Wazilewski, Willian Tenfen  
Estudo da estabilidade do biodiesel de crambe e soja. / Willian  
Tenfen Wazilewski— Cascavel, PR: UNIOESTE, 2012.  
38 p.

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do  
Paraná.

Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Energia na  
Agricultura, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas.  
Bibliografia.

1. Biodiesel. 2. Crambe. 3. Estudos viscosimétricos - Viscosidade  
cinemática. I. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. II. Título.

CDD 21.ed. 662

**WILLIAN TENFEN WAZILEWSKI**

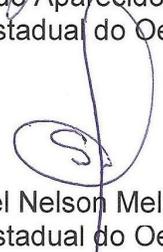
“Estudo da estabilidade do biodiesel de crambe e soja”

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

Orientador:



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



Prof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel



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

Cascavel, 27 de fevereiro de 2012.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, que me permitiu realizar esta conquista.

A minha família, por acreditar na minha capacidade e por nunca ter medido esforços para que eu pudesse alcançar os objetivos em todas as etapas da minha vida acadêmica.

Ao professor orientador Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti, por toda sua dedicação, aconselhamentos e ensinamentos que sem os quais não seria possível realizar este trabalho.

A todos os responsáveis pelo programa de pós-graduação, servidores e professores, pela dedicação e comprometimento com o programa.

A todos os colegas de turma que de alguma maneira colaboraram para a realização deste trabalho.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pelo apoio financeiro.

## ÍNDICE

	<i>Página</i>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>vi</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>vii</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>ix</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>x</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>3</b>
2.1 MERCADO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS.....	3
2.1.1 Produção nacional de Biodiesel.....	4
2.2 BODIESEL.....	5
2.2.1 Matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel .....	6
2.2.1.1 Óleo de soja .....	7
2.2.1.2 Óleo de crambe .....	8
2.2.2 Estabilidade à degradação oxidativa .....	8
2.2.2.1 Oxidação hidrolítica .....	10
2.2.2.2 Degradação oxidativa .....	10
2.3 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS .....	11
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>14</b>
3.1 MATÉRIA-PRIMA .....	14
3.1.2 Análises qualitativas .....	14
3.1.2.1 Índice de acidez.....	14
3.1.2.2 Densidade a 20°C, g.cm <sup>-3</sup> .....	15
3.1.2.3 Viscosidade cinemática a 40°C, mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> .....	16
3.2 SÍNTESES DO BODIESEL.....	16
3.2.1 Biodiesel de crambe .....	17
3.2.2 Biodiesel de soja.....	18
3.3 TESTE ACELERADO DE OXIDAÇÃO .....	19
3.3.1 Oxidação térmica a 130°C .....	19
3.3.1.1 Contaminação por metais.....	20
3.3.2 Monitoramento do estado de oxidação.....	21
3.3.2.1 Viscosidade cinemática .....	21
3.3.2.2 Índice de refração a 40°C.....	21
3.3.2.3 Espectroscopia no infravermelho .....	22
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>23</b>
4.1 MATÉRIA-PRIMA.....	23
4.2 COMPORTAMENTO OXIDATIVO DO BODIESEL .....	24
4.2.1 Análises pela viscosidade cinemática.....	24

4.2.3 Análises com índice de refração .....	28
4.2.4 Análises com espectroscopia no infravermelho .....	29
4.2.4.1 Biodiesel puro submetido ao stress térmico .....	29
4.2.4.2 Biodiesel contaminado com metais submetido ao stress térmico.....	31
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>35</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>36</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 2.1</b> – PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS (% m/m) DO ÓLEO DE SOJA.....	<b>7</b>
<b>TABELA 2.2</b> – PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS (% m/m) DO ÓLEO DE CRAMBE ABYSSINICA.....	<b>8</b>
<b>TABELA 4.1</b> – PROPRIEDADES ANALISADAS DAS MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS PARA A SÍNTESE DOS BODIESEIS.....	<b>23</b>
<b>TABELA 4.2</b> – ÍNDICE DE REFRAÇÃO DO BODIESEL DE SOJA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO STRESS TÉRMICO, EM ESTUFA (130°C), NA PRESENÇA DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS.....	<b>28</b>
<b>TABELA 4.3</b> – ÍNDICE DE REFRAÇÃO DO BODIESEL DE CRAMBE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO STRESS TÉRMICO, EM ESTUFA (130°C), NA PRESENÇA DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS.....	<b>29</b>
<b>TABELA 4.4</b> – ÍNDICE DE REFRAÇÃO DE BLENDAS ENTRE BODIESEIS DE SOJA E CRAMBE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO STRESS TÉRMICO EM ESTUFA (130°C).....	<b>29</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 2.1</b> - ACÚMULO DE BORRAS NO INTERIOR DO MOTOR E DEPÓSITO DE CARVÃO NO BICO INJETOR, OBSERVADAS COM O USO DE ÓLEO BRUTO DE GIRASSOL. ....	5
<b>FIGURA 2.2</b> - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE UM TRIGLICERÍDEO (TRIÉSTER) PARA UM ÉSTER (MONOÉSTER).....	6
<b>FIGURA 2.3</b> - GRÁFICO COM O ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO METANO (A) E METANOL (B) NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO.....	12
<b>FIGURA 3.1</b> – ESQUEMA DO PICNÔMETRO.....	16
<b>FIGURA 3.2</b> – ESQUEMA DO VISCOSÍMETRO CANNON-FENSKE.....	16
<b>FIGURA 3.3</b> – ETAPA DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA E DE CRAMBE. ....	17
<b>FIGURA 3.4</b> – SEPARAÇÃO DE FASES, O GLICEROL POR SER MAIS DENSO SE DEPOSITA NA PARTE INFERIOR. ....	18
<b>FIGURA 3.5</b> – ETAPA DE LAVAGEM DO BODIESEL. ....	18
<b>FIGURA 3.6</b> – ÁGUA DE LAVAGEM DO BODIESEL.....	19
<b>FIGURA 3.7</b> – AMOSTRAS, EM BECKERS, SUBMETIDAS AO STRESS TÉRMICO EM ESTUFA.....	20
<b>FIGURA 3.8</b> - BODIESEL PURO (A); BODIESEL CONTAMINADO COM FERRO (B); BODIESEL CONTAMINADO COM BRONZE.....	21
<b>FIGURA 3.9</b> – REFRAATÔMETRO DE ABBÉ, INSTRUMENTAÇÃO UTILIZADA PARA OBTER O ÍNDICE DE REFRAÇÃO. ....	22
<b>FIGURA 3.10</b> – ESPECTRÔMETRO DE INFRAVERMELHO DA PERKIN ELMER. ....	22
<b>FIGURA 4.1</b> - VISCOSIDADE CINEMÁTICA DOS ÉSTERES METÁLICOS DERIVADOS DE DIFERENTES ÁCIDOS GRAXOS (GARCIA, 2006). ....	23
<b>FIGURA 4.2</b> – VISCOSIDADE CINEMÁTICA DO BODIESEL DE SOJA, CONTAMINADO COM METAIS, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO STRESS TÉRMICO. ....	25
<b>FIGURA 4.3</b> – VISCOSIDADE CINEMÁTICA DOS BODIESEIS DE CRAMBE E SOJA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO STRESS TÉRMICO. ....	25
<b>FIGURA 4.4</b> – VISCOSIDADE CINEMÁTICA DO BODIESEL DE CRAMBE, CONTAMINADO COM METAIS, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO STRESS TÉRMICO. ....	26
<b>FIGURA 4.5</b> – VISCOSIDADE CINEMÁTICA DE BLENDA DE BODIESEL DE SOJA/CRAMBE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO STRESS TÉRMICO. ....	26

<b>FIGURA 4.6</b> – LINHAS DE TENDÊNCIA DA ALTERAÇÃO VISCOSIMÉTRICA, A QUAL PODE SER ASSOCIADA À CINÉTICA DE OXIDAÇÃO, ONDE A INCLINAÇÃO INDICA A VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE POR HORA (A= SOJA 100%; B= SOJA 95%; C= SOJA 90%; D= SOJA 80%).....	27
<b>FIGURA 4.7</b> – ESPECTRO INFRAVERMELHO DO BODIESEL DE SOJA EM FUNÇÃO DA EXPOSIÇÃO AO STRESS TÉRMICO. ....	30
<b>FIGURA 4.8</b> – ESPECTRO INFRAVERMELHO DO BODIESEL DE CRAMBE EM FUNÇÃO DA EXPOSIÇÃO AO STRESS TÉRMICO.....	31
<b>FIGURA 4.9</b> – ESPECTRO INFRAVERMELHO DO BODIESEL DE SOJA CONTAMINADO COM COBRE DE SOJA EM FUNÇÃO DA EXPOSIÇÃO AO STRESS TÉRMICO. ....	32
<b>FIGURA 4.10</b> – ESPECTRO INFRAVERMELHO DO BODIESEL DE CRAMBE CONTAMINADO COM COBRE EM FUNÇÃO DA EXPOSIÇÃO AO STRESS TÉRMICO. ....	32
<b>FIGURA 4.11</b> – ESPECTRO INFRAVERMELHO DO BODIESEL DE SOJA CONTAMINADO COM FERRO EM FUNÇÃO DA EXPOSIÇÃO AO STRESS TÉRMICO.....	33
<b>FIGURA 4.12</b> – ESPECTRO INFRAVERMELHO DO BODIESEL DE CRAMBE CONTAMINADO COM FERRO EM FUNÇÃO DA EXPOSIÇÃO AO STRESS TÉRMICO. ....	34

## RESUMO

WAZILEWSKI, Willian Tenfen, M.sc., Universidade Estadual do Oeste do Paraná, fevereiro de 2012. **Estudo da estabilidade do biodiesel de crambe e soja.** Orientador: Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti.

A qualidade do biodiesel é de suma importância para o sucesso da comercialização deste combustível, sendo assim, o produto deve atender a parâmetros estabelecidos mundialmente, para que seja garantida sua total funcionalidade ambiental. Dentro destes parâmetros tem-se a viscosidade cinemática a qual pode ser afetada em virtude da degradação do biocombustível. Tal degradação ocorre devido às intempéries atmosféricas a qual estão expostos todas as formas de matéria orgânica, sendo esta degradação acentuada quando da exposição a temperaturas elevadas ou em contato com agentes catalisadores. Em virtude disto denominou-se a estabilidade à oxidação como sendo um fator que relaciona o grau de resistência do produto aos diferentes agentes oxidantes. O presente trabalho teve como objetivo o estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel produzido a partir do óleo vegetal de crambe e soja. Utilizou-se para este estudo as técnicas de espectroscopia no infravermelho, índice de refração a 40°C e viscosidade cinemática a 40°C para acompanhar o nível de oxidação dos biodieseis. Os estudos viscosimétricos revelaram que o biodiesel de crambe é mais estável que o de soja quando da exposição destes ao stress térmico em estufa a 130°C, sendo que a adição de 5 e 10% de biodiesel de crambe reduz a alteração viscosimétrica em cerca de 43,9% em relação ao biodiesel de soja puro. Observando o índice de refração constatou-se que a alteração deste, no caso do biodiesel de soja, foi de 0,0042 e para suas blendas foram 0,0028, 0,0025 e 0,0022 para 5, 10 e 20% de biodiesel de crambe, respectivamente. Em relação ao biodiesel de soja seria uma estabilização de 33,3, 41,4 e 47,6%, para as blendas com 5, 10 e 20 % de biodiesel de crambe, respectivamente. Pela espectroscopia no infravermelho percebe-se que houve uma formação de grupamento carbonila mais intensa no biodiesel de soja quando comparado com o biodiesel de crambe submetido ao stress térmico pelo mesmo período de tempo.

Palavras-chave: Biodiesel, crambe, viscosidade cinemática.

## ABSTRACT

WAZILEWSKI, Willian Tenfen, M.Sc., Western Paraná State University, February 2012. **Stability study of crambe and soybean biodiesel.** Adviser: Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti.

Biodiesel quality is critical to the successful commercialization of this fuel, so the product must meet some worldwide established parameters to guarantee their full environment roll functionality. Within these parameters there is the kinematic viscosity which may be affected due the degradation of the biofuel, such degradation occurs due atmospheric disturbances which all forms of organic matter are exposed to, and this degradation is accentuated when exposed to high temperatures or in contact with a catalyst matter. As a result of this, a factor that relates the degrees of resistance of a product to different oxidizing agents were created called as oxidation stability. This work aimed to study the oxidative stability of biodiesel produced from vegetable oil of soy and crambe. For this study the techniques of infrared spectroscopy, refractive index at 40 ° C and kinematic viscosity at 40 ° C were used to monitor the level of oxidation of the biodiesel. Viscometric studies revealed that biodiesel of crambe is more stable than soybean when they were exposed to thermal stress in an incubator at 130 ° C, with the addition of 5 and 10% of crambe biodiesel it reduces the viscosimetric change about 43,9% compared to pure soybean biodiesel. Looking at the index of refraction were found that the variation, in the case of pure soybean biodiesel, was about 0.0042 and its blends were 0.0028, 0.0025 and 0.0022 for 5, 10 and 20% of crambe biodiesel, respectively, compared to pure soybean biodiesel would be a stabilization of 33.3, 41.4 and 47.6% for the blends with 5, 10 and 20% of crambe biodiesel, respectively. By infrared spectroscopy it is clear that there was a formation of carbonyl grouping more intense in the soybean biodiesel compared to crambe biodiesel subjected to thermal stress for the same period.

Key-words: Biodiesel, crambe, kinematic viscosity.

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, os padrões de produção e consumo de energia estão baseados nas fontes fósseis, o que gera emissões de poluentes locais, gases de efeito estufa e põem em risco o suprimento de longo prazo no planeta. É preciso mudar esses padrões, estimulando as energias renováveis, e, nesse sentido, o Brasil apresenta uma condição bastante favorável em relação ao resto do mundo (GOLDEMBERG; LUCON, 2007). O uso em larga escala da energia proveniente da biomassa é apontado como uma grande opção que poderia contribuir para o desenvolvimento sustentável nas áreas ambientais, sociais e econômica. Um dos produtos derivados da biomassa renovável são os biocombustíveis, que podem substituir parcial ou totalmente combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia. Segundo a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

O biodiesel é uma mistura de alquilésteres de cadeia linear, obtida da transesterificação dos triacilgliceróis de óleos e gorduras com álcoois de cadeia curta, esta reação tem como coproduto o glicerol. Dentre os álcoois empregados na transesterificação de óleos e gorduras, os mais utilizados são metanol e etanol. 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 alterações do produto durante o processo de estocagem, já que a estabilidade oxidativa do biodiesel é cerca de quatro vezes menor que a do petrodiesel (LÔBO *et al.*, 2009).

A qualidade do biodiesel é de suma importância para o sucesso da comercialização deste combustível. O controle de qualidade deve se basear na ausência de mono e diglicerídeos, glicerina livre, catalisador residual, álcool, ácidos graxos livres, água, sedimentos e compostos inorgânicos (GHESTI, 2006). A

qualidade da matéria prima usada para a produção do biodiesel também é outro fator relevante que deve ser levado em consideração.

Em virtude de sua origem, o biodiesel quando comparado ao diesel fóssil, apresenta uma degradabilidade muito mais elevada no meio ambiente. Por esse mesmo motivo é passível de degradação oxidativa e microbiana a partir de sua síntese. A suscetibilidade à oxidação é um aspecto relevante dentro do ciclo de existência do biodiesel, uma vez que os triacilglicerídeos de ácidos graxos insaturados apresentam sítios reativos sensíveis á oxidação (CANDEIA, 2008 apud MELO, 2009).

O desenvolvimento de métodos analíticos de monitoramento da produção e qualidade de biodiesel pode vir a contribuir com a cadeia produtiva do biocombustível. Os procedimentos analíticos reportados na literatura incluem métodos cromatográficos, métodos eletroquímicos, métodos espectroscópicos (ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$ ) e, recentemente, espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) e médio (FTIR) (KNOTHE, 2000).

Devido à necessidade de verificar a qualidade do biodiesel, sua estabilidade à oxidação e da contaminação deste por metais ou outros compostos, este trabalho visa analisar por meio de técnicas de espectroscopia infravermelha e ultravioleta a interferência em seus espectros em função da oxidação térmica na presença ou não de metais.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 MERCADO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS

Segundo a OECD/FAO (2007), os biocombustíveis são definidos como “os combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos provenientes da biomassa, que estão sendo utilizados descritivamente como substitutos dos combustíveis para os transportes”. Os mais relevantes são: o etanol, produzido da cana-de-açúcar, milho e outros cereais, que pode ser utilizado como aditivo em mistura com o petróleo (etanol anidro), ou como substituto da gasolina (etanol hidratado); e o biodiesel, cuja produção provém de óleos vegetais, de resíduos gordurosos ou de gorduras animais, e que pode ser utilizado misturado ou como substituto do diesel convencional.

O mercado para produtos da agroenergia é amplo, encontra-se em expansão e possui um potencial quase ilimitado. No curto prazo, a principal força propulsora do crescimento da demanda por agroenergia será a pressão social pela substituição de combustíveis fósseis. Considera-se que a concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico teve um aumento de 31% nos últimos 250 anos, atingindo, provavelmente, o nível mais alto observado nos últimos 20 milhões de anos. Os valores tendem a aumentar significativamente se as fontes emissoras de gases de efeito estufa não forem controladas, como a queima de combustíveis fósseis e a produção de cimento, responsáveis pela produção de cerca de 75% destes gases (GAZZONI, 2006).

Segundo informações do Plano Nacional de Agroenergia, realizado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, a demanda projetada de energia no mundo cresce 1,7% ao ano, assim, entre 2000 e 2030, o consumo mundial será de 15,3 bilhões de Toneladas Equivalentes de Petróleo (TEP) por ano. Se não houver alterações na matriz energética mundial, os combustíveis fósseis responderão por 90% do aumento projetado na demanda mundial. Considerando o nível atual de consumo de petróleo, as reservas comprovadas de 1,137 trilhões de barris (78% nos países da OPEP) permitirão suprir a demanda mundial por, no máximo, quarenta anos (BUAINAIN, 2007).

### 2.1.1 Produção Nacional de Biodiesel

O Brasil apresenta condições naturais particularmente favoráveis para a produção de oleaginosas. Apesar dos protecionismos, essa produção registra forte expansão, já que ela é competitiva nos mercados mundiais, contribuindo para aproveitar os recursos produtivos do País. A evolução da área plantada com oleaginosas temporárias no Brasil vem aumentando persistentemente.

A proposta de utilização de óleos vegetais como fonte energética, no Brasil, se deu em 1975 com a origem do PROÓLEO – Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos. Esse plano tinha como objetivo gerar um excedente de produção de óleo vegetal capaz de tornar seus custos de produção competitivos com os do petróleo. Inicialmente, previu-se uma mistura de 30% de óleo vegetal no óleo diesel, com perspectiva de substituir integralmente em longo prazo (PACHECO, 2009).

Nos anos de 2003 e 2004 eram comuns em feiras agrícolas demonstrações de tratores sendo abastecidos com óleo vegetal bruto. Desde então, muitos produtores, por desinformação (confundem biodiesel com óleo vegetal bruto), ou por uma falsa ideia de economia (custo do litro de diesel X custo do litro de óleo vegetal), passaram a utilizar em suas máquinas agrícolas diferentes tipos de óleos vegetais puros ou misturados ao diesel. Tais experiências contrariam a maioria das citações encontradas sobre o uso de óleo vegetal in natura para alimentar motores ciclo diesel. Os principais problemas, observados na Figura 2.1, são: carbonização dos bicos injetores, travamento de anéis dos pistões, acúmulo de borra no interior do motor, entre outros (MAZZIERO & CORREA, 2005). Frente a estes problemas buscou-se uma forma de tornar as características do óleo vegetal mais próximas das do óleo diesel, resultando no biodiesel.



Figura 2.1 - Acúmulo de borras no interior do motor e depósito de carvão no bico injetor, observadas com o uso de óleo bruto de girassol (Fonte: Centro APTA de Engenharia e Automação).

## 2.2 BIODIESEL

O biodiesel por ser biodegradável não tóxico e praticamente livre de enxofre e aromáticos, é considerado um combustível ecológico. Como se trata de uma energia limpa, não poluente, o seu uso num motor diesel convencional resulta, quando comparado com a queima do diesel mineral, numa redução substancial de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos não queimados. Pode ser obtido por diferentes processos tais como o craqueamento, a esterificação ou pela transesterificação, tendo como matéria prima gorduras animais ou óleos vegetais, existindo dezenas de espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas, das quais atualmente a mais abundante e amplamente difundida é a soja.

Segundo dados da CONAB (2010), a produção nacional de soja atingiu cerca de 57,17 milhões de toneladas de grãos na safra de 2008/2009 e teve um crescimento de 20,2 % no ano agrícola 2009/2010, atingindo aproximadamente os

68,71 milhões de toneladas. Sendo que a produção de biodiesel nacional no ano de 2009 teve como principal matéria prima a soja, que foi utilizada para a produção de aproximadamente 71% do total de biodiesel produzido nesse ano (ANP, 2010).

Quimicamente o biodiesel é uma mistura de alquilésteres de cadeia linear, obtida da transesterificação dos triacilgliceróis de óleos e gorduras com álcoois de cadeia curta (Figura 2.2), esta reação tem como coproduto o glicerol. Dentre os álcoois empregados na transesterificação de óleos e gorduras, os mais utilizados são o metanol e etanol. Para garantir a qualidade do biodiesel foi 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 alterações do produto durante o processo de estocagem, já que a estabilidade oxidativa do biodiesel é cerca de quatro vezes menos estável que a do petrodiesel (LÔBO *et al.*, 2009).

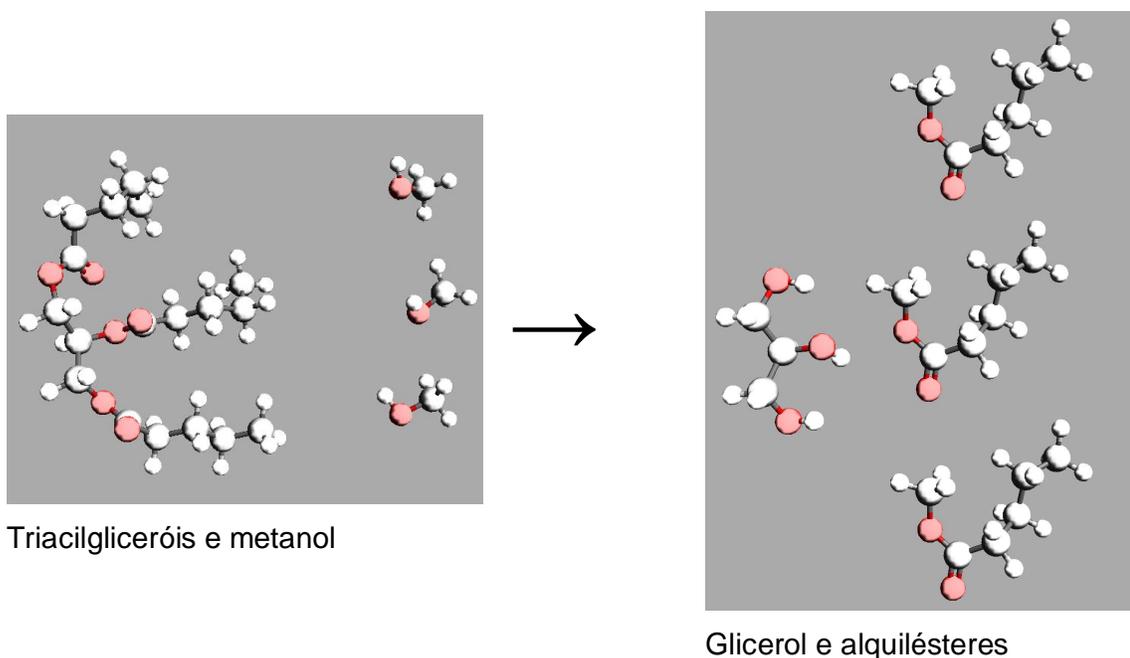


Figura 2.2 - Representação gráfica da transesterificação de um triacilglicerol (triéster) para um éster (monoéster).

### 2.2.1 Matérias-Primas utilizadas na Produção do Biodiesel

As matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel são: óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais. Óleos vegetais e gorduras são basicamente compostos de triacilgliceróis, ésteres de glicerol e ácidos graxos. O termo monoglicerídeo ou diglicerídeo refere-se ao número de ácidos. No óleo de soja, o ácido predominante é o ácido linoléico, no óleo de babaçu, o laurico e no sebo bovino, o ácido esteárico (BIODIESELBR, 2011).

Algumas fontes de matérias-primas que podem ser utilizadas para extração de óleo vegetal são: baga de mamona, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola, semente de maracujá, polpa de abacate, semente de linhaça, semente de tomate e de nabo forrageiro (GÓES, 2006).

Embora algumas plantas nativas apresentem bons resultados em laboratórios, como o pequi, o buriti e a macaúba, sua produção é extrativista e não há plantios comerciais que permitam avaliar com precisão as suas potencialidades. Isso levaria certo tempo, uma vez que a pesquisa agropecuária nacional ainda não desenvolveu pesquisas com foco no domínio dos ciclos botânicos e agrônômico dessas espécies (GENOVESE, 2006).

Para produzir a matéria prima necessária para atender a indústria de biodiesel, impõe-se um dramático investimento em Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação (PD & I), de maneira a promover um adensamento energético das espécies oleaginosas.

### 2.2.1.1 Óleo de soja

O óleo de soja, rico em ácidos graxos poli-insaturados, é amplamente usado em frituras. Contém em média 54% de ácido linoleico (C18:2) e 24% de ácido oléico (C18:1), como pode ser observado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Perfil de ácidos graxos (% m/m) do óleo de Soja

<b>Ácido Graxo</b>	<b>A*</b>	<b>B*</b>
C16:0 Ácido Palmítico	10,84	11,74
C18:0 Ácido Esteárico	3,32	1,99
C18:1 Ácido Oléico	22,60	25,65
C18:2 Ácido Linoleico	55,87	54,27
C18:3 Ácido Linolênico	6,1	4,59
C20:0 Ácido Behênico	0	0,2

Fonte – Adaptado de Sanibal e Filho, 2004 (A\*); Neto et al., 2000 (B\*).

### 2.2.1.2 Óleo de crambe

O crambe é uma oleaginosa pertencente à família das crucíferas, originária da região de transição climática entre temperada e quente, com precipitação moderada, da Etiópia. Durante sua domesticação foi adaptada às regiões secas e frias do Mediterrâneo. Acredita-se que tenha sido inicialmente pesquisado na Rússia, no início do século XX, sendo introduzido nos Estados Unidos na década dos anos 1940 e sendo intensificadas as pesquisas somente nos anos 80. O Reino Unido é o maior consumidor mundial de óleo de crambe que é essencialmente utilizado para a extração de ácido erúcico, empregado na indústria de polímeros e lubrificantes. Pela Tabela 2.2, observa-se que o óleo de crambe possui, em média, 56 % desse ácido (PITOL, BROCH, ROSCOE, 2010).

Tabela 2.2 – Perfil de ácidos graxos (% m/m) do óleo de crambe (*Crambe abyssinica*)

Ácido Graxo	A*	B*	C*
C16:0 Ácido Palmítico	3,4	1,8	2,51
C18:0 Ácido Esteárico	1,1	0,7	1,12
C18:1 Ácido Oléico	17,8	17,2	18,36
C18:2 Ácido Linoléico	6,1	8,7	8,6
C18:3 Ácido Linolênico	2,8	5,2	4,35
C20:0 Ácido Araquídico	1,7	-	1,69
C20:1 Ácido Eicosenóico	6,7	3,4	3,79
C22:0 Ácido Behênico	3,7	2,0	2,14
C22:1 Ácido Erúcico	56,7	56,2	54,77
C24:0 Ácido Lignocérico	-	0,7	0,75
C24:1 Ácido Nervônico	-	1,6	1,42

Fonte – Adaptado de Bondioli et al., 1996, (A\*); Laghetti, Piervigiovanni, Perrino, 1995, (B\*); Pitol, Broch, Roscoe, 2010, (C\*).

### 2.2.2 Estabilidade à Degradação Oxidativa

Os principais fatores que afetam as características do biodiesel são: o comprimento da cadeia, o número de insaturações e a ocorrência de outras funções químicas. Quanto às propriedades inerentes aos combustíveis, como o número de cetano, lubricidade, ponto de névoa, densidade, estabilidade de oxidação, degradação e polimerização, estas podem ser fortemente afetadas se o biodiesel for indevidamente armazenado ou transportado. Mesmo ligações saturadas de ésteres alquílicos, tal como estearato e palmitato podem apresentar alguns efeitos indesejáveis em relação à estabilidade oxidativa (SANTOS et al., 2010).

A degradação do biodiesel decorre de alterações em suas propriedades químicas, ao longo do tempo, devido a reações de natureza hidrolítica, microbiológica e oxidativa com o meio ambiente. Os processos de degradação podem ser acelerados pela exposição ao ar, umidade, metais, luz e calor ou mesmo a ambientes contaminados por microrganismos. Um dos processos a que estão sujeitos os biodieseis produzidos a partir de óleos vegetais são os de degradação oxidativa, também conhecidos como rancificação oxidativa, com graves implicações para o mercado consumidor (TANG *et al*, 2008). Dentre as implicações negativas da degradação oxidativa do biodiesel pode-se destacar o aumento da viscosidade, a elevação da acidez – capaz de gerar processos corrosivos abióticos e a formação de gomas e compostos poliméricos indesejáveis (FERRARI, 2005 apud LUTTERBACH *et al.*, 2006).

A estabilidade à oxidação é, portanto um parâmetro de grande importância, cuja determinação baseia-se na metodologia de ensaio acelerado originalmente proposta por Hadorn & Zurcher (1974), também conhecido como método Rancimat, o qual consiste em expor a amostra a um fluxo de ar (10 L/h) a 110°C. À medida que as reações de formação de compostos de oxidação (ácidos voláteis nestas condições) são intensificadas é verificado um aumento da condutividade. Um súbito incremento é observado no ponto PI, denominado de período de indução, acima do qual se constata um rápido aumento da taxa de oxidação, do índice de peróxido, da absorção de oxigênio e de formação de voláteis. PI é também conhecido como índice de estabilidade à oxidação. Trata-se de um parâmetro comparativo muito utilizado para controle de qualidade de matérias primas e de processo para se avaliar diferentes tipos de óleos, alterações na composição em ácidos graxos, eficiência da adição de antioxidantes, entre outros (DeMan, 1984 apud LUTTERBACH *et al.*, 2006).

Vários testes foram desenvolvidos ou adaptados para indicar o nível de oxidação do biodiesel, entre eles o valor de peróxido, índice de acidez, índice de iodo e viscosidade. A combinação destes índices é geralmente usada para indicar em qual nível se encontra a oxidação do biodiesel. Comparado aos métodos mais comuns, a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é um método mais rápido, mais barato e não requer o uso de solventes e reagentes tóxicos. É um método verde que fornece uma vasta informação estrutural das

características, composição e alterações químicas no biodiesel e ainda pode complementar ou substituir os métodos convencionais (FURLAN *et al*, 2010).

#### *2.2.2.1 Oxidação hidrolítica*

A degradação hidrolítica pode 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. No entanto, o processo mundialmente mais usado para purificação de biodiesel, produzido por meio de catálise alcalina homogênea, consiste na lavagem com água. Assim diante disso, como consequência, o biodiesel precisa ser submetido a uma etapa adicional de secagem, normalmente feita através de aquecimento sob vácuo (VECCHI *et al.*, 2004).

O estudo da absorção de água pelo biodiesel reveste-se de grande importância, isso porque um biodiesel devidamente fabricado, dotado de certificado em concordância com a resolução ANP 07/2008, que limita a um máximo de 500 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.

Estudos realizados por Vieira *et al.* (2006) mostram que o biodiesel de mamona, por conter em sua composição o grupo hidroxila, apresenta sistematicamente uma maior capacidade de retenção de água do que o biodiesel de soja.

#### *2.2.2.2 Degradação oxidativa*

A ocorrência da degradação oxidativa está diretamente relacionada a disponibilidade de ar e a presença de compostos insaturados. O desencadeamento deste processo pode ocorrer via auto-oxidação ou foto-oxidação. Assim como a manteiga tende a sofrer a rancificação a temperatura ambiente, o biodiesel de uma forma geral tende a oxidar-se em maior ou menor grau. A oxidação dos

triacilgliceróis que estão presentes na manteiga leva a formação de compostos com cheiros desagradáveis, enquanto que no biodiesel resulta na liberação de radicais livres e formação de hidroperóxidos que se decompõem ocasionando inúmeros problemas para os motores a diesel.

A auto-oxidação é uma reação em cadeia envolvendo o oxigênio triplete ( $^3\text{O}_2$ ) que ocorre em três estágios: iniciação, propagação e terminação. As razões para a auto-oxidação do biodiesel estão relacionadas a presença de ligações duplas nas cadeias de várias substâncias graxas. Deste modo as diferentes velocidades dependem do número e da posição das duplas ligações (BORSATO, et al., 2010). 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 linoleico e linolênico são ainda mais susceptíveis a auto-oxidação (KNOTHE et al., 2006).

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. 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 triplete ( $^3\text{O}_2$ ), gerando o estado singlete ( $^1\text{O}_2$ ) 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 (FERRARI; SOUZA, 2009).

### 2.3 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

A espectroscopia é um conjunto de técnicas que tem como principal objetivo utilizar uma onda eletromagnética para analisar as propriedades e concentração de uma substância em um determinado meio. Normalmente o espectro eletromagnético é separado em regiões, assim temos as regiões eletromagnéticas do raio-X, ultravioleta no vácuo, ultravioleta, visível, infravermelho próximo, infravermelho médio, infravermelho-longo, micro-ondas e ondas de rádio (OLIVERIA, 2001).

O componente elétrico da onda eletromagnética interage com o componente elétrico da substância em análise e causam alterações na posição relativa dos átomos ou dos elétrons, dependendo da forma que onda eletromagnética interage com a matéria.

Quando uma onda eletromagnética na região do infravermelho médio interage com a matéria ela gera alteração vibracional na molécula, a molécula é dita ter sofrido excitação vibracional. Como as diferentes funções orgânicas (álcool, aldeído, cetona, alcanos, alcenos, alcinos, etc) interagem com diferentes frações da região do infravermelho, podemos utilizar esta característica para identificar e quantificar uma substância. Assim, o grupo álcool sofre uma intensa absorção na região próxima a  $3.000\text{ cm}^{-1}$  (comprimento da onda eletromagnética), já um alcano possui uma absorção da onda eletromagnética próximo á  $2.700\text{ cm}^{-1}$ , diferenciando eletromagneticamente que molécula ou parte desta que se encontra na solução. Assim, qualquer alteração química na substância em estudo deveria reduzir um determinado grupo funcional e aumentar outro, refletindo na redução ou aumento de uma banda na região do infravermelho que é característica daquele grupo funcional (LOPES & FASCIO, 2004).

Na Figura 2.3 temos o espectro de infravermelho do metano (A) e metanol (B), assim, uma oxidação do metano levaria à formação do metanol e os espectros de infravermelho sofreriam alterações acentuadas de posição e intensidade das bandas.

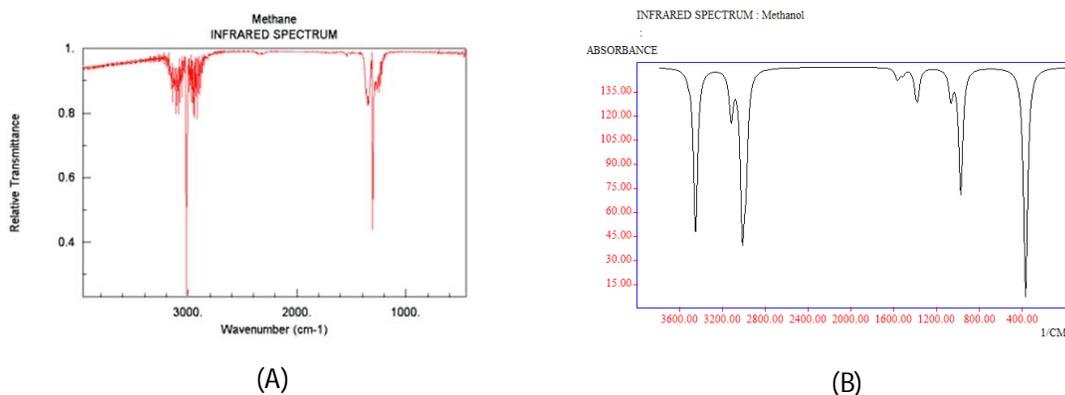


Figura 2.3 - Gráfico com o espectro de absorção do metano (A) e metanol (B) na região do infravermelho médio.

Já espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV/Vis) induz outra alteração na matéria, esta é o rearranjo dos elétrons nos vários orbitais moleculares que a molécula possui, assim, um elétron que se encontra em um dado orbital molecular é “transportado” para outro orbital molecular de maior energia devido à ação da onda eletromagnética sobre a matéria. Este efeito se deve à maior energia que esta onda possui em relação à onda eletromagnética na região do infravermelho. Em um caso extremo esta onda pode induzir oxidação, rearranjo e quebra molecular. Entretanto, da mesma forma que na região do infravermelho, existe determinado grupo funcional que absorve em uma determinada região do espectro UV/Vis e a alteração na composição deste componente é monitorado nesta região eletromagnética de forma mais exata que na região do infravermelho (TREVISAN & POPPI, 2006).

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

Toda a parte experimental foi realizada em laboratório pertencente à Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Campus Cascavel/PR e a medida do infravermelho no Campus Toledo/PR.

#### 3.1 MATÉRIA-PRIMA

O óleo bruto de crambe foi obtido da “Fundação MS Para Pesquisa e Difusão de Tecnologias Agropecuárias” – Maracaju/MS, o qual foi extraído dos grãos via prensagem mecânica sem adição de qualquer solvente.

O óleo degomado de soja foi obtido da agroindústria DIPLOMATA, instalada na cidade de Cascavel – PR e deixou-se este em estufa a 60°C por 12 horas para retirada de eventual excesso de água.

##### 3.1.2 Análises Qualitativas

Os óleos utilizados para a síntese do biodiesel foram caracterizados em função de algumas propriedades que podem afetar a obtenção final do biocombustível. Entre elas o índice de acidez, densidade e a viscosidade cinemática.

##### 3.1.2.1 Índice de acidez

O índice de acidez é definido pela quantidade de alcali, expressa em miligramas de KOH por g de amostra que é necessário para atingir o ponto de viragem da titulação de amostra. Este ponto informa o quanto há de ácidos graxos livres, provenientes dos triacilgliceróis hidrolisados na amostra original (CUNHA, 2008).

Sendo assim, para determinar a acidez utilizou-se 2 g da amostra em um Becker e adicionou-se 25 mL de solução de éter – álcool (2:1) previamente neutralizado com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 N. Adicionado duas gotas de indicador (fenolftaleína), e titulado com solução de NaOH 0,1 N até atingir a coloração rósea (ponto de viragem).

Para efeito de cálculo utilizou-se a equação 1:

$$I.A = \frac{V * f * 5,61}{P} \quad (1)$$

Em que:

I.A = Índice de Acidez (%)

V = volume de solução de hidróxido de sódio a 0,1 N gasto na titulação;

f = fator da solução de hidróxido de sódio;

P = massa em gramas da amostra

5,61 = equivalente grama do KOH

### 3.1.2.2 Densidade a 20°C, g.cm<sup>-3</sup>

Para a medida da densidade utilizou-se um picnômetro. O picnômetro é um pequeno frasco de vidro construído cuidadosamente de forma que o seu volume seja invariável. Ele possui uma abertura suficientemente larga e tampa muito bem esmerilhada, provida de um orifício capilar longitudinal.

Para calibrar o picnômetro, pesou-se este em balança analítica com quatro casa decimais, logo completou-se este com água destilada e manteve-se a temperatura de 20°C em banho termostático, em seguida pesou-se a amostra. A densidade da água destilada a 20°C foi considerada como sendo 0,998203 g.cm<sup>-3</sup> (BACCAN et al, 2003), com isto foi possível determinar o volume do picnômetro através da fórmula 2:

$$D = \frac{m}{V} \quad (2)$$

Em que:

D= Densidade (g.mL<sup>-1</sup>)

m= Massa (g)

V= volume (mL)

Em seguida, com o volume do picnômetro conhecido, foi possível determinar as densidades dos óleos com amostras também submetidas ao banho termostático a 20°C.

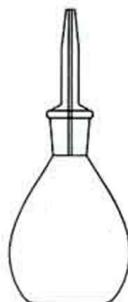


Figura 3.1 – Esquema do picnômetro.

### 3.1.2.3 Viscosidade cinemática a 40°C, $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$

A viscosidade de um material pode ser definida como a propriedade física dos fluidos que caracteriza a sua resistência ao escoamento (REI, 2007). Esta propriedade é variável nos óleos vegetais e dependente, do grau de insaturação e tamanho das cadeias graxas que os compõem. Podendo também ser influenciada pela presença de ramificações e posicionamento das insaturações.

A viscosidade foi obtida através de um viscosímetro capilar Cannon-Fenske em banho termostático a 40°C, no qual consiste em medir o tempo necessário para que um volume de líquido flua pelo capilar sob a ação da gravidade e multiplicado este tempo pela constante do viscosímetro.

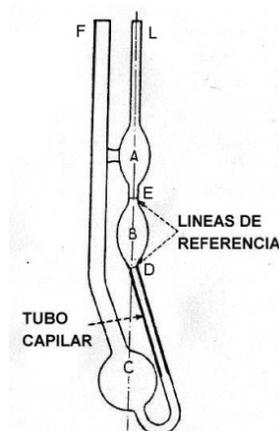


Figura 3.2 – Esquema do viscosímetro Cannon-Fenske.

## 3.2 SÍNTESES DO BIODIESEL

Os biodieseis foram obtidos pela reação de transesterificação (Figura 3.3) via rota alcalina. O álcool escolhido para a reação foi o Metanol e o catalisador o

hidróxido de potássio (KOH). A reação foi baseada na relação estequiométrica entre os triglicerídeos e o álcool escolhido, sendo que a quantidade de catalisador e de álcool foram estabelecidos como percentual em relação ao volume de óleo.

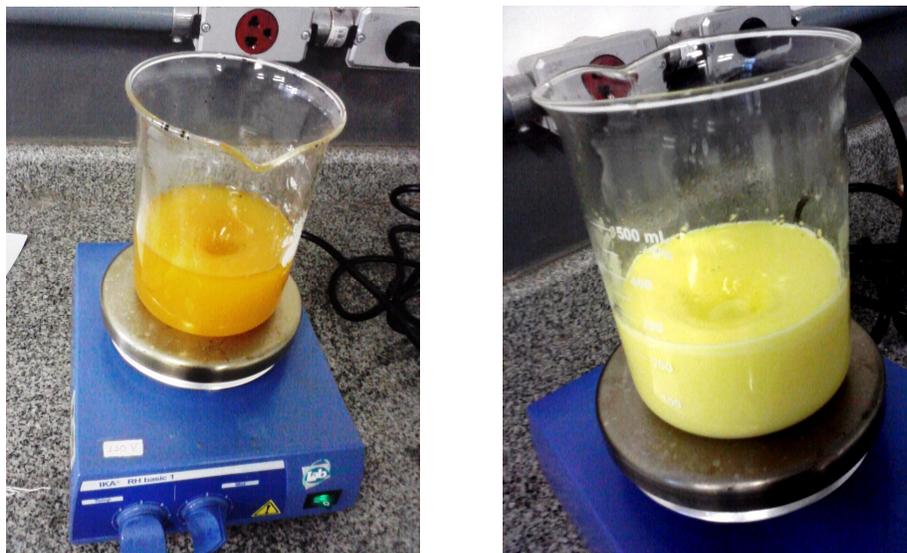


Figura 3.3 – Etapa da transesterificação do óleo de soja e de crambe.

### 3.2.1 Biodiesel de Crambe

Para a síntese do biodiesel de crambe foi utilizada a relação percentual de 25% de álcool (metanol) e 0,8% de catalisador (KOH) em razão do volume de óleo (500 ml). O óleo foi colocado sob agitação mecânica constante e aquecido a 60°C, logo a mistura álcool + catalisador (metóxido de potássio) foi adicionado para dar início a reação de transesterificação. Manteve-se a temperatura e a agitação por 30 minutos para garantir a máxima eficiência da reação. Ao término do tempo de reação transferiu-se todo o conteúdo para um funil de separação, deixando a mistura em decantação por 24 horas para garantir a total separação da glicerina. O glicerol, por ser mais denso, deposita-se na parte inferior do funil (Figura 3.4) possibilitando sua separação do biodiesel.

A lavagem para a remoção de excesso de catalisador e de eventuais triacilgliceróis ou ácidos graxos livres que não reagiram, foi feita com água destilada a 80°C em quantidades de um terço do volume inicial de óleo (Figura 3.5). Sendo repetida tantas vezes foram necessárias para que o indicador fenolftaleína não apresentasse reação à água de lavagem. Logo deixou-se o biodiesel em estufa a

65°C por 12 horas, para remover o excesso de água, e em seguida esperou-se atingir a temperatura ambiente em dessecador.

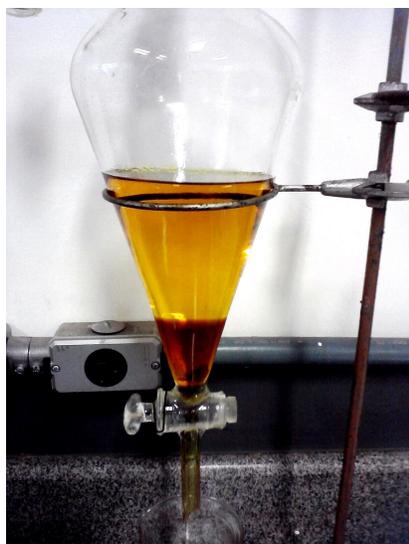


Figura 3.4 – Separação de fases, após a reação de transesterificação.



Figura 3.5 – Etapa de lavagem do biodiesel.

### 3.2.2 Biodiesel de Soja

Para a síntese do biodiesel de soja foi utilizada a metodologia descrita no item 3.2.1, apenas alterando a porcentagem do catalisador para 1% em relação ao volume de óleo inicial.

A lavagem para a remoção de excesso de catalisador e de eventuais triglicerídeos ou ácidos graxos livres que não reagiram, foi feita com água destilada a 80°C em quantidades de um terço do volume inicial de óleo. Sendo repetida tantas vezes foram necessárias para que o indicador fenolftaleína não apresentasse reação à água de lavagem (Figura 3.6). Logo deixou-se o biodiesel em estufa a 60°C por 12 horas, para remover o excesso de água, e em seguida esperou-se atingir a temperatura ambiente em dessecador.



Figura 3.6 – Água de lavagem do biodiesel, ambas contendo fenolftaleína: a primeira apresentando coloração rósea devido à presença do catalisador hidróxido de potássio e a segunda sem reação revelando indício de que ocorreu a total remoção do catalisador do biodiesel.

### 3.3 TESTE ACELERADO DE OXIDAÇÃO

Para determinar a estabilidade oxidativa dos biodieseis estes foram submetidos a stress térmico em estufa, deixando as amostras por diferentes períodos de tempo e coletando alíquotas para obter parâmetros para construção de gráficos comparativos de estabilidade ao stress submetido. Também foram utilizados limalhas de ferro e cobre para contaminar o biodiesel e catalisar o efeito, podendo assim, comparar com as amostras isentas de contaminação por metais.

Os parâmetros avaliados, para acompanhar o processo de oxidação, foram a viscosidade cinemática, o índice de refração e o perfil de absorção na região do infravermelho.

#### 3.3.1 Oxidação Térmica a 130°C

As amostras foram submetidas, em estufa, a uma temperatura variando de 128 e 130°C (Figura 3.7). Para isto, utilizavam-se beakers de 250 mL contendo um volume de 100 mL de amostra, e em intervalos de 3 horas retirava-se uma alíquota para posterior análise.



Figura 3.7 – Amostras, em beckers, submetidas ao stress térmico em estufa.

Além das amostras puras fizeram-se blends entre os biodieseis de crambe e soja, na proporção de 5, 10 e 20% de biodiesel de crambe, em relação ao volume final.

#### 3.3.1.1 Contaminação por metais

Com o intuito de analisar a oxidação do biodiesel por contaminação de metais, coletou-se em indústrias situadas na região de Cascavel – PR, limalhas (restos de processos de usinagem) de ferro (baixo teor de carbono) e bronze (90% de cobre), e homogeneizou-se utilizando peneiras de 2 e 0,1mm, fazendo com que as partículas de metais utilizadas não fossem inferiores a 0,1 mm e nem superiores a 2 mm. Sendo assim, possibilitou-se uma maior superfície de contato dos metais com o biodiesel acarretando em uma maior reação quando comparado com uma superfície de contato menor.

As proporções de metais utilizados foram de 50% em relação ao peso do biodiesel contido em cada becker. Com as amostras contaminadas levaram-se estas a estufa a 130°C e promoveu-se agitação destas em intervalos de hora em hora retirando-se alíquotas a cada três horas (Figura 3.8).



Figura 3.8 - Biodiesel puro (a); biodiesel contaminado com ferro (b); biodiesel contaminado com bronze.

### 3.3.2 Monitoramento do Estado de Oxidação

Para acompanhar a estabilidade do biodiesel considerou-se a viscosidade cinemática como parâmetro base, juntamente fez-se a leitura do índice de refração e o perfil de absorção do espectro na região do infravermelho.

#### 3.3.2.1 Viscosidade cinemática

Utilizou-se a viscosidade cinemática como parâmetro base, sendo que as normas ASTM D6751; EM14214; ANP 07/2008, consideram o intervalo adequado entre  $1,9 - 6,0 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  para biodieseis (LÔBO et al., 2009). Para isto, obteve-se a viscosidade cinemática das alíquotas submetidas ao stress térmico como descrito no item 3.1.2.3.

#### 3.3.2.2 Índice de refração a 40°C

O índice de refração é uma relação entre a velocidade da luz no vácuo ( $c$ ) e a velocidade da luz em um determinado meio. O índice de refração é característico para cada tipo de óleo e está relacionado com o grau de insaturação das ligações, compostos de oxidação e tratamento térmico. Este índice aumenta com o número de duplas ligações, conjugações e tamanho da cadeia hidrocarbonada (PAUL; MITTAL, 1997).

Utilizou-se um refratômetro de Abbé (Figura 3.9) para determinar o índice de refração, seguindo-se o método proposto pela AOCS (American Oil Chemists

Society), no qual indica utilizar o aparelho a temperatura constante de 40°C para realizar as leituras (JORGE et al., 2005).

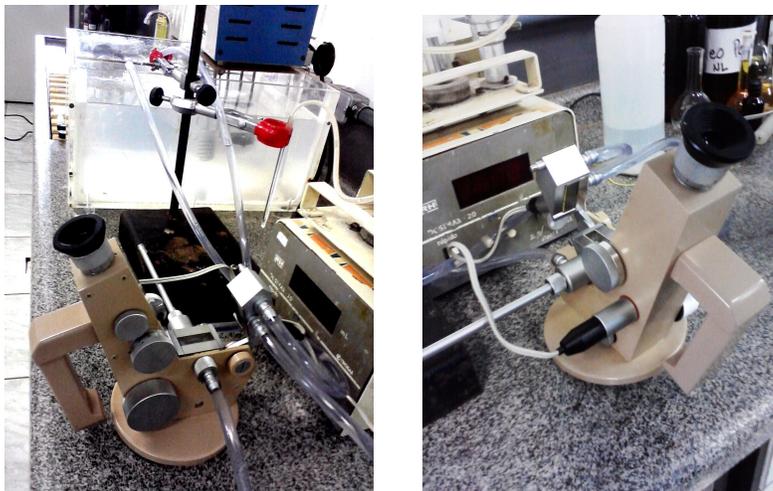


Figura 3.9 – Refratômetro de Abbé, instrumentação utilizada para obter o índice de refração.

### 3.3.2.3 Espectroscopia no infravermelho

Utilizou-se um espectrômetro de infravermelho da Perkin Elmer (Figura 3.10), o qual foi ajustado para obter o espectro entre 4000 e 2800  $\text{cm}^{-1}$  em suporte com janelas de KBr e separador de 0,50mm. Com as bandas das amostras coletadas, plotou-se um gráfico com todas as amostras podendo assim verificar diferenças nas bandas espectrais conforme o nível de oxidação dos biodieseis.



Figura 3.10 – Espectrômetro de infravermelho da Perkin Elmer.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados foram organizados em gráficos e tabelas, sendo que esta seção foi dividida em análise da matéria-prima utilizada para produzir o biodiesel e a avaliação do comportamento oxidativo deste biocombustível.

### 4.1 MATÉRIA-PRIMA

Pela Tabela 4.1, observa-se que o óleo de crambe apresentou uma viscosidade cinemática de  $49,4 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$  muito superior se comparada ao do óleo de soja ( $31,5 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ ). Isto pode ser explicado devido a alta concentração de ácidos graxos de cadeia longa, contendo 22 átomos de carbono (ácido erúxico), já o óleo de soja não apresenta quantidades expressivas de ácidos graxos com cadeia superior a 18 átomos de carbono, e associado a isto, possui uma elevada quantidade de ligações insaturadas que propicia a diminuição da viscosidade, como pode ser verificado na Figura 4.1.

Tabela 4.1 – Propriedades analisadas das matérias-primas utilizadas para a síntese dos biodieseis

	Óleo Soja	Óleo Crambe
Índice de Acidez ( $\text{mg de KOH.kg}^{-1}$ )	0,47	0,68
Densidade ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	0,9138	0,9055
Viscosidade ( $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ )	31,5	49,4

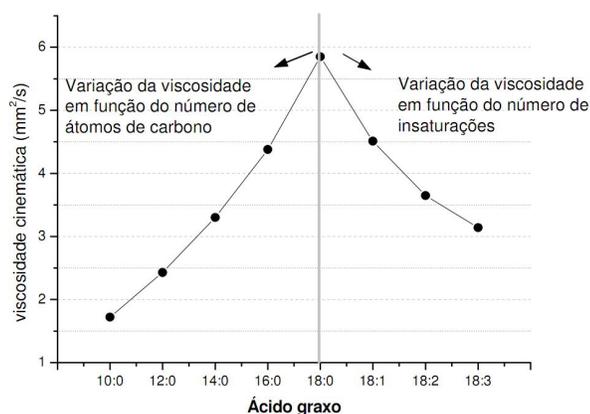


Figura 4.1 - Viscosidade cinemática dos ésteres metílicos derivados de diferentes ácidos graxos (GARCIA, 2006).

## 4.2 COMPORTAMENTO OXIDATIVO DO BIODIESEL

Esta seção foi dividida em subseções, conforme a técnica utilizada para o estudo da estabilidade do biocombustível.

### 4.2.1 Análises pela Viscosidade Cinemática

A viscosidade é a medida da resistência oferecida pelo líquido ao escoamento, para o biodiesel seu controle visa permitir uma boa vaporização do óleo e preservar sua característica lubrificante. Viscosidades abaixo da faixa podem levar ao desgaste excessivo nas partes do sistema que são auto lubrificadas, vazamento na bomba de combustível e danos ao pistão. Viscosidades superiores à faixa podem levar a um aumento do trabalho da bomba de combustível, que trabalhará forçada aumentando seu desgaste. A má vaporização do combustível, devido à viscosidade, causa uma combustão incompleta e aumento da emissão de fumaça e material particulado, prejudicando o meio ambiente e desperdiçando combustível. Sendo que Msipa et al. (1983) citado por Castellaneli et. al. (2008), apontam a tensão superficial e a viscosidade como sendo os parâmetros críticos na previsão de que haverá ou não atomização apropriada para um dado combustível.

A viscosidade não é só dependente do tamanho da cadeia molecular, mas também do grau de oxidação. Sendo assim, a viscosidade pode fornecer informações importantes da cinética de oxidação e servir de indicativo da qualidade do biocombustível.

Nesta seção foi estudado o efeito do stress térmico na presença e ausência de metais no biodiesel de soja e crame. A Figura 4.2 representa o comportamento viscosimétrico do óleo de soja em stress térmico na ausência e presença de ferro e cobre. Segundo os resultados mostrados na Figura 4.2 o biodiesel de soja tem uma estabilidade térmica ao redor de 16 horas, após este período sua viscosidade aumenta indicando um início de oxidação.

A presença do metal Ferro não altera visivelmente sua viscosidade, indicando que dentro do período estudado este metal não causa uma catálise na oxidação do biodiesel de soja, o oposto é verificado para o bronze, esta liga metálica praticamente reduziu o período de indução para a oxidação do biodiesel pela metade, ou seja, o cobre presente na liga é um catalisador à oxidação do biodiesel

de soja.

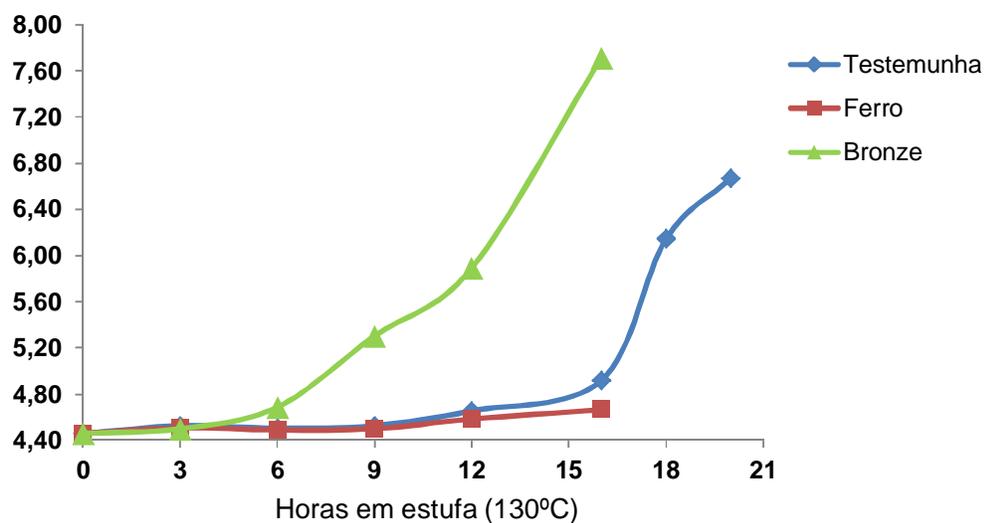


Figura 4.2 – Viscosidade cinemática do biodiesel de soja, contaminado com metais, em função do tempo de exposição ao stress térmico.

Inicialmente os estudos viscosimétricos realizados com o biodiesel de óleo de crambe (Figura 4.3) indica que este possui uma estabilidade termo-oxidativa maior que o óleo de soja, necessitando de 21 horas para causar uma alteração na viscosidade semelhante a 17 horas no biodiesel de soja.

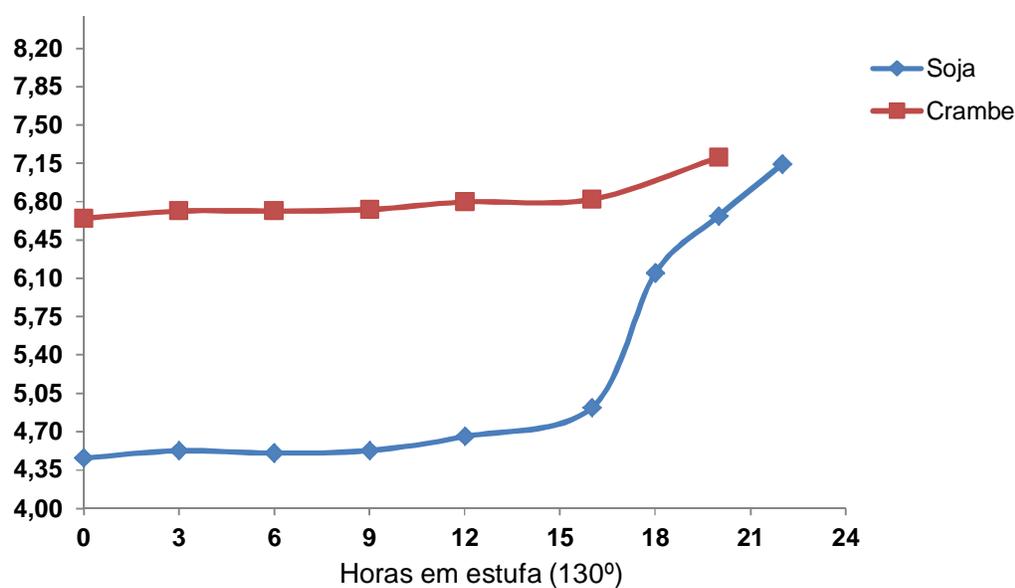


Figura 4.3 – Viscosidade cinemática dos biodieseis de crambe e soja em função do tempo de exposição ao stress térmico.

O efeito dos metais na alteração da viscosidade observados para o biodiesel de soja também são verificados no biodiesel de crambe (Figura 4.4). Para o ferro não se verifica alteração acentuada na viscosidade, mas o bronze causa uma alteração significativa na viscosidade do biodiesel, reduzindo o tempo de estabilidade oxidativa deste biocombustível.

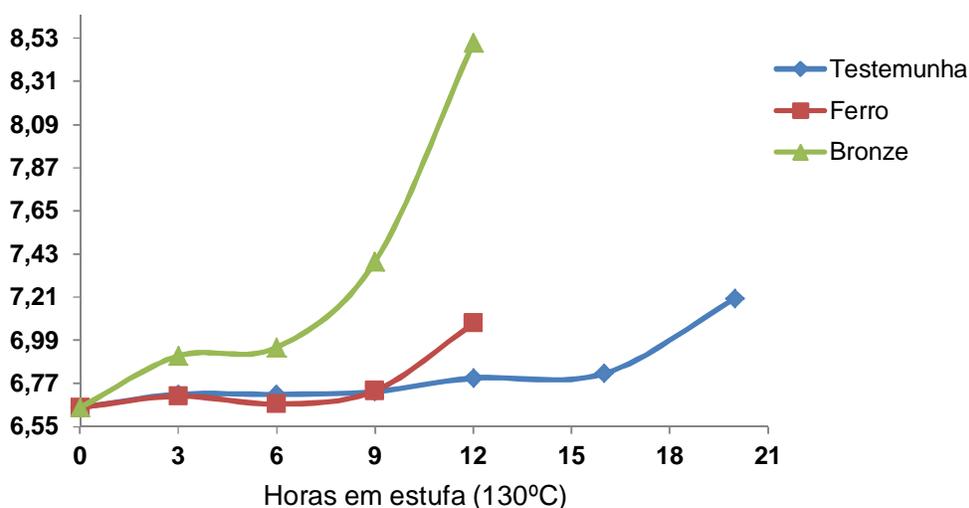


Figura 4.4 – Viscosidade cinemática do biodiesel de crambe, contaminado com metais, em função do tempo de exposição ao stress térmico.

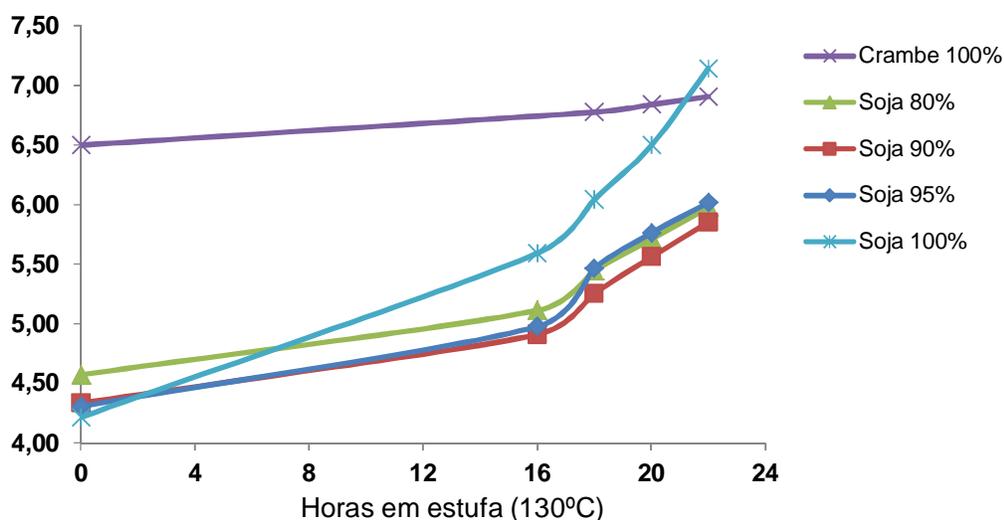


Figura 4.5 – Viscosidade cinemática de blends de biodiesel de soja/crambe em função do tempo de exposição ao stress térmico.

Na Figura 4.5 temos o estudo viscosimétrico do biodiesel de soja, crambe e sua blenda (soja/crambe) com 5, 10 e 20% de biodiesel de crambe misturado no biodiesel de soja. Verificamos que após 16 horas a alteração das viscosidades dos biodieseis e suas blends seguem uma alteração linear, com as seguintes equações (Figura 4.6):

$$\text{Biodiesel de soja: } y=0,2554x+1,4658 \quad (R^2=0,9913) \quad (3)$$

$$\text{Biodiesel de crambe: } y=0,028x+6,283 \quad (R^2=0,9848) \quad (4)$$

$$\text{Blenda (Soja 80/Crambe 20): } y=0,1432x+2,84093 \quad (R^2=0,997) \quad (5)$$

Estas equações podem ser associadas à cinética de oxidação onde a inclinação indica a variação da viscosidade por hora. Segundo estes valores as blends dos biodieseis de soja/crambe reduz a alteração viscosimétrica em cerca de 43,9%, ou seja, causa uma estabilização térmica do biodiesel de soja de 43,9% e este efeito é de mesma ordem de grandeza para as blends de 5 e 10%.

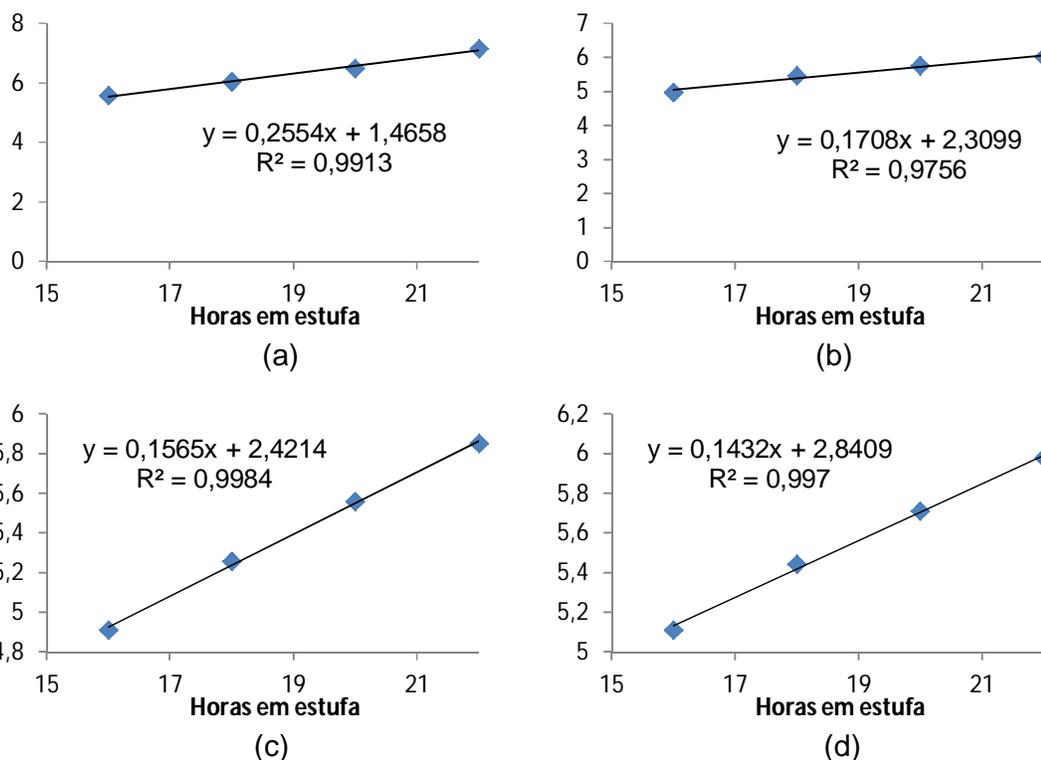


Figura 4.6 – Linhas de tendência da alteração viscosimétrica, onde a inclinação indica a variação da viscosidade por hora (a= soja 100%; b= soja 95%; c= soja 90%; d= soja 80%).

### 4.2.3 Análises com Índice de Refração

O índice de refração é a relação entre a velocidade da luz no vácuo pela do meio de propagação, para um líquido puro e inerte assume um valor característico daquele líquido e sua alteração indica uma contaminação ou degradação daquele líquido. Assim, nesta seção foi obtido o índice de refração dos biodieseis e suas blends de forma a confirmar a termo-oxidação do biodiesel.

Na Tabela 4.2 temos o índice de refração do biodiesel de soja e sua mistura com ferro e bronze. Segundo os valores obtidos a alteração nesta grandeza se torna significativa após 6 horas de tratamento térmico para o biodiesel de soja puro e sua mistura com o ferro, para a mistura com o bronze a alteração é significativa apenas com 3 horas de tratamento térmico, ou seja, na metade do tempo observado para o biodiesel de soja puro.

Tabela 4.2 – Índice de refração do biodiesel de soja em função do tempo de exposição ao stress térmico, em estufa (130°C), na presença da contaminação por metais

<b>Tempo (hr)</b>	<b>Testemunha</b>	<b>Ferro</b>	<b>Bronze</b>
<b>0</b>	1,4500	1,4500	1,4500
<b>3</b>	1,4503	1,4503	1,4509
<b>6</b>	1,4503	1,4503	1,4513
<b>9</b>	1,4509	1,4509	1,4528
<b>12</b>	1,4510	1,4509	1,4538
<b>16</b>	1,4518	1,4513	1,4560
<b>20</b>	1,4543	1,4529	1,4599

Os valores de índice de refração para o biodiesel de óleo de crambe são mostrados na Tabela 4.3. Nesta, verifica-se que alteração nesta grandeza é mínima para o biodiesel de crambe, mesmo após 20 horas a 130°C, confirmando a maior estabilidade deste biodiesel em relação ao óleo de soja. Semelhantes aos resultados observados no estudo viscosimétrico a presença do ferro causa pouca alteração no biodiesel de crambe. O bronze tem um efeito maior na alteração do índice de refração, mas esta variação é menor daquela observada para o bronze na presença de biodiesel de soja, ou seja, o efeito oxidativo do bronze é menor no óleo de crambe sendo que este biodiesel poderia ser um inibidor de catálise da oxidação metálica.

Tabela 4.3 – Índice de refração do biodiesel de crambe em função do tempo de exposição ao stress térmico, em estufa (130°C), na presença da contaminação por metais

Tempo (hr)	Testemunha	Ferro	Bronze
0	1,4497	1,4497	1,4497
3	1,4499	1,4499	1,4501
6	1,4490	1,4499	1,4509
9	1,4499	1,4500	1,4513
12	1,4500	1,4505	1,4523
16	1,4503	1,4505	1,4520
20	1,4507	1,4509	1,4538

Os valores de índice de refração para as blendas de biodiesel de óleo de soja e crambe são mostrados na Tabela 4.4. Nesta confirmamos que a mistura de biodiesel de soja e crambe é estabilizada frente ao biodiesel de soja puro. Segundo estes resultados a alteração no índice de refração do biodiesel de soja é 0,0042 e para suas blendas são 0,0028, 0,0025 e 0,0022 para 5, 10 e 20% de biodiesel de crambe, respectivamente. Em relação ao biodiesel de soja seria uma estabilização de 33,3, 41,4 e 47,6%, para as blendas com 5, 10 e 20 % de biodiesel de crambe, respectivamente.

Tabela 4.4 – Índice de refração de blendas entre biodieseis de soja e crambe em função do tempo de exposição ao stress térmico em estufa (130°C)

Tempo (hr)	Soja 100%	Soja 95%	Soja 90%	Soja 80%	Soja 0%
0	1,4503	1,4503	1,4503	1,4503	1,4497
16	1,4529	1,4520	1,4520	1,4520	1,4497
18	1,4539	1,4523	1,4520	1,4520	1,4501
20	1,4540	1,4529	1,4525	1,4523	1,4503
22	1,4545	1,4531	1,4528	1,4525	1,4503

#### 4.2.4 Análises com Espectroscopia no Infravermelho

##### 4.2.4.1 Biodiesel puro submetido ao stress térmico

A varredura do espectro no infravermelho mostra uma variação intensa na região de absorção entre 3500 e 3400  $\text{cm}^{-1}$ , correspondendo a uma harmônica da região de grupamento carbonila (1600 – 1700  $\text{cm}^{-1}$ ). Conforme maior o tempo de submissão ao stress térmico maior é a alteração desta região do espectro, reduzindo

a transmitância nesta região devido a formação do grupamento da carbonila que absorve nesta região espectral.

O biodiesel de crambe apresentou uma variação menor, passando de 60% de Transmitância para 35% em 20 horas de stress térmico (Figura 4.7), enquanto que o biodiesel de soja passou de 60% para apenas 10% no mesmo período de tempo (Figura 4.8), conseqüentemente, no mesmo período de tempo houve uma maior formação de grupos carbonila no biodiesel de soja que no de crambe.

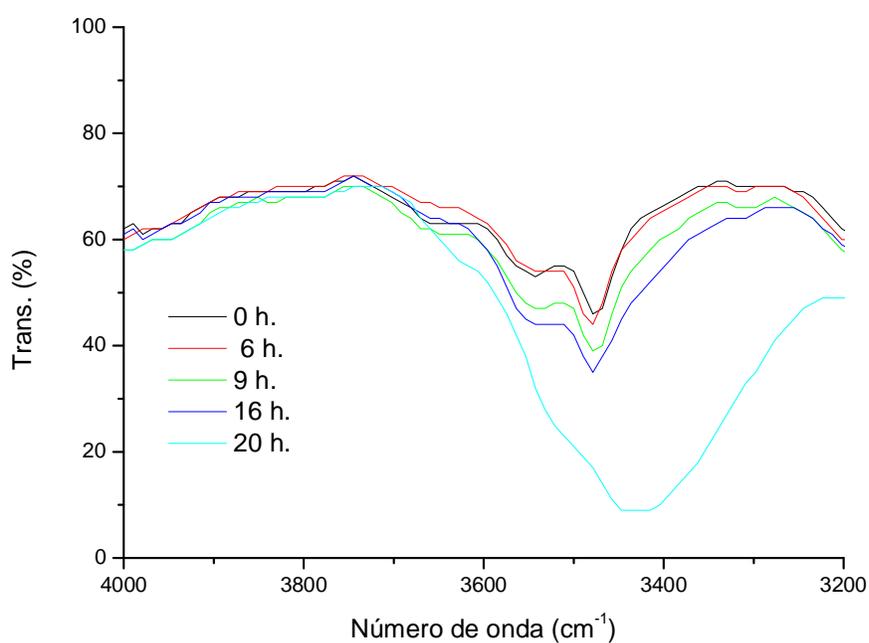


Figura 4.7 – Espectro infravermelho do biodiesel de soja em função da exposição ao stress térmico.

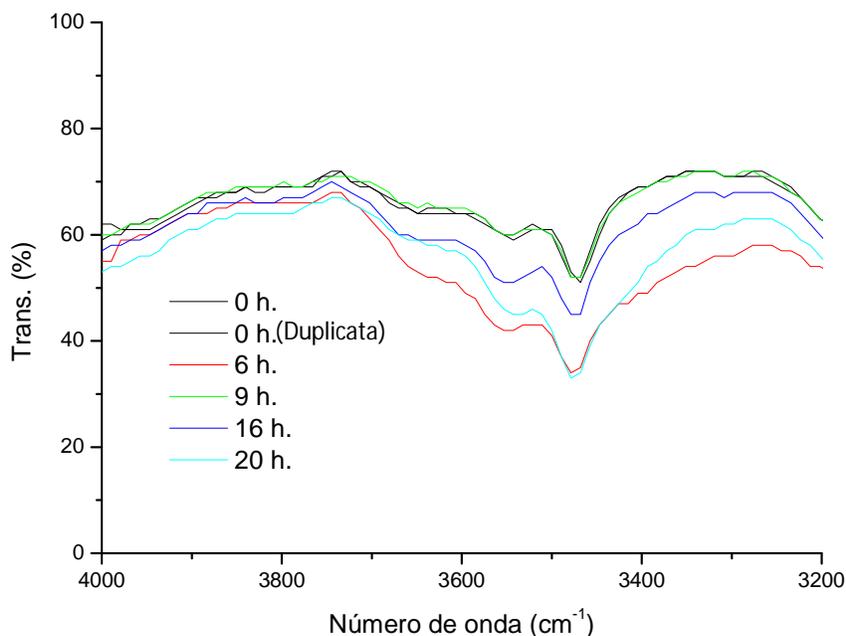


Figura 4.8 – Espectro infravermelho do biodiesel de crambe em função da exposição ao stress térmico.

Assim, a formação da banda correspondente à carbonila é menos acentuada para o biodiesel de crambe, confirmando sua estabilidade termo-oxidativa.

#### 4.2.4.2 Biodiesel contaminado com metais submetido ao stress térmico

A varredura do espectro no infravermelho mostra uma variação na região de absorção do grupamento carbonílico ( $3500 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ ) para a solução contendo soja e bronze, dependente do tempo de termo-oxidação. A presença de bronze intensifica esta variação (Figura 4.9), fazendo que a transmitância do biodiesel de soja na presença do bronze sujeita a 16 horas de aquecimento seja semelhante a de 20 horas de aquecimento sem este metal (Figura 4.7).

Conforme maior o tempo de submissão ao stress térmico maior é a alteração da região do espectro associado à formação da carbonila. Entretanto o biodiesel de crambe contaminado com cobre apresentou uma variação similar ao biodiesel de crambe puro na região de  $3400 \text{ a } 3500 \text{ cm}^{-1}$ , passando de 60% de Transmitância para 35% em 20 horas de stress térmico (Figura 4.10).

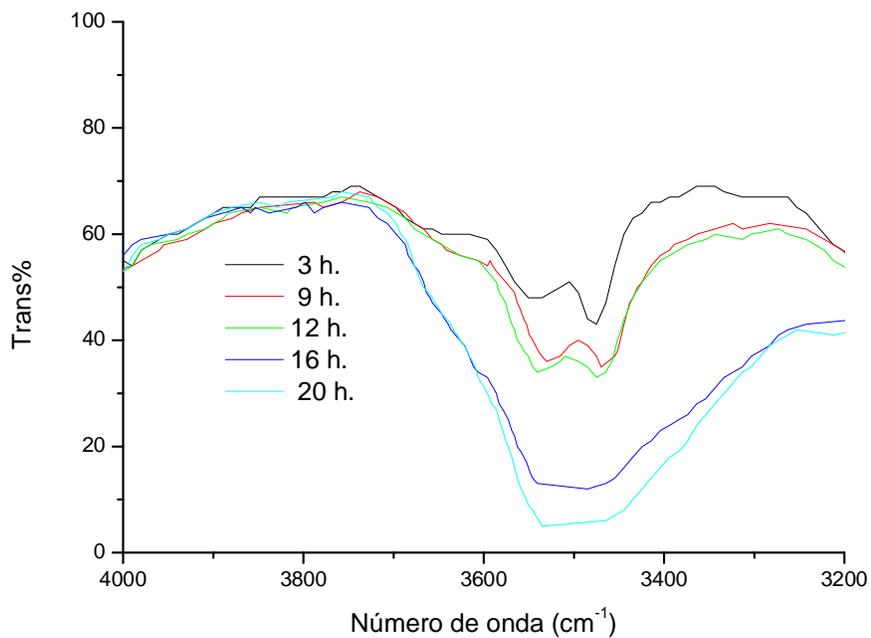


Figura 4.9 – Espectro infravermelho do biodiesel de soja contaminado com cobre em função da exposição ao stress térmico.

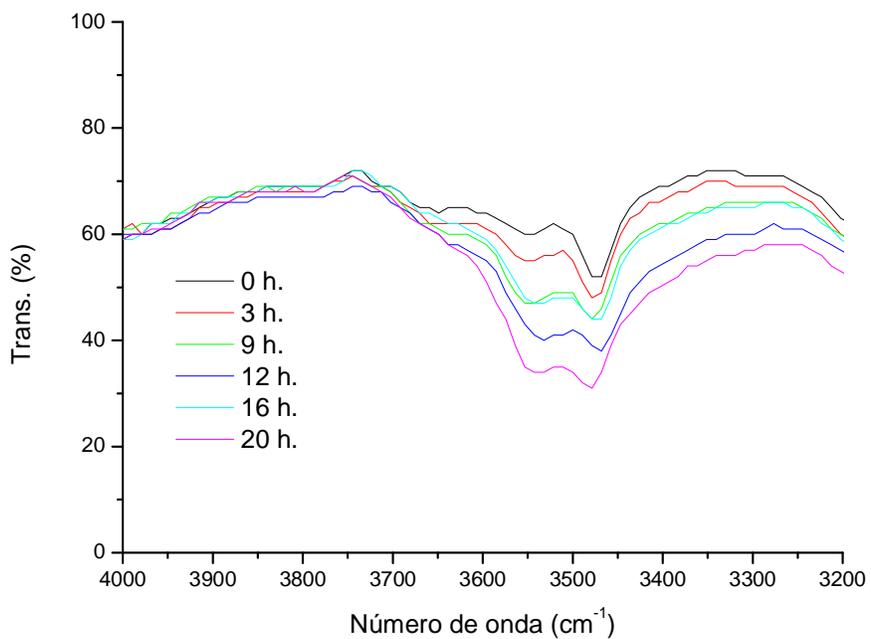


Figura 4.10 – Espectro infravermelho do biodiesel de crambe contaminado com cobre em função da exposição ao stress térmico.

A variação do espectro no infravermelho, na região do grupamento carbonílico ( $3500 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ ), foi menor na presença de ferro indicando uma interferência menos acentuada deste metal em comparação com o cobre para o grupamento carbonílico (Figuras 4.11 e 4.12). Sendo que, em ambos os biodieseis contaminados, este metal induziu uma menor variação do espectro correspondente ao grupamento carbonílico, quando comparado ao biodiesel puro, mesmo no tempo final de exposição ao stress térmico, 20 horas, reduzindo a formação de grupos carbonílicos quando comparado com os biodieseis de soja e crambe puros (Figuras 4.7 e 4.8).

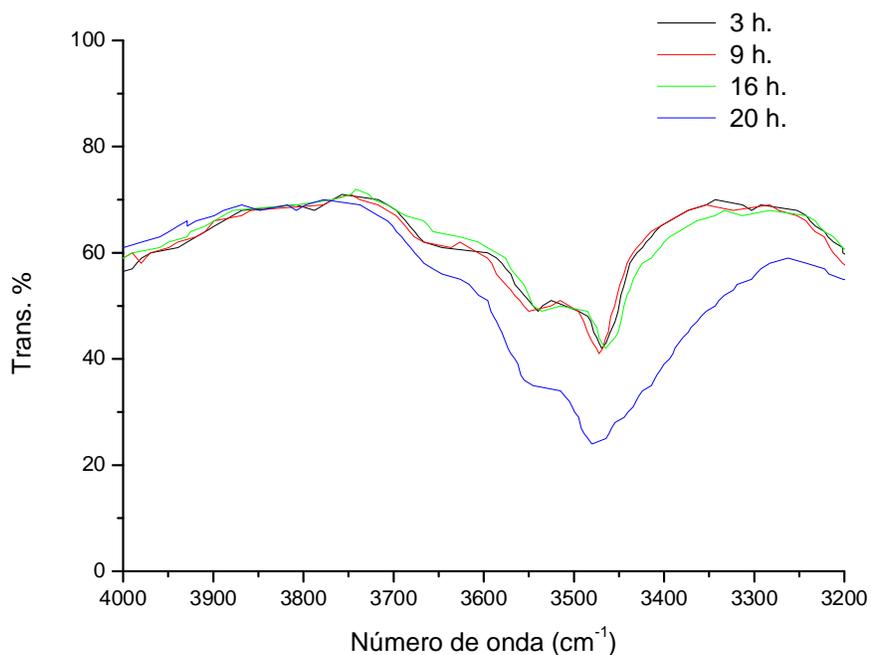


Figura 4.11 – Espectro infravermelho do biodiesel de soja contaminado com ferro em função da exposição ao stress térmico.

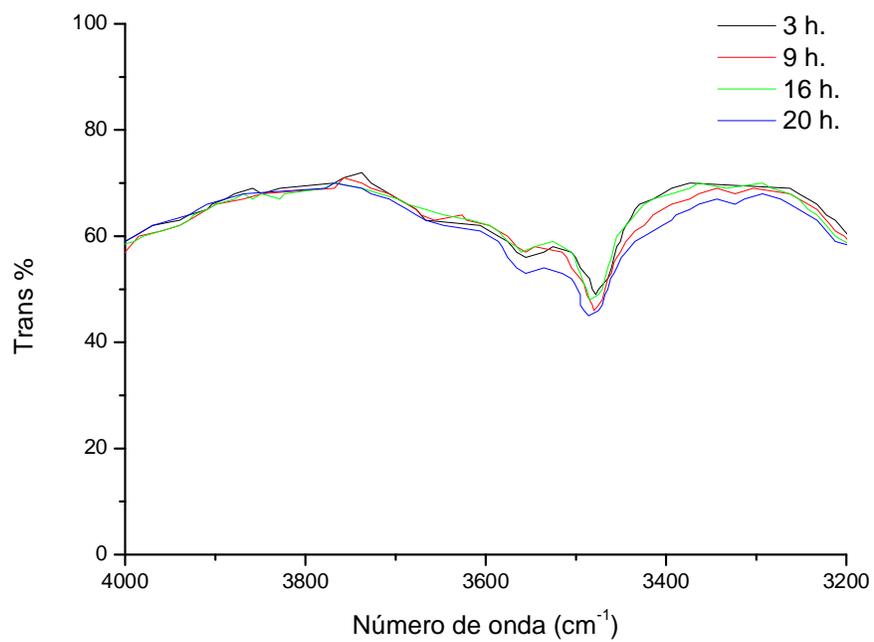


Figura 4.12 – Espectro infravermelho do biodiesel de crambe contaminado com ferro em função da exposição ao stress térmico.

## 5. CONCLUSÕES

Segundo os resultados analisados neste trabalho o biodiesel de crambe é mais estável que o biodiesel de soja.

A mistura de biodiesel de soja com crambe aumenta sua estabilidade frente ao biodiesel de soja puro.

Entre os metais estudados o cobre tem uma capacidade acentuada de aumentar a viscosidade, índice de refração e grupos carbonílicos indicando que este metal oxida o biodiesel de soja e crambe, entretanto, este último sofre uma alteração menos acentuada.

No caso do ferro não se verificou um efeito termo-oxidativo, em alguns casos houve até uma estabilização do biodiesel de soja, indicada pelos estudos com índice de refração e infravermelho, já para o biodiesel de crambe os estudos de infravermelho demonstraram estabilização para a formação de grupamentos carbonílicos.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP – Agência do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim mensal de Biodiesel Janeiro de 2010.**

BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S.; BARONE, J.S., **Química Analítica Quantitativa Elementar**, 3ªed., 3ª reimpressão, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 2003, p.292.

BIODIESELBR. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com>> Acesso em: 10 Maio de 2011.

BORSATO, D.; ANTONIA, L. H. D.; GUEDES, C. L. B.; MAIA, E. C. R.; FREITAS, H. R.; MOREIRA, I.; SPACINO, K. R. Aplicação do delineamento simplex-centroide no estudo da cinética da oxidação de Biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos. **Quím. Nova**, Vol. 33, No.8, 1726-1731, 2010.

BUAINAIN, M. **Cadeia Produtiva da Agroenergia, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.** – BRASÍLIA: MAPA/SPA. 112 p. 2007.

CASTELLANELLI, M.; SOUZA, S. N. M.; SILVA, S. L.; KAILER, E. K. Desempenho de motor ciclo Diesel em bancada dinâmométrica utilizando misturas diesel/biodiesel. **Eng. Agríc.**, Vol. 28, No.1, 145-153, 2008.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento de safra brasileira: grãos, nono levantamento, junho 2010. Brasília, **Conab**, 2010.

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Quím. Nova**, Vol.32, No.1, 106-111, 2009.

FURLAN, P. Y.; WETZEL, P.; JOHNSON, S.; WEDIN, J.; OCH, A. Investigating the Oxidation of Biodiesel From Used Vegetable Oil by FTIR Spectroscopy: Used Vegetable Oil Biodiesel Oxidation Study by FTIR. **Spectroscopy Letters**, v.43, No.7, p.580-585, 2010.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais.** Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP., Mar. de 2006.

GAZZONI, D. L. **Mercado de Biocombustíveis: Uma análise.** Portal BiodieselBR. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/colunistas/gazzoni/mercado-debiocombustiveis-analise.htm>> 2006.

GENOVESE, A. L.; UDAETA, M. E. M. ; GALVÃO, L. C. R. **Aspectos energéticos da biomassa como recurso no Brasil e no mundo.** Encontro de energia no meio rural, Campinas, 6, 2006.

GHESTI, G. F. **Estudo de catalisadores para obtenção de biodiesel por transesterificação e determinação do rendimento por espectroscopia Raman.** Brasília, Programa de pós-graduação em Química da Universidade de Brasília

(UNB), Dissertação de Mestrado, 2006.

GÓES, P. S. A. **O Papel da Petrobras na produção de Biodiesel: Perspectivas de produção e distribuição do biodiesel de mamona** – Departamento de energia ambiental – Universidade da Bahia – Salvador, 2006.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. **Energia e Meio Ambiente no Brasil**. Estudos Avançados, São Paulo. Edição 59, 2007.

HADORN, H.; ZURCHER, K. Zur bestimmung der oxydationsstabilitat von olen und fetten. **Deutsche Lebensmittel Rundschau**, v.70, n.2, p.57-65, 1974.

JORGE, N., SOARES, B. B. P., LUNARDI, V. M., MALACRIDA, C. R. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. **Quím. Nova**, Vol. 28, No. 6, 947-951, 2005.

KNOTHE, G. Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic Near Infrared Spectroscopy with Correlation to <sup>1</sup>H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. **JAACS**, Vol. 77, no.5, 2000.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, L. P. R. **Manual de biodiesel**. 1ª Edição, Ed. Edgard Blucher, Trad. Luiz Pereira Ramos, São Paulo, 340 p., 2006.

LAGHETTI, G.; PIERGIOVANNI, A. R.; PERRINO, P. Yield and oil quality in selected lines of *Crambe abyssinica* grow in Italy. **Industrial crops and products**, Itália, v.4, n.2, p. 203-212, 1995.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quim. Nova**, Vol. 32, NO. 6, 1596-1608, 2009.

LOPES, E. A.; FASCIO, M. Esquema para Interpretação de Espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Quim. Nova**, Vol. 27, No. 4, 670-673, 2004.

LUTTERBACH, M., BARRETO, A., TOMACHUK, C.R., FERRAZ, O.B., CAVALCANTI, E. **Avaliação da Tendência à Biocorrosão e da Estabilidade à Oxidação de Biodiesel Metílico de Soja e Mistura B5**. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/Armazenamento/AvaliacaoTendencia8.pdf>> Acesso em: 24 de fev. de 2011. In. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, Brasília, 2006.

MAZZIERO, J. V. G., CORREA, I. M., “**Uso de óleo bruto de girassol em motor diesel**”, Centro APTA de Engenharia e Automação. 2005.

MELO, M. A. R. **Monitoramento da estabilidade oxidativa no armazenamento de biodiesel metílico de soja/mamona e blendas em recipientes de vidro**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa. Nov. de 2009.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de

biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Quím. Nova**, Vol. 23, No. 4, p.531-537, 2000.

OECD, Organization for Economic Co-operation and Development FAO Food Agriculture Organization of the United Nations. **OECD-FAO Agricultural Outlook 2007-2016**. 2007

OLIVERIA, L. F. C. **Espectroscopia Molecular**. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola. No. 4. 2001.

PACHECO, F. S. **Análise do Mercado de compra de Biodiesel no Brasil**. Dissertação. Departamento de Economia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2009.

PAUL, S.; MITTAL, G. S.; Regulating the use of degraded oil/fat in deep-fat/oil food frying. **Crit. Rev. Food. Sci. Nutr.** v.37, No. 7, p. 635-662, 1997.

PITOL, C.; BROCH, D. L.; ROSCOE, R. **Tecnologia e Produção: Crambe 2010**. Maracaju –MS, Ed. Maracaju, 60 p., 2010.

REI, P. A. G. V. **Procedimentos Laboratoriais para o controle de qualidade do Biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Técnica de Lisboa. Set. de 2007.

RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008. **AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS – DOU**. 20.3.2008.

SANIBAL, E. A. A.; FILHO, J. M. Perfil de ácidos graxos trans de óleo e gordura hidrogenada de soja no processo de fritura. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Vol. 24, No. 1, p.27-31, 2004.

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

TANG, H., WANG, A., SALLEY, S.O., SIMON, K. Y. The Effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. **J. Am Oil Chem Soc.**, vol.85, n.4, 2008.

TREVISAN, M. G.; POPPI, R. J. Química analítica de processos. **Quím. Nova**, Vol. 29, No. 5, 1065-1071, 2006.

VECCHI, C. C. C.; TAROZO, R.; PINTO, J. P.; FACCIONE, M.; GUEDES, C. L. B. Processo térmico e fotoquímico na degradação de Biodiesel do óleo de soja. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador-BA., 2004.

VIEIRA, J. A. V.; DIAS, B. S.; LIMA, M. S. DA SILVA. Estudo de higroscopicidade do biodiesel. **Petro e Química**, Ed. 290, p.64-68, 2006.