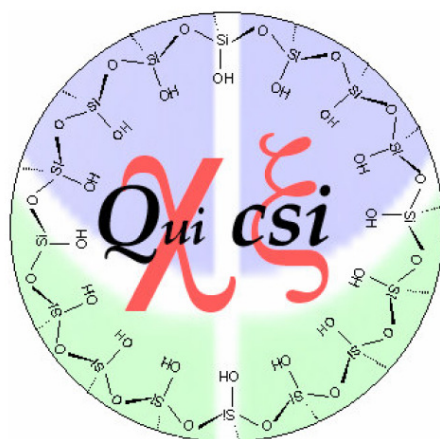


UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

***Calor de Combustão de Blendas do tipo
Diesel/Biodiesel e Diesel/Bio-óleo***



Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como exigência parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Aluno: Rômulo Davi Albuquerque Andrade

Orientador: Alexandre Gustavo Soares do Prado

Brasília
Novembro de 2009

Agradecimentos

À Deus, por ter me dado força para superar tantos obstáculos

A minha amada e querida mãe Sônia Maria de Albuquerque Lira Andrade, que sempre esteve ao meu lado e me guiou nas horas de tormenta.

A minha avó Marlene de Albuquerque Lira pela sua paciência e amor.

Aos meus irmãos e tios que sempre acreditaram e confiaram em mim

A minha linda e amada companheira Rebeca Coelho Dall`Astta que sempre me ajudou e me acolheu.

Ao meu amigo e pai científico Alexandre Gustavo Soares do Prado por sua imensa paciência, pela confiança, pelo amor acolhedor, pelas discussões nos bares da vida, pelo alimento e por todos os bons grados que recebi.

A todos os amigos do grupo QuiCSI-UnB, Leonardo (Minduim), Elaine(Zum), Jonas (Molejão), Lucas (Skywalker), Igor, Honorato(GLBT), Aline, Alécio (Tripé), Guilherme (Forfy), Kênia, Lorena, Carol, Cleiton (Baiano), Thiago (Mixaria), Matheus (Harry Potter), Claudio (Stone

Broker), Sheila (Penelope), Lilian (Sra. Braga), pela paciência e pelas horas mais felizes de minha vida.

Aos Professores: Elaine Rose Maia, Gerimário Souza de Freitas, Jez Willian Braga que me ajudaram a crescer e por todos os conhecimentos passados.

A todos muito obrigado.

Resumo

O programa brasileiro de biocombustíveis prevê a adição de 2% de biocombustíveis em diesel até 2008 e 5% até 2013. Assim, o estudo do calor de combustão das blendas biocombustível/diesel é um gargalo tecnológico que necessita ser solucionado. O biodiesel foi obtido a partir da reação de transesterificação de óleo de soja, com um rendimento de 87% o bio-óleo foi obtido pelo craqueamento térmico do óleo de soja e tiveram a maioria os parâmetros de acordo com as normas da ANP. Os resultados calorimétricos mostraram que os valores de calor de combustão foram $41,36 \pm 0,17$; $38,70 \pm 0,16$; e $36,71 \pm 0,17$ MJ/kg para o diesel, bio-óleo e biodiesel, respectivamente. Os resultados mostraram que o calor de combustão dos biocombustíveis são aproximadamente 17 % inferiores aos valores do calor de combustão do diesel de petróleo. Mais ainda, os dados mostraram que os valores de calor de combustão dos biocombustíveis dependem do método de produção do biocombustível. Os valores de calor de combustão das blendas biocombustível/diesel fóssil diminuí linearmente com a adição do biocombustível nas blendas. Os valores do calor de combustão encontrados na amostra B5 mostraram resultados muito semelhantes com os valores do calor de combustão do diesel de petróleo, justificando seu uso de acordo com a lei nº 11.097/2005 que determina a adição de 5% de biodiesel no diesel de petróleo.

Abstract

The Brazilian government has also present biofuel program, which it has the main to add 2 % of biofuel in fossil diesel in 2008 and 5 % up to 2013. Thus, the knowledge of heat of combustion of biofuel/diesel blends is necessary. The biodiesel was produced by transesterification of soybean oil with yield of 87%. The diesel-like was obtained by pyrolysis of soybean oil; this biofuel presented all parameters in according to ANP. The obtained heats of combustion were 41.36 ± 0.17 ; 38.70 ± 0.16 ; e 36.71 ± 0.17 MJ/kg for diesel, diesel-like and biodiesel, respectively. The results show the heats of combustion of biofuels are approximately 17 % smaller than fossil diesel. The data also show the heats of combustion depend on the methodology used for the biofuel production. Addition of biofuels to traditional diesel fuel results in a linear decreasing of the heat of combustion with the amount of the alternative fuel added to the diesel.

Sumário

Índice de Tabelas.....	ix
Índice de Figuras.....	x-xii
1- Introdução.....	13
1.1 – Petróleo.....	13
1.1.2 – Oriente Médio.....	16
1.2 – Diesel.....	18
1.3 - Problemas ambientais dos combustíveis fósseis.....	21
1.4 – Biocombustíveis.....	22
1.4.1 – Álcool.....	24
1.4.2 – Biodiesel.....	25
1.4.3 – Transesterificação ácida e básica.....	29
1.4.4 – Vantagens na utilização do Biodiesel.....	32
1.4.5 Crescimento na produção de oleaginosas.....	35
1.4.6 – Bio-Óleo.....	39
1.4.7 - Política brasileira de incentivo a produção de biocombustíveis.....	49
1.4.8 - Aspectos sociais da política de biocombustíveis.....	51
1.5 – Blendas.....	52
2.0 – Objetivos.....	56
3.0 - Experimental.....	58
3.1 – Reação de Transesterificação.....	58
3.2 – Caracterização do Biodiesel.....	60
3.3 – Síntese do Bio-Óleo.....	62
3.4 - Caracterização do bio-óleo.....	61
3.4.1 – Índice de Acidez.....	61
3.4.2 – Densidade.....	62
3.4.3 – Viscosidade cinemática.....	62
3.4.4 – Índice de Cetano.....	63
3.4.5 – Corrosão ao Cobre.....	64
3.4.6 – Resíduo de Carbono.....	64

3.4.7 – Ponto de Fulgor.....	65
3.5 – calor de Combustão.....	65
4.0 – Resultados e Discussão.....	69
4.1 – Síntese do Biodiesel.....	68
4.2 – Caracterização do Biodiesel.....	69
4.3 – Caracterização do Bio-Óleo.....	70
4.4 – Calor de Combustão.....	72
5.0 Conclusão.....	77
6.0 – Referencias bibliográficas.....	78
7.0 – Anexos.....	92

Índice de Tabelas

Tabela 1. Produtos da destilação fracionada do petróleo.....	14
Tabela 2. Resultado da Transesterificação.....	70
Tabela 3 . Resultados da caracterização do bio-óleo e valores exigidos pela ANP para o diesel originário do petróleo.....	71

Índice de Figuras

Figura 1 – Rudolf Diesel.....	18
Figura 2 - Motor ciclo-diesel desenvolvido por Rudolf Diesel.....	21
Figura 3 – Processo de obtenção de Biodiesel.....	26
Figura 4 - Etapas de uma reação de transesterificação.....	28-29
Figura 5 – Catálise ácida.....	30
Figura 6 – Catálise Básica.....	30-31
Figura 7 – Esquema proposto para reversibilidade da reação e a hidrólise dos ésteres metílicos, levando à formação de ácido graxos ou mono, di e triglicerídeos, respectivamente.....	32
Figura 8 – Ciclo curto do carbono.....	33
Figura 9 – Percentual de energia renovável no Brasil e em outros países.....	34
Figura 10 – fontes de oleaginosas para produção de Biodiesel nas regiões brasileiras.....	38
Figura 11 – Pirólise de triacilglicerídeos (1), levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais.....	42
Figura 12 – Dímero de ácido carboxílico.....	43
Figura 13 – Reação global para o craqueamento primário.....	45
Figura 14 – Representação esquemática do processo de descarbonilação.....	45

Figura 15 – Representação esquemática do processo de descarboxilação.....	45
Figura 16 – Produtos da decomposição térmica de triacilglicerídeos.....	46
Figura 17 – Mecanismo da transferência do hidrogênio gama. (A) Equilíbrio ceto-enólico.....	47
Figura 18 – Mecanismo da beta eliminação (A) Triacilglicerídeo, (A) Intermediário instável, (B) Ácidos carboxílicos, (C) Ceteno, (D) Acroleína.....	48
Figura 19 – Craqueamento do óleo vegetal (I), transesterificação do óleo vegetal (II).....	49
Figura 20 – Sistema de refluxo: (a) condensador, (b) balão de fundo redondo, (c) banho de óleo mineral, (d) termômetro e (e) placa de aquecimento e agitação.....	58
Figura 21 – Cromatograma típico obtido na análise dos produtos da transesterificação em um HPLC.....	60
Figura 22 – Esquema do sistema de destilação utilizado no craqueamento do óleo de soja.....	61
Figura 23 – Esquematização de bomba calorimétrica.....	66
Figura 24 – Reação de glicerólise do biodiesel.....	68
Figura 25 – Reação de hidrólise do biodiesel.....	69
Figura 26 – Cromatograma do biodiesel obtido.....	70
Figura 27 – Calor de combustão das blendas bio-óleo/diesel.....	73

Figura 28 - Diferença no calor de combustão pela adição de bio-óleo no diesel.....73

Figura 30 - Diferença no calor de combustão pela adição de biodiesel no diesel.....74

Figura 29 – Calor de combustão das blendas biodiesel/diesel.....75

1.0 – Introdução

1. Introdução

Faze para ti uma arca de madeira resinosa: dividi-la-á em compartimentos e a untarás de hulha (“petróleo”) por dentro e por fora. (Gênesis 6,14)

Mas, não podendo guardá-lo oculto por mais tempo, tomou uma cesta de junco, untou-a de hulha (“petróleo”) e pez, colocou dentro o menino e depô-la à beira do rio, no meio dos caniços. (Êxodo 2,3)

1.1. PETRÓLEO

Petróleo é uma substância oleosa, inflamável, que possui densidade menor do que a água, com cheiro característico e coloração que pode variar entre negro e o castanho escuro. Composto por hidrocarbonetos alifáticos, cíclicos e aromáticos, podendo conter também quantidades pequenas de nitrogênio, oxigênio, compostos de enxofre e íons metálicos.¹

O petróleo é atualmente a principal fonte de energia utilizada pelo homem no planeta. Ele também serve como base para fabricação dos mais variados produtos, dentre os quais se destacam: benzinhas, óleo diesel, gasolina, alcatrão, polímeros plásticos e até mesmo medicamentos. Já provocou muitas guerras, e é a principal fonte de renda de muitos países, sobretudo no Oriente Médio.²

O petróleo, após ser extraído da natureza, é transportado para as refinarias e começa a ser fracionado através de aquecimento em

tanques apropriados dando origem a vários subprodutos, esse processo é denominado de destilação fracionada.¹⁻³

Os produtos desta destilação são leves formados por pequenas moléculas, como, por exemplo, o etano (C_2H_6), e os mais pesados contendo até 70 átomos de carbono. A destilação acontece justamente por essa diferença de tamanho das moléculas, quanto menor a molécula de hidrocarboneto, menor é a sua densidade e temperatura de evaporação.³⁻⁴

Através do quadro abaixo é possível ter uma idéia do que é a destilação do petróleo, e como os diferentes subprodutos vão sendo obtidos a partir do aumento de temperatura conforme a Tabela 1:

Tabela 1. Produtos da destilação fracionada do petróleo.

Ponto de Ebulição em °C	Quantidade de carbonos	Produto
20°C	1-4	Gás
120°C	5-10	Gasolina
170°C	10-16	Querosene
270°C	14-20	Diesel
340°C	20-50	Lubrificante
500°C	20-70	Óleo
600°C	>70	Asfalto

Poucos compostos já saem da coluna de destilação prontos para serem comercializados. Muitos deles devem ser processados quimicamente para criar outras frações. Por exemplo, apenas 40% do petróleo bruto destilado é gasolina. No entanto, a gasolina é um dos

principais produtos fabricados pelas empresas de petróleo. Em vez de destilar continuamente grandes quantidades de petróleo bruto, essas empresas utilizam processos químicos para produzir gasolina a partir de outras frações que saem da coluna de destilação. É este processo que garante uma porção maior de gasolina em cada barril de petróleo bruto.⁵

O petróleo já foi considerado como material sem grandes utilidades. Quando os russos se apoderaram da região petrolífera de Baku (Azerbaijão), o Czar Alexandre ordenou o envio àquela região de uma comissão de cientistas da Academia Imperial de Ciências para conhecer as possibilidades de exploração daquele "óleo do solo". Eis o estranho parecer de tais cientistas:

"O petróleo é um mineral despido de qualquer utilidade. É um líquido que não é suscetível de nenhum emprego, exceto o de engraxar as rodas das carroças locais, que estrindem terrivelmente".⁵⁻⁷

No entanto, em outras regiões do planeta, o petróleo teve suas aplicações. Os povos da Mesopotâmia, do Egito, da Pérsia e da Judéia já utilizavam o betume para pavimentação de estradas, calafetagem de grandes construções, aquecimento e iluminação de casas, bem como lubrificantes e até laxativo.⁸

Já a indústria moderna petrolífera nasceu somente em meados do século XIX na Escócia, James Young descobriu que o petróleo podia ser extraído do carvão e xisto betuminoso, e criou processos de refinação.

Em agosto de 1859 o americano Edwin Laurentine Drake, perfurou o primeiro poço para a procura do petróleo, na Pensilvânia. O poço revelou-se produtor e a data passou a ser considerada a do nascimento da moderna indústria petrolífera.⁹⁻¹¹

Depois desta primeira escavação a produção de óleo cru (petróleo) nos Estados Unidos, de dois mil barris em 1859, aumentou para aproximadamente três milhões em 1863, e para dez milhões de barris em 1874.⁹⁻¹²

1.1.2 ORIENTE MÉDIO

O oriente médio é um dos mais antigos produtores de petróleo do mundo, uma das justificativas é que a região passou por vários processos naturais que favoreceram o acúmulo desse óleo que inicialmente foi chamado de ouro negro. Há 40 milhões de anos, o movimento das placas tectônicas e gigantescos blocos de rocha sobre os quais se assentam oceanos e continentes do planeta contribuíram para o fechamento dos oceanos primitivos da região.¹³ Essa água evaporou e minúsculos vegetais marinhos se depositaram no fundo dos mares. Por meio de decomposição e também um aumento na pressão e na temperatura, o material orgânico desses microorganismos originou o petróleo. A sorte do Oriente Médio é que lá cada uma dessas etapas aconteceu no tempo geológico mais adequado.¹³⁻¹⁴

Além disso, o choque entre as placas teve outro efeito. A Península Arábica se despreendeu da África e se deslocou para o norte. A colisão

entre as placas Arábica e Eurasiana criou muitas dobras nas camadas do subsolo onde o petróleo se depositou.¹⁵

Nesses enormes reservatórios subterrâneos, o petróleo ficou armazenado entre grãos de areia e rochas sedimentares e materiais particulados que, no Oriente Médio, são abundantes e muito porosos, deixando o petróleo fluir com facilidade.¹⁴⁻¹⁵

Dentre os derivados do petróleo para fins energéticos, o diesel merece destaque por ser extremamente utilizado como combustível em indústrias, caldeiras e automóveis.¹⁵

O Óleo Diesel é um combustível derivado do petróleo, o qual é constituído basicamente por hidrocarbonetos. Alguns compostos presentes no diesel, além de apresentar carbono e hidrogênio apresentam também enxofre e nitrogênio. Normalmente, o diesel é um combustível mais “pesado” do que a gasolina e apresenta-se com cadeia carbônica de 6 a 30 átomos. Da composição do óleo diesel participam hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos. Produzido a partir da refinação do petróleo, o óleo diesel é formulado através da mistura de diversas correntes como gasóleos, nafta pesada, diesel leve e diesel pesado, provenientes das diversas etapas de processamento do petróleo bruto.¹⁶

As proporções destes componentes no óleo diesel são aquelas que permitem enquadrar o produto final dentro das especificações previamente definidas e que são necessárias para permitir um bom

desempenho do produto, minimizando o desgaste dos motores e componentes e mantendo a emissão de poluentes, gerados na queima desse combustível, em níveis aceitáveis.¹⁷

1.2 DIESEL

Rudolf Christian Karl Diesel (Figura 1) nasceu em 18 de Março de 1858 em Paris. Foi um engenheiro mecânico que idealizou um dos mais importantes sistemas mecânicos da história da humanidade.¹⁸



Fonte: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/162711/Rudolf-Christian-Karl-Diesel>

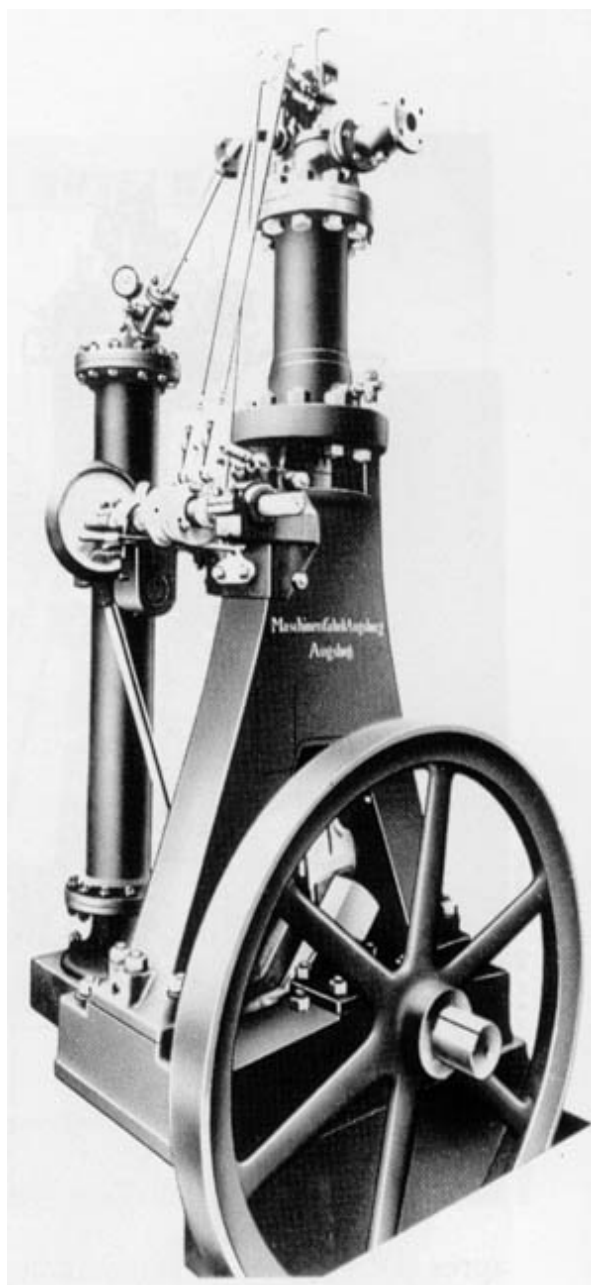
Figura 1: Rudolf Diesel

Rudolf Diesel desenvolveu um motor a combustão de pistões que utilizava inicialmente o petróleo puro (Fig.2.), porém percebeu em diversos experimentos que a queima daquele material demorava muito e uma enorme quantidade de cinzas eram formadas após a queima.¹⁹⁻²²

De forma controlada, Rudolf Diesel começou a estudar os efeitos de da reação química que ocorria durante a queima, ele começou a dominar técnicas de controle de quantidade de oxigênio e quantidade de combustível fornecido para queima na maquina, mas para conseguir que tal reação movimentasse uma maquina, foi preciso uma infinidade de outros inventos como bombas e bicos injetores, sistemas de múltiplas engrenagens e outros acessórios controladores de pressão que atuassem precisamente na passagem do embolo do pistão no ângulo de máxima compressão. Rudolf Diesel registrou a patente de seu motor-reator em 23 de Fevereiro de 1897.²²

Assim para homenagear Rudolf Diesel foi dado ao produto oleoso mais abundante obtido na primeira fase de refino do petróleo bruto o nome diesel.²²

O funcionamento do motor de Rudolf era muito rústico (Fig.2.). Uma câmara comprimia o ar atmosférico aumentando a sua temperatura que em contato com o diesel entrava em combustão. Assim em uma nova câmara pistões pressionavam alternadamente um o bloco deste motor e gerava o movimento da maquina.²³



Fonte: <http://www.answers.com/topic/rudolf-diesel>

Figura 2: Motor ciclo-diesel desenvolvido por Rudolf Diesel.

No entanto, o motor a diesel se espalhou em muitas outras aplicações, tais como motores estacionários, submarinos, navios e muito mais tarde, locomotivas, caminhões e em automóveis modernos. Os motores a diesel são mais freqüentemente encontrados em

aplicações onde a exigência de alto torque e baixa exigência RPM existir. Devido a sua robustez e alto torque, os motores diesel também se tornaram os mais utilizados no setor de transporte rodoviário.²⁴

1.3 PROBLEMAS AMBIENTAIS DOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

Existem três grandes tipos de combustíveis fósseis como o carvão, petróleo e o gás natural. O nome fóssil surge pelo tempo que demora à sua formação, vários milhões de anos. Estes recursos que agora se utilizam foram formados a 65 milhões de anos.²⁵

A regeneração destes fósseis é mesmo o cerne do problema, pois uma vez esgotados só existirão novamente passado bastante tempo. A economia global está dependente destes recursos naturais, daí as variâncias do preço do petróleo, pois se prevê que acabe em poucas décadas, o que influencia em grande parte a crise financeira que agora se vive.²⁵⁻²⁷

O uso destes recursos, teve naturalmente grandes impactos na evolução do homem a nível social, tecnológico, econômico, porém uma grave consequência para o meio ambiente. As grandes consequências surgem com o uso deste tipo de combustíveis, como a contaminação do ar pela sua combustão, sendo mesmo um problema sério para a saúde pública.²⁷

A poluição atmosférica vem aumentando significativamente desde tempos imemoriais quando o homem começou a dominar o fogo até a atualidade, onde são observados graves danos ambientais. A presença excessiva de gases como CO₂, CO, NO_x, SO_x, entre outros e partículas em suspensão compõem a principal causa da poluição do ar atmosférico.⁴ Os principais agentes poluidores são as indústrias, veículos automotores, usinas termelétricas, a queima de matas e em menor escala o aquecimento doméstico. Dentre os principais efeitos decorrentes da poluição atmosférica pode-se destacar o aquecimento global, o “smog fotoquímico,” as inversões térmicas e as chuvas ácidas.^{27,28}

O Planejamento Integrado de Recursos é uma ferramenta para se atingir as metas que vêm sendo estabelecidas em conferências internacionais que tem como foco central a mitigação dos impactos ambientais provocados pela busca do desenvolvimento econômico. As concentrações de gases do efeito estufa vêm sendo discutidas desde 1992, por ocasião da Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento. Com a criação do Protocolo de Kyoto foi estabelecido que parte dos países desenvolvidos devem atingir uma redução média de 5% nas emissões dos gases do efeito estufa durante o período de 2008 a 2012. Países em desenvolvimento, apesar de isentos dos compromissos quantificados, devem seguir o princípio de responsabilidade comum, visto que o aquecimento global é responsabilidade de todos os países.²⁹⁻³⁵

A busca da sustentabilidade requer planejamento e inserção de novas fontes de energia, que sejam renováveis e reduzam ao Máximo os níveis de gases poluentes lançados no meio ambiente. Com esta pressão da sociedade e dos governos, alternativas ao uso do petróleo vêm sendo desenvolvidas, como os biocombustíveis.

1.4 BIOCOMBUSTÍVEIS

A pressão mundial para minimizar as quantidades de gases poluentes lançados na atmosfera ligada a fatores sócio-econômicos tem feito com que o preço do combustível e derivados provindos do petróleo se tornem muito elevado, com isso a procura de novos combustíveis alternativos, evidencia como uma das possibilidades o uso de biomassa. Cabe ressaltar que uma proposta concreta e brasileira tem sido a substituição de gasolina por álcool combustível obtido a partir da cana de açúcar. Tal programa, conhecido como Pró-álcool, foi desenvolvido na década de 70 durante uma forte crise de abastecimento de petróleo.³⁶

O Programa Nacional do Álcool (Proálcool) foi criado em 1975 como uma tentativa brasileira de produzir fontes alternativas de energia que pudessem substituir, pelo menos em parte, o petróleo, pois desde o ano de 1973, o mundo já comentava sobre a “crise do petróleo”, após esse produto ter sofrido um aumento considerável em seus preços durante a Guerra Irã-Iraque. E como o petróleo passou a ter um valor muito alto no total de nossas importações, foi necessário buscar novas formas de

energia que o substituíssem. Com isso o governo brasileiro resolveu adotar o álcool de cana.³⁶⁻³⁸

O consumo do álcool como combustível aumentou em grande escala nos últimos anos, devido aos incentivos realizados pelo governo Federal para a produção deste e para a fabricação de veículos movidos a álcool. O incentivo do governo foi tão grande que em 1983 existia 1000 veículos movidos a álcool, e no ano de 1991 o número de veículos era de 68% dos 10 milhões de automóveis do país.³⁹

Mais ainda, a utilização do etanol combustível apresenta uma grande vantagem ambiental, pois reduz drasticamente a emissão de gases tóxicos no meio ambiente.⁴⁰

1.4.1 ÁLCOOL

O etanol (álcool etílico) é uma molécula orgânica relativamente simples ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e de fácil obtenção, que se mistura facilmente com outros líquidos (água e gasolina). O etanol é usado como solvente industrial, anti-séptico, conservante, componente de diversas bebidas, em desinfetantes domésticos e hospitalares, solvente de fármacos importantes e na forma de combustível.⁴¹

Atualmente como maior detentor desta fonte de energia, o Brasil produz a maior parte do etanol a partir da fermentação do açúcar extraído da cana-de-açúcar, porém outras fontes como mandioca, babaçu e milho, também já são exploradas.⁴²

Em 20 de fevereiro de 1994, o governo brasileiro estabeleceu o decreto nº 19.717, que obrigou a mistura de 5% de álcool na gasolina importada consumida pelo país. A criação do Instituto do Açúcar e do Alcool (IAA), em 1993, organizou as bases para o aumento da produção alcooleira nacional por meio de financiamentos de destilarias anexas às usinas de açúcar. Em 23 de setembro de 1998, o decreto-lei nº 737, estendeu a mistura de 5% de álcool à gasolina produzida no país, com a implantação da primeira refinaria nacional de petróleo, além disso neste decreto o aumento da quantidade de álcool na gasolina passou para 26%, o que influenciou mais ainda na produção de álcool no Brasil.⁴²⁻⁴⁴

1.4.2 BIODIESEL

Outro biocombustível que merece destaque é o biodiesel, pois ele pode ser usado para substituir o diesel nos motores de ciclo-diesel.

A produção de biodiesel acontece a partir de uma reação denominada transesterificação, que ocorre entre um glicerídeo (óleo vegetal ou gordura animal) e um álcool primário. Após esta reação, procede-se ao fracionamento da mistura, isolando-se os ésteres de glicerídeos que possuem massas moleculares elevadas. Os rendimentos em escala laboratorial têm sido praticamente quantitativos.¹⁸ O biodiesel também pode ser obtido a partir da esterificação de ácidos graxos.⁴⁵

Os óleos e gorduras são constituídos por cadeias bastante lineares e possuem baixa concentração de materiais protéicos. Deste

modo, a queima do biodiesel ocorre de forma mais completa, gerando quantidades bem menores de resíduos tóxicos ao meio ambiente, como o monóxido de carbono, os óxidos de nitrogênio e enxofre. Aspectos sociais como a geração de empregos e a produção sustentável são outros fatores que tem motivado os investimentos governamentais na implementação da produção de biodiesel mundo afora. ⁴³⁻⁵²

A transesterificação de um óleo com monoálcoois (álcoolise), especificamente metanol ou etanol, promove a quebra da molécula dos triglicédeos, gerando mistura de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes, liberando glicerina como subproduto. O peso molecular desses monoésteres é próximo ao do diesel. A figura abaixo mostra um esquema simplificado da produção de biodiesel. ⁵³⁻⁶¹

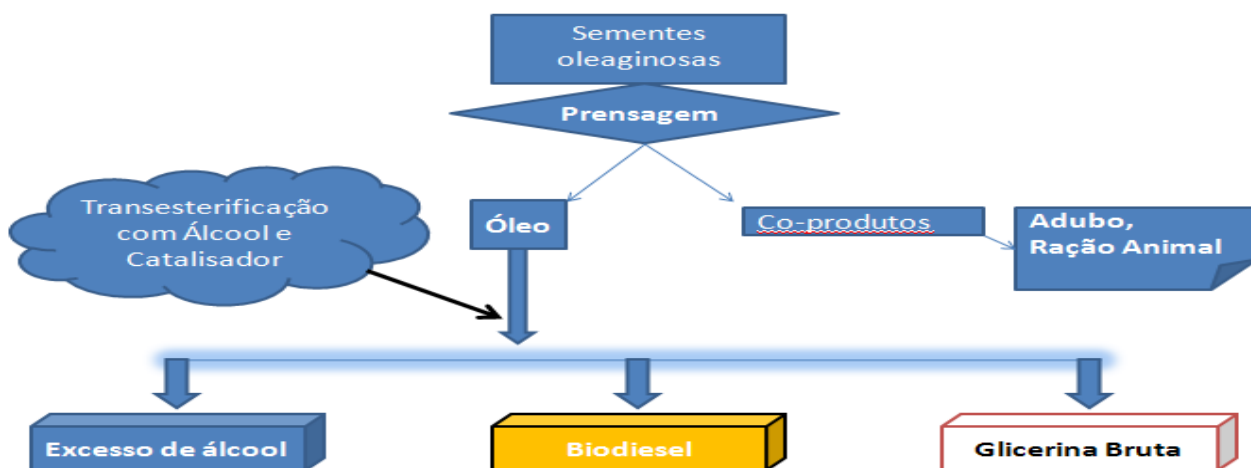


Figura 3: Processo de Obtenção de Biodiesel.

A similaridade encontrada nos pesos moleculares estende-se às propriedades físico-químicas, o que incentivou o teste dos ésteres

graxos como melhor sucedâneo do diesel que os óleos vegetais "in natura"⁶²⁻⁶⁴

A glicerina, subproduto da produção de biodiesel, é uma importante matéria-prima para outras cadeias produtivas, tais como tintas, adesivos, produtos farmacêuticos e têxteis, etc. A implementação da produção de biodiesel pode gerar um aumento na oferta de glicerina, baixando progressivamente seu preço. Hoje em dia, o custo da glicerina é bastante elevado, girando em torno de US\$ 1000/tonelada.⁶⁵

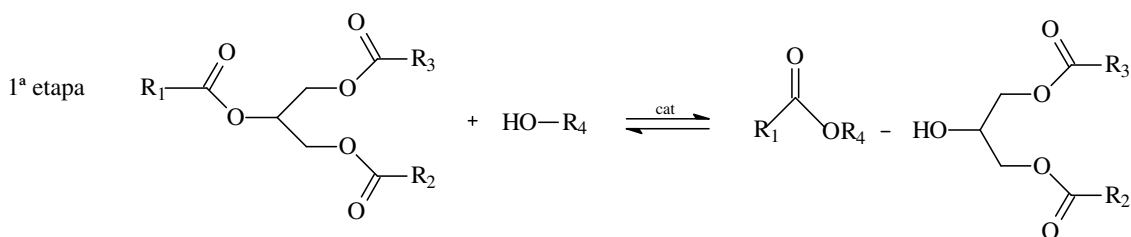
O biodiesel foi definido pela “National Biodiesel Board” (EUA) como o derivado monoalquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores de ciclo-diesel)⁶⁶. Enquanto produto, pode-se dizer que o biodiesel tem as seguintes características:

- (a) é praticamente livre de enxofre e aromáticos;
- (b) tem número de cetano equivalente ao diesel;
- (c) possui teor médio de oxigênio em torno de 11% ;
- (d) possui maior viscosidade e maior ponto de fulgor que o diesel convencional;
- (e) possui um nicho de mercado específico, diretamente associado à atividades agrícolas;
- (f) no caso do biodiesel de óleo de fritura, se caracteriza por um grande apelo ambiental com redução nas emissões de CO, particulados e SO_x, além de um preço potencialmente inferior ao do diesel.²⁶ Entretanto, se o processo de recuperação e

aproveitamento dos subprodutos (glicerina e catalisador) for otimizado, o biodiesel pode ser obtido a um custo seguramente competitivo com o preço do óleo diesel, ou seja, aquele verificado nas bombas de posto de abastecimento.^{67-69, 70-72.}

As reações de transesterificação, com diferentes tipos de alcoóis como reagentes e, catalisadores ácidos e básicos, têm sido uma das mais citadas. A alcoólise com metanol é tecnicamente mais viável do que a alcoólise com etanol.⁷³ O etanol pode ser utilizado desde que anidro (com teor de água inferior a 1%), visto que a água atua como inibidor da reação. É fundamental salientar que no Brasil, atualmente, a vantagem da rota etílica é devida a oferta de álcool etílico, de forma disseminada em todo o Território Nacional. Assim, os custos diferenciais de fretes, para o abastecimento de etanol versus abastecimento de metanol, em certas situações, podem influenciar na tomada de decisão. O uso do etanol tem vantagem sobre o uso do metanol, quando o metanol é obtido de derivados do petróleo. No entanto, é importante considerar que o metanol pode ser produzido a partir da biomassa, quando a suposta vantagem ecológica, pode desaparecer.⁷⁴⁻⁷⁶

Uma reação de transesterificação ocorre por etapas como é mostrado na Figura.4.



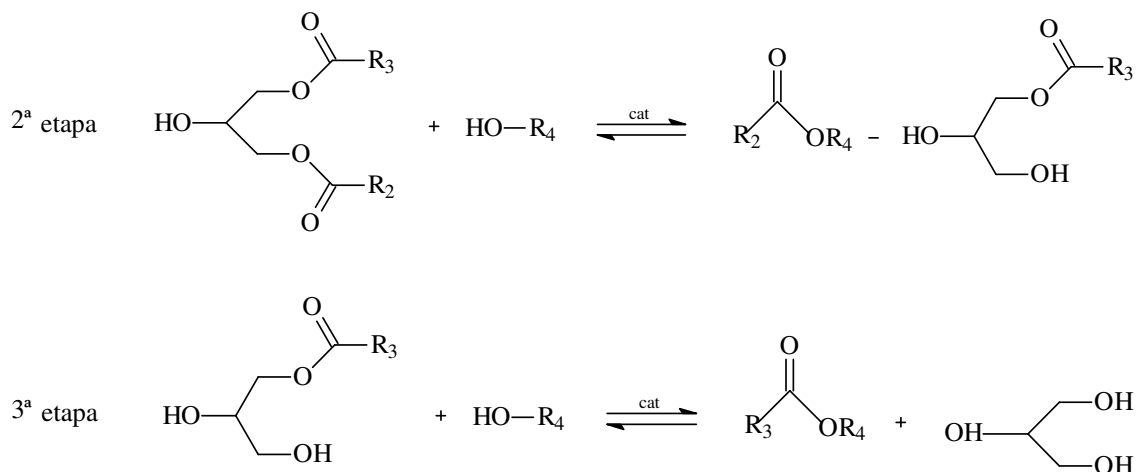


Figura 4: Etapas de uma reação de transesterificação.

Na primeira etapa há a conversão do triacilglicerídeo que reage com o álcool na presença de um catalisador formando o diacilglicerídeo e as primeiras moléculas de ésteres. Na segunda etapa a reação continua da mesma forma, mas agora o álcool vai reagir com o diacilglicerídeo formando mais moléculas de ésteres e monogliceróis, por fim a terceira etapa da reação ocorre com o ataque do álcool nos monogliceróis formando mais moléculas de ésteres e a glicerina como subproduto.⁷⁷

1.4.3 TRANSESTERIFICAÇÃO ÁCIDA E BÁSICA

O biodiesel pode ser tecnicamente definido como um éster alquílico de ácidos graxos, obtido através do processo de transesterificação entre qualquer triglicerídeo (óleos e gorduras animais ou vegetais, tais como soja, pequi, babaçu, andiroba, algodão, buriti e girassol, imagens no anexo) e álcool de cadeia curta (metanol ou etanol). Após a reação de transesterificação, parte-se para o processo de separação entre a glicerina contida no óleo, e sua posterior substituição

pelo álcool na cadeia. O resultado é um óleo mais fino e menos viscoso, capaz de ser utilizado como combustível. O processo só ocorre na presença de um catalisador, que pode ser ácido como é mostrado na Fig.5 ou básico como é evidenciado na Fig. 6.⁷⁸⁻⁷⁹

A Figura 5 mostra a reação de transesterificação na presença de um catalisador ácido:

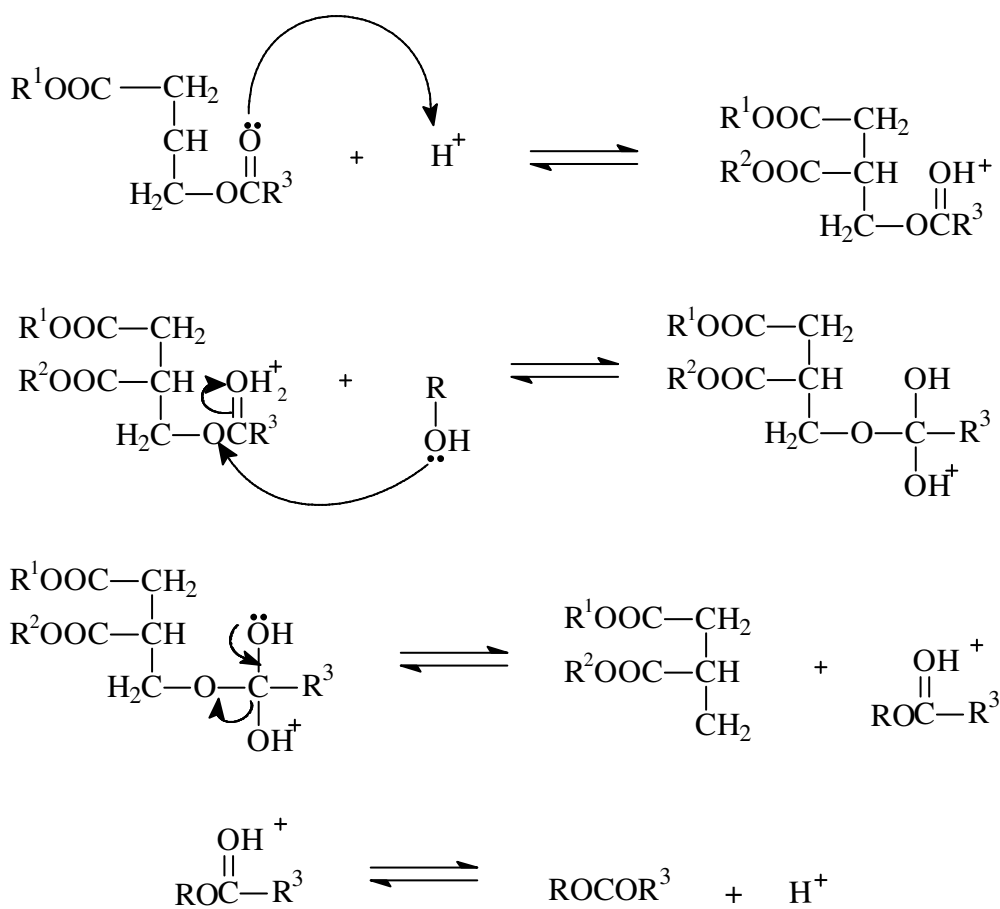
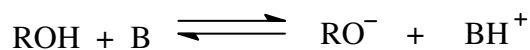


Figura 5: Catálise ácida

A figura 6 mostra a reação de transesterificação na presença de um catalisador básico:



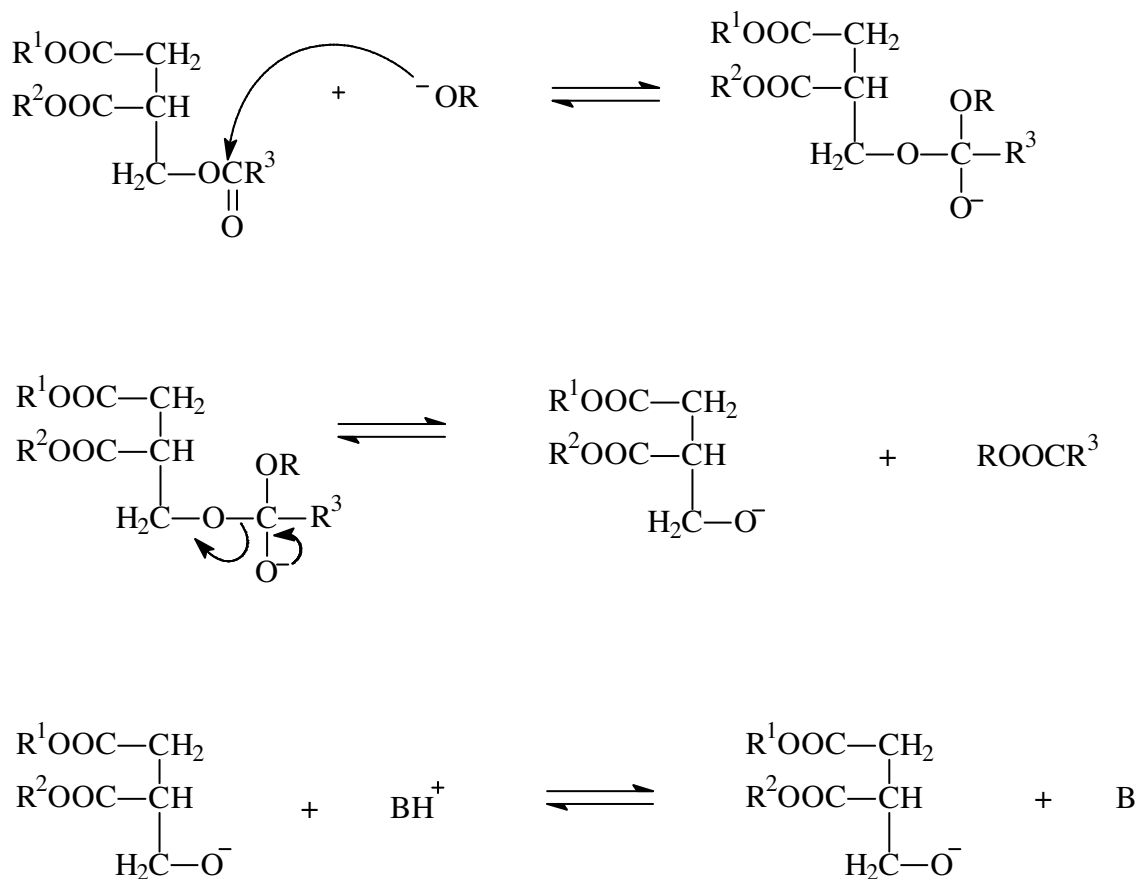


Figura 6: Catálise Básica

As duas próximas figuras mostram rotas sintéticas numa catalise heterogênea onde é comprovada a formação de ésteres nas duas etapas ácida e básica respectivamente⁸⁰⁻⁸⁵, porém além disso são formados outros produtos como monoglicerídeos e glicerídeos.

No entanto nas duas rotas observam-se desvantagens, pois a utilização de catalisadores ácidos promove com maior facilidade o processo de corrosão além de apresentarem atividade catalítica inferiores aos catalisadores ácidos. A grande dificuldade nas reações utilizando-se catalisadores básicos é o processo de saponificação devido à presença alto valores de ácidos graxos livres ou a presença de água no

meio reacional, causando a hidrólise dos triacilgliceróis. Outro problema encontrado é a dificuldade na separação dos produtos (ésteres e gliceróis) devido à formação de emulsão no sistema, no entanto a formação de biodiesel neste sistema é maior pois os pares de elétrons disponíveis na base promovem um ataque nucleofílico mais favorável na cadeia carbônica e com isso a conversão da gordura em grupamentos ésteres é favorecida^{86-90, 94}, além disto catalisadores básicos apresentam atividade 4.000 vezes maior do que catalisadores ácidos minerais⁹⁴⁻⁹⁶.

O tempo reacional, a presença de água e de glicerina no meio reacional também é fundamental na produção de biodiesel, pois a presença de água pode gerar a hidrólise do biodiesel e a glicerina, a glicerólise, conforme a Fig. 7.⁹⁶⁻⁹⁷

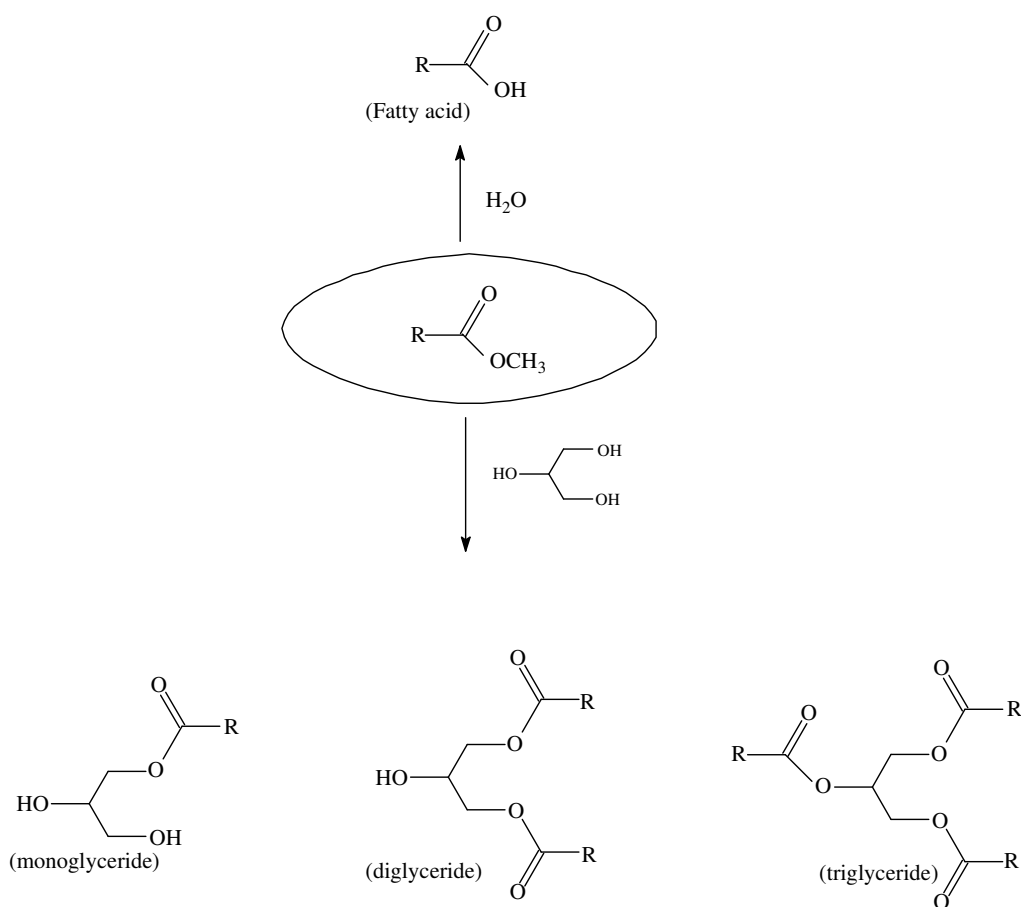


Figura 7: Esquema proposto para reversibilidade da reação e a hidrólise dos ésteres metílicos, levando à formação de ácido graxos ou mono, di e triglicerídeos, respectivamente.

1.4.4 VANTAGENS NA UTILIZAÇÃO DO BIODIESEL

O biodiesel apresenta vantagens ambientais frente ao diesel de petróleo. Ele permite que se estabeleça um ciclo fechado de carbono, ou seja, a planta que será utilizada como matéria-prima, enquanto em fase de crescimento, absorve o CO₂ e o libera novamente quando o biodiesel é queimado na combustão do motor. Segundo estudos, com esse ciclo fechado estabelecido, o biodiesel reduz em até 78% as emissões líquidas de CO₂.^{98-99, 103-107}

Uma das grandes vantagens na utilização do biodiesel é o aproveitamento do CO₂ lançado na atmosfera. A figura 8 mostra o processo simplificado do ciclo do carbono:¹⁰⁰

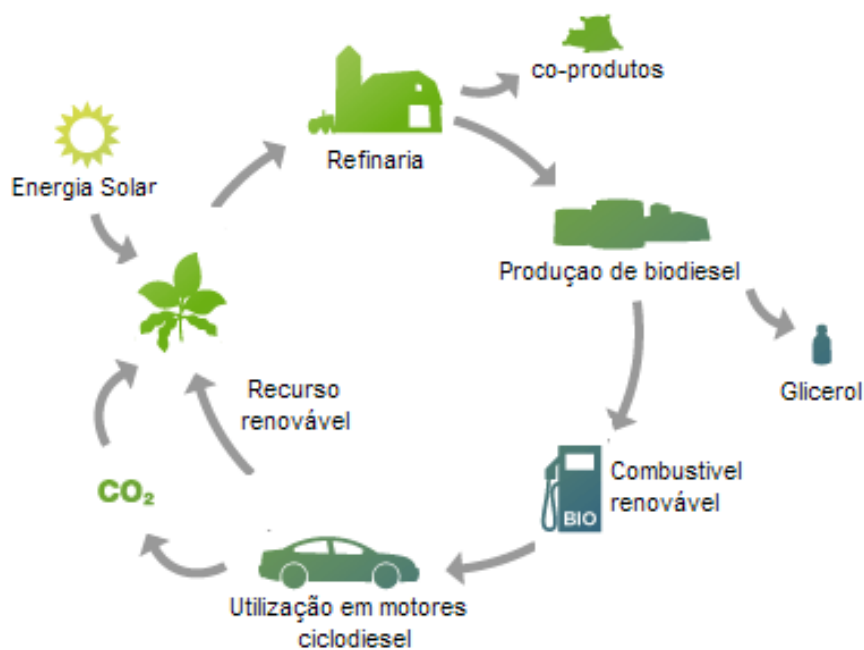


Figura 8: Ciclo curto do Carbono

Porém, apresenta duas desvantagens: viscosidade um pouco acima da do diesel convencional, sendo necessários pequenos ajustes nos motores; e solidificam a temperaturas ligeiramente superiores a 0 °C, limitando assim seu uso em regiões de clima frio.

O Protocolo de Kyoto, assinado em 1997 pelos países industrializados, exceto pelos Estados Unidos, foi criado com o objetivo de reduzir ou controlar as emissões de carbono a um nível, em média, 5,2% menor que no ano de 1990, com um prazo de cumprimento até o ano de 2012.¹⁰⁰⁻¹⁰¹

Surge assim o chamado “Mercado de Carbono”, onde cada país ou empresa possui uma cota para emissão desse gás na atmosfera e, se não atingido o nível máximo de sua cota, o excedente pode ser vendido

através de um projeto chamado MDL – Mecanismo de Desenvolvimento Limpo. ¹⁰¹⁻¹⁰⁶

O MDL possui programas de reflorestamento de áreas desmatadas e de captura de carbono antes mesmo de ele ser lançado na atmosfera. O financiamento pode ser feito através do CBF – Fundo Bio de Carbono, administrado pelo Banco Mundial. ¹¹³⁻¹¹⁵

O Brasil é considerado uma das fontes mais limpas do mundo: 35,9% da energia fornecida pelo país são de origem renovável, como mostra a Figura 9.

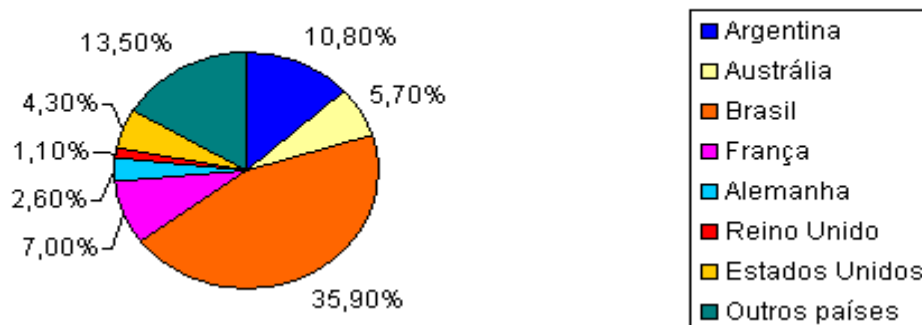


Figura 9: Percentual de energia renovável no Brasil e em outros países

Entretanto, além das vantagens ambientais, a produção de biodiesel pode, também, gerar empregos, fortalecer o setor industrial, principalmente nas regiões norte e nordeste, incentivar a agricultura familiar e melhorar a geração e distribuição da renda, contribuindo para a erradicação da fome e para um equilíbrio do êxodo rural em regiões afetadas devido à falta de emprego. ¹⁰⁶⁻¹⁰⁸

Detentor de uma grande diversidade de biomassas de oleaginosas, o Brasil se destaca com relação à sua capacidade produtiva. O país tem condições de liderar a produção mundial de biodiesel, promovendo a substituição de, pelo menos de 60% da demanda mundial atual de óleo diesel de petróleo.¹⁰⁹

Outro fator relevante é a drástica redução do impacto ambiental do uso destes combustíveis quando comparados aos derivados do petróleo. Isto se deve principalmente ao fato de que o uso da biomassa não altera os ciclos naturais de carbono, enxofre e nitrogênio, os quais são drasticamente alterados pelo emprego de combustíveis fósseis, como o petróleo.¹¹⁰

Do ponto de vista social, a obtenção de óleo vegetal é, como toda atividade agrícola, realizada de forma descentralizada, gerando riquezas e empregos a um número maior de regiões e pessoas do que a extração e processamento do petróleo.¹¹⁰

1.4.5 CRESCIMENTO NA PRODUÇÃO DE OLEAGINOSAS

Em 1983, com a elevação desenfreada do petróleo, foi lançado pelo governo federal o programa Óleos Vegetais (OVEG), este programa tinha como objetivo testar misturas de biodiesel a combustíveis fósseis. Devido o domínio total da técnica para produção de biodiesel os preços para produção deste não eram atrativos.¹¹⁰⁻¹¹²

Então somente na década de 90 a técnica foi realmente dominada e a produção comercial em escala industrial começou a invadir todo o

Brasil, visando atender a preocupação ambiental e a introdução do conceito de desenvolvimento sustentável no mundo. Nesse período, a competitividade relativa de preços do petróleo e óleos vegetais também incentivou o desenvolvimento de produções industriais de biodiesel.¹¹²

Assim em março de 1998, foi realizado o primeiro teste oficial com o uso monitorado de biodiesel B20 que é a mistura de 20% de biodiesel e 80% de diesel convencional, para uma frota de 20 ônibus urbanos que operaram normalmente com o novo combustível.¹¹³

A nova notícia no mercado fez com que algumas empresas como a Valtra melhorassem a pesquisa, fazendo testes em diversos tratores com misturas de 2% (B2), 5% (B5), 20% (B20) e 50% (B50) de biodiesel. Para nenhuma dessas misturas houve a necessidade de alteração nos projetos de engenharia dos motores ou mesmo nos sistemas de injeção de combustíveis, pois as misturas apresentavam comportamento físico-químico semelhante ao do diesel convencional. Além disso, a mistura B20 foi testada em um carro Volkswagen, modelo Golf 1.9, que percorreu mais de vinte mil quilômetros sem a menor necessidade de alteração do motor.¹¹³⁻¹¹⁴

Em 2003, surge no Brasil o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel vigorado no Decreto Presidencial de 23/12/03 (PROBIODIESEL). Este programa visa suprir a carência energética a curto e longo prazo através da ampliação gradativa da presença de fontes renováveis na matriz energética brasileira, e com isso diminuir seus gastos na importação de diesel, reduzir o índice de desemprego e

melhorar a distribuição de renda no país com a adoção deste biocombustível.¹¹³⁻¹¹⁵

As pesquisas e o desenvolvimento da tecnologia de produção de biodiesel no Brasil começaram a ser ajustadas de acordo com o tipo de cultura de oleaginosa de cada região como mostra a figura 10.¹¹⁵

O Brasil é reconhecidamente um dos países de grande potencial para a produção de biodiesel. A sua extensão territorial proporciona uma variedade de clima e solo além de diferentes opções de matérias primas oleaginosas como por exemplo a mamona, a palma, algodão, girassol e o pinhão manso. Destacam-se também as fontes para a produção de biodiesel de origem das gorduras animais e óleos residuais.¹¹⁶

Na região Norte, as fontes mais usadas são dendê, palma e soja; na região Nordeste as principais fontes são mamona, dendê, babaçu, soja e algodão; na região Centro-Oeste e Sudeste, predominam mamona, soja, algodão e girassol; e no Sul, soja, algodão, girassol e canola. A mamona tem sido uma das principais oleaginosas apoiadas pelo Governo Brasileiro, devido a sua adaptação ao semi-árido nordestino, e tem-se tornado uma das matérias-primas fundamentais para diversos estudos na área de biodiesel. Em 2004, algumas cidades do Brasil já começaram a utilizar esse combustível em suas frotas de ônibus urbanos, como por exemplo, algumas cidades começaram a utilizar uma mistura de 30% de óleo vegetal, 65% óleo diesel e 5% de gasolina. O litro dessa mistura apresentava custo de produção de R\$ 1,19, e as primeiras avaliações

indicaram diminuição de consumo quando comparado ao uso do óleo diesel puro.¹¹⁷

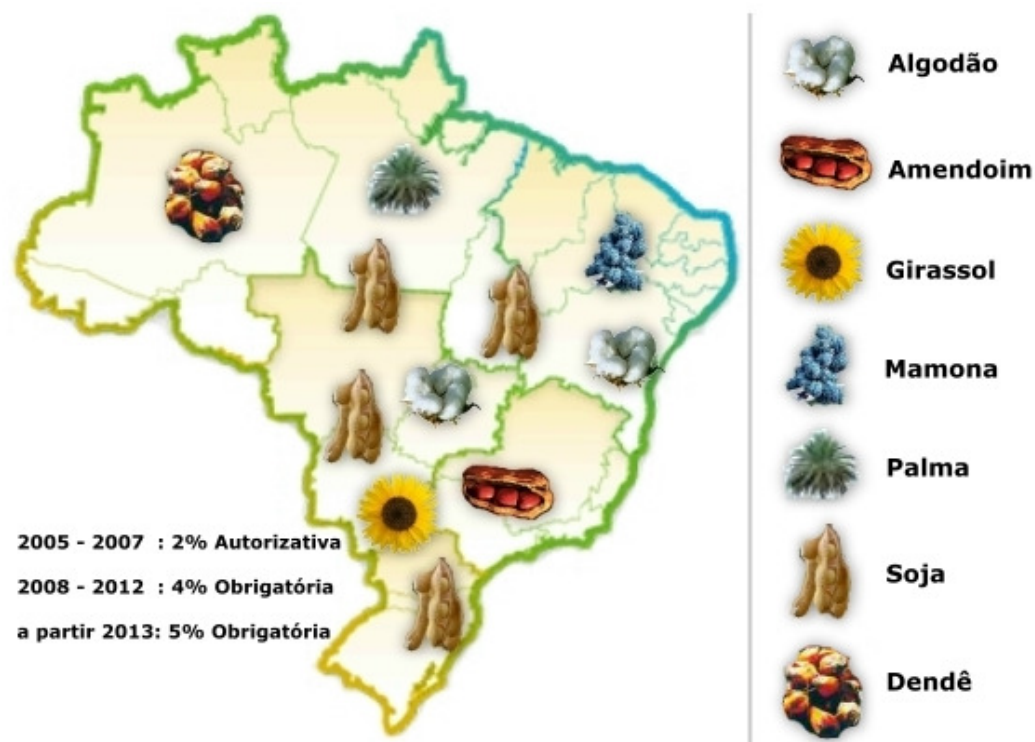


Figura 10: Fontes de oleaginosas para produção de biodiesel nas regiões brasileiras.

Com isso em 2005, para garantir a produção de biodiesel no mercado de consumo, o Ministério da Agricultura anunciou que a lei que determinava, a partir de 2008, a obrigatoriedade de mistura de 2% de biodiesel ao diesel convencional havia sido antecipada e que passaria a vigorar a partir de janeiro de 2006.¹¹⁶⁻¹¹⁷

Assim, com as novas regras, a Petrobrás, desde esta data, começou a misturar 2% de biodiesel ao óleo diesel tradicional e a lei ainda prevê um aumento gradativo da mistura de até 5% em 2013.¹¹⁷

1.4.6 BIO-ÓLEO

Dentre as diversas utilizações de óleos vegetais como combustíveis, o craqueamento catalítico é um dos mais versáteis, especialmente para gorduras sólidas. As duas etapas fendilhação (moagem e extração) e destilação, são dominados hoje, tendo um rendimento de 85% da energia iniciais do conteúdo de início do petróleo como hidrocarbonetos líquidos e gasosos. A gasolina e o gasóleo representam 50% da massa do substrato e têm uma composição de hidrocarbonetos que se aproximam muito dos de combustíveis fósseis.¹¹⁸ O craqueamento catalítico de óleos vegetais tropicais, portanto, é uma atraente oportunidade de adicionar valor aos agroprodutos e para ajudar o desenvolvimento econômico das zonas rurais.^{118, 119}

Os processos de conversão termoquímica podem ser subdivididos em gaseificação, pirólise, extração supercrítica de fluido direto e liquefação. Destes é válido destacar a pirólise que é o processo que converte a biomassa termoquimicamente em líquido, carvão vegetal e gases não condensáveis, ácido acético, acetona e metanol. Para que haja o aquecimento da biomassa é necessário atingir uma temperatura ideal, na ausência de ar. Se o objetivo é maximizar o rendimento líquido dos produtos resultantes da pirólise da biomassa, a baixa temperatura, alta taxa de aquecimento, curto tempo de permanência do gás processo seria exigido. Para uma produção elevada, uma baixa temperatura, baixa taxa de aquecimento processo seria ideal. Se o objetivo é maximizar o rendimento do gás combustível resultante da pirólise, uma

alta temperatura, a baixa taxa de aquecimento, de longo tempo de permanência do gás o processo seria mais vantajoso. ¹²⁰⁻¹²¹

A pirólise é definida como processo de fornecimento de calor a um dado material a fim de romper as ligações químicas das estruturas presentes no meio reacional formando novos produtos. ¹²¹ É conhecido também como craqueamento que se refere ao termo craking que vem do inglês, tal procedimento é usado como meio de transformação de biomassa desde o século XIX, onde surgiram as primeiras tentativas de conversão de óleos vegetais em combustíveis. ¹²⁰⁻¹²²

Em resumo o processo de craqueamento de um óleo vegetal consiste em fragmentar todas as estruturas químicas que o constitui, tais como os triacilglicerídeos, mediante um aquecimento suficiente para tal fragmentação, observando o fato de que esse tratamento pode ser unicamente térmico, ou seja, a reação se dá tão somente por aquecimento³², ou com o auxílio de catalisadores além do aquecimento, podendo haver neste último uma rota reacional onde é requerida uma menor quantidade de energia térmica para romper as ligações, reduzir o tempo total da reação, induzir a formação de maiores frações de certos produtos e aumentar o rendimento total da reação em relação ao processo realizado na ausência de catalisador. ¹²³

O Craqueamento térmico ou catalítico de óleos vegetais tem como objetivo a conversão de triacilglicerídeos a hidrocarbonetos.³³ Dependendo das características do óleo, ou seja, do tipo de cadeias carbônicas que o triacilglicerídeo possui, a temperatura de degradação

do óleo e a sua conversão a hidrocarbonetos variam, muito embora alguns estudos realizados mostram que este processo se dá numa região que varia de 320 a 350°C.¹²⁴

Apesar da simplicidade de se usar apenas alta temperatura para realizar o craqueamento, uma grande desvantagem é a formação de compostos oxigenados, os quais tornam o produto levemente ácido. Porém isso é facilmente corrigido quando a reação é realizada na presença de catalisadores, esses produtos oxigenados são eliminados. Os catalisadores ativos para o craqueamento mais citados, encontram-se descritos na literatura essencialmente aluminossilicatos, tais como argilas, zeólitas e sílica.¹²⁴

A formação de parafinas e olefinas cíclicas e lineares, além de produtos oxigenados tais como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos foi observada durante a decomposição térmica.¹²⁴⁻¹²⁵

Entretanto, as diversas rotas mecanísticas para a reação de pirólise configuram uma alta complexidade no controle da formação de produtos, dependente de diversos fatores tais como, temperatura, atmosfera, presença de catalisador. Caso não haja efetivamente o controle destes fatores os produtos finais obtidos formarão vários compostos que diminuirão a qualidade do craqueado.¹²⁶⁻¹²⁸

No entanto, é largamente aceito que os triacilglicerídeos sofrem uma decomposição primária formando ácidos graxos, cetenos e acroleína, conforme reação (i) da Figura 11. Os cetenos e a acroleína reagem formando ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos. Já os ácidos

carboxílicos se decompõem formando hidrocarbonetos e água e monóxido ou dióxido de carbono, conforme as reações (ii) e (iii) da Figura 11. Uma descrição mais detalhada dos mecanismos envolvidos no processo de pirólise é dada mais adiante.¹²⁸

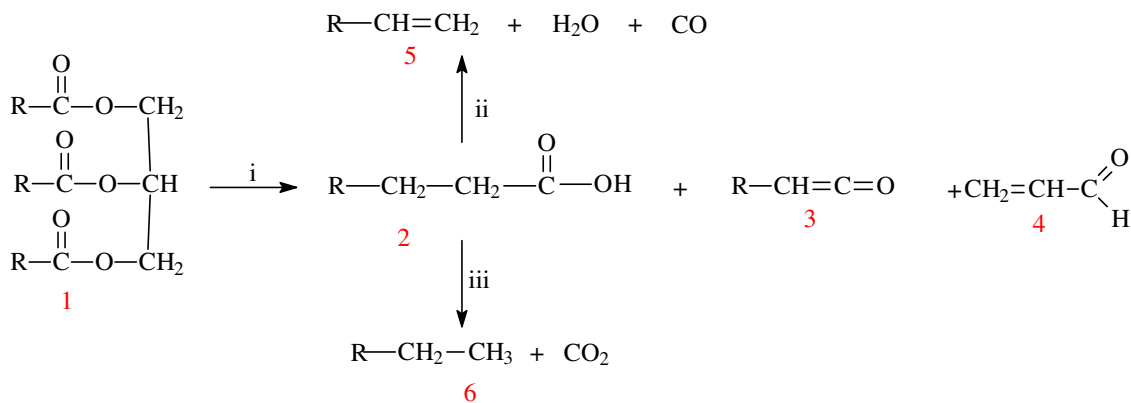


Figura 11: Pirólise de triacilglicerídeos (1), levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais.

O craqueamento térmico de óleo de soja diretamente em um aparelho de destilação foi também estudado, e as propriedades do produto líquido como combustível foram determinadas. Pode ser observado que o produto possuía menor viscosidade e maior número de cetano se comparado com o óleo de soja *in natura*.¹²⁹

Nos sistemas de craqueamento térmico sem a presença de catalisadores, os produtos obtidos são formados por hidrocarbonetos alifáticos, olefínicos, água, monóxido e dióxido de carbono. Dependendo dos sistemas de aquecimento também se observam a formação de compostos cíclicos e aromáticos devido à desidrogenação das cadeias carbônicas em função da alta temperatura. Ácidos

carboxílicos de diferentes tipos também são formados. Estes compõem grande parcela na composição obtida por craqueamento térmico e catalítico de várias oleaginosas (algodão, canola, soja, dendê), sendo os grandes responsáveis por propriedades específicas do produto como a acidez total e a viscosidade.¹³⁰

Cabe salientar que o teor de ácidos do craqueado na reação final depende necessariamente da composição química do óleo em questão, pois cada de óleo ou gordura apresentará uma composição distinta, que ao ser submetido ao aquecimento, resultará em produtos distintos.¹³⁰

Fatores que determinam o aumento da acidez são a faixa de temperatura de trabalho e a presença de catalisadores. A viscosidade é aumentada pela formação de ligações de hidrogênio entre os grupos ácidos da mistura, levando a formação de dímeros, como é mostrado na figura 12. A presença de ácidos livres e o resultante aumento da viscosidade afetam no desempenho do craqueado quando utilizado como biocombustível, devido à ação corrosiva de ácidos em componentes metálicos e a sua dificuldade de fluidez em sistemas de injeção.

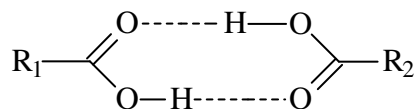


Figura 12: Dímero de ácido carboxílico.

A utilização de catalisadores em processos de obtenção de biocombustíveis a partir de óleos e gorduras pode resultar na otimização do tempo da reação química e também induzir os reagentes

para a formação de maiores alíquotas dos produtos mais desejados, pela formação de novos intermediários e pela seletividade química inerente a cada tipo de catalisador.¹³¹

O grau de acidez, a porosidade do material e outros fatores físico-químicos ligados aos materiais usados como catalisadores ou precursores catalíticos contribuem para a seletividade verificada após análises químicas dos produtos de craqueamento.¹³²

Como o produto de craqueamento resulta em uma nova mistura de compostos, a catálise nesses processos pode também permitir a formação desarcerbada de compostos indesejáveis na mistura final do combustível.¹³³

Uma das grandes vantagens para produção de bio-óleo como falado anteriormente é a simplicidade do uso de apenas alta temperatura para realizar o craqueamento e de contra partida tem como desvantagem a formação de compostos oxigenados que tornam o produto levemente ácido. Já quando a reação é realizada na presença de catalisadores, os produtos oxigenados podem ser eliminados.¹³⁰⁻¹³³

O mecanismo de craqueamento dos óleos vegetais se divide em duas etapas distintas. Na primeira etapa chamada de craqueamento primário, são formados inicialmente ácidos carboxílicos decorrentes do rompimento da ligação C-O da parte glicerídica e o resto da cadeia do óleo ou gordura. Na segunda etapa, chamada de craqueamento secundário, ocorre à desoxigenação dos produtos formados no craqueamento primário. A Figura 13 mostra a reação global do craqueamento primário.¹³³⁻¹³⁴

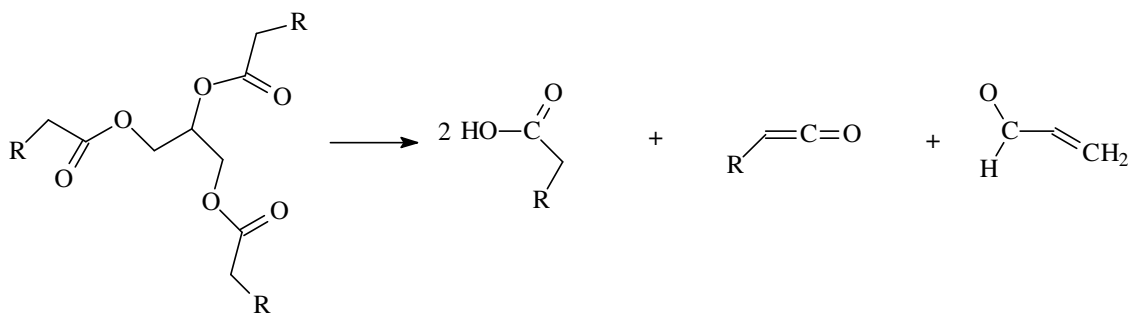


Figura 13: Reação global para o craqueamento primário.

As principais reações propostas para a transformação dos ácidos carboxílicos são a descarboxilação e a descarbonilação, reações que compõem o chamado craqueamento secundário. Estes processos são mostrados nas figuras seguintes. ¹³⁴⁻¹³⁵



Figura 14: Representação esquemática do processo de descarbonilação.

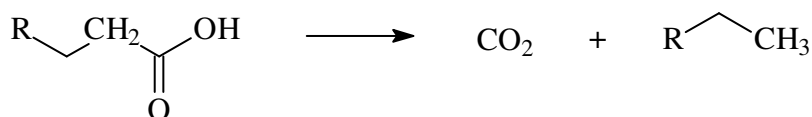


Figura 15: Representação esquemática do processo de descarboxilação.

Dependendo da faixa de temperatura na qual o craqueamento ocorre, os produtos orgânicos de cadeia longa podem sofrer ciclizações, formando cicloalcanos e cicloalcenos. Craqueamentos como esses, operando em temperaturas bem elevadas podem também formar compostos aromáticos pelas ciclizações combinadas com processos de

desidrogenações. Polimerizações também podem ocorrer devido à insaturações presentes nos ácidos graxos, levando a formação de compostos de alta massa molecular como é mostrado na figura 16.¹³⁶

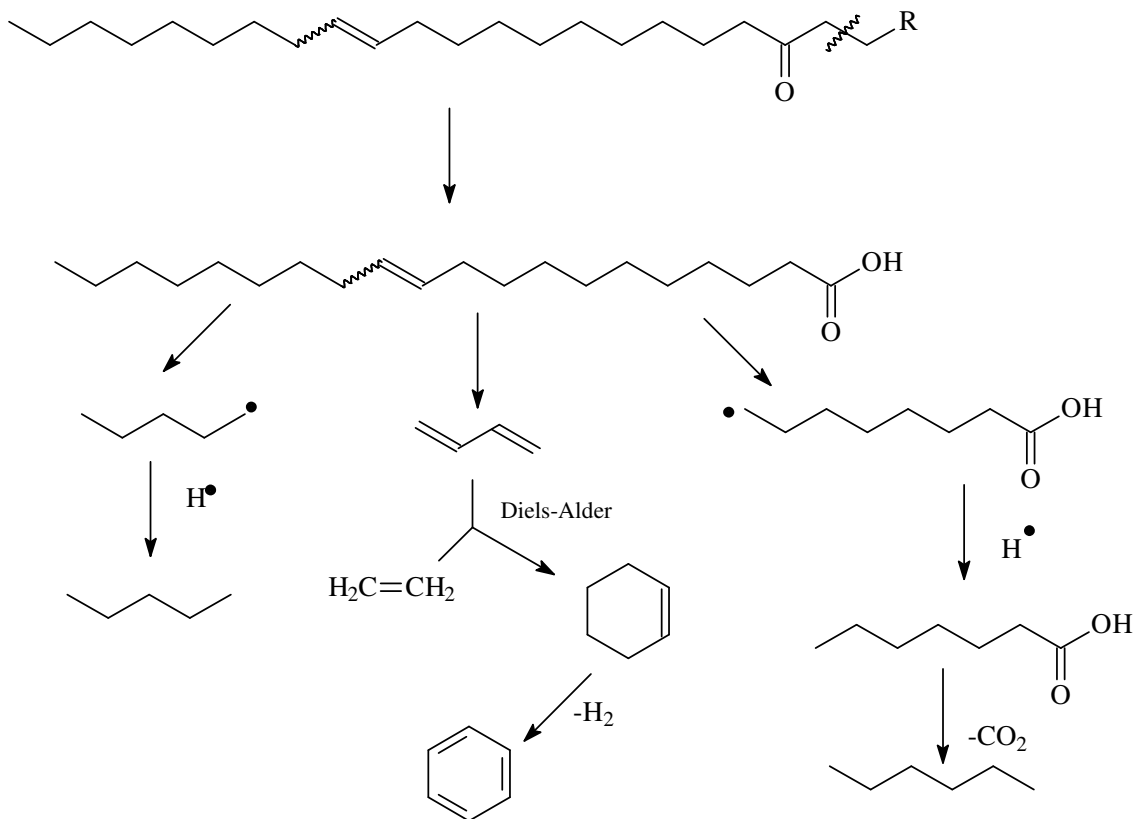


Figura 16: Produtos da decomposição térmica de triacilglicerídeos.

De forma geral, explica-se que a reação proceda através dos mecanismos de eliminação e transferência do hidrogênio- γ e os processos de descarboxilação e descarbonilação.¹³⁵

Pelo mecanismo de transferência do hidrogênio gama, um alceno terminal é eliminado por cada uma das três cadeias do triacilglicerídeo. O subproduto da reação é uma molécula de triacetina. Na literatura verifica-se que os alcenos formados são encontrados no produto final,

porém o triacetina não está entre os produtos, o que pode ser explicado pela degradação térmica posterior às reações. A Figura 17 mostra o mecanismo da transferência do hidrogênio gama.¹³⁷

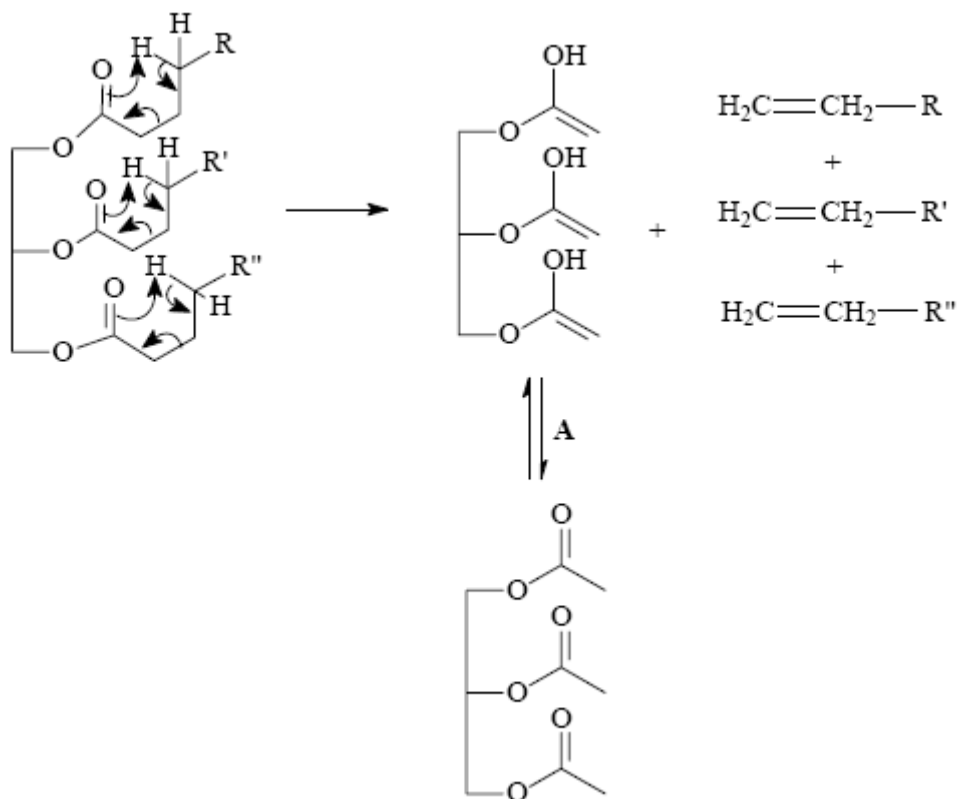


Figura 17: Mecanismo da transferência do hidrogênio gama. (A) Equilíbrio ceto-enólico.

Outro mecanismo muito proposto na literatura é o hidrogênio na posição beta em relação à carbonila do triacilglicerídeo que interage com os elétrons do oxigênio do grupo acila devido à sua maior acidez. Assim, uma estrutura intermediária estável de seis membros é formada. Na seqüência duas eliminações beta e um rearranjo têm como produtos dois ácidos carboxílicos e uma molécula de ceteno em que os tamanhos das cadeias dependem diretamente da composição do triacilglicerídeo e,

ainda, uma molécula de acroleína. A Figura 18 representa o mecanismo da eliminação Beta.¹³⁶⁻¹³⁸

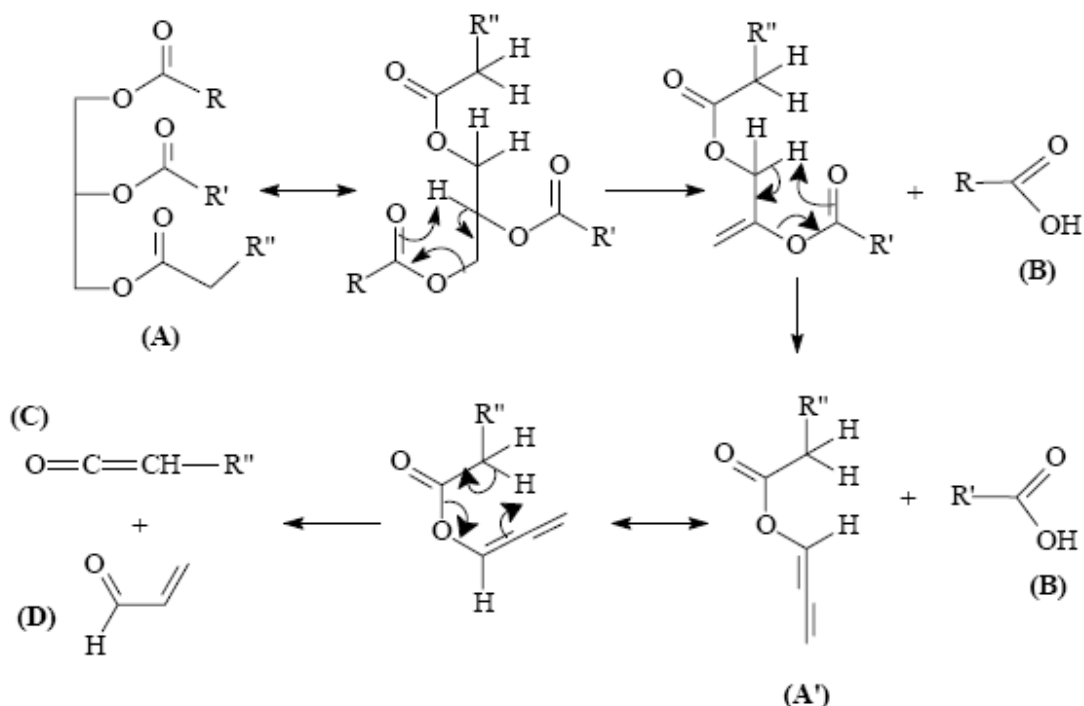


Figura 18: Mecanismo da beta eliminação (A) Triacilglicerídeo, (A') Intermediário instável, (B) Ácidos carboxílicos, (C) Ceteno, (D) Acroleína.

Assim é evidente a diferença entre a composição de cada produto formado. Na figura 19 estão às principais rotas para produção de combustíveis a partir de óleos vegetais que são a transesterificação e o craqueamento catalítico ou térmico.¹³⁹

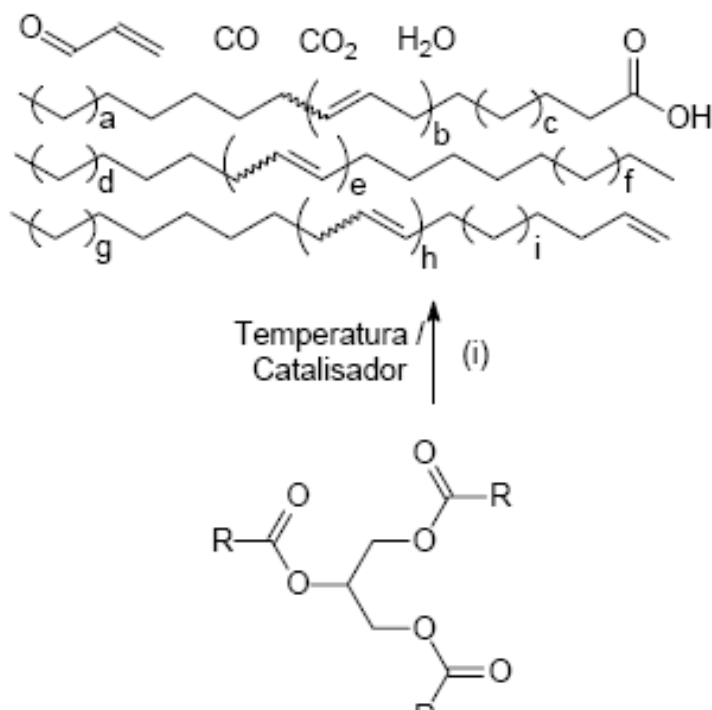


Figura 19: Craqueamento do óleo vegetal (I), transesterificação do óleo vegetal (II).

1.4.7 POLITICA BRASILEIRA DE INCENTIVO A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Em 2005 se inicia então o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, que traz consigo a promessa do governo de que o pano de fundo do programa é o desenvolvimento do norte do país, da agricultura familiar e a preocupação ambiental. Só em 2005 mais de R\$200.000.000,00 foram investidos no Programa governamental com uma expectativa de geração de 153.000 a 382.000 empregos, apenas no início da implementação dos projetos. Pelo menos oito unidades de produção de biodiesel a partir de óleo de soja devem começar a ser construídas em 2005 e o projeto para produção de biodiesel no

Maranhão já cadastrou 2.500 famílias, para a produção da matéria prima necessária para a retirada do óleo vegetal.¹⁴⁴

Além dos investimentos, algumas vantagens são oferecidas aos segmentos produtivos diretamente relacionados ao Biodiesel. Produtores rurais que fornecerão a matéria-prima para a produção de Biodiesel terão em média descontos de 70% no Programa de Integração Social(PIS) e Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social (COFINS).¹⁴⁰⁻¹⁴³ As desonerações partem de 100% para a agricultura familiar, no Norte e Nordeste no semi-árido, para produtores de mamona e palma, chegam até 32% para empresas de alta produção. O Imposto sobre Produtos Industrializados (IPI) será zerado, para todos os casos.¹⁴⁵

A receita esperada para os primeiros anos é de mais de US\$ 200.000.000,00, enquanto a mistura utilizada for a B3 (3% de biodiesel de 97% de diesel) passando em 2007 para mais de 400.000.000,00, onde a mistura passará para B7. O BNDS também ajudará no incentivo ao uso e produção de Biodiesel, diminuindo de 130% para 100% o nível de garantia para crédito a empreendimentos relacionados ao Biodiesel. O Banco ainda aumentou o prazo em 25% para empréstimos para a compra de qualquer veículo que funcione com um nível mínimo B20.¹⁴⁵⁻

146

1.4.8 ASPECTOS SOCIAIS DA POLÍTICA DE BIOCOMBUSTÍVEIS

As grandes motivações para produção de biocombustíveis se resumem em benefícios sociais e ambientais, porém devido a diferentes níveis de desenvolvimentos socioeconômicos no país, assim esses benefícios são distribuídos de forma diferente entre as regiões.¹⁴⁴

O fornecimento de verba para os agricultores reflete diretamente na inclusão social, sendo o principal fator desta inclusão o plantio da matéria prima para produção dos combustíveis renováveis isso traz vários benefícios ao meio rural, especialmente aos agricultores.¹⁴⁴

O programa citado acima já incluiu 100 mil famílias no cultivo de oleaginosas em todo o país e suas rendas foram complementadas em até R\$ 3,5 mil ao ano. Além destas relevantes conquistas, é importante salientar que o Brasil dispõe de um grande número de matéria-prima e terras cultiváveis para a produção de biodiesel.¹⁴⁶ Entretanto, para o Governo, o principal alvo da produção do biodiesel é que as oleaginosas sejam cultivadas em forma de consórcio com as outras culturas como uma possibilidade de agregação de renda, uma renda adicional. Dessa forma, o agricultor não precisa escolher entre uma cultura ou outra, não substituindo a produção de alimentos na agricultura familiar. Além da geração de renda no campo, a produção de biodiesel está intimamente ligada ao combate de prejuízos ambientais.¹⁴⁷

1.5 BLENDA

Em face ao exposto surge em 06 de dezembro de 2004 o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) do Governo Federal que se apoiou na crescente demanda por combustíveis de fontes renováveis e no potencial brasileiro para atender parte expressiva dessas necessidades, gerando empregos e renda na agricultura familiar, reduzindo disparidades regionais e contribuindo para a economia de divisas e melhorar as condições ambientais.¹⁴⁷

Outro grande ganho para o Brasil no que diz respeito a produção e utilização de novas fontes renováveis foi a criação da lei nº 11.097/2005, a partir de janeiro de 2008, onde obriga em todo território nacional, a mistura B2, ou seja, 2% de biodiesel e 98% de diesel de petróleo. Em janeiro de 2013, essa obrigatoriedade passará para 5% (B5)⁴⁴. Há possibilidade também de empregar percentuais de mistura mais elevados e até mesmo o biodiesel puro (B100) mediante autorização da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).^{44, 147-148}

Assim sendo, os estímulos econômicos à produção de biodiesel no Brasil decorrem da própria evolução desse mercado cativo e da conquista de mercados externos, cabendo às políticas públicas proporcionar condições para que ele funcione de modo eficiente e atenda aos objetivos de promover a inclusão social e o desenvolvimento das regiões mais carentes, com sustentabilidade em sentido amplo.¹⁴⁴

O biodiesel é definido pela ANP como sendo “combustível composto de alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais, sendo, portanto apenas

regulamentado o biodiesel obtido pela transesterificação de óleos e gorduras. Neste sentido, em novembro de 2000, o biodiesel deixou de ser um combustível puramente experimental no Brasil e passou para as fases iniciais de comercialização, quando foi instalada a primeira indústria de ésteres etílicos de óleo de soja no estado de Mato Grosso, começando com uma produção de 1.400 toneladas/mês. Atualmente, estão sendo implementadas indústrias em diversos estados brasileiros, como as unidades de grande porte já instaladas nos estados do Piauí e do Ceará¹.¹⁴⁶

Como o biodiesel é completamente miscível com o diesel, mistura de ambos os combustíveis em qualquer proporção é possível e recomendável quando se diz respeito à diminuição na emissão de gases poluentes. No entanto, as diferenças de natureza da química do biodiesel e do diesel podem causar diferenças nas propriedades físicas, afetando o desempenho do motor. Assim, o controle de qualidade de misturas de biodiesel deve ser monitorado em vários aspectos, tais como viscosidade, ponto de nevoa, densidade, acidez e o índice de cetano.¹⁴⁷⁻¹⁴⁸

Uma vantagem relevante da mistura é a minimização de substâncias nocivas que diminuem o efeito sobre o funcionamento dos sistemas de injeção causados pela viscosidade relativamente alta do biodiesel. A viscosidade depende da quantidade de ácidos graxos na composição do óleo, bem como sobre o grau de oxidação e polimerização do biodiesel, o que requer a sistemática rotina para o acompanhamento da qualidade do combustível durante o armazenamento.¹⁴⁹

Portanto, o controle de qualidade do biodiesel é extremamente importante para o sucesso da comercialização desse combustível e suas misturas. Neste ponto, vale observar que o tipo (funções químicas, grau insaturação e do comprimento da cadeia) e concentração de ácidos graxos, bem como a estrutura molecular dos ésteres formados pela adição de álcool têm um efeito notável sobre as propriedades do biodiesel, que também irá influenciar o armazenamento e oxidação. Neste contexto, É importante conhecer as propriedades básicas do biodiesel do diesel e das misturas destes, a fim de verificar se o combustível atende às especificações padrão. ¹⁴⁷⁻¹⁵¹

2.0 – Objetivos

OBJETIVOS

Contribuir para o desenvolvimento de novas tecnologias para o controle de qualidade dos biocombustíveis no país. Essencialmente, visa-se resolver alguns gargalos tecnológicos existentes no processo de determinação dos valores do calor de combustão, principalmente das blendas diesel/biocombustível.

Esta dissertação também tem como objetivo a determinação dos valores do calor de combustão dos biocombustíveis obtidos pelo processo de transesterificação e por craqueamento de óleo de soja, bem como das blendas biocombustível/diesel nas razões (vol/vol) de biocombustível adicionado em diesel. Além disso caracterizar os biocombustíveis e comparar tais resultados com os valores permitidos pela ANP.

3.0 – Experimental

3.1 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A reação de transesterificação foi feita com 10,0 g de óleo de soja; 1,5 g de metanol; e 1,0 g de KOH durante 2 h, a uma temperatura de 70°C. Essa reação foi realizada segundo o esquema da figura 9: em um sistema de refluxo, para garantir que o metanol condense retornando ao meio reacional; sob agitação magnética e em banho de óleo a 80°C.⁴⁸

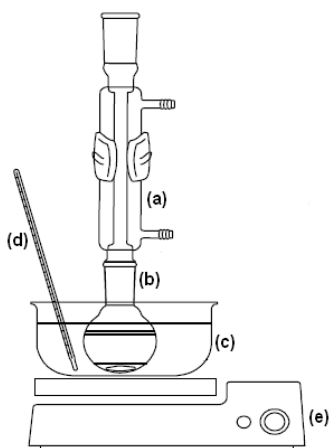


Figura 20: Sistema de refluxo: (a) condensador, (b) balão de fundo redondo, (c) banho de óleo mineral, (d) termômetro e (e) placa de aquecimento e agitação.

Ao final da reação, os produtos foram lavados com solução de H_3PO_4 5% (v:v) para que se fosse retirado o excesso de base em um funil de separação. Após a separação da fase oleosa acrescentou-se ciclohexano para reduzir a viscosidade e facilitar a retirada de água com o agente secante MgSO_4 (seco à 400°C por 2h em uma mufla). Posteriormente, a fase oleosa foi filtrada e o excesso de ciclohexano foi removido em um evaporador rotativo Quimis Q344M. Por fim, o produto foi seco em uma linha de vácuo a 70°C.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

O rendimento da reação, de acordo com a conversão de triglicerídeos a ésteres metílicos, foi analisado por cromatografia líquida de alta eficiência (Shimadzu CTO-20), utilizando detector UV-VIS ($\lambda = 205$ nm) e coluna Shim-Pack VP-ODS (C-18, 250 mm, 4.6 mm id). Os solventes foram filtrados em um filtro de 0,45- μ m antes do uso. Um volume de injeção de 10 μ L e um fluxo de 1 mL/min foram usados em todos os experimentos. A temperatura da coluna foi mantida em 40°C. As amostras de 25 μ L foram dissolvidas em 2 mL de uma mistura 2-propanol/hexano (5:4, v:v). Um gradiente ternário de 35 min foi empregado: 30 % de água e 70 % de acetonitrila em 0 min, 100 % de acetonitrila em 10 min, 50 % de acetonitrila e 50 % da mistura 2-propanol/hexano (4:5 v:v) em 20 min, seguida por uma eluição isocrática com 50 % de acetonitrila e 50 % da mistura 2-propanol/hexano (4:5 v:v) nos últimos 15 min.⁵¹

Após a síntese do biodiesel, o procedimento de lavagem do produto foi uma etapa realizada com grande cautela, em razão das possíveis degradações do combustível desencadeadas por algumas impurezas.

A lavagem do produto com água em excesso, tem como maior finalidade a extração da glicerina presente no biodiesel. Esta substância pode reagir com o biodiesel e formar o mono, di e triglicerídeo, como mostrado na Figura 24.³⁷

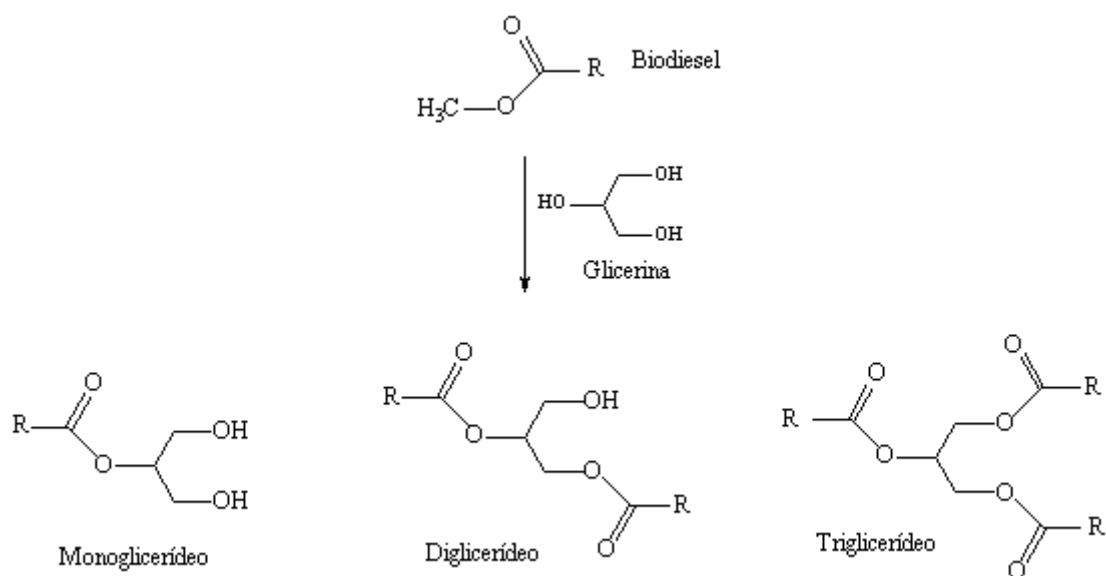


Figura 24: Reação de glicerólise do biodiesel

A secagem do biodiesel utilizando sulfato de magnésio tem como objetivo a extração do resíduo de água, utilizada para a lavagem do produto. A água pode reagir também com o biodiesel e formar ácidos graxos (Figura 25).³⁷

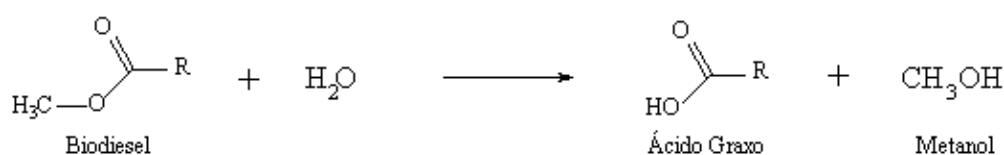


Figura 25: Reação de hidrólise do biodiesel

3.3. SÍNTESE DO BIO-ÓLEO

Para se obter o bio-óleo, empregou-se o processo de craqueamento térmico do óleo de soja. Para isso, foram adicionados 100,0 mL de óleo vegetal em um balão de fundo redondo de 250 mL, e este balão foi fixado em um sistema de destilação simples.

A temperatura do processo foi monitorada em dois pontos do sistema, sendo um no seio da reação e outro na cabeça de destilação, conforme Figura 22.

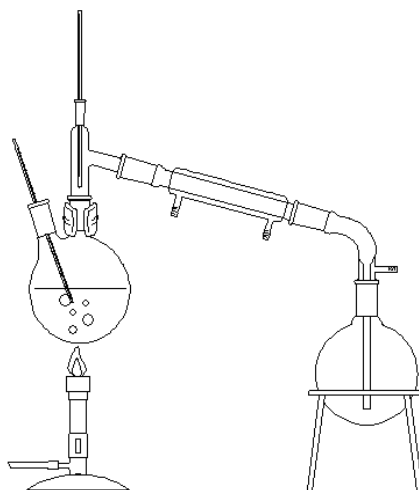


Figura 22: Esquema do sistema de destilação utilizado no craqueamento do óleo de soja

O processo de craqueamento se desenvolveu até a temperatura do óleo atingir 400° C, sendo coletada como destilado uma mistura de óleo e água. Concluída a destilação, foram separadas as fases orgânica e aquosa da mistura, utilizando-se um funil de decantação.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO

3.4.1 ÍNDICE DE ACIDEZ

Para determinar o índice de acidez (IA), foi transferido para um erlenmeyer 1,0 g da amostra, 10,0 g de uma solução 1:1 de tolueno e iso-propanol e 3 gotas de solução etanólica de fenolftaleína 1,0 %, segundo o método AOCS Cd3d63.⁷¹

A mistura do erlenmeyer foi então titulada, realizando-se uma agitação constante, por uma solução etanólica de hidróxido de potássio 0,1 mol L⁻¹ padronizada até o ponto de viragem do indicador. Efetuou-se este ensaio em triplicata e a média dos volumes gastos foi inserida na Equação 04^{29,32,72}.

$$IA = \frac{V.C.56,1}{m}$$

Eq. (04)

Onde “V” é o volume gasto de titulante; “C” é a concentração do titulante; 56,1 é a massa molecular do KOH; e “m” é a massa de óleo utilizada.

3.4.2 DENSIDADE

A análise da densidade do óleo foi realizada em triplicata, sendo medida por um densímetro eletrônico Anton Paar (Modelo DMA 35N) em duas temperaturas distintas.

As amostras foram acomodadas em dois banhos térmicos, um mantido a 15° C e outro a 20° C. Após as amostras entrarem em equilíbrio térmico com os banhos, efetuou-se as medidas, conforme a norma ASTM D4052. ^{29,32,73}

3.4.3 VISCOSIDADE CINEMÁTICA

A viscosidade da amostra foi determinada em triplicata por um viscosímetro Herzog (modelo HVB-438), equipado com tubo capilar de ubbelohde e banho térmico, como sugerido pelo método ASTM D 445. ⁷⁴

O tempo de escoamento do óleo pelo viscosímetro foi determinado e a viscosidade da amostra foi calculada utilizando-se a Equação 05.^{29,32}

$$\eta = t.C \quad \text{Eq. (05)}$$

Nesta equação, “ η ” (eta) representa a viscosidade, “t” representa o tempo de escoamento pelo viscosímetro em segundos e “C” representa a constante inerente às dimensões do viscosímetro empregado.

3.4.4 ÍNDICE DE CETANO

Para a determinação do índice de cetano (IC), destilou-se 100 mL da amostra de bio-óleo em um destilador automático Herzog (modelo HDA 627), de acordo com o método ASTM D86⁷⁵. O equipamento forneceu as temperaturas do processo de destilação, e estas foram anotadas.

De posse das temperaturas a 10, 50 e 90 % do volume do destilado e da densidade da amostra, calculou-se o índice de cetano utilizando a Equação 06. O intervalo aceitável pela ANP para este parâmetro em óleo diesel é de 51 a 54^{13,29,32,76}.

$$IC = \{45,2 + (0,0892 \cdot T_{10N}) + T_{50N}[0,131 + (0,901 \cdot B)] + T_{90N}[0,0523 - (0,420 \cdot B)] + 0,00049[(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] + (107,0 \cdot B) + (60,0 \cdot B^2)\}$$

Eq. (06)

Onde:

$$\triangleright B = [e^{(-3,5 \cdot DN)}] - 1;$$

- D = Densidade a 15° C, determinada pelo método ASTM D 1298;
- $DN = D - 0,85$;
- T_{10} , T_{50} e T_{90} = São as temperaturas a 10, 50 e 90 % de líquido destilado, em °C, corrigidas para pressão barométrica padrão;
- $T_{10N} = T_{10} - 215$;
- $T_{50N} = T_{50} - 260$; e
- $T_{90N} = T_{90} - 310$.

3.4.5 CORROSÃO AO COBRE

Em um tubo de ensaio, adicionaram-se 30 mL de bio-óleo e uma lâmina de cobre polida. Em seguida, o frasco foi mantido em banho-maria a uma temperatura de $50,0 \pm 1,0$ °C durante um período de 03 h ± 5 min.

Findado o tempo, a lâmina de cobre foi retirada do tubo de ensaio e interpretou-se o grau de corrosão, comparando-a com uma placa de referência conforme o método ASTM D130 determina.^{32,77}

3.4.6 RESÍDUO DE CARBONO

Para se determinar o resíduo de carbono do bio-óleo de acordo com o método ASTM D189⁷⁸, adicionaram-se 10,0 g da amostra em um cadinho de porcelana previamente pesado. Utilizando um bico de Bunsen, aqueceu-se o cadinho a altas temperaturas até que foi percebida a liberação de fumaça pelo óleo. Neste momento, o bico de Bunsen foi deslocado para a borda do recipiente, o que provocou a

ignição dos vapores. Uma vez em combustão, aguardou-se a extinção espontânea da chama alimentada pelos vapores.

Após a extinção da chama, o cadinho foi novamente aquecido utilizando-se o bico de Bunsen até se tornar incandescente, manteve-se nesta situação enquanto havia a liberação de vapores.

Posteriormente, o cadinho foi transferido para um dessecador e aguardou-se o seu resfriamento. Em seguida a massa do resíduo foi medida e então se calculou a porcentagem em relação à massa inicial da amostra.³²

3.4.7 PONTO DE FULGOR

O ponto de fulgor do combustível foi determinado por um equipamento Pensky-Martens manual, conforme método ASTM D93⁷⁹, que consiste de um copo de bronze de dimensões especificadas, preenchido até uma determinada marca com a amostra a ser testada.

O recipiente é fechado com tampa também com dimensões especificadas, aquecido e agitado a taxas específicas. Uma fonte de chama é direcionada ao interior do copo a intervalos regulares simultaneamente com a interrupção da agitação, até que se perceba a labareda e se registre o ponto de fulgor.³²

3.5 CALOR DE COMBUSTÃO

Um calorímetro de combustão (Figura 23) Parr 6272 foi utilizado para determinar o calor de combustão do óleo diesel, do biodiesel, do bio-óleo e das blendas diesel;biodiesel e diesel/bio-óleo. O calorímetro Parr 6272

é um calorímetro semi-micro, estático com resolução de temperatura de 0.0002 °C, utilizando uma carga de 40 atm de pressão de oxigênio, podendo liberar até 6.680 J por carga.

As amostras foram colocadas diretamente na cápsula de aço (1 cm de diâmetro por 0,3 cm de profundidade) e foram queimadas com oxigênio em uma pressão de 3.0 MPa de acordo com a norma ASTM D240 [24,25].

A calibração foi realizada através da combustão de 0,2 g de ácido benzóico. Todas as análises foram feitas em triplicata e o tempo de análise para cada amostra foi de 15 min.

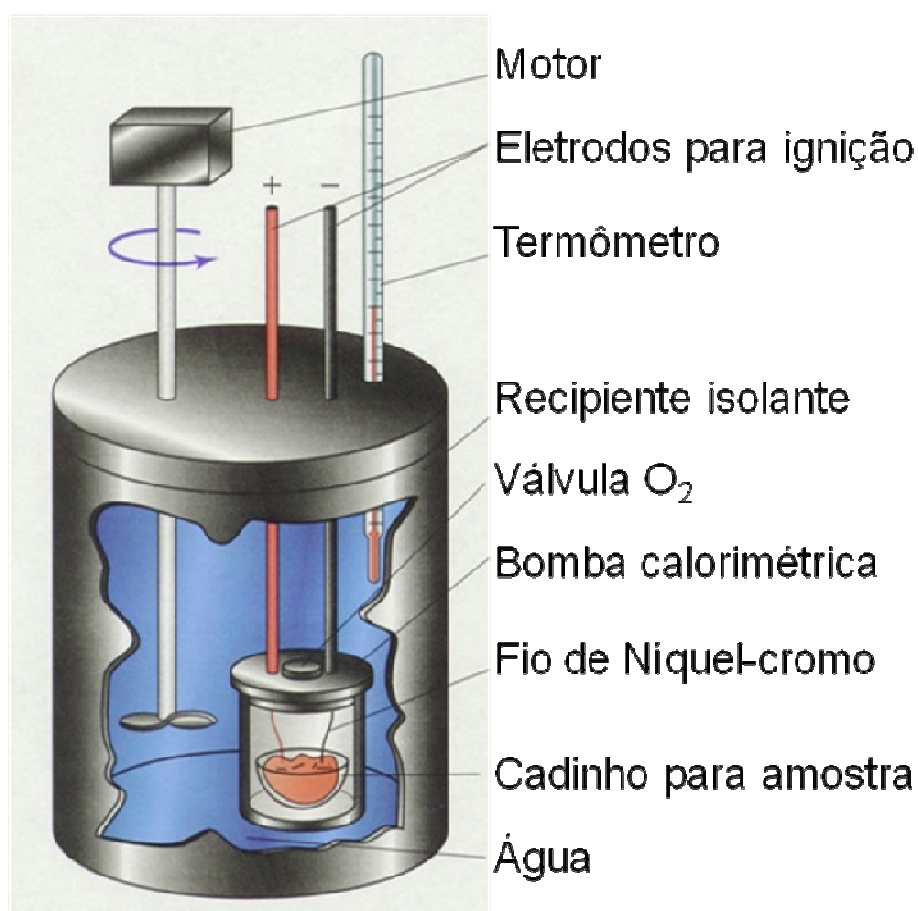


Figura 23: Esquematização de bomba calorimétrica

4.0 – Resultados e Discussão

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

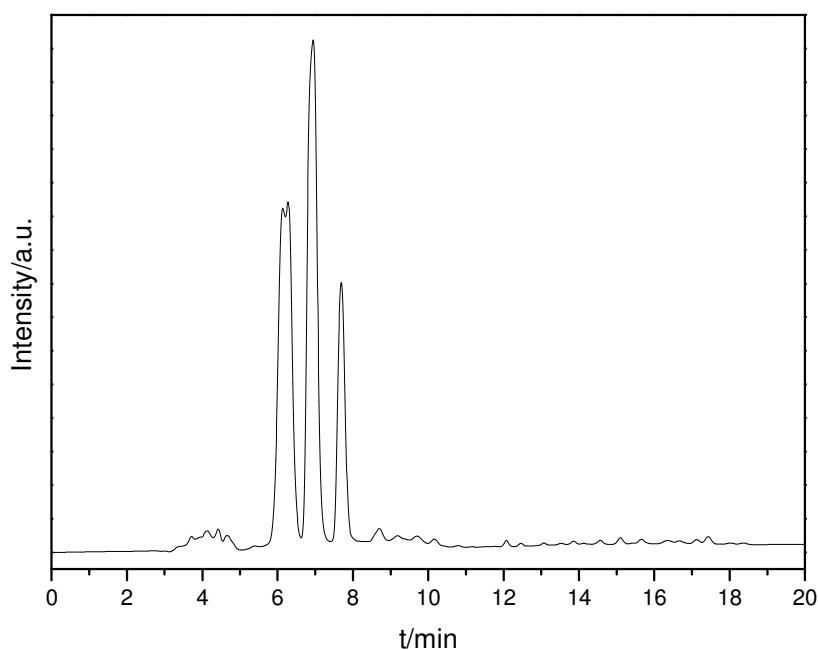


Figura 26 – Cromatograma do biodiesel obtido.

A figura 26 representa cromatograma obtido na análise dos produtos da transesterificação em um HPLC. Os picos referentes ao tempo de retenção de 0 a 5,79 min correspondem a ácidos graxos ou monoglicerídeos; de 5,79 a 7,79 min correspondem a ésteres metílicos (biodiesel); de 7,79 a 12,5 min são referentes aos diglicerídeos e acima de 12,5 min corresponde a triglicerídeos. Dessa forma, a porcentagem de cada componente da mistura reacional foram determinados pela relação das áreas ocupadas pelos picos.

A determinação da quantidade de biodiesel alcançada na reação foi caracterizada somente por cromatografia de alta eficiência por ser um método rápido e eficaz. Os valores obtidos são mostrados na tabela 2.

Tabela 2. Resultado da transesterificação

Produto da transesterificação	%
Biodiesel	87,08
Triglicerídeos	4,67 ± 1,09
Diglicerídeos	1,98 ± 0,78
Ácido graxo e mono glicerídeos	6,27 ± 0,99

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO

O bio-óleo foi caracterizado ao se determinar os seguintes parâmetros: índice de acidez, densidade, viscosidade cinemática, índice de cetano, corrosão ao cobre, resíduo de carbono e ponto de fulgor. A Tabela 05 apresenta os resultados para estes parâmetros, determinados na amostra de bio-óleo, bem como os valores exigidos pela ANP para o óleo diesel. A maioria dos parâmetros desta amostra de bio-óleo se encontra de acordo com as normas da ANP. O resíduo de carbono foi superior a norma nacional e o índice de cetano foi inferior ao do diesel de petróleo. Porém, estes dados estão condizentes com os valores de bio-óleo encontrado na literatura.³⁴

Tabela 3. Resultados da caracterização do bio-óleo e valores exigidos pela ANP para o diesel originário do petróleo.

		Bio-óleo	Diesel de petróleo¹³
Densidade 20°C (Kg/m ³)		872,5	820-880
Viscosidade 40°C (mm ² /s)		4,93	2,0-5,0
Índice de acidez (mg KOH/g de óleo)		90,15	---
Destilação automática (°C)	10 %	147,2	anotar
	50 %	293,1	245-310
	85 %	318,8	370 (max)
	90%	345,2	370 (max)
Ponto de fulgor (°C)		64	38 (min)
Índice de cetano		36,7	51 - 54
Corrosão ao cobre		1	1
Resíduo de carbono (%)		0,51	0,25

Os valores obtidos com a caracterização do bio-óleo foram satisfatórios, pois a maioria dos resultados possuíam valores muito próximos aos valores encontrados do diesel de petróleo.

4.4 CALOR DE COMBUSTÃO

As amostras foram preparadas de como descrito na etapa anterior deste trabalho.

O calor de combustão das blendas foi determinado num calorímetro de bomba de oxigênio (Parr 6272), apresentado os seguintes resultados

O Parr 6272 é um calorímetro estático e manual com uma resolução de temperatura de 0,002 °C, capaz de carregar oxigênio pressões até 40 atm, e pode liberar até um máximo de 33.400 J por carga. A calibração do calorímetro é feito pela queima de 0,2 g pastilhas de ácido benzóico fornecidos pela Parr.

Para determinação dos calores de combustão utilizou-se aproximadamente 0,05 g de cada amostra. A bomba foi colocada dentro do sistema calorimétrico, e a quantidade de calor gerada pela combustão das blendas foi obtida pela variação de temperatura observada durante o processo de queima.

Os resultados obtidos foram analisados para observar o grau de pureza das amostras como é mostrado nas figuras 27 e 29.

As figuras 28 e 30 mostram que à medida que se aumenta a quantidade de bio-óleo e biodiesel adicionados ao diesel de petróleo há uma diferença crescente no valor do calor de combustão das blendas. O que justifica a utilização de destas nos motores a ciclo-diesel, o que de fato não afeta no seu consumo e diminui a quantidade de gases tóxicos produzidos no momento da queima.

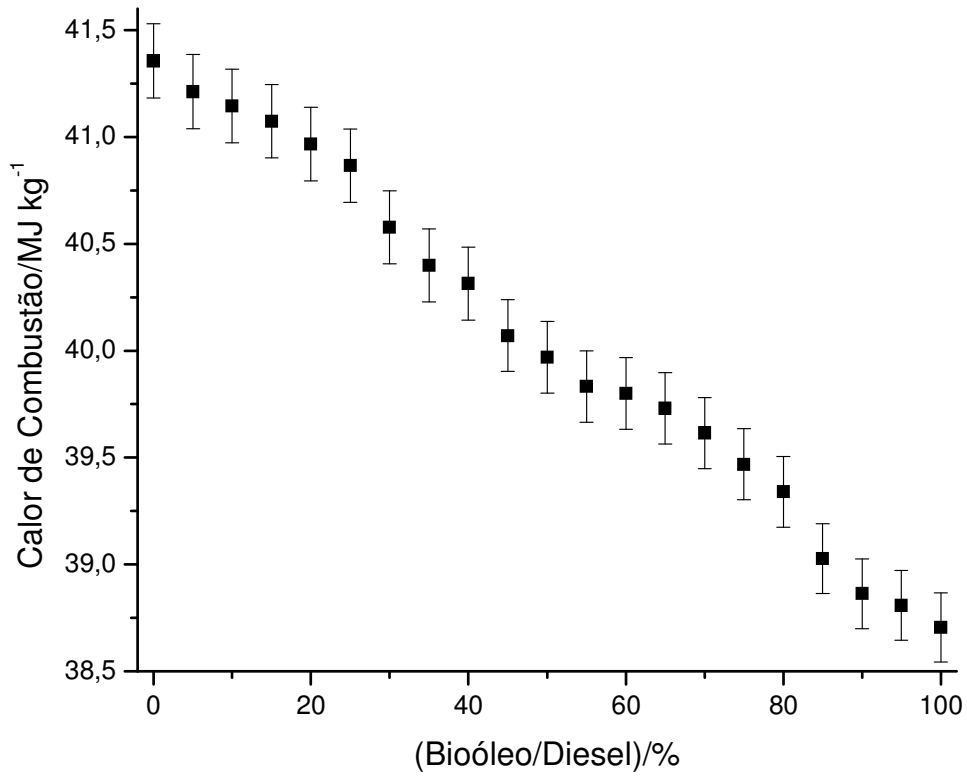


Figura 27. Calor de combustão das blendas bio-óleo/diesel.

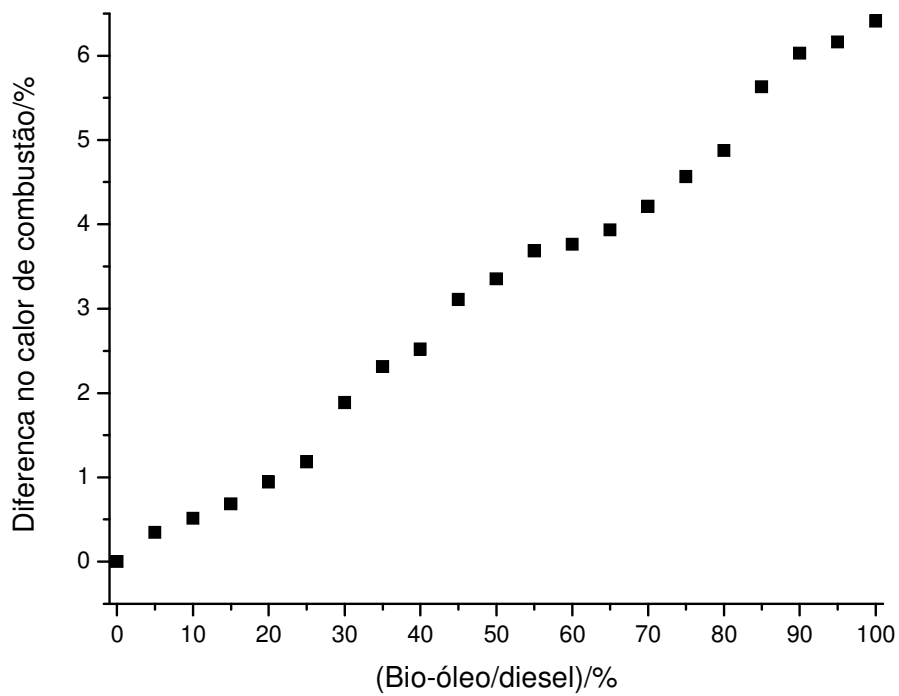


Figura 28. Diferença no calor de combustão pela adição de bio-óleo no diesel.

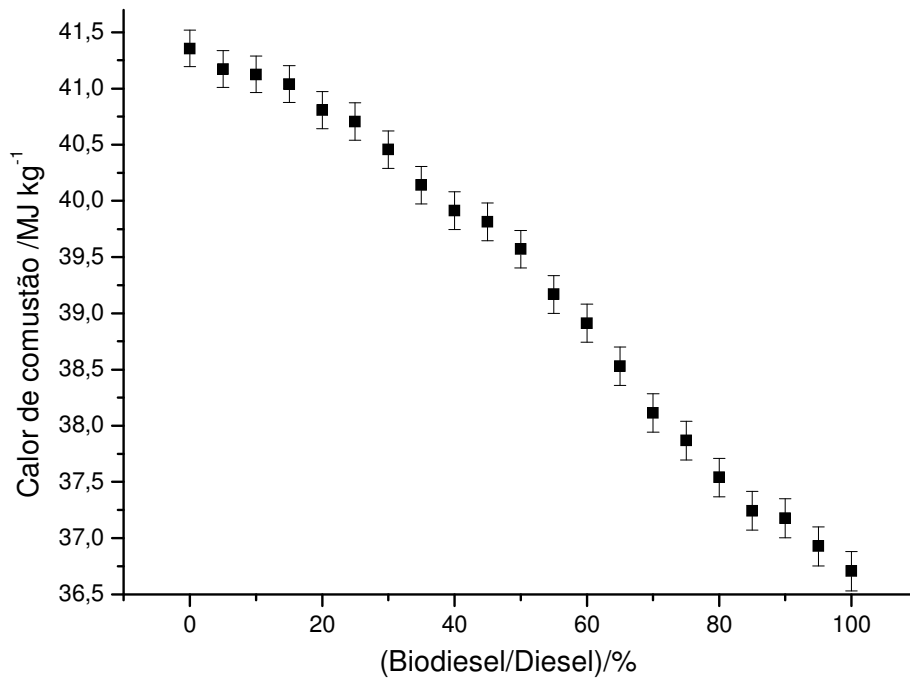


Figura 29. Calor de combustão das blendas biodiesel/diesel

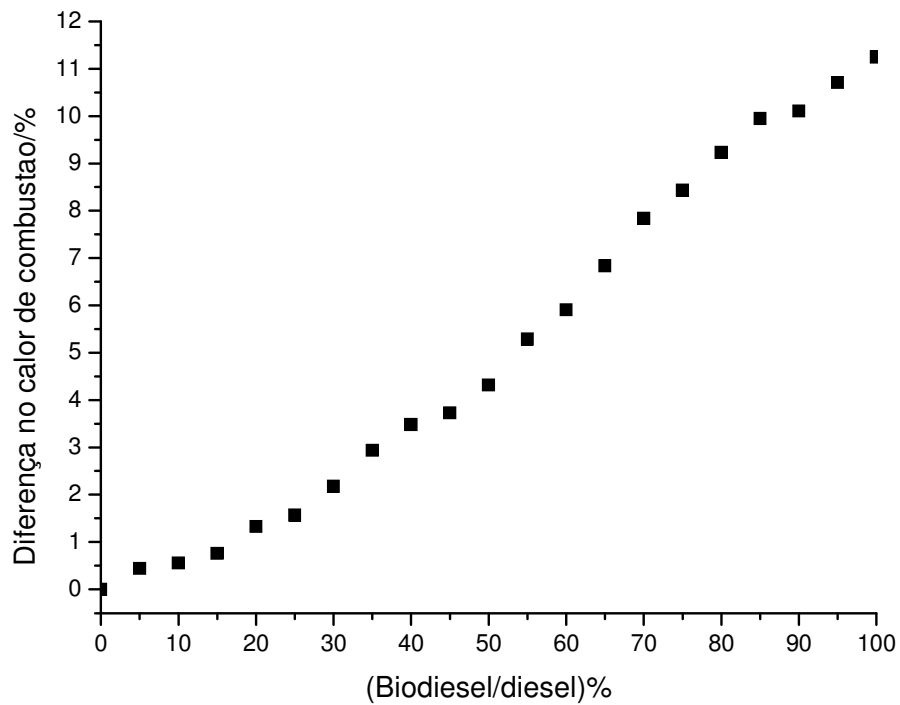


Figura 30. Diferença no calor de combustão pela adição de biodiesel no diesel.

Os resultados calorimétricos mostraram que os valores de calor de combustão foram $41,36 \pm 0,17$; $38,70 \pm 0,16$; e $36,71 \pm 0,17$ MJ/kg para o diesel, bio-óleo e biodiesel, respectivamente. Os dados estão de acordo com a literatura que mostra que o diesel tem valor de calor de combustão superior ao do biocombustível derivado do craqueamento de óleos vegetais, o qual tem valor de calor de combustão superior aos biocombustíveis derivados da transesterificação de óleos vegetais.¹⁵¹

Os dados mostram claramente que o calor de combustão diminui linearmente com a adição de biocombustível ao diesel. Estes valores provavelmente refletem em um aumento do consumo do combustível, devido à diminuição dos valores de calor de combustão. No entanto, de acordo com a legislação brasileira, devem ser adicionados 5 % de biocombustível junto ao diesel. A blenda B5 de bio-óleo tem um calor de combustão de 99,7 % do calor de combustão do diesel puro e a blenda B5 de tem um calor de combustão de 99,5 % do calor de combustão do diesel puro. Assim, as blendas B5 têm praticamente os mesmos valores de calor de combustão do diesel de petróleo, desta forma, o consumo dos motores não aumentará devido à proximidade nos valores de combustão.

Outra justificativa em relação a este fato são os valores da caracterização encontrados do bio-óleo, que se mostraram muitos próximos ao do diesel de petróleo além de se apresentarem dentro dos parâmetros exigidos pela ANP.

Os gráficos também mostram que o calor de combustão do bio-óleo é superior ao do biodiesel. Este fato pode ser explicado pois o bio-óleo

tem uma maior presença de ligações do tipo C=C enquanto do produto da transesterificação (biodiesel) tem maior quantidade de ligações do tipo C-C e C-O. As ligações C=C apresentam entalpia de ligação em torno de 600 kJ/mol enquanto as ligações C-C e C-O apresentam entalpia de ligação em torno de 350 kJ/mol, o que corrobora com o fato do biodiesel e blendas diesel/biodiesel terem valores de calor de combustão inferiores do bio-óleo e das blendas diesel/bio-óleo.¹⁵¹

5.0 – Conclusão

A produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de soja teve um rendimento de 87 %.

Os valores de calor de combustão foram $41,36 \pm 0,17$; $38,70 \pm 0,16$; e $36,71 \pm 0,17$ MJ/kg para o diesel, bio-óleo e biodiesel, respectivamente.

Os Valores de calor de combustão das blendas mostraram que o calor de combustão decresce linearmente com a adição dos biocombustíveis.

Os valores de calor de combustão mostraram que a adição de bio-óleo ao diesel afeta menos os valores de calor de combustão que a adição do biodiesel junto ao diesel de petróleo.

Embora algumas propriedades do biocombustível produzido ainda estejam fora das especificações da ANP, ao pensarmos em auto-suficiência de comunidades isoladas como principal objetivo do trabalho, tal diferença não é significativa e o produto obtido poderá ser utilizado em geradores de energia e máquinas agrícolas sem danos aos motores.

As blendas do tipo B5, as quais foram regulamentadas pelas normas brasileiras praticamente não tem efeito nos valores de calor de combustão e conseqüentemente, pouco devem afetar o consumo dos motores de ciclo diesel.

6.0 – Referências Bibliográficas

1. Abusiaux.; Et Al. *Energy Exploration Exploitation*. **1983**, 2, 143.
2. Abadie, E.; Apostila Do Curso Refino De Petróleo – Processo De Refinação. 05 A 09 De Agosto. Instituto Brasileiro De Petróleo. **2002**, 45.
3. Abadie, E. Apostila Do Curso Comércio De Petróleo E Seus Derivados *Rading*. 26 A 30 De Abril. Instituto Brasileiro De Petróleo E Gás. **2004**.
4. Agência Nacional Do Petróleo, A. Dados Estatísticos. Outubro. Disponível Em [Http://www.anp.gov.br/](http://www.anp.gov.br/). **2004**.
5. Corke, M. J. Oil And G. **1998**, 71.
6. Da Costa, H. H. L. M. A Regulação Da Indústria De Gás Natural No Brasil: Fatos E Desafios. Tese De Mestrado. Programa De Planejamento Energético/Coppe. Rio De Janeiro. **2003**.
7. Dieguez, C. “Hermanos, cheguei!” Exame. Outubro. **2002**, 68.
8. Da Silva, A.J.G.; Mathias, M.C.; Dos Reis, P.F.I. Qualidade de combustíveis e transformação de refinarias. Trabalho apresentado na disciplina de Tecnologia da Energia no PPE/COPPE/UFRJ. Abril. Rio de Janeiro. **2003**.
9. Baines, S. G. A Usina Hidrelétrica De Balbina e o Deslocamento Compulsório Dos Waimiri-Atroari. Série Antropologia. Brasília, **1994**, 166.
10. Baitello, R. L. Complexidade, Limitação e Abrangência do PIR. Envolvidos e Interessados. São Paulo, USP. **2005**.
11. Clô, A. Oil Economics and Policy. Bologna University. lower Academic Publishers. European Secretariat for Scientific publications – SEBS. **2000**.
12. Becari, W. A. Morte da termelétrica, vitória do meio ambiente. *Jornal do Engenheiro*. Publicação SEESP. **2003**, 213.

13. Carvalho, C. E.; Reis, L. B. Desenvolvimento de Procedimentos e Métodos para Mensuração e Incorporação das Externalidades em Projetos de Energia Elétrica: Uma Aplicação às Linhas de Transmissão Aéreas. Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Brasil, **2005**.
14. Perkins, J.M.; Economic State of the US Petroleum Industry. American Petroleum Institute. USA. **1999**.
15. Centro de Referência para Energia Solar e Eólica Sérgio de Salvo Brito - CRESESB. Tutorial: Energia Solar. **2005**.
16. Alveal, C. Reestruturação Petrolífera no Brasil e América do Sul. Economia e Gestão em Energia. Curso de Especialização. COPPEAS-IE/UFRJ. Rio de Janeiro. **2003**.
17. Alveal, C. Fundamentos de Economia do Petróleo. Economia e Gestão em Energia Apostila do curso MBA em Energia. COPPEAD – IE/UFRJ. Rio de Janeiro. **2002**.
18. Alveal, C.; Pinto, J. R. H. A Cooperação Inter-firmas na Indústria Petrolífera Mundial. Textos para discussão. N° 382. IE/ UFRJ. Rio de Janeiro. **1996**.
19. Alveal, C. Os Desbravadores: a Petrobras e a Construção do Brasil Industrial. **1994**.
20. Cecchi, J.C.; Dutra, L.E.D. Petróleo, Preços E Tributos. Experiência Internacional E Política Energética Nacional. Editora Suma Econômica. Rio De Janeiro. **1998**.
21. Andrade, C.A.M.; *Et Al*. “Desafios Exploratórios – Pode O Brasil Atingir Sua Auto-Suficiência Em Petróleo?”. In Rio Oil & Gas Expo Conference. Outubro. **2004**.

22. Andrews, S. P. China's Oil Import Strategies. Centre For Energy, Petroleum And Mineral Law And Policy. University Of Dundee. United Kingdom. **2004**.
23. Austin, J. Managing In Developing Countries – Strategic Analysis And Operating Techniques. The Free Press. USA, **1990**.
24. Bacon, R. Demand, Prices And The Refining Industry: A Case Study Of The European Oil Products Market. Oxford Institute For Energy Studies. Oxford. 1990.
25. Bailey.C.P. *Bras. Energ.* **2003**, 270, 60.
26. Barbosa, A. R. *Bras. Energ.* **2003**, 277, 28.
27. Rocha, J. C.; Rosa, A. H.; Cardoso, A. A.; *Introdução à Química Ambiental*, Bookman: Porto Alegre, **2004**.
28. *Jardim, W. F.; Quim. Nova na Escola* **2001**, edição especial, 5.
29. Cortez, J. H. Não existe Energia Limpa. *Jornal Gazeta Mercantil*. **2002**.
30. Costa, H. S. Alerta termelétrico em Pernambuco. Secretaria de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente. Pernambuco. **2005**.
31. D'Sa, Antonette. *Energ Pol.* **2005**, 33, 1271.
32. ERM Alpha Ltda. EIA-RIMA. Usina de Geração de Energia Carioba II. São Paulo, **2001**.
33. Energy Efficiency And Renewable Energy. U.S.Department of Energy. Solar Energy Technologies Program. **2005**.
34. Wind Energy Technologies. Capturado em julho 2005. Online. Disponível na Internet: http://www.eere.energy.gov/RE/wind_technologies.html EUREC Agency.
35. The future for renewable energy, Prospects and directions. London: James & James, **2002**.

36. Favaretto, J. A. *Biologia — Volume Único*, 1999 e *Biologia — Uma abordagem evolutiva e ecológica*. Editora Moderna. São Paulo: **1997**.
37. Fearnside, P. M. *A Hidrelétrica de Balbina. O faraonismo irreversível versus o meio ambiente na Amazônia*. São Paulo: Instituto de Antropologia e Meio Ambiente, **1990**.
38. Goldemberg, J., Villanueva, L. D. *Energia, Meio Ambiente & Desenvolvimento*. Edusp. São Paulo, **2003**.
39. Guaiume, S. *Americana veta instalação de usina termelétrica. O Estado de São Paulo*. **2003**.
40. Leite, M. A. *Impacto Ambiental das Usinas Hidrelétricas. II Semana do Meio Ambiente*. UNESP. Ilha Solteira, **2005**.
41. Martin, P. S. *Energ Nucl.* **2001**, 205, 78.
42. Operador Nacional do Sistema Elétrico - ONS. *Planejamento Anual da Operação Energética Ano 2004 - 2º Revisão Quadrimestral*. Sistema Interligado Nacional. Rio de Janeiro, **2004**.
43. Ottinger, R. L. *Environmental costs of electricity / prepared by Pace University center for environmental legal studies*. Oceana Publications, **1991**.
44. Seva F., A. O.; Ferreira, A. L. *Parecer sobre o projeto de uma usina termelétrica de grande porte, a gás e a vapor, em Americana, São Paulo*. Maio **2001**.
45. Sousa, W. L. *Impacto Ambiental de Hidrelétricas: Uma Análise Comparativa de Duas Abordagens*. Dissertação (Mestrado em Ciências). COPPE/ Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, **2000**.
46. Tolmasquim, M. T.; et al. *Alternativas Energéticas Sustentáveis no Brasil*. Editora Relume Dumará. Rio de Janeiro, **2004**.

47. Trieb, F.; Langnib, O.; Klaib, H. *Sol Ener.* **1997**, 59, 89.
48. Tsoutsos, T.; Frantzeskaki, N.; Gekas, V. *Ener Pol.* **2005**, 33, 289.
49. Udaeta, M.E.M. Planejamento Integrado de Recursos Energéticos para o Setor Elétrico -PIR- (Pensando no Desenvolvimento Sustentado) Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Brasil, 1997.
50. Windsave Ltd. The Revolutionary Wind Save Plug 'n' Save System. Forsberg CW, *PROGRESS IN NUCLEAR ENERGY.* **2009**, 51, 192.
51. De Celso, F. L. *Estudos Avançados.* **1998**. 12.
52. Crabbe, E.; Nolasco-Hipolito, C.; Kobayashi, G.; Sonomoto, K.; Ishizaki, A. *Process Biochem.* **2001**, 37, 65.
53. Lima, D.G.; Soares, V.C.D.; Ribeiro, E.B.; Carvalho, A.D.; Cardoso, É.C.V.; Rassi, F.C.; Mundim, K.C.; Rubin, J.C.; Suarez, P.A. *J. of Anal and App Pyrol.* **2004**, 71, 987.
54. Ma, F.; Hanna, M.A. *Bioresource Technol.* **1999**, 70, 1.
55. Mellde, R.W.; Maasing, I.M.; Johansson, T.B. *Rev. Ener.* **1989**, 14, 425.
56. MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technol.* **1999**, 70, 1.
57. GUSMÃO, J. et al. *Catal. Today.* **1989**, 5, 533.
58. Vonghia, E.; Boocock, D.G.B.; Konar, S.K. *Ener and Fuel.* **1995**, 9, 1090.
59. Bray, H. J.; Redfern, S. A. T. *Phys. Chem. Minerals* **1999**, 26, 591.
60. National Biodiesel Board; In: Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos; Instituto de Tecnologia do Paraná; Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior; Curitiba, PR, Brasil; 19 a 22 de julho, **1998**, 42.

61. Molion, L.C.B "Diesel Vegetal: A Energia Renovável". I Seminário Internacional sobre Política Energética para o Desenvolvimento Auto-Sustentado na Amazônia (PEDASA'93). Brasília, 8-11 de novembro, **1993**.
62. Moretto, E.; Fett, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos, Varela: São Paulo, **1998**.
63. . Nunez, M. R.; Villanueva, M.; Rial, B.; Nunez, B. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2001**, *66*, 209.
64. Molion, L.C.B "Projeto-piloto: Auto-suficiência Energética para um Núcleo Populacional do Município de Cruzeiro do Sul, Acre". Alagoas, PROPLAN - UFAL, **1994**.
65. Di Lascio, M.A.; Pinguelli, L.R. ; Molion, L.C.B. " COPPE/UFRJ, UNB, UFAL, **1994**.
66. Mchugh, M. A.; Krukonis, V. J. Buttewoths, Stoneham, M.A., **1986**, *12*, 43.
67. PETROBRÁS/CENPES. "Estudo sobre o uso de Óleos Vegetais como Combustível para Motores Diesel". Rio de Janeiro, **1980**.
68. Galvão, R. K. H. et al, *Talanta*, **2005**, *67*, 736.
69. Freedman, B.; Butterfied, R. O.; Pryde, E. H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1986**, *63*, 1375
70. A. Corma. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559.
71. Mittelbach, M.; In: Commercialization of biodiesel: producing a Quality Fuel; Conference Proceedings; Boise, Idaho, USA. 1997, 125.
72. Neto, P. R.; et al. *J. Porous Mater.* **2000**, *23*, 4, 531.
73. Suppes, G. J.; et al. *App. Cat. A: General.* **2004**, *257*, 213.
74. Coats, A. W.; Redfern, J. P. *Nature* **1964**, *201*, 68.
75. Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A.; *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044.

76. 29. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, 9, 199.
77. 30. Eckey, E. W.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1956**, 33, 575.
78. Silva, S. A.; Conceição, M. M.; Souza, A. G.; Prasad, S.; Silva, M. C. D.; Fernandes Jr.; V. J.; Araújo, A. S.; Sinfronio, F. S. M. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2004**, 75, 411.
79. Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A.; Andrade, J. B. de; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, 16, 1313.
80. National Biodiesel Board; In: Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos; Instituto de Tecnologia do Paraná; Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior; Curitiba, PR, Brasil; 19 a 22 de julho, b, **2005**, 42.
81. Mann, P.; In: Commercialization of biodiesel: Producing a Quality Fuel; Conference Proceedings; Boise, Idaho, USA; 09 a 10 de julho 1997, 13
82. Arumugam, S.; Kien, Y. C.; Paolo, F.; Francis, K.; Sergey, Z.; Stanislav, M. *ChemSusChem* **2009**, 2, 278.
83. Freedman, B.; Butterfield, R. O.; Pryde, E.H.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1986**, 63, 1375.
84. Faria, Elaine Alves.; Marques, J. S.; Suarez, P. A. Z.; Prado, A. G. S. *Applied Catalysis A: General.* **2008**, 338, 72.
85. Nunez, M. R.; Villanueva, M.; Rial, B.; Nunez, B. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2001**, 66, 209.
86. Demirbas. A. *Energy. Conv. and manag.* **2001**, 42, 1357.

87. Ferrel, John et al. *Biodiesel: the Clean, Green Fuel for Diesel Engines*. Washington DC. US Department of Energy, **2002**.
88. LIMA, Paulo César Riberio. *O Biodiesel e a Inclusão Social*. Consultoria Legislativa. Brasília. Câmara dos Deputados, **2004**.
89. Shuchradt, U; Schercheli, R.; Vargas, M.; *J. Braz. Chem. Society* **1998**, 9, 190.
90. Ribeiro. N. M, Et all. A Review *Energ & Fuel*. **2007**, 21, 2433.
91. Bongart, F.; Hodgson, W.; Rae, A.; Roeder, J. *P.C.T. Int. Appl.* **2002**, 17.
92. Karonis, D.; Anastopoulos, G.; Lois, E.; Stournas, S.; Zannikos, F.; Serdari, A. *SAE Tech. Paper Ser.* **1999**, 1461, 1.
93. Knothe, G.; Steidley, K. R. *Energ Fuel*. **2005**, 19, 1192.
94. Gabrielli, J.S. *Plano Estratégico Petrobras 2015*. Rio de Janeiro. Petrobras, **2004**.
95. Sulaiman Al-Zuhair, UAE University, United Arab Emirates, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* **2007**, 1, 57.
96. Ma, F.; Hanna, M.A.; *Bioresource Technol.* **1999**, 70, 1.
97. Gotor, F. J.; Criado, J. M.; Malek, J.; Koga, N. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 10777.
98. Lima, D.G.; Soares, V.C.D.; Ribeiro, E.B.; Carvalho, A.D.; Cardoso, É.C.V.; Rassi, F.C.; Mundim, K.C.; Rubin, J.C.; Suarez, P.A.; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2004**, 71, 987.
99. Suarez, P.A.Z., *Revista Safra*, **2004**, 59.
100. DaSilveira, B. A.; Alves, M. B.; Lapis, A. A. M.; Nachtigall, F. M.; Eberlin, M. N.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z. *J. Catal.* **2007**, 249, 152.

101. Gusmão da Silva, J.; Brodzki, D.; Djéga-Mariadassou, G.; Frety, R. *Catal. Today*. **1989**, 5, 533.
102. Bray, H. J.; Redfern, S. A. T. *Phys. Chem. Minerals* **1999**, 26, 591.
103. Demirbas, A.; *Energy Conver. and Manag.* **2003**, 44, 2093
104. Miniyappa, P. R.; Brammer, S.C.; Nouredini, H. *Bioresour. Technol.* **1996**, 56, 19.
105. Dalai, A. K.; Adebajo, A. O.; Bakhshi, N. N.; *Energy & Fuels* **2005**, 19, 1735.
106. Adjaye, J.D.; Bakhshi, N.N. *Fuel Processing Technology*. **1995**, 45, 161.
107. Silverstein, W. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. State University of New York. 6ª ed. LTC, **1998**.
108. Suarez, P. A. Z. em: Energia para o Mercosul: edição 2004 do Prêmio MERCOSUL de Ciência e Tecnologia, UNESCO, RECyT, MCT, **2005**.
109. Suarez, P. A. Z.; Mundim, K. C.; Rubim, J. C. Sistema de Conversão de Óleos Vegetais, Óleos Usados e Gorduras Animais em Óleos Combustíveis. *PI BR 0.204.019-0*, **2002**.
110. Moretto, E.; Fett, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos, Varela: São Paulo, **1998**.
111. Benjumea, P.; Agudelo, J.; Agudelo, A. *Fuel* **2008**; 87, 2069.
112. Jha, SK.; Fernando, S.; Filip, T. S.D. *Fuel*. **2008**; 87:1982.
113. Ma, F.; Hanna, MA. a review. *Bioresource Technol* **1999**; 70, 1.
114. Monteiro, MR.; Ambrozin, ARP.; Lião, LM.; Ferreira, AG.; *Talanta* **2007**.
115. Fabbri, D.; Baravelli, V.; Chiavari, G.; Prati, S. *J. Chromat.* **2005**, 1100, 218.

116. Katikaneni, S. P. R.; Adjaye, J. D.; Bakhshi, N. N. *Energy and Fuels* **1995**, *9*, 599.
117. Konar, S. K.; Boocock, D. G. B.; Mao, V.; Liu, J. *Fuel* **1994**, *5*, 642.
118. Macêdo, C. C. S.; Abreu, F. R.; Tavares, A. P.; Alves, M. B.; Zara, L. F.; Rubim, Srivastava, A.; Prasad, R. *Renew Sustain Energy Rev.* **2000**, *4*, 111.
119. Parshall, G. W.; Ittel, S. D.; *Homogeneous Catalysis*, John Willey & Sons: New York, **1992**.
120. Wardle, D. A. *Renew Sustain Energy Rev.* **2003**, *7*, 1.
121. Ooi, Y.; Zakaria, R.; Mohamed, A. R.; Bhatia, S. *Energy and Fuels* **2005**, *3*, 736.
122. Fernando, S.; Hall, C.; Jha, S. *Energy Fuels* **2006**, *20*, 376.
123. Srivastava, A.; Prasad, R. *Renew Sustain Energy Rev.* **2000**, *4*, 111.
124. BRASIL, Agência Nacional do Petróleo – ANP, 2006, Portaria n° 15.
125. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais. Ministério da Indústria e do Comercio, Secretaria de Tecnologia Industrial: Brasília, **1985**.
126. Quirino, R. L.; *Dissertação de mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, **2006**.
127. Otto, R.B. *Boletim do Instituto de Óleos*. 1945, 3.
128. Demirbas, *Energy Conver. and Manag.* **2003**, *44*, 2093.
129. Faria, E.A.; Ramalho, H.F.; Marques, J.S.; Suarez, P.A.Z.; Prado, A.G.S. *Appl. Catal.* **2008**, *338*, 72.
130. Barnwal, B. K.; Sharma, M.P. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2005**, *9*, 363.

131. Prado, A.G.S.; *Quim. Nova.* **2003**, 26, 738.
132. Lima, D.G.; Soares, V.C.D.; Ribeiro, E.B.; Carvalho, D.A.; Cardoso, E.C.V.; Rassi, F.C.; Mundim, K.C.; Rubim, J.C.; Suarez, P.A.Z.; *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2004**, 71, 987.
133. Abreu, F.R.; Lima, D.G.; Hamu, E.H.; Einloft, S.; Rubim, J.C.; Suarez, P.A.Z. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2003**, 80, 601.
134. Carraretto, C.; Macor, A.; Mirandola, A.; Stoppato, A.; Tonon, S. *Energy.* **2004**, 29, 2195.
135. Labeckas, G.; Slavinskas, S. *Energy Convers. Manag.* **2005**, 46, 139.
136. Peralta, D.; Paterson, N.P.; Dugweel, D.R.; Kandiyoti, R. *Fuel.* **2001**, 80, 1623.
137. Faria, E.A.; Ramalho, H.F.; Marques, J.S.; Suarez, P.A.Z.; Prado, A.G.S. *Appl. Catal. A.* **2008**, 338, 72.
138. Vicente, G.; M, Martínez. J. Aracil. *Energy Fuels.* **2006**, 20, 394.
139. Fernando, S.; Hanna, M. *Energy Fuels.* **2004**, 18, 1695.
140. Knothe, G. *Fuel Process. Technol.* **2005**, 86, 1059.
141. Abreu FR, Lima DG, Hamu EH, Wolf C, Suarez PAZ ; *J. Molec. Catal. A.* **2004**, 209, 29.
142. Suarez, Paz; Rubim, Jc; Mundim, Kc; Sistema De Conversão De Óleos Vegetais, Óleos Usados E Gorduras Animais Em Óleos Combustíveis, Pi0204019-0 2002.
143. Abreu FR, Tese de Doutorado, Instituto de Química da UnB, 2003.
144. S. M. Akers, J. L. Conkle, S. N. Thomas, K. B. Rider, *J. Chem Educ.* **2006**, 83, 261.

145. Piyaporn, I, K.; Jeyashoke, N.; Kanit, K.; *J.Am.OilChem.Soc.* 73 **1996**, 73, 471.
146. Alex, RF, Fuhr, BJ, Klein, LL, *ENERG. FUELS.* 1991, 5, 866.
147. Cruz, A. D.; Kulkarni, M. G.; Meher. L. C. ; Dalai, A. K. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2007** , 84, 937.
148. Leclercq, E.; Finniels, A.; Moreau, C. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2001**, 78, 1161.
149. Franc, L. F. ; Reber, G.; Meireles, M. A. A.; Machado, N. T.; Brunner, G. *J. Super. Fluids* **1999**, 14, 247.
150. DaSilveira, B. A.; Alves, M. B.; Lapis, A. A. M.; Nachtigall, F. M.; Eberlin, M. N.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z. *J. Catal.* **2007**, 249, 152.
151. DeOliveira, E; Quirino, R.L.; Suarez, P.A.Z.; Prado, A.G.S.; *Thermochim. Acta.* **2006**, 450, 87.

Anexos