



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

YGUATYARA DE LUNA MACHADO

**ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE AMOSTRAS DE
BIODIESEL OBTIDAS A PARTIR DE DIFERENTES FONTES DE
OLEAGINOSAS**

Fortaleza - 2010

YGUATYARA DE LUNA MACHADO

**ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE AMOSTRAS DE BIODIESEL
OBTIDAS A PARTIR DE DIFERENTES FONTES DE OLEAGINOSAS**

Dissertação de Mestrado submetida à
Coordenação do Curso de Pós-Graduação em
Engenharia Química, da Universidade Federal
do Ceará, como requisito parcial para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Jr.

Co-Orientadora: Profa. Dra. Mônica Castelo Guimarães Albuquerque.

**Fortaleza - Ceará
2010**

M135e Machado, Yguatyara de Luna
Estudo da estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel obtidas a partir de diferentes fontes de oleaginosas / Yguatyara de Luna Machado, 2010.
103 f. ; il. color. enc.

Orientador: Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Júnior
Co-orientadora: Profa. Dra. Mônica Castelo Guimarães Albuquerque
Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia. Depto. de Engenharia Química, Fortaleza, 2010.

1. Biodiesel 2. Antioxidantes 3. Plantas oleaginosas I. Cavalcante Júnior, Célio Loureiro (orient.) II. Albuquerque, Mônica Castelo Guimarães (co-orient.) III. Universidade Federal do Ceará – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química IV. Título

CDD 660

YGUATYARA DE LUNA MACHADO

**ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE AMOSTRAS DE BIODIESEL
OBTIDAS A PARTIR DE DIFERENTES FONTES DE OLEAGINOSAS**

Dissertação submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em 21 de Janeiro de 2010

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Jr. (Orientador)
Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal do Ceará-UFC



Profa. Dra. Mônica Castelo Guimarães Albuquerque (Co-Orientadora)
Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal do Ceará-UFC



Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo
Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal do Ceará-UFC



Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo
Departamento de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN

**FORTALEZA
2010**

Esta dissertação é dedicada:

A Deus,

À minha mãe, Raimunda Valda de Luna, minha eterna gratidão pelo o amor incondicional, e, principalmente, pelos conselhos os quais sempre seguirei obedientemente, pelos ensinamentos e incentivos.

Aos meus avôs, Enedina Moreira Arrais, Raimundo Moreira de Luna, Maria Leite de Sousa e José de Sousa Machado (in memoriam), pelo amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

A Deus e a Nossa Senhora a quem tenho extrema devoção e por sempre terem iluminado meus caminhos, principalmente nos momentos mais difíceis, e por todas as conquistas.

À minha mãe Raimunda Valda de Luna, por toda a força, apoio, conselhos e por todos os sacrifícios e renúncias feitas ao longo de sua vida. O meu mais profundo amor, carinho, respeito e eterna gratidão.

Aos meus irmãos, Stella Maria de Luna Machado, Enedina Maria de Luna Machado, Francisca Rita de Luna Machado, Adriano de Luna Machado, Maria de Fátima de Luna Machado, Idonésia de Luna Machado, José de Sousa Machado Neto e Francisco Marcos de Luna Machado, pelo amor, carinho e conselhos.

Ao meu Orientador, Professor Dr. Célio Loureiro Cavalcante Jr., pela orientação e oportunidade concedida a qual me proporcionou uma rica experiência científica e, principalmente, pela confiança dada a mim para realizar este trabalho. O meu profundo agradecimento.

À minha Co-Orientadora Professora Dra. Mônica Castelo Guimarães Albuquerque, pela orientação, e, principalmente, pela confiança em meu trabalho. O meu profundo agradecimento.

Ao Professor Murilo Tavares de Luna a quem denominei de meu “Anjo” pela amizade, ensinamentos e conselhos, principalmente nas horas mais difíceis. Minha eterna gratidão pelo apoio e ajuda na realização deste trabalho.

À Professora Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo e ao Professor Dr. Fabiano André Narciso Gonçalves Fernandes os quais tenho extrema e profunda admiração pelo profissional e ser humano que são, e, principalmente, pela atenção e por esclarecer minhas dúvidas sempre que precisei.

Aos amigos que eu conquistei durante este período de mestrado Francielle, Elis, Rosana e Regina, que de alguma forma contribuíram para execução do meu trabalho.

Às amigas Susana Araújo e Mariana Aragão, pela disponibilidade e ajuda nos experimentos as quais serei sempre grata.

A todos os colegas do GPSA (Grupo de Pesquisas em Separação por Adsorção).

À amiga Maria, secretária da pós-graduação, pelo carinho, ajuda e apoio durante o mestrado.

À ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), pelo suporte financeiro.

“Procure ser uma pessoa de valor, em vez de procurar ser uma pessoa de sucesso. O sucesso é consequência”.

Albert Einstein.

RESUMO

Biodiesel é definido como sendo uma mistura de ésteres alquílicos obtido a partir de uma reação de transesterificação de um triglicerídeo (óleo vegetal ou gordura animal) com um álcool de cadeia curta, normalmente metanol ou etanol na presença de catalisadores básicos. Entretanto, biodieseis derivados de matérias-primas que possuam ácidos graxos insaturados em sua estrutura terão uma menor estabilidade oxidativa. Este fato pode comprometer a armazenagem e a sua utilização como combustível, no entanto sua baixa estabilidade pode ser superada pela utilização de aditivos. Neste trabalho, realizou-se um estudo cinético da reação de oxidação para as amostras de biodiesel de óleo de mamona e de óleo de soja em função da temperatura e pressão de oxigênio puro a 700 kPa. Os ensaios cinéticos foram realizados nas temperaturas de 100, 120 e 140°C com paradas de tempo pré-determinadas, como também foram avaliadas a eficiência de alguns aditivos antioxidantes sintéticos (BHA, PG, TBHQ e DBPC). O presente estudo foi realizado segundo o método ASTM 7545, onde todas as amostras aditivadas e não-aditivadas foram submetidas a um ensaio de oxidação acelerado sob pressão de oxigênio puro a 700 kPa e temperatura de 140°C. O grau de oxidação foi acompanhado pelo Índice de Acidez Total (IAT), Viscosidade Cinemática a 40 °C e Massa Específica a 20 °C. Os resultados obtidos mostraram que o aumento da temperatura exerceu um efeito preponderante sobre o nível de oxidação das amostras com a evolução destas propriedades. Os resultados obtidos também mostraram que os antioxidantes sintéticos aumentaram significativamente a estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel estudadas. Para as amostras de biodiesel de mamona aditivadas com o antioxidante DBPC sua estabilidade aumentou em até 6 vezes, enquanto as amostras aditivadas com o antioxidante TBHQ obtiveram comportamentos semelhantes ao DBPC, porém amostras aditivadas na maior concentração (5000 ppm) deste aditivo obtiveram períodos de indução menores. O antioxidante BHA apresentou uma atividade máxima para concentração de 2000 ppm, enquanto o antioxidante PG apresentou melhor desempenho para amostras aditivadas a partir de 3000 ppm. O antioxidante TBHQ aumentou a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja 2 vezes, enquanto o antioxidante PG apresentou melhor atividade para o nível de aditivação de 1000 ppm e esta mesma atividade só pode ser evidenciada para o BHA com amostras aditivadas acima de 2000 ppm.

Palavras-chave: Biodiesel, Estabilidade Oxidativa, Antioxidantes, Período de Indução.

ABSTRACT

Biodiesel is defined as a mixture of alkyl esters obtained by the transesterification reaction of triglycerides such as vegetable oil or animal fat with a short-chained alcohol, usually methanol or ethanol in presence of basic catalysts. However, biodiesel obtained from raw materials which have unsaturated fatty acids in their composition may show less oxidative stability. This fact may jeopardize its storage and use as fuel, but its low stability may be increased by the addition of additives. In this work, a kinetic study of the oxidation reaction of biodiesel samples from castor oil and soybean oil was carried out at different temperatures and pure oxygen pressure of 700 kPa. Kinetic studies were carried out at temperatures of 100, 120 and 140°C with preset stops, as well as the efficiencies of some synthetic antioxidant additives (BHA, PG, TBHQ, DBPC) were evaluated. This study was made according to method ASTM 7545. This method is consisted by submitting samples with and without additives to an oxidation test at 140°C and pure oxygen pressure of 700 kPa. The oxidation degree was monitored by Total Acid Number, Kinematic Viscosity at 40°C and Density at 20°C as parameters. The results showed that temperature increase has a significant effect on oxidation degree of the samples. The results also showed that synthetic antioxidants increased significantly the oxidative stability of the evaluated biodiesel samples. The antioxidant DBPC increased oxidative stability of biodiesel from castor oil by around 6 times. Samples with additive TBHQ showed similar behavior, but samples with higher concentration of DBPC (5000 ppm) showed smaller induction periods. BHA's antioxidant maximum activity was obtained at concentration of 2000 ppm. The best performance of antioxidant PG was at concentration of 3000 ppm. Antioxidant TBHQ increased oxidative stability of biodiesel from soybean oil by 2 times, while PG showed best activity for the concentration of 1000 ppm and the same level of activity was reached for BHA for concentrations above 2000 ppm.

Keywords: Biodiesel, Oxidative Stability, Antioxidants, Induction Period

I- LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	American Oil Chemists Society
ASTM	American Society for Testing and Materials
B100	Biodiesel 100 % puro
PG	Propil galato
TBHQ	Terc-butil-hidroquinona
BHA	Butil-hidroxi-anisol
BHT	Butil-hidroxitolueno
DBPC	Butilato hidroxil tolueno (2,6 di-terc-butil-para cresol)
EN	Norma Européia
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
Tecbio	Tecnologias Bioenergéticas
IAT	Índice de Acidez Total (mg KOH/g)
CG	Cromatografia Gasosa
PI	Período de Indução (h)
R•	Radical livre proveniente da molécula de ácido graxo
ROO•	Radical peróxido
ROOH	Radical hidroperóxido
AH	Antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo
A	Radical inerte proveniente do antioxidante
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética

II- LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Potencialidade Brasileira na Produção de Oleaginosa em cada Região.....	4
Figura 1.2: Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel.....	5
Figura 2.1 Mecanismo da decomposição térmica de um triglicerídeo.....	14
Figura 2.2 Reação geral de transesterificação.....	15
Figura 2.3 Reação de esterificação.....	17
Figura 2.4 Formação da molécula de triacilglicerídeo.....	18
Figura 2.5 Mecanismo de ação para os antioxidantes primários ROO• R• - Radicais livres; AH- Antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo; A• - Radical inerte.....	23
Figura 2.6 Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos.....	26
Figura 2.7 Correlação PetroOxy 140°C <i>versus</i> Rancimat 110°C.....	29
Figura 3.1 Fluxograma do Processo de Obtenção do Biodiesel de Soja	32
Figura 3.2 Equipamento utilizado nos ensaios de estabilidade oxidativa (PetroOxy-Método ASTM D7545).....	37
Figura 3.3 Representação das estruturas dos antioxidantes comerciais DBPC (a), TBHQ (b), BHA (c), PG (d).....	38
Figura 3.4 Equipamento utilizado nos ensaios de estabilidade oxidativa (Rancimat-Método EN14112).....	39
Figura 4.1 Evolução do Índice acidez total para o biodiesel de mamona nos ensaios de oxidação a 700 kPa e nas temperaturas de 100°C (■), 120°C (Δ) e 140°C (×).....	44
Figura 4.2 Evolução do Índice acidez total para o biodiesel de soja nos ensaios de oxidação a 700 kPa e nas temperaturas de 100°C (■), 120°C (Δ) e 140°C (×).....	45
Figura 4.3 Evolução da Viscosidade cinemática a 40 °C para o biodiesel de mamona nos ensaios de oxidação a 700 kPa e nas temperaturas de 100°C (▲), 120°C (Δ) e 140°C (×).....	47
Figura 4.4 Evolução da Massa Específica a 20°C para o biodiesel de mamona nos ensaios de oxidação a 700 kPa e nas Temperaturas de 100°C (▲), 120°C (Δ) e 140°C (×).....	47
Figura 4.5 Avaliação da estabilidade para amostras do mesmo biodiesel de óleo de mamona.....	48
Figura 4.6 Avaliação da estabilidade para amostras do mesmo biodiesel de óleo de Soja.....	49
Figura 4.7 Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona para concentrações	

distintas de DBPC: 100 ppm (■), 300 ppm (○), 500 ppm (Δ), 1000 ppm (▼), 2000 ppm (+), 3000 ppm (◀) , 4000 ppm (□), 4500 ppm (●) e 5000 ppm (×).....50

Figura 4.8 Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona para concentrações distintas de TBHQ: 100 ppm (■), 500 ppm (○), 1000 ppm (▲), 2000 ppm (▼), 3000 ppm (+), 4000 ppm (◀) , 5000 ppm (×).....51

Figura 4.9. Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona para concentrações distintas de PG: 100 ppm (■), 500 ppm (○),1000 ppm (▲),2000 ppm (▼),3000 ppm (+), 3500 ppm (◀) , 4000 ppm (▶), 5000 ppm (×).....52

Figura 4.10 Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona para concentrações distintas de BHA: 100 ppm (■), 500 ppm (○),1000 ppm (×),2000 ppm (▼),3000 ppm (+),4000 ppm (◀) , 5000 ppm (▶), 6000 ppm (Δ).....53

Figura 4.11 Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja para concentrações distintas de TBHQ: 100 ppm (■), 500 ppm (○), 1000 ppm (▲), 2000 ppm (▼), 3000 ppm (+), 4000 ppm (◀) , 5000 ppm (×).....54

Figura 4.12 Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja para concentrações distintas de PG: 100 ppm (■), 500 ppm (○), 1000 ppm (▲), 2000 ppm (▼), 3000 ppm (+), 4000 ppm (◀) , 5000 ppm (×).....55

Figura 4.13 Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja para concentrações distintas de BHA: 100 ppm (■), 500 ppm (○), 1000 ppm (▲), 2000 ppm (▼), 3000 ppm (+), 4000 ppm (◀) , 5000 ppm (×).....56

Figura 4.14 Resultados da estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona com concentrações distintas para cada tipo de antioxidante avaliado BHA (■), PG (○), DBPC (□) e TBHQ (▲).....57

Figura 4.15 Resultados da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja com concentrações distintas para cada tipo de antioxidante avaliado PG (○), BHA (■) e TBHQ

(▲).....57

Figura 4.16 Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja (método EN14112) sem aditivo e para níveis de concentração (500-3000 ppm) nos ensaios oxidativos para os antioxidantes BHA (■), PG (○) e TBHQ (▲).....59

Figura 4.17 Correlação PetroOxy 140°C *versus* Rancimat 110°C para as amostras de biodiesel de soja sem a aditivo e aditivadas (500-3000 ppm) com o antioxidante BHA.....61

Figura 4.18 Correlação PetroOxy 140°C *versus* Rancimat 110 °C para as amostras de biodiesel de soja sem a aditivo e aditivadas (500-3000 ppm) com o antioxidante PG.....61

Figura 4.19 Correlação PetroOxy 140°C *versus* Rancimat 110°C para as amostras de biodiesel de soja sem a aditivo e aditivadas (500-3000 ppm) com o antioxidante TBHQ.....62

Figura 4.20 Correlação PetroOxy 140°C *versus* Rancimat 110°C para amostras de biodiesel de soja (Neumann *et al.*,2008).....62

III- LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Classificação de matérias-primas.....	10
Tabela 2.2 Redução das emissões na combustão do Biodiesel.....	11
Tabela 2.3 Média de custo por litro de biodiesel a partir de diferentes matérias-primas.....	12
Tabela 2.4 Mecanismo de auto-oxidação de óleos vegetais.....	22
Tabela 3.1 Condições de operação do cromatógrafo para identificação dos ésteres metílicos.....	34
Tabela 4.1 Caracterização físico-química das amostras de biodiesel obtidas do óleo de mamona e do óleo de soja.....	42
Tabela 4.2 Porcentagem de ácidos graxos do óleo de mamona e do óleo de soja.....	45
Tabela 4.3: Concentração de antioxidantes usados nos ensaios oxidativos para as amostras de biodiesel de soja aditivadas em distintas concentrações (500-3000 ppm) pelo método- EN14112.....	60

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	I
LISTA DE FIGURAS.....	II
LISTA DE TABELAS.....	III
1 INTRODUÇÃO.....	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1 Biodiesel.....	9
2.1.1 Aspectos Ambientais.....	11
2.1.2 Aspectos Econômicos.....	12
2.2 Processos de Obtenção do Biodiesel.....	13
2.2.1 Pirólise.....	13
2.2.2 Micro-emulsificação.....	14
2.2.3 Transesterificação.....	15
2.2.4 Esterificação.....	17
2.3 Propriedades do Biodiesel.....	18
2.3.1 Aspecto	18
2.3.2 Cor	19
2.3.3 Massa Específica	19
2.3.4 Viscosidade Cinemática.....	19
2.3.5 Ponto de Fulgor.....	19
2.3.6 Ponto de Fluidez.....	19
2.3.7 Ponto de Névoa.....	20
2.3.8 Índice de Acidez Total (IAT).....	20
2.3.9 Índice de Iodo.....	20
2.3.10 Teor de Enxofre.....	20
2.4 Estabilidade Oxidativa.....	21
2.5 Antioxidantes.....	23
2.5.1.1 Antioxidantes Naturais.....	25
2.5.1.2 Antioxidantes Sintéticos.....	25
2.6 Período de Indução do Biodiesel.....	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	31

3.1 Caracterização das Amostras de Biodiesel.....	31
3.1.1 Biodiesel do óleo de Mamona.....	31
3.1.2 Biodiesel do óleo de Soja.....	31
3.2 Métodos Analíticos para Caracterização dos Biodieseis.....	33
3.2.1 Índice de Acidez Total.....	33
3.2.2 Determinação do Teor de éster em Biodiesel.....	34
3.2.3 Teor de Água Utilizando o Método Karl-Fischer.....	35
3.2.4 Viscosidade Cinemática a 40°C e Massa Específica a 20°C.....	35
3.2.5 Ponto de Fulgor.....	36
3.2.6 Estabilidade Oxidativa pelo método ASTM D- 7545.....	36
3.2.7 Estabilidade Oxidativa pelo método EN14112.....	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
4.1 Caracterização das Amostras de Biodiesel	41
4.1.1 Biodiesel de Mamona.....	41
4.1.2 Biodiesel de Soja.....	42
4.2 Efeito da Temperatura no Processo Oxidativo.....	43
4.2.1 Índice de Acidez Total.....	43
4.2.2 Viscosidade Cinemática a 40°C e Massa específica a 20°C.....	46
4.3 Estabilidade Oxidativa das amostras de Biodiesel.....	48
4.3.1 Avaliação da Estabilidade das amostras de biodiesel não aditivadas-Método/ ASTM 7545.....	48
4.3.2 Avaliação da Estabilidade das amostras de biodiesel aditivadas-Método/ASTM 7545.....	49
4.3.3 Avaliação da Estabilidade das amostras de biodiesel do óleo de soja sem aditivo e aditivadas nas concentrações (500-3000 ppm)-Método/EN14112.....	58
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	64
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68
ANEXOS.....	77
ANEXO A.....	77
ANEXO B.....	80

1 INTRODUÇÃO

Para superar o desafio de atender a crescente demanda por energia de forma sustentável, causando o menor impacto possível ao meio-ambiente, faz-se necessário a busca por novas fontes de energia que possam substituir os combustíveis fósseis, mesmo que parcialmente. A substituição total ou parcial, desses combustíveis sempre teve um claro apelo ambiental, pois é de domínio público que as emissões derivadas de seu uso gerem um aumento na concentração atmosférica de gases causadores do efeito estufa (Vasconcelos, 2002). O limite ao uso do petróleo não se dará pelo esgotamento da fonte, mas pela redução da capacidade ambiental do planeta de absorver os gases provenientes de sua combustão.

O óleo diesel é composto por longas cadeias carbonicas C_{10} - C_{20} . Alguns ésteres de óleo vegetal apresentam características muito próximas às do diesel quando submetidos a um processo de transesterificação (Goldemberg, 2003). Nesse contexto, os óleos vegetais aparecem como alternativa para competir com o óleo diesel utilizados em motores de ignição por compressão. As vantagens do óleo vegetal como combustível em relação ao diesel são: líquido natural, renovável, alto valor energético, baixo teor de enxofre, baixo teor de aromático e biodegradável (Fangrui; Hanna, 1999).

Apesar de ser favorável do ponto de vista energético, a utilização direta de óleos vegetais em motores a diesel é bastante problemática. Estudos realizados com diversos óleos vegetais mostraram que sua combustão direta resultou em uma série de problemas, tais como: excessivos depósitos de carbono no motor, a obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores, o comprometimento da durabilidade do motor. As causas destes problemas foram atribuídas à polimerização dos triglicerídeos, através de suas ligações duplas que levam à formação de depósitos. Assim a baixa volatilidade e a alta viscosidade é a razão principal por que óleos vegetais ou gorduras são transesterificados a biodiesel, pois a alta viscosidade conduz a problemas na atomização do combustível (Knoth; Steidley, 2005).

O biodiesel é um combustível renovável e biodegradável, ambientalmente correto, sucedâneo ao óleo diesel mineral e constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, obtidos da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol (Parente, 2003), na presença de um catalisador. Enquanto, o biodiesel possui todas essas características frente ao óleo diesel, seu caráter renovável possui um forte

apelo social por se tratar de um combustível originário de uma fonte agrícola sendo capaz de gerar emprego e renda no campo, bem como reduzir a dependência energética brasileira frente aos mercados internacionais. Do ponto de vista econômico, a sua viabilidade está relacionada com o estabelecimento do equilíbrio favorável na balança comercial brasileira, visto que o diesel derivado do petróleo é o mais consumido no Brasil, e que a fração crescente desse produto vem sendo importada anualmente (Nogueira e Pickman, 2002). Do ponto de vista ambiental, a adoção do biodiesel, mesmo que de forma progressiva, ou seja, de 2 a 5% no diesel de petróleo, resultará em uma redução significativa no padrão de emissões de materiais particulados, óxidos de enxofre e gases que contribuem para redução do efeito estufa.

1.1 Biodiesel no mundo

Através de parcerias com a iniciativa privada e centro de pesquisas, países, como Argentina, Estados Unidos, Alemanha, França, entre outros, já vêm produzindo o biodiesel em escala comercial e testando a viabilidade desse novo combustível.

Em todo mundo a Alemanha é o país de maior destaque na produção de biodiesel para ser utilizado em veículos de passeio, transporte público e geração de eletricidade. Este país produz cerca de um milhão de toneladas anuais de biodiesel a partir do óleo de colza, com isenção de tributos no final da produção, de forma que esse combustível seja mais acessível e economicamente viável.

1.2 Biodiesel no Brasil

Devido à sua grande extensão territorial e ao seu clima tropical propício a plantação de sementes oleaginosas, o Brasil é um país com grande potencial para exploração da biomassa para fins alimentício, químico e energético. Além disso, já possui um considerável acúmulo de pesquisas na área de produção de matéria-prima, esmagamento de oleaginosas e produção do biodiesel, desenvolvidas por universidades, centro de pesquisas e empresas privadas.

Estudos divulgados pela National Biodiesel Board, dos Estados Unidos, afirmam que o Brasil tem condições de liderar a produção mundial de biodiesel, promovendo a substituição de 60% da demanda mundial de óleo diesel mineral. No entanto, por outro lado as

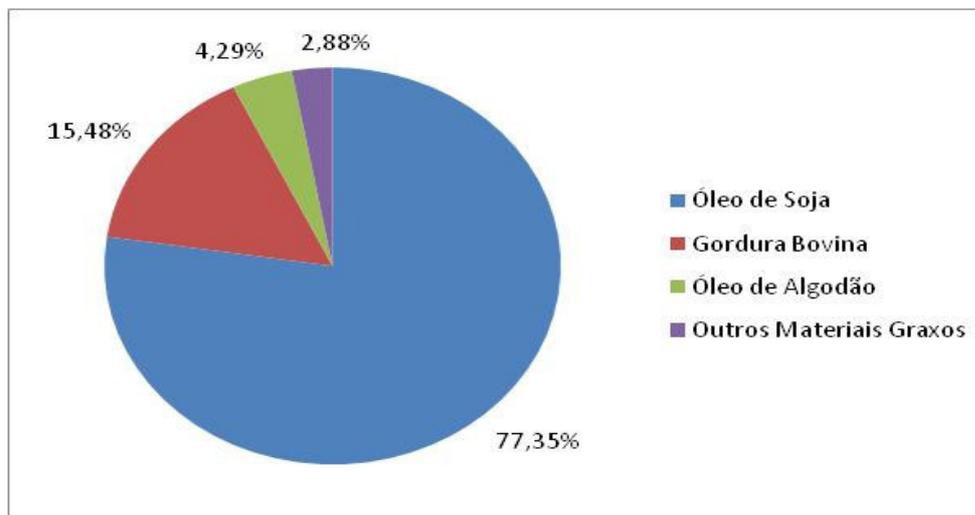


Figura 1.2: Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel.

Fonte: (ANP, 2009).

1.4 Estabilidade e Oxidação do biodiesel

Com a elevação da demanda de biodiesel e de sua capacidade de produção, crescente atenção tem sido dada aos efeitos da oxidação causada pelo contato com o ar (autooxidação) na qualidade do biodiesel combustível durante o seu armazenamento. Manter a qualidade do biodiesel e de suas misturas com o diesel é um desafio que afeta diretamente os produtores de combustíveis, distribuidores e usuários (Stavinoha, 1999).

Óleos combustíveis derivados do petróleo são estáveis à temperatura de destilação, mesmo na presença de excesso de oxigênio. Ao contrário do óleo vegetal que contém triacilgliceróis de estrutura predominante insaturada, reações de oxidação podem ser observadas até a temperatura ambiente e o aquecimento a temperaturas próximas a 250°C ocasiona reações complementares de decomposição térmica, cujos resultados podem levar a formação de compostos poliméricos mediante reações de oxidação.

Biodieseis derivados de matérias-primas que possuam ácidos graxos insaturados em sua estrutura terão uma menor estabilidade oxidativa. Este fato pode comprometer a armazenagem e a sua utilização como combustível, no entanto sua baixa estabilidade pode ser superada pela utilização de aditivos que melhorem a conservação dos mesmos.

Tendo em vista o conhecimento de diversas técnicas que podem verificar a estabilidade oxidativa de um óleo ou gordura durante o armazenamento, e conhecendo que tanto a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis-ANP como a comunidade europeia adota o método Rancimat, buscou-se utilizar outra técnica para avaliar a estabilidade oxidativa, o método PetroOxy. Técnica essa que diferencia do Rancimat, por ser um método rápido devido conter uma variável a mais – a pressão; possibilitando trabalhar com pequeno volume de amostra, um melhor controle de temperatura, resultados rápidos e facilidade de manipulação. Além destas características a principal é que a análise é realizada diretamente na amostra. Ao contrário do método Rancimat que possui a desvantagem de avaliar os produtos de volatilização da amostra.

Logo, é importante resaltar que, os resultados obtidos pelo método PetroOxy não são as condições oxidativas reais, porque as medidas foram realizadas em condições aceleradas, isto é, utilizou-se uma pressão de (700 kPa).

Esta dissertação de mestrado teve como objetivo geral estudar a estabilidade oxidativa de biodiesel obtidos a partir de diferentes fontes de oleaginosas. Diante das questões expostas foram abordados os seguintes objetivos específicos:

- Obter biodieseis puros (B100) dentro dos padrões observados pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis);
- Realizar as Caracterizações Físico-químicas das amostras de biodiesel (B100) estudadas de acordo com a resolução ANP nº 7 /2008;
- Caracterizar as amostras oxidadas pelo Índice de Acidez Total (IAT), Viscosidade Cinemática a 40°C e Massa Específica a 20°C;
- Determinar o período de indução das amostras sem o uso de aditivos utilizando o método PetroOxy;

- Promover uma avaliação oxidativa das amostras de biodiesel aditivadas com antioxidantes sintéticos em concentrações de 100-5000 ppm pelo método PetroOxy.
- Promover uma avaliação oxidativa das amostras de biodiesel de soja aditivadas com antioxidantes sintéticos em concentrações de 500-3000 ppm pelo método Rancimat.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biodiesel

O biodiesel é definido como um combustível renovável e biodegradável, sucedâneo do óleo diesel de petróleo, constituído por uma mistura de mono-álquil ésteres de ácidos graxos derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, obtido convencionalmente pelo processo de transesterificação, no qual os triacilglicerídeos em meio básico são convertidos a ésteres de cadeias mais curta (Ma e Hanna, 1999; Meher *et al.*, 2006). Pelas suas características físico-químicas, o biodiesel pode ser utilizado puro ou misturado ao diesel de origem fóssil, sem haver a necessidade de nenhuma modificação nos motores por compressão. Contudo, é importante salientar que para isso o biodiesel deve apresentar um adequado padrão de qualidade (Holanda, 2004).

Entre os vários tipos de óleos vegetais utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel, podemos citar a soja, o amendoim, o girassol e a mamona. A soja é uma das culturas que mais cresceu nos últimos 30 anos em todo o planeta, chegando a uma produção de 189,2 milhões de toneladas. Atualmente, é a única oleaginosa com escala produtiva suficiente para produzir de imediato este combustível. Isso ocorre porque a soja dispõe de uma oferta muito grande, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil provém dessa leguminosa (Ferrari *et al.*, 2005). Contudo, os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais, apresentam-se como matérias-primas de grande interesse devido ao elevado potencial de oferta e baixo preço (Holanda, 2004). Essas matérias-primas por possuírem ácidos graxos livres na sua composição, não podem ser processadas por transesterificação, mas sim pela reação de esterificação, que é catalisada por ácidos inorgânicos fortes (Canakci e Gerpen, 2001). As origens e processos de obtenção de matéria-prima para a produção de biodiesel podem ser classificados em quatro categorias, de acordo com a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Classificação de matérias-primas.

CATEGORIAS	OBTENÇÃO
Gorduras de animais	Extração com água e vapor
Óleos vegetais	Extração mecânica, solvente e mista
Óleos residuais de frituras	Acumulações e coletas
Matérias graxas de esgotos	Processos em fase de P&D

Fonte: Reda e Carneiro, 2007.

As propriedades do biodiesel e do diesel do petróleo são bastante similares o que confere viabilidade técnica para o seu uso. As principais características do biodiesel são:

- ✓ É praticamente livre de enxofre e compostos aromáticos (Wang *et al.*, 2007), proporcionando uma combustão mais limpa e sem a formação de SO₂ (principal causador da chuva ácida);
- ✓ Possui o número de cetano maior, o que confere maior eficiência na combustão;
- ✓ Possui maior ponto de fulgor que o diesel convencional, proporcionando maior segurança no seu transporte e manuseio;
- ✓ Não tóxico e possui uma excelente biodegradabilidade, proporcionando uma maior vida útil aos equipamentos dos motores diesel no qual for empregado.

A utilização do biodiesel como combustível vem apresentando um potencial promissor no mundo, devido principalmente a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental. No entanto, a produção de biodiesel requer apoio governamental no sentido de regulamentar e incentivar seu crescimento industrial. No Brasil, o programa de incentivo à produção do biodiesel instituiu em 2008 a adição de 2% de biodiesel ao diesel comum (Pitondo, 2007). Desde 1º de julho de 2009, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 4% de biodiesel, regra esta que foi estabelecida pela Resolução nº 2/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), que aumentou de 3% para 4% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. Atualmente, o Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2008, de 1,2 bilhões de litros e uma capacidade instalada, em janeiro de 2009, para 3,7 bilhões de litros (ANP, 2009). Na Europa a produção de biodiesel já atinge cerca de 20-25 milhões de galões/ano, podendo atingir até 500 milhões a 1 bilhão de galões/ano, sendo atualmente a Alemanha o maior produtor e consumidor europeu (Gerpen, 2005).

2.1.1 Aspectos Ambientais

As mudanças climáticas são, provavelmente, o impacto mais visível da queima dos derivados de petróleo. Quase 30% das emissões de dióxido de carbono, um dos principais gases responsável pelo efeito estufa, é emitido pelo setor de transportes (Holanda, 2004). Sabe-se ainda que o óleo diesel de origem fóssil possui quantidades significativas de enxofre sob a forma de mercaptanas, substâncias extremamente nocivas ao meio ambiente e ao homem (Parente, 2006). Em resposta a esses problemas ambientais, diversos países de economia de mercado assinaram em 1997 o protocolo de Kyoto, que estabeleceu uma redução de 5,5 bilhões de toneladas nas emissões de CO₂ até 2012 (Wilson, 2006).

Considerando esses aspectos, o biodiesel apresenta-se como excelente opção para minimizar os impactos gerados pelo uso de combustível em motores de ignição, uma vez que reduz os teores de SO_x, particulados e hidrocarbonetos e contribui positivamente para evitar o efeito estufa, pois parte do CO₂ emitido na queima do biodiesel é absorvido na etapa agrícola de seu ciclo produtivo (Campos e Carneiro, 2006). A Tabela 2.2 apresenta as reduções de emissões geradas pelo biodiesel puro (B 100), comparadas às do diesel de petróleo.

Tabela 2.2 Redução das emissões na combustão do Biodiesel.

Tipo de Emissão	B 100
Emissão de Hidrocarbonetos	- 37 %
CO ₂	- 78,45 %
Material Particulado	- 32 %
SO _x	- 99,99 %

Fonte: Campos e Carneiro, 2006.

Estudos realizados por Monyem e Gerpen (2001) mostraram que a emissão de NO_x para o Biodiesel puro (B100) foi 13% maior quando comparado ao diesel de petróleo, contudo, não ocorreram aumentos significativos na emissão de NO_x ao se utilizar blends até a proporção de 20% de biodiesel em diesel (B20). Portanto, em termos ambientais a adoção do biodiesel, mesmo que de forma progressiva, ou seja, em adição de 2 % ao diesel de petróleo, resultará em uma significativa redução dos gases poluentes e conseqüentemente melhor qualidade do ar, especialmente nos grandes centros urbanos (Vieira, 2006).

2.1.2 Aspectos Econômicos

A comercialização do biodiesel apresenta alguns obstáculos, o que o torna menos viável economicamente quando comparado com o diesel de petróleo (Ferrari, 2005). Vários são os fatores que influenciam o custo de produção do biodiesel, sendo os principais: (1) a rota tecnológica de produção; (2) o tipo de matéria-prima (óleos vegetais e gorduras animais); (3) tipo de álcool transesterificante; entre outros. No entanto, o preço associado aos óleos vegetais corresponde aproximadamente a 80% do custo total de produção, tornando-o menos competitivo economicamente (Rodrigues, 2006).

Considerando esses aspectos, Canakci e Gerpen em 2003 realizaram a avaliação econômica da produção de biodiesel de óleos residuais, constatando uma redução significativa do custo de produção, de cerca de 50% em relação ao biodiesel obtido do óleo de soja. Já Hass, em 2005, estudou o custo de produção do biodiesel obtido a partir do subproduto do refino de óleos vegetais, obtendo um combustível de características semelhantes ao diesel comum, com um custo 25% menor que o biodiesel obtido de óleo de soja. A Tabela 2.3 apresenta o custo médio de produção por litro de biodiesel a partir de diferentes matérias-primas.

Tabela 2.3 Média de custo por litro de biodiesel a partir de diferentes matérias-primas.

Matéria-prima	Custo (US\$)
Óleo de Soja	0,47
Óleo de Mamona	0,80
Óleo de Fritura	0,25
Óleo de Babaçu	0,72
Sebo Bovino	0,33

Fonte: Macedo, 2003.

Dessa forma, as diferentes rotas tecnológicas, a destinação dos co-produtos, o reaproveitamento dos reagentes químicos e, principalmente, a utilização de matérias-primas de baixo preço (óleos residuais) podem contribuir para a redução do custo de produção do biodiesel.

2.2 Processos de Obtenção do Biodiesel

O constante aumento na demanda por fontes de energia e o esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração, têm incentivado pesquisas no sentido de desenvolver combustíveis de caráter renovável (Wilson, 2006). Neste contexto, os óleos vegetais e gorduras animais foram os primeiros a serem apresentados para tal finalidade, no entanto a aplicação direta dos óleos vegetais e gorduras animais promovem diversos problemas nos motores do ciclo diesel, como a combustão incompleta, formação de goma, decomposição de carbono, entre outros (Meher *et al.*, 2006).

Para superar esses problemas diversos processos para modificações dos óleos vegetais e gorduras animais são apresentados na literatura. Os processos mais citados são: a pirólise ou craqueamento térmico, a micro-emulsificação e a transesterificação (Ma e Hanna, 1999). Outro processo de obtenção de biodiesel bastante estudado é a reação de esterificação que é aplicado em matérias-primas residuais que exibem elevada acidez livre, tais como óleos de frituras e efluentes graxos (Canakci e Gerpen, 2001).

2.2.1 Pirólise

O craqueamento térmico ou pirólise é a conversão química de substâncias pela ação da energia térmica na ausência ou na presença de catalisador. Nesta reação, a quebra das moléculas dos triglicerídeos leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos, compostos oxigenados e água, contudo o tamanho e o grau dos compostos orgânicos obtidos dependem da fonte de óleo vegetal decomposto (Ma e Hanna, 1999).

Lima e colaboradores (2004) estudaram a pirólise do óleo de soja obtendo uma mistura de compostos orgânicos que, após a destilação, a temperaturas acima de 200°C, apresentou características físico-químicas similares ao óleo diesel de petróleo. O mecanismo da decomposição térmica de uma molécula de triglicerídeo é mostrado na Figura 2.1.

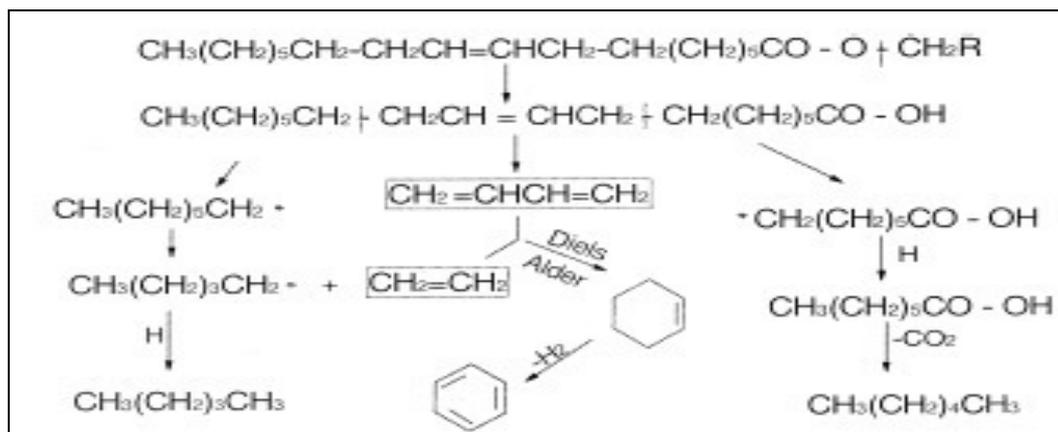


Figura 2.1: Mecanismo da decomposição térmica de um triglicerídeo (Ma e Hanna, 1999).

Embora o produto de pirólise seja quimicamente semelhante ao óleo diesel, as principais desvantagens do processo são: o custo elevado do equipamento e a remoção do oxigênio ao longo do processo que diminui as vantagens ambientais do combustível obtido (Holanda, 2004).

2.2.2 Micro-emulsificação

Outro processo aplicado para redução da viscosidade dos óleos vegetais é a microemulsificação através da utilização de solventes, tais como: metanol, etanol e o butanol. As microemulsões são sistemas dispersos, termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidos, monofásicos, formados a partir de uma aparente solubilização espontânea de dois líquidos, normalmente imiscíveis (óleo e água), na presença de surfactantes. Apesar do processo de microemulsificação levar à obtenção de emulsões com boas características, verificou-se que, em longo, prazo provoca a deposição de carbono no motor e a combustão incompleta (Ma e Hanna, 1999).

2.2.3 Transesterificação

A rota mais convencional para transformar triacilglicerídeos (óleos vegetais ou gorduras animais) em combustível é a transesterificação, que envolve a reação dos óleos vegetais e/ou gorduras animais com mono-álcoois de cadeias curtas em presença de um catalisador (básico ou enzimático), dando origem a monoésteres de ácidos graxos (Ma e Hanna, 1999; Meher *et al.*, 2006). Na reação de transesterificação, uma molécula de um triacilglicerídeo reage com três moléculas de um álcool (metanol ou etanol), formando três moléculas de um éster linear e uma molécula de glicerol (Gerpen, 2005). A Figura 2.2 apresenta a reação em questão.

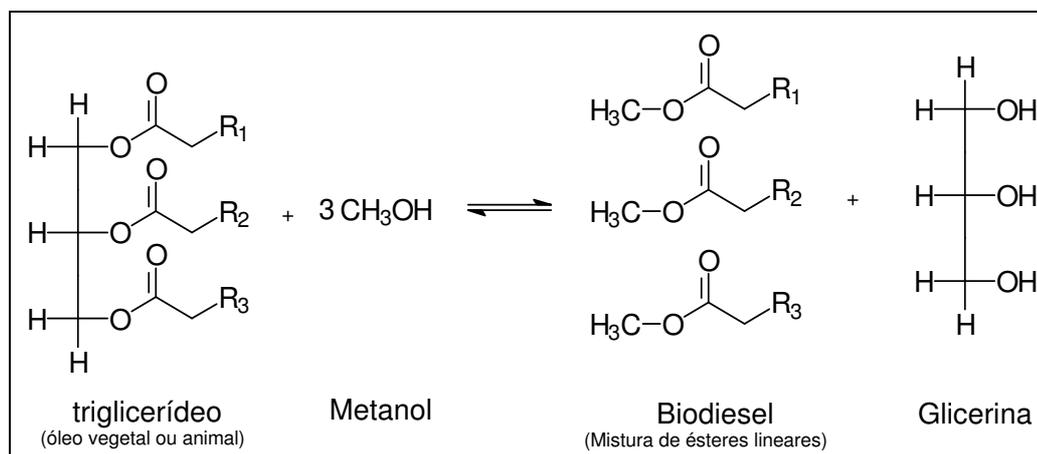


Figura 1.2: Reação geral de transesterificação (Gerpen, 2005).

Apesar da estequiometria geral da reação requerer três moles do mono-álcool para cada mol de triacilglicerídeo, a reversibilidade da reação exige um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento da reação (Meher *et al.*, 2006). A taxa de reação é limitada pela intensidade da mistura dos reagentes, já que óleos e/ou gorduras não são miscíveis com a solução de metanol - hidróxido de sódio, então, a taxa de conversão aumenta à medida que o regime de mistura aumenta, principalmente, nos minutos iniciais da reação de transesterificação (Ma e Hanna, 1999).

Dentre os vários tipos de catalisadores estudados, os mais tradicionais são as bases, sendo as principais o hidróxido de sódio e de potássio (Gerpen, 2005). Contudo, a catálise básica apresenta problemas operacionais quando o óleo vegetal possui elevados teores de ácidos graxos livres, pois são formados sabões que, além de consumir em parte do catalisador, acaba gerando emulsões que dificultam a separação dos produtos (ésteres e glicerina) no final do processo (Freedman *et al.*, 1990). O mesmo efeito é verificado quando o óleo vegetal apresenta quantidade considerável de água, uma vez que este contaminante leva à formação de ácidos graxos pela hidrólise dos ésteres presentes, sendo posteriormente convertidos a sabões em meio básico. Dessa forma, a maior parte do biodiesel atualmente produzido é obtida a partir de óleos vegetais comestíveis de elevado custo e qualidade, metanol e catalisador alcalino (Canakci e Gerpen, 2001). O uso preferencial do metanol como álcool transesterificante deve-se a suas propriedades físico-químicas (cadeia curta e polaridade) que o torna menos solúvel na fase éster, facilitando o processo de separação do glicerol a partir do éster (Holanda, 2004).

Como alternativa para a redução dos custos de produção, a utilização de matérias-primas de baixo valor agregado, tais como os óleos residuais de frituras, gordura animal e material graxo proveniente de esgotos, vêm sendo bastante incentivada (Rodrigues, 2006). Diversos são os relatos na literatura que sugerem a obtenção de biodiesel a partir desses tipos de óleos e gorduras. Em 2007, Wang *et al.* estudaram a produção de biodiesel a partir de óleo de fritura aplicando-se duas etapas catalíticas, uma primeira etapa de esterificação dos ácidos graxos a ésteres (catalisada pelo sulfato férrico) e uma segunda etapa de transesterificação para a conversão dos triacilglicerídeos a ésteres (catalisada pelo KOH).

Portanto, a obtenção de biodiesel a partir da transesterificação de matérias-primas residuais possui elevadas restrições técnicas devido à presença dos ácidos graxos livres, assim alternativas técnicas como a esterificação são bastante promissoras para redução dos custos de produção (Canakci e Gerpen, 2001).

2.2.4 Esterificação

A reação de esterificação é um processo de obtenção de ésteres a partir da substituição da hidroxila (-OH) de um ácido carboxílico por um radical alcoxila (-OR), ou seja, os ácidos carboxílicos reagem com álcoois para formar ésteres através de uma reação de condensação catalisada por ácidos fortes (Solomons & Fryhle, 2002). Os processos de esterificação são importantes na produção de ésteres de grande interesse comercial principalmente nas áreas de solvente, essências, herbicida e mais recentemente na produção de biodiesel a partir de óleos residuais de elevada concentração de ácidos graxos livres (Barcza, 2007).

A esterificação aplicada à produção de biodiesel trata-se de uma reação reversível de um ácido carboxílico com um álcool, havendo eliminação de água (Figura 2.3) (Solomons & Fryhle, 2002).

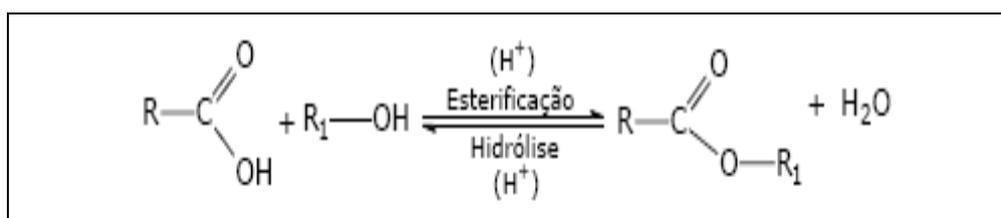


Figura 2.3: Reação de esterificação (Solomons & Fryhle, 2002).

De uma forma geral, somente álcoois de cadeia curta, tal como metanol, são aplicados no processo de esterificação, pois apresentam maior reatividade química e menor possibilidade de prejudicar a velocidade da reação por impedimento estérico, uma vez que grupos grandes próximos ao sítio de reação reduzem a reatividade dos reagentes devido ao grande volume ocupado pelas moléculas (Solomons & Fryhle, 2002). O catalisador mais amplamente utilizado na reação de esterificação de ácidos graxos é o ácido sulfúrico, pelo fato de ser um ácido de baixo custo, relativamente abundante, de alta reatividade e isento de água, fator essencial para evitar baixo rendimento do processo (Barcza, 2007).

Camacho *et al* (2005) estudaram o efeito de vários tipos de catalisadores homogêneos na esterificação de ácido graxo de palma, dentre eles, o ácido sulfúrico e o ácido fosfórico, verificando que o sulfúrico foi o catalisador mais eficiente no processo, pois apresentou

2.3.2 Cor

Característica que não indica, por si só, qualidade, porém é importante sob o conceito de aparência, pois é uma maneira visual de se verificar a uniformidade do produto (Carreteiro e Moura, 1998).

2.3.3 Massa Específica

É a relação dos pesos de iguais volumes de amostra e de água em temperatura definidas. A Massa Específica do biodiesel encontra-se entre 0,85 e 0,90 a 20°C.

2.3.4 Viscosidade Cinemática

É definida como a resistência apresentada por uma porção de um material que escoar sobre outra porção deste mesmo material. Expressa a resistência oferecida pelo biodiesel ao escoamento. Seu controle visa garantir um funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustível, além de preservar as características de lubrificidade do biodiesel. Quanto maior a viscosidade, maior a tendência do combustível em causar problemas.

2.3.5 Ponto de Fulgor

O Ponto de Fulgor é a menor temperatura na qual o biodiesel, ao ser aquecido pela aplicação de uma chama sob condições controladas, gera uma quantidade de vapores que se inflamam. Tal parâmetro, relacionado à inflamabilidade do produto, é um indicativo dos procedimentos de segurança a serem tomados durante o uso, transporte, armazenamento e manuseio do biodiesel.

2.3.6 Ponto de Fluidez

É definido como a temperatura em que a aglomeração de cristais está disseminada o suficiente para impedir o escoamento livre do fluido (Westbrook, 2003; Nadkarni, 2000).

2.3.7 Ponto de Névoa

É definido como a temperatura em que os cristais se tornam visíveis, pois os cristais geralmente formam uma suspensão enevoada (Owen e Coley, 1990; Westbrook, 2003). Temperaturas abaixo desse ponto podem causar a formação de cristais bem maiores, restringido o fluxo do combustível em tubulações e filtro.

2.3.8 Índice de Acidez Total (IAT)

É a quantidade de massa de KOH (Hidróxido de Potássio), em miligramas, requerida para neutralizar os ácidos contidos em 1,0 g de amostra. Substâncias ácidas podem ser formadas como resultado da hidrólise de metil ésteres de ácidos graxos para ácidos graxos livres elevando o valor desta propriedade.

2.3.9 Índice de Iodo

O índice de iodo indica o teor de insaturação do combustível, avaliando assim, a tendência do combustível de se oxidar, e deste modo favorece a ocorrência da polimerização e formação de depósitos de “goma” nos motores do ciclo a diesel (Lang *et al.*, 2001; Wagner *et al.*, 2001; Knothe, 2002). Logo, quanto maior for a insaturação de um ácido graxo, maior será o índice de iodo, indicando uma maior instabilidade oxidativa, desfavorecendo aplicações industriais do biodiesel como lubrificante (Lang *et.al.*, 2001; Wagner *et.al.*, 2001) e como combustível.

2.3.10 Teor de Enxofre

Como os óleos vegetais e as gorduras de animais não possuem enxofre, o biodiesel é completamente isento desse elemento. A ausência de enxofre no biodiesel proporciona uma combustão limpa, e sem a formação de SO₂ (gás que provoca a chuva ácida). Os produtos derivados do enxofre são bastante danosos ao meio ambiente, ao motor e suas partes. Os óxidos de enxofre, resultantes da combustão, formam ácido sulfúrico, na presença de água, atacando cilindros e anéis de segmento, principalmente nas fases de partida a frio e aquecimento do motor (Parente, 2003).

2.4 Estabilidade Oxidativa

O biodiesel é susceptível à oxidação quando exposto ao ar, luz, umidade, calor etc. e este processo de oxidação em última análise afeta a qualidade do combustível. Em função disto, a estabilidade à oxidação vem sendo uma propriedade bastante investigada.

Biodiesel de forma geral absorve água, que pode provocar a sua degradação hidrolítica. Este é considerado um fator de grande importância de avaliação do biocombustível, embora a presença de substâncias, tais como, mono- e diglicerídeos (intermediários da reação de transesterificação) ou glicerol, possam influenciá-lo fortemente dadas as suas capacidades de emulsificar em contato com a água (Puckett *et al.*, 1948).

As razões para auto-oxidação estão relacionadas à presença de ligações duplas nas cadeias de várias substâncias graxas. A auto-oxidação de substâncias graxas insaturadas procede a diferentes velocidades, dependendo do número e da posição das ligações duplas (Freedman *et al.*, 1990). As posições CH₂-alílicas, em relação às duplas ligações presentes nas cadeias de ácidos graxos, são aquelas efetivamente susceptíveis à oxidação. Já as posições bis-alílicas em ácidos graxos poliinsaturados de ocorrência natural, tais como os ácidos linoléicos e linolênicos, são mais propícias à auto-oxidação do que as posições meramente alílicas.

A Tabela 2.4 mostra o mecanismo da auto-oxidação de óleos vegetais, sendo constituído basicamente por três etapas distintas: Iniciação, Propagação e Término.

Tabela 2.4. Mecanismos de auto-oxidação dos óleos vegetais.

Início	$RH \rightarrow R\cdot + H\cdot$
Propagação	$R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$ $ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$
Ramificação	$ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH$ $RO\cdot + RH + O_2 \rightarrow ROH + ROO\cdot$ $\cdot OH + RH + O_2 \rightarrow HO + ROO\cdot$
Terminação	$ROO\cdot + ROO\cdot \rightarrow ROOH + O_2$ $ROO\cdot + R\cdot \rightarrow ROOH$ $R\cdot + R\cdot \rightarrow R-R$
Decomposição do peróxido	$ROOH \rightarrow$ vários compostos de baixo peso molecular
Polimerização	$ROOH \rightarrow$ vários compostos de alto peso molecular

Fonte: Hamilton *et al.*, 1997.

- Iniciação – ocorre a formação dos radicais livres do ácido graxo devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico na molécula do ácido graxo, em condições favorecidas por luz e calor.
- Propagação – os radicais livres que são prontamente susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, são convertidos em outros radicais, aparecendo os produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos), cuja estrutura depende da natureza dos ácidos graxos presentes. Os radicais livres formados atuam como propagadores da reação, resultando em um processo autocatalítico (Toledo *et al.*, 1985).
- Término – dois radicais combinam-se com a formação de produtos estáveis (produtos secundários de oxidação) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis) (Silva *et al.*, 1999).

Os produtos finais são derivados da decomposição dos hidroperóxidos, que são formados durante a oxidação, gerando aldeídos, ácidos e outros compostos oxigenados como produtos do processo de oxidação em cadeia (Freedman *et al.*, 1990). Entretanto, duplas ligações também podem ser orientadas a reações de polimerização, que levam aos produtos de maior massa molar e, eventualmente, a um aumento da viscosidade do combustível. Isto pode ocasionar a formação de espécies insolúveis, que poderão entupir linhas e bombas de combustíveis.

2.5 Antioxidantes

Segundo Bailey (1996), os antioxidantes podem ser classificados em primários, sinérgicos, biológicos, removedores de oxigênio, agentes quelantes e antioxidantes mistos. A efetividade do antioxidante é afetada por vários fatores, dentre eles: a composição do óleo base, condições ambientais e a presença de outros aditivos. Alguns antioxidantes, como o propil galato, se decompõem em altas temperaturas, outros se tornam menos efetivos, como tocoferóis (Fox e Stachowiack, 2007).

- a) *Primários*: Os antioxidantes primários são compostos fenólicos que promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação, através da doação de átomos de hidrogênio a estas moléculas, interrompendo a reação em cadeia (Simic e Javanovic, 1994). A figura 2.5 representa o mecanismo de ação (Frankel, 1980).

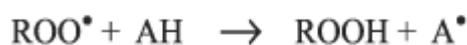


Figura 2.5: Mecanismo de ação para os antioxidantes primários ROO^\bullet - Radicais livres; AH - Antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo; A^\bullet - Radical inerte.

O átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é abstraído pelos radicais livres $R\bullet$ e $ROO\bullet$ com maior facilidade que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Assim formam-se espécies inativas para a reação em cadeia e um radical inerte ($A\bullet$) procedente do antioxidante. Este radical, estabilizado por ressonância, não tem a capacidade de iniciar ou propagar as reações oxidativas.

- b) *Sinergistas*: são substâncias com pouca ou nenhuma atividade antioxidante, que podem aumentar a atividade dos antioxidantes primários quando usados em combinação adequada com eles. Alguns antioxidantes primários quando usados em combinação podem atuar sinergisticamente (Baley, 1996).
- c) *Removedores de oxigênio*: são compostos que atuam capturando o oxigênio presente no meio, através de reações químicas estáveis tornando-os, conseqüentemente, indisponíveis para atuarem como propagadores da autoxidação. Ácido ascórbico, seus isômeros e seus derivados são os melhores exemplos deste grupo. O ácido ascórbico pode atuar também como sinergista na regeneração de antioxidantes primários (Baley, 1996; Belitz e Grosch, 1988).
- d) *Antioxidantes biológicos*: incluem várias enzimas, como glucose oxidase, superóxido dismutase e catalases. Estas substâncias podem remover oxigênio ou compostos altamente reativos de um sistema alimentício.
- e) *Agentes quelantes/seqüestrantes*: complexam íons metálicos, principalmente cobre e ferro, que catalisam a oxidação lipídica. Um par de elétrons não compartilhado na sua estrutura molecular promove a ação de complexação.
- f) *Os antioxidantes mistos*: incluem compostos de plantas e animais que têm sido amplamente estudados como antioxidantes em alimentos.

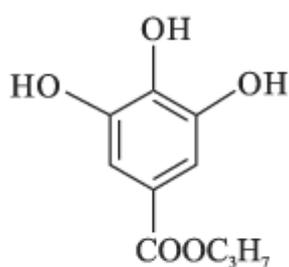
2.5.1.1 Antioxidantes Naturais

Óleos vegetais contêm antioxidantes de origem natural como os tocoferóis. O tocoferol, por ser um dos melhores antioxidantes naturais é amplamente aplicado como meio para inibir a oxidação dos óleos e gorduras comestíveis, prevenindo a oxidação dos ácidos graxos insaturados (Jorge e Gonçalves, 1998). Os tocoferóis estão presentes de forma natural na maioria dos óleos vegetais. A quantidade dos antioxidantes naturalmente existentes em um óleo vegetal, como tocoferóis e tocotrienóis, são afetadas pelo processo de refino (Knothe, 2007).

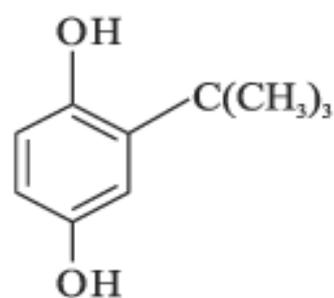
Segundo Frankel (1980), o α -tocoferol pode atuar como antioxidante ou pró-oxidante dependendo do sistema testado, da concentração, do tempo de oxidação e do método usado para acompanhar a oxidação.

2.5.1.2 Antioxidantes Sintéticos

Além dos antioxidantes naturais, existe uma variedade de antioxidantes sintéticos. Os principais são os polifenóis, como butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG).



PG



TBHQ

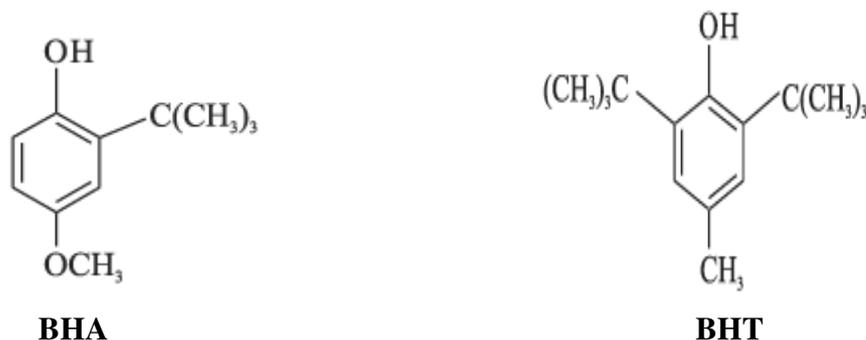


Figura 2.6: Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos.

Dunn (2005) estudou o efeito de cinco antioxidantes utilizando o biodiesel de soja. Entre eles estavam os antioxidantes sintéticos TBHQ, BHA, PG, BHT e o antioxidante natural α -tocoferol. Em seus experimentos, a atividade dos antioxidantes foi determinada por calorimetria exploratória diferencial pressurizada (P-DSC) em termos do aumento da oxidação na temperatura de indução oxidativa (TIO). Resultados mostraram que PG, BHT e BHA foram mais efetivos que o α -tocoferol no aumento da temperatura, como também foi possível obter uma correlação direta do período de indução com os resultados obtidos pelo método Rancimat com uma variação de 6-12%.

Liang *et al* (2006) estudaram o efeito do antioxidante natural α -T (α -tocoferol) e dos antioxidantes sintéticos BHT e TBHQ na estabilidade oxidativa do biodiesel obtido a partir da transesterificação do óleo de palma não destilado e destilado utilizando o método Rancimat. Resultados mostraram que BHT e TBHQ foram mais efetivos que o antioxidante natural α -tocoferol em termos de seu desempenho para o aumento do período de indução no Rancimat (RIP) para o biodiesel de palma destilado. TBHQ ofereceu melhor desempenho para o aumento do período de indução de 3,52 para 8,85 h, quando utilizado em baixas concentrações, em torno de 50 ppm. Para a mesma dosagem de BHT (50 ppm) elevou-se o período de indução de 3,52 para 6,17 h. A adição do antioxidante natural α -tocoferol para uma dosagem de 1000 ppm foi suficiente para que o biodiesel de palma atingisse a especificação em termos de estabilidade oxidativa.

Mittelbach e Schober (2003) estudaram a influência de antioxidantes sintéticos e naturais na estabilidade oxidativa, utilizando o teste em Rancimat para a medição. Foram analisadas amostras de biodiesel produzido de óleos de canola, girassol, de fritura e sebo animal, tanto destilado como não destilados. Os antioxidantes pirogalol (PY), propilgalato (PG), TBHQ e BHA produziram os maiores períodos de indução. Estes quatro compostos e o largamente usado BHT foram escolhidos para testes posteriores, em concentrações mais elevadas (100 para 1000 ppm). Os períodos de indução dos ésteres metílicos de óleo de canola, óleo de fritura e sebo foram melhorados significativamente com o uso de PY, PG e TBHQ, enquanto BHT não foi tão eficiente em aumentar a estabilidade oxidativa.

Segundo Mittelbach e Schober (2003), a amostra de óleo de girassol não destilada apresentou bons efeitos com PY e PG, em concentração de 1000 ppm, enquanto os outros produtos não foram suficientemente efetivos. A relativa baixa eficiência na estabilidade oxidativa de todos os antioxidantes neste óleo pode ser explicada pela alta concentração de ácido linoléico, que é menos estável à oxidação que o ácido oléico. Estes resultados estão em concordância com os encontrados por Niklová *et al* (2001) que estudaram o efeito de antioxidantes naturais e sintéticos na estabilidade oxidativa de óleos de girassol e canola.

Segundo Oliveira e Regitano-D'arce (2004), muitos estudos têm mostrado a eficiência do TBHQ frente a outros antioxidantes existentes. Uma dose econômica pode ser estabelecida em concordância com a necessidade dos produtos e a competitividade econômica de mercado.

2.6 Período de Indução do Biodiesel

A norma europeia (EN14112) avalia a estabilidade oxidativa de óleos pelo método período de indução (PI), fazendo o uso de equipamentos automáticos como o Rancimat e o OSI. O período de indução é o tempo requerido para alcançar o ponto em que o grau de oxidação aumenta abruptamente. Este método vem sendo utilizado para estabilidade oxidativa do biodiesel na forma finalizada, sob condições aceleradas de oxidação. Um dos grandes inconvenientes na determinação desta propriedade por meio dessa técnica é o longo tempo de análise.

De acordo com os estudos de Frankel (1993), os métodos de oxidação acelerada apresentam validade restrita, pois à medida que se submete a amostra ao aquecimento, à luz ou ao contato com metais, muda-se o mecanismo da oxidação. Assim, os resultados obtidos sofrem desvios dos valores reais, já que o comportamento do óleo nestas condições será diferente das condições normais de armazenagem. Os testes efetuados em temperatura ambiente aproximam-se da armazenagem real, mas são longos demais para terem valor e sua reprodutibilidade pode ser afetada por muitas variáveis difíceis de controlar, sob longo tempo de armazenamento.

Devido ao longo tempo de análise para determinação do período de indução, pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de se encontrar técnicas adequadas, que tornem esses testes menos dispendiosos. Diante disso, muitos estudos vêm sendo feitos utilizando a técnica DSC (Calorimetria exploratória diferencial), visto que o processo oxidativo é um fenômeno exotérmico. A determinação do período de indução pela técnica termogravimétrica pode vir a ser avaliada, mas ainda são poucas as pesquisas para determinação do período de indução em biodiesel. Entretanto, estudos mostram que as curvas TG são importantes para verificar tendências. Logo, óleos cuja curva TG aponta para uma menor estabilidade térmica, conseqüentemente apontarão uma menor estabilidade oxidativa (Rudnik, 2001).

Neumann *et al.* (2008) utilizaram o método-PetroOxy (Figura 2.7) a fim de avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de soja. Este é um novo método utilizado para avaliar a estabilidade oxidativa de combustíveis líquidos.

O princípio de funcionamento, deste método, fundamenta-se em expor um volume de amostra de 5mL sob pressão atmosfera de oxigênio puro a 700 kPa a uma temperatura de 140°C. O Período de Indução (PI) é determinado quando se atinge uma queda de pressão 10% em relação à pressão máxima atingida no sistema. Este método apresenta boa repetibilidade nos resultados, tempo reduzido de análise, necessidade de menos amostra, fácil manuseio do equipamento, controle de temperatura e baixo custo. Já o método Rancimat o qual se encontra hoje normalizado segundo a norma EN 14112, e integra o Regulamento Técnico da ANP (Resolução ANP nº 07 /2008), o seu princípio de funcionamento consiste em expor aproximadamente 3g de amostra a um fluxo de ar 10 L h⁻¹, à temperatura de 110°C, onde, nestas condições, a formação de compostos de oxidação é intensificada, sendo os gases

carreados para a célula de medição contendo água destilada, cuja condutividade é monitorada continuamente. Um súbito incremento da condutividade é observado no período de indução (PI), quando se tem o início do processo de propagação da reação de oxidação. Acima deste ponto é constatado um rápido aumento da taxa de oxidação, do índice de peróxido, da absorção de oxigênio e de formação de voláteis (de Man, 1984).

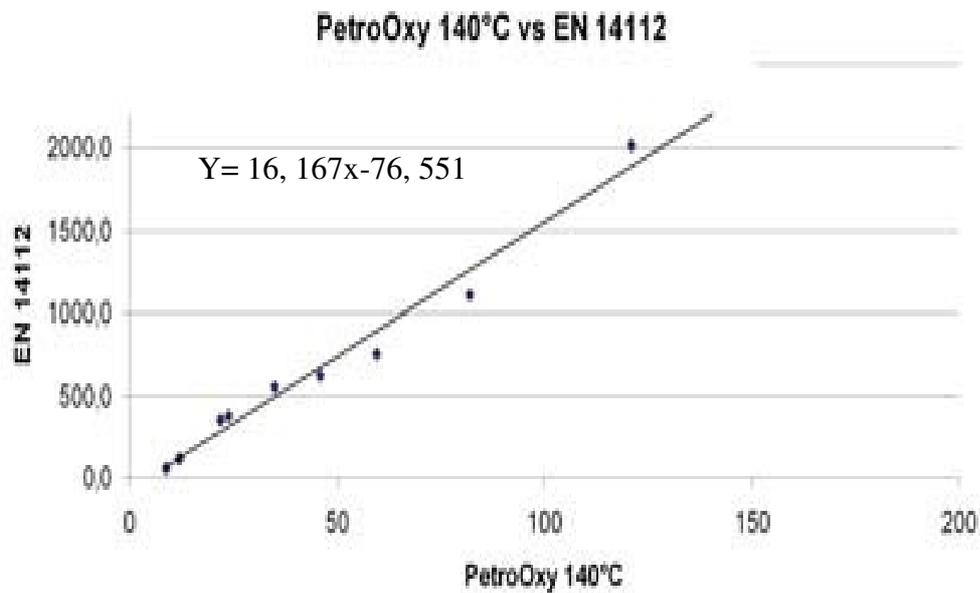


Figura 2.7: Correlação PetroOxy 140°C versus Rancimat 110°C (Neumann *et al.* , 2008)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentados os materiais utilizados no presente trabalho, assim como serão descritos os equipamentos utilizados, os métodos de análises para a caracterização das amostras de biodiesel e por fim os antioxidantes sintéticos comerciais utilizados nos testes de estabilidade oxidativa.

3.1 Caracterizações das Amostras de Biodiesel

3.1.1 Biodiesel do óleo de Mamona

Utilizou-se o biodiesel metílico de mamona com aproximadamente um ano de estocagem, cedido gentilmente pela empresa Tecbio (Tecnologias Bioenergéticas S.A).

3.1.2 Biodiesel do óleo de Soja

- *Obtenção do biodiesel de soja*

O biodiesel de soja foi produzido via rota metílica a uma razão molar de óleo/ metanol de 1:6 (Figura 3.1). Utilizou-se excesso de álcool na reação com o objetivo de deslocar a reação a fim de maximizar produtos.

Procedimento

Misturou-se 205,2 g (21,6 % p/p) de álcool metílico com 5,7 g (0,6 % p/p) de hidróxido de sódio (NaOH) em um balão volumétrico de 1000 mL, sob agitação contínua até a homogeneização completa, formando o metóxido de sódio.

Em seguida, adicionou-se 950 g do óleo de soja ao meio reacional. Essa mistura ficou sob agitação constante e a temperatura de 25°C por 50 minutos, a fim de converter os triglicerídeos em ésteres metílicos.

Ao término da reação, transferiu-se a mistura para um funil de decantação de 1000 mL, com a finalidade de separação das fases. Após os primeiros 20 minutos observou-se nitidamente o aparecimento de duas fases. A fase superior (menos densa) é a fase éster e a inferior (mais densa) é a fase glicerínica.

Após 2 horas de decantação, recolheu-se a fase glicérica, ficando somente a fase éster. Em seguida, a fase éster foi submetida, primeiramente, a uma lavagem com ácido clorídrico (HCl) 0,1N e, posteriormente, a duas lavagens com água 10% p/p.

Após o processo de lavagem, foi realizada uma desumidificação a uma temperatura de 110°C insuflando ar, a fim de se remover umidade e o álcool remanescente, obtendo-se assim, o biodiesel purificado.

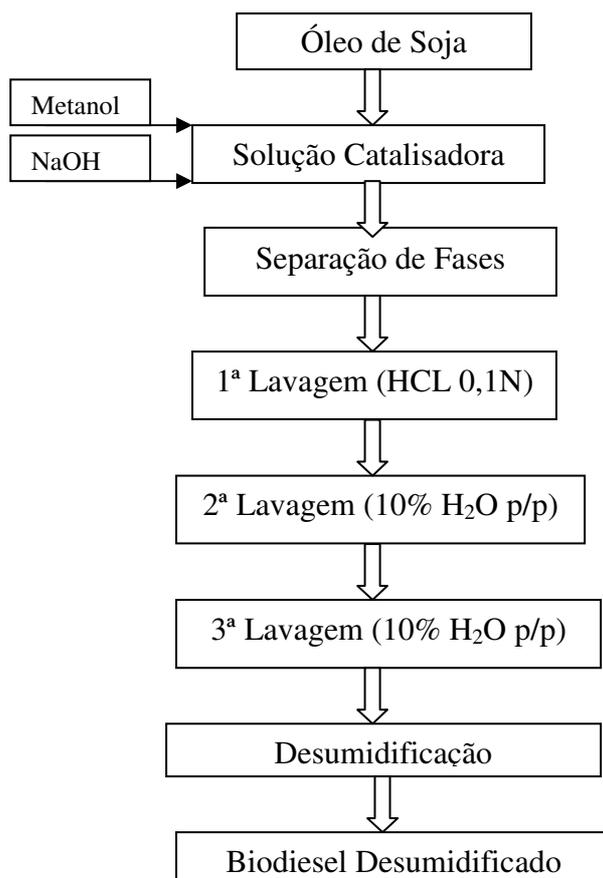


Figura 3.1: Fluxograma do Processo de Obtenção do Biodiesel de Soja

3.2 Métodos Analíticos para Caracterização das amostras de Biodiesel

Para a caracterização das amostras obtidas ao longo do trabalho foram empregados vários métodos analíticos. Os principais métodos utilizados estão descritos na metodologia oficial da *American Society for Testing and Materials* (ASTM).

As características físico-químicas dos biodieseis (B100) foram determinadas conforme metodologias descritas a seguir, quais sejam: Índice de Acidez Total, Massa Específica, Viscosidade Cinemática, Teor de Umidade, Ponto de Fulgor e o Teor de Éster. Os resultados obtidos das características do biodiesel foram confrontados com a resolução nº 07/ 2008 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis-ANP (Anexo A).

3.2.1 Índice de Acidez Total

O índice de acidez representa a quantificação dos ácidos presentes por grama de amostra, neutralizados utilizando uma solução de Hidróxido de Potássio (0,1M). As análises utilizadas no acompanhamento de acidez das amostras de Biodiesel foram realizadas através de titulações potenciométricas.

Os índices de acidez foram determinados segundo a norma ASTM D 664 (2004), através de titulação potenciométrica (Titulador automático 751 GPD Titrino-Metrohm). O procedimento descrito a seguir está sendo utilizado para as amostras de biodiesel, cujo procedimento experimental se detalha a seguir.

Procedimento

Retirou-se o eletrodo inicialmente imerso em solução saturada de Cloreto de Lítio e hidratou-se (somente o bulbo azul) em água deionizada por aproximadamente 1 minuto. Pesaram-se, em uma balança analítica, aproximadamente, 20 g da amostra do produto em um béquer de 250 mL.

Rinçou-se o eletrodo com álcool etílico PA, retirando-se o excesso com lenço de papel e imergiu-se na amostra até que mesma cobrisse a parte esmerilhada do eletrodo. Adicionou-se a amostra 125 mL de solvente de titulação (0,5% v/v de água; 49,5% v/v de álcool

isopropílico PA; 50% v/v de tolueno PA) e a colocou o béquer no agitador do equipamento, introduzindo a barra magnética para agitação da amostra. Em seguida, foi ativado o método “Acidez do Biodiesel”, para início da análise. Os resultados foram calculados conforme a equação 3.1 através das fórmulas programadas no método e armazenados em um banco de dados.

$$IAT = \frac{(DET_{pH} \cdot EP(1) \cdot Vol - cv \cdot Branco_{Acid\ ez}) * DET_{pH} \cdot Conc * DET_{pHTiter} * 56,11}{Massa\ da\ Amostra} \quad (Eq. 3.1)$$

3.2.2 Determinação do Teor de éster em Biodiesel

Para caracterizar os ésteres metílicos obtidos a partir da reação de transesterificação realizou-se a análise química por cromatografia gasosa (CG). A técnica de cromatografia gasosa baseia-se na separação de compostos pela diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa).

Para obtenção dos perfis cromatográficos dos ésteres metílicos, foi utilizado um cromatógrafo do tipo CP-3800 (Varian, EUA) acoplado a um espectrômetro de massa. As dimensões da coluna capilar CP-Wax foram: 30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro x 0,2µm de espessura do filme líquido. A Tabela 3.1 apresenta as condições de operação do cromatógrafo para a caracterização dos ésteres metílicos. O cálculo dos teores de cada substância foi determinado, segundo o método EN 14103 (2003), correlacionando as áreas de cada pico característico com a área total de picos do cromatograma.

Tabela 3.1 Condições de operação do cromatógrafo para identificação dos ésteres metílicos.

Parâmetros	Valores
Temperatura Inicial do Forno	180°C
Temperatura Final do Forno	300°C
Temperatura do Injetor	280°C
Fluxo de Split	51 mL/min
Tempo de Splitless	8 min
Vazão de Gás (Hélio)	1 mL/min
Temperatura da Linha de Transferência	200°C

3.2.3 Teor de Água Utilizando o Método Karl-Fischer

O método de Karl-Fischer detecta a presença de água a partir da reação química da água com o iodo, na presença de dióxido de enxofre, metanol e piridina, segundo a reação.



O equipamento utilizado para efetuar a determinação do teor de água nas amostras de ésteres metílicos foi o titulador automático da Metrohm modelo 795 KTF Titrino, com capacidade de detectar umidade na ordem de ppm com precisão na ordem de $\pm 0,03\%$. O ensaio foi realizado conforme a norma da American Society for Testing and Materials (ASTM), segundo o método ASTM D-1744 (2000).

Procedimento

Calibrou-se a solução Karl-Fischer com água destilada para determinação do fator da solução. Em seguida, adicionou-se a amostra no vaso de titulação (≈ 1 g).

Após o período de tempo determinado pelo método escolhido no aparelho, o valor do teor de umidade e a curva de titulação são fornecidos pelo equipamento que são enviados e tratados automaticamente pelo software Vesuv datalogger 1999 que fornece o teor de água da amostra em % (m/m).

3.2.4 Viscosidade Cinemática a 40°C e Massa Específica a 20°C

A Massa Específica (20°C) e a Viscosidade Cinemática (40°C) das amostras foram determinadas segundo as normas ASTM D-4052 (2001). Utilizou-se o equipamento digital de marca Anton Paar (Áustria) modelo SVM 3000-Stabinger que analisa tanto a Massa Específica quanto a Viscosidade Cinemática da amostra.

Procedimento

Após calibração do equipamento com água destilada, injetaram-se 2 mL da amostra na célula do equipamento, e a leitura foi realizada diretamente no visor do equipamento. As temperaturas aplicadas para a determinação da Massa Específica e Viscosidade Cinemática (20°C e 40°C, respectivamente) estão em conformidade com a especificação da ANP para biocombustíveis.

3.2.5 Ponto de Fulgor

É uma medida da tendência da amostra para formar com o ar uma mistura capaz de inflamar-se momentaneamente quando se aplica uma centelha sobre a mesma. O Ponto de Fulgor das amostras de biodiesel foi realizado, conforme o método ASTM D 93 (2001).

Procedimento

Rinsou-se a cuba com a amostra preenchendo-a até o nível indicado. Posteriormente, colocou a cuba no equipamento tampando o mesmo. Em seguida, inseriu no equipamento o método de ensaio, juntamente com o valor esperado para o ponto de fulgor, como também o valor da pressão barométrica registrada no momento do ensaio. Ao final da análise, o equipamento emitiu um sinal sonoro, e foi mostrado na tela o valor do ponto de fulgor.

3.2.6 Estabilidade Oxidativa pelo método ASTM D-7545

Para avaliar a estabilidade à oxidação das amostras de biodiesel foram realizados experimentos utilizando um equipamento modelo PetroOxy da Petroteste Instruments GmbH & Co.KG Alemanha (Figura 3.3), conforme o método ASTM D-7545 (2009). Para acompanhar a cinética de oxidação foram realizados experimentos com paradas pré-determinadas e as amostras foram coletadas e analisadas com base em suas propriedades físico-químicas.



Figura 3.2: Equipamento utilizado nos ensaios de estabilidade oxidativa (Método-ASTM D 7545, 2009).

Procedimento

Inseriu-se um volume de 5 mL da amostra, que foi pressurizado com oxigênio puro a 700 kPa, em temperatura ambiente. Ao estabilizar a pressão, a temperatura foi elevada a 140°C, no qual se deu início o processo de absorção de oxigênio pela amostra. Após um determinado tempo de experimento, a pressão máxima foi atingida, e a partir daí o consumo de oxigênio foi avaliado indiretamente através da queda da pressão na célula. Para as amostras de biodiesel foi usada uma programação que finaliza o ensaio quando se detecta uma queda de pressão de 10% em relação à pressão máxima obtida.

Aditivação

Para avaliação da estabilidade das amostras de biodiesel foram realizados testes com e sem aditivos antioxidantes. Para os testes com as amostras aditivadas com antioxidantes comerciais foram utilizados DBPC (2,6-ditert-butyl-4-methylphenol) cedido pelo fabricante Indukern (Brasil), TBHQ (2-tert-butylbenzene-1,4-diol), PG (propyl 3,4,5-trihydroxybenzoate) e BHA (2-tert-butyl-4-methoxyphenol) cedido pelo fabricante Eastman Chemicals (USA).

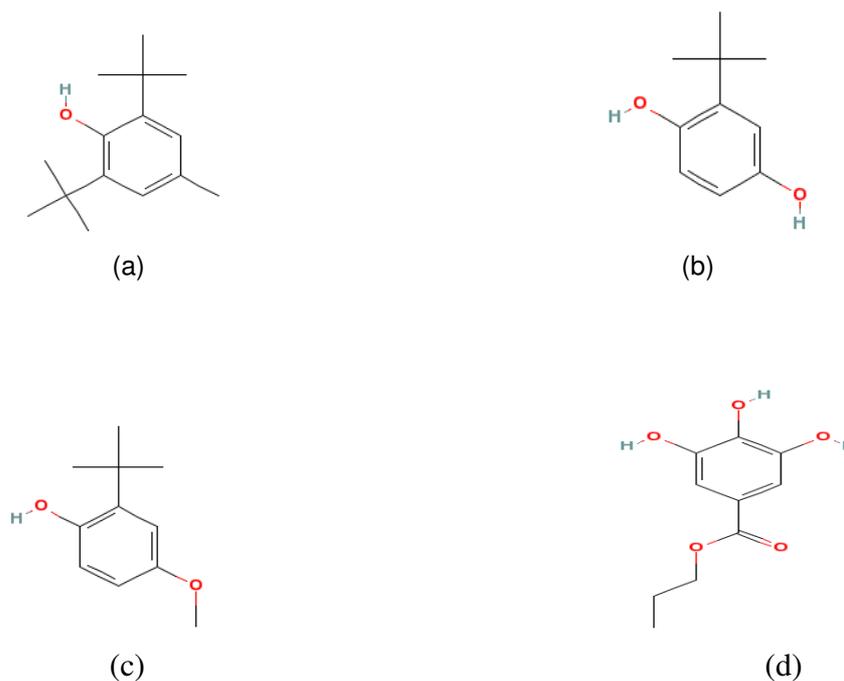


Figura 3.3: Representação das estruturas dos antioxidantes sintéticos comerciais DBPC (a), TBHQ (b), BHA (c), PG (d)

Foram preparadas, para cada antioxidante, sete amostras de concentrações distintas a partir de uma diluição quantitativa de uma primeira amostra de biodiesel de concentração de 5000 ppm de antioxidante. As diluições foram planejadas para gerar amostras com 4000, 3000, 2000, 1000, 500, 100 ppm.

Como para cada análise de estabilidade oxidativa são necessários 5 mL de amostra, prepararam-se aproximadamente de 15 e 20 mL de cada respectiva concentração de antioxidante com o biodiesel, para efetuar os ensaios em duplicata e triplicata.

3.2.7 Estabilidade oxidativa pelo método EN 14112

Os ensaios de estabilidade oxidativa para as amostras de biodiesel de soja foram realizados através do equipamento Rancimat modelo 743-Metrohm (Figura 3.5).



Figura 3.4: Equipamento utilizado nos ensaios de estabilidade oxidativa (Método- EN14112, 2003).

Procedimento

Pesaram-se aproximadamente três (3) gramas da amostra de biodiesel de óleo de soja diretamente no tubo de ensaio. A amostra foi exposta a um fluxo de ar de 10 L h^{-1} , à temperatura de 110°C . Nestas condições, a formação de compostos de oxidação era intensificada, sendo os gases carreados para a célula de medição contendo água destilada, cuja condutividade foi monitorada continuamente. Um súbito incremento da condutividade era observado no ponto PI (período de indução), quando se deu o início do processo de propagação da reação de oxidação. Esta metodologia encontra-se hoje normatizada de acordo com a Norma EN 14112 (2003), e integra o Regulamento Técnico da ANP (Resolução ANP nº 07 /2008) a qual regula a qualidade do biodiesel no país e estabelece um PI mínimo de 6 h.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos de acordo com a metodologia aplicada e a discussão de cada um deles de acordo com a relevância necessária.

Primeiramente, serão apresentados os resultados referentes ao estudo da oxidação das amostras de biodiesel originadas a partir do óleo de mamona e soja, para o qual se verifica o efeito da temperatura e pressão em condições de oxidação aceleradas, as quais são mais severas que as condições reais de oxidação do biodiesel. Os resultados experimentais obtidos nas diferentes condições operacionais estudadas serão apresentados sob a forma de curvas representando a variação do Índice de Acidez Total (IAT), Massa Específica a 20°C e Viscosidade Cinemática a 40°C.

Posteriormente, serão apresentados os resultados da avaliação da eficiência de uma série de aditivos antioxidantes sintéticos selecionados. Os resultados originados serão representados em forma de curvas, geradas para acompanhamento do comportamento da variação da pressão ao longo do tempo das diversas amostras de biodiesel aditivado pelo método ASTM 7545.

4.1 Caracterização das Amostras de Biodiesel

4.1.1 Biodiesel de Mamona (Cedido)

Utilizou-se, neste estudo, o biodiesel de mamona com aproximadamente um ano de estocagem, cedido gentilmente pela empresa Tecbio (Tecnologias Bioenergéticas S.A). Na Tabela 4.1 encontram-se as principais características de ambas as amostras de biodiesel.

A partir da obtenção do biodiesel de soja via rota metálica foi possível caracterizar as amostras de biodiesel de acordo com a resolução nº7/2008 da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis).

4.1.2 Biodiesel de Soja (Produzido)

A qualidade do biodiesel produzido é um fator fundamental para um bom funcionamento e tempo de vida útil de um motor. Independentemente da rota tecnológica de produção, a aceitação do biodiesel no mercado precisa ser assegurada e, para isso, é imprescindível que esse produto esteja dentro das especificações internacionalmente aceitas para o seu uso.

Tabela 4.1: Caracterização físico-química das amostras de biodiesel do óleo de mamona e do óleo de soja.

<i>Propriedades</i>	<i>Unidades</i>	<i>Biodiesel de Soja</i>	<i>Biodiesel de Mamona</i>	<i>Especificação ANP</i>	<i>Método</i>
Índice de Acidez Total	mgKOH/g	0,05	4,36	0,50 (máx.)	ASTM D 664
Massa Específica a 20°C	g/cm ³	0,87	0,91	0,85-0,90	ASTM D 4052
Viscosidade Cinemática a 40°C	cSt	4,69	14,62	3-6	ASTM D 4052
Teor de Éster	% m	96,8	94,80	96,6 (mín)	EN 14103
Ponto de Fulgor	°C	175	211	100 (mín)	ASTM D 93
Teor de Umidade	%	0,01	0,01	0,5 (máx)	ASTM D 1744

Ao analisar a Tabela 4.1 pode-se observar que o biodiesel de soja encontrou-se dentro dos limites estabelecidos pela resolução nº7/2008 da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) no que se diz respeito às propriedades observadas. Já, o biodiesel de mamona encontrou-se fora desses limites para as propriedades Índice de Acidez Total e Viscosidade Cinemática a 40°C. Estas alterações podem estar relacionadas ao tempo de estocagem, no caso do Índice de Acidez Total provocando um aumento considerável no valor desta propriedade. Já para a Viscosidade Cinemática a 40°C, a principal explicação deve-se ao fato da própria estrutura da molécula a qual possui um grupo hidroxila em sua estrutura atribuído-lhe elevados valores para esta propriedade. O Ponto de Fulgor indica a temperatura mínima na qual o combustível entra em combustão, sob presença de chama. O Ponto de Fulgor do biodiesel de soja (175 °C) e mamona (211°C) ambos estão acima do valor mínimo permitido.

4.2 Efeito da Temperatura no Processo Oxidativo

4.2.1 Índice de Acidez Total

As Figuras 4.1 e 4.2 mostram a evolução dos valores do Índice de Acidez Total (IAT) em função do tempo de oxidação para as amostras de biodiesel de soja e mamona. Como se pode observar, o biodiesel de mamona apresentou menores valores de Índice de Acidez Total (IAT) nos ensaios oxidativos quando comparado ao biodiesel de soja. Na temperatura de 100°C a formação de produtos ácidos foi mais branda (praticamente constante) tanto para o biodiesel de soja quanto para o de mamona. Para os ensaios realizados na temperatura de 120 °C pode ser observado que o biodiesel de mamona teve um aumento significativo após os dez primeiros minutos de oxidação, enquanto este acréscimo para o biodiesel de soja foi evidenciado após trinta minutos de ensaio. Já na temperatura de 140°C, houve uma redução no período de indução (PI), além de um aumento brusco na acidez, chegando, após cinco minutos de ensaio, a valores superiores aos maiores índices nos ensaios realizados a 100 e 120°C. Entretanto, ao analisar os valores de Índice de Acidez Total (IAT) pode-se observar que o biodiesel de soja, quando comparado ao de mamona apresentou valores bem superiores. Isso se deve ao fato de o biodiesel derivado do óleo de soja possuir uma maior percentagem de ácidos graxos insaturados em sua estrutura, por exemplo, linoléico (18:2) e linolênico (18:3), conforme Tabela 4.2. Por sua vez, a oxidação destas substâncias graxas insaturadas procede a diferentes velocidades, dependendo do número e da posição das ligações duplas.

De acordo com Knothe e colaboradores (2006), as posições CH₂-alílicas, em relação às duplas ligações presentes nas cadeias dos ácidos graxos, são efetivamente mais susceptíveis à oxidação. As posições bis-alílicas em ácidos graxos poliinsaturados de ocorrência natural, tais como os ácidos linoléico (duplas ligações em $\Delta 9$ e $\Delta 12$, gerando uma posição bis-alílicas em C-11) e linolênico (duplas ligações em $\Delta 9$, $\Delta 12$ e $\Delta 15$, gerando duas posições bis-alílicas em C-11 e C-14), são ainda mais susceptíveis à auto-oxidação que as posições meramente alílicas. Logo, as espécies formadas (produtos formados) durante processo oxidativo, segundo abordagem em alguns estudos, podem ser atribuídas principalmente à formação de compostos aceto-aldeídos, ácidos etc. (Mousavi *et al.*, 2005; Osswald *et al.*, 2007). Estes processos oxidativos, por tanto, causam a deterioração do

combustível durante o período de armazenagem. Segundo Cosgrove *et al.* (1987), a taxa relativa de propensão à oxidação de ésteres de C₁₈ pode ser representada na seguinte ordem: linolênico>linoléico>>oléico.

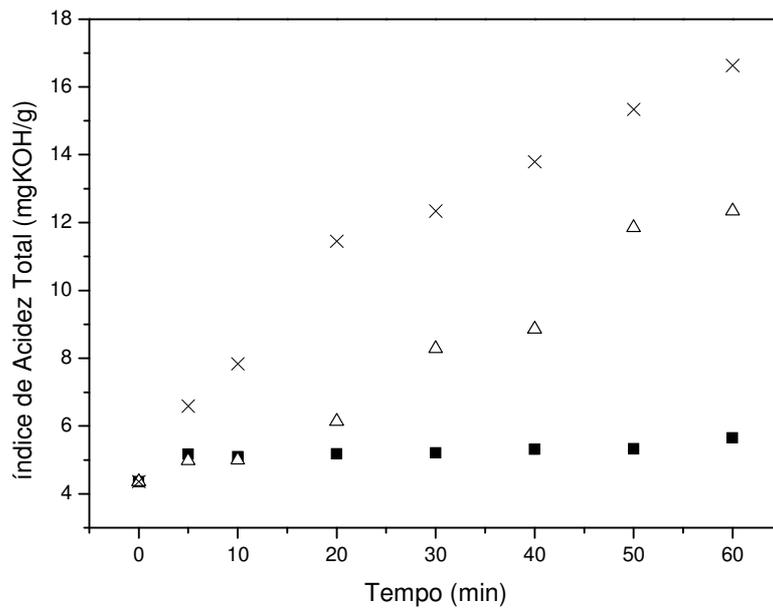


Figura 4.1: Evolução do Índice acidez total para o biodiesel de mamona nos ensaios de oxidação a 700 kPa e nas temperaturas de 100°C (■), 120°C (Δ) e 140°C (×).

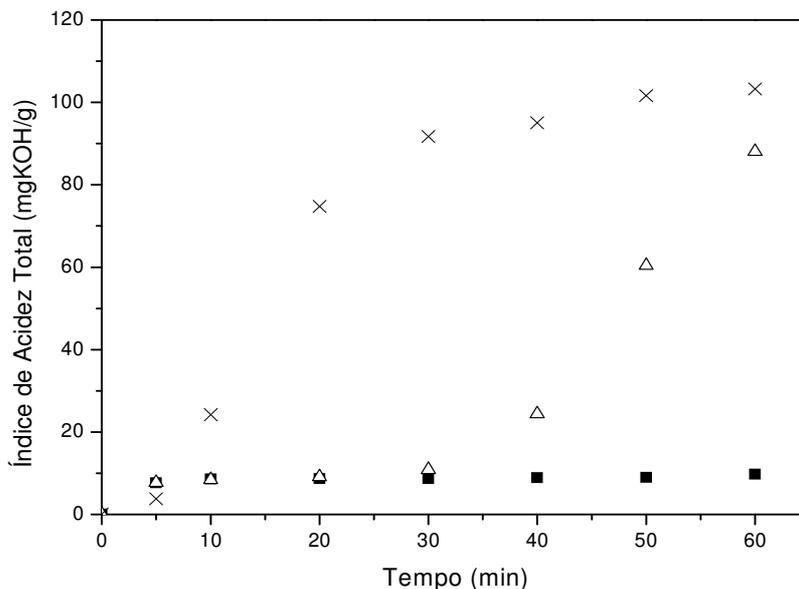


Figura 4.2: Evolução do Índice acidez total para o biodiesel de soja nos ensaios de oxidação a 700 kPa e nas temperaturas de 100°C (■), 120°C (Δ) e 140°C (×).

Tabela 4.2: Porcentagem de ácidos graxos do óleo de mamona e do óleo de soja (%).

Óleo Vegetal	Palmítico	Estearico	Palmitoléico	Oléico	Linoléico	Ricino	Outros Ácidos
	16:0*	18:0*	16:1*	18:1*	18:2*	12-OH-Oléico	
Óleo de Soja	11	2	-	20	64	-	3
Óleo de Mamona	-	3	3	3	1,2	89,5	0,3

Fonte: Pinto *et al.* (2005).

Nota: *(x: y)

Onde: x: nº de carbonos da cadeia carbônica dos ácidos graxos

y: nº de insaturações presentes na cadeia carbônica dos ácidos graxos

4.2.2 Viscosidade Cinemática a 40°C e Massa Específica a 20°C

As Figuras 4.3 e 4.4 mostram os resultados das análises de Viscosidade Cinemática a 40°C e Massa Específica a 20°C, respectivamente, realizadas nas amostras obtidas após ensaios de oxidação às temperaturas de 100, 120 e 140°C, e pressão de 700 kPa para o biodiesel de mamona. Como se pode observar, o efeito da elevação da temperatura sobre o processo de oxidação do biodiesel de mamona é preponderante, evidenciado pelo aumento significativo nos valores destas propriedades com o decorrer dos tempos de oxidação. De acordo com estudos de degradação de Santos (2004), há dois fatores competindo para as variações na viscosidade: a quebra de cadeia e a oxidação. A quebra de cadeia diminui a viscosidade da amostra, enquanto a oxidação a aumenta. Tendo em vista a possível ocorrência simultânea destes dois fenômenos, acredita-se que neste caso ocorra preponderantemente a oxidação nas amostras do biodiesel de mamona, com a formação de polímeros. Provavelmente, as cadeias dos ésteres metílicos de ácidos graxos (dependendo da composição do biodiesel) passam por fragmentações, despreendendo gases voláteis. O material não volatilizado seria então polimerizado (Goodrum *et al.*, 2003).

Freedman *et al.* (1990) mostraram que amostras de biodiesel estocadas por dois anos aumentaram significativamente os valores de viscosidade, índice de acidez e a massa específica. Em outro estudo, Matheaus *et al.* (2005) mostraram que a viscosidade e o índice de acidez, estavam fortemente relacionados, aumentando dramaticamente após um ano de estocagem, com mudanças no período de indução pelo método Rancimat.

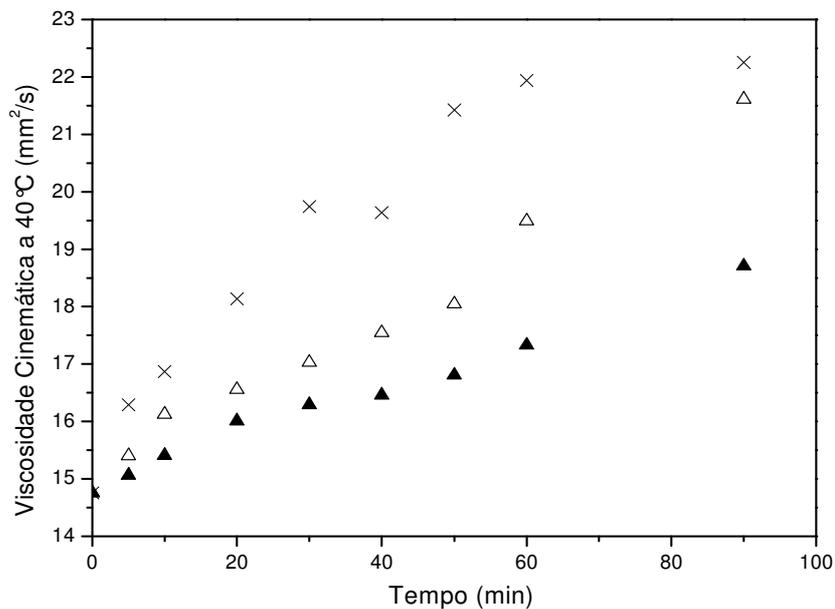


Figura 4.3: Evolução da Viscosidade cinemática a 40 °C para o biodiesel de mamona nos ensaios de oxidação a 700 kPa e nas temperaturas de 100°C (▲), 120°C (Δ) e 140°C (×).

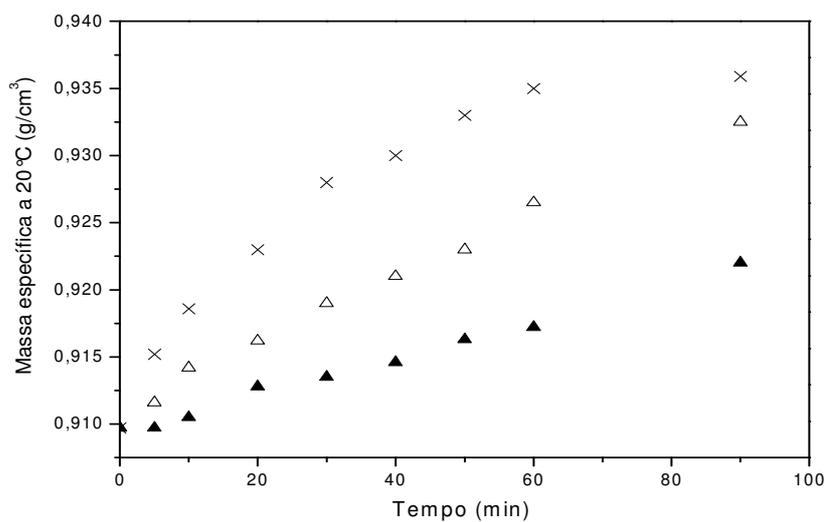


Figura 4.4: Evolução da Massa específica a 20°C para o biodiesel de mamona nos ensaios de oxidação a 700 kPa e nas Temperaturas de 100°C (▲), 120°C (Δ) e 140°C (×).

4.3 Estabilidade Oxidativa das amostras de Biodiesel

4.3.1 Avaliação da Estabilidade das amostras de biodiesel não aditivadas-Método ASTM 7545

Para os ensaios com o biodiesel do óleo de mamona e soja, foi utilizado o programa que admite o fim do teste quando uma diferença de 10% é encontrada em relação à pressão máxima atingida. Inicialmente, foram realizados ensaios com amostras de biodiesel de mamona e soja sem a presença de aditivos antioxidantes, nos quais o tempo de estabilidade encontrado foi de aproximadamente 20 e 13 minutos, respectivamente. Nas Figuras 4.5 e 4.6, respectivamente, são apresentados os resultados dos testes com as amostras de biodiesel de mamona e soja, em que pode ser observada a semelhança entre os dados obtidos para os ensaios realizados em duplicata com amostras do mesmo produto.

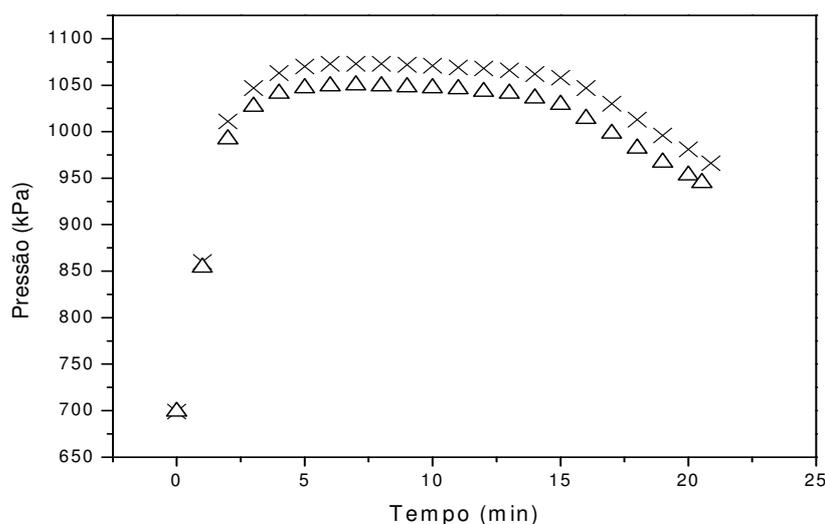


Figura 4.5: Avaliação da estabilidade para amostras do mesmo biodiesel de óleo de mamona: Amostra 1 (Δ) e Amostra 2 (×).

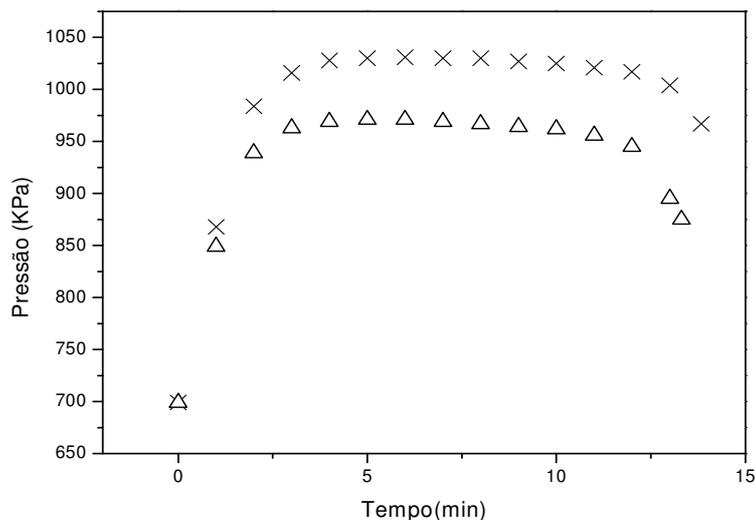


Figura 4.6: Avaliação da estabilidade para amostras do mesmo biodiesel de óleo de Soja: Amostra 1 (Δ) e Amostra 2 (\times).

4.3.2. Avaliação da Estabilidade das amostras de biodiesel aditivadas-Método ASTM 7545

Inicialmente, fez-se uma seleção de antioxidantes para estudar o seu efeito na estabilidade oxidativa do biodiesel. O primeiro foi o DBPC, que é comercializado como um aditivo antioxidante com alto desempenho para produtos de hidrocarbonetos, o qual foi utilizado somente para os ensaios realizados com o biodiesel obtido a partir do óleo de mamona. Os três outros foram o TBHQ, o PG e o BHA, conforme descritos na seção de materiais e métodos. Todos foram adicionados às amostras de biodiesel em concentrações de 100 a 5000 ppm. A oxidação das amostras aditivadas foi acompanhada pelo comportamento da curva obtido pela variação da pressão ao longo do tempo das diversas amostras de biodiesel aditivado.

A partir da Figura 4.7 observam-se os resultados obtidos para o biodiesel de mamona aditivado com DBPC nas concentrações de 100 a 5000 ppm.

Nota-se que, os resultados foram consistentes, por evidenciar que, à medida que se aumentava o nível de aditivação, maior era o período de indução do biodiesel. Também pôde-se constatar a eficiência da aditivação, visto que o período de indução das amostras aditivadas nas maiores concentrações elevava a estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel em até 6 vezes.

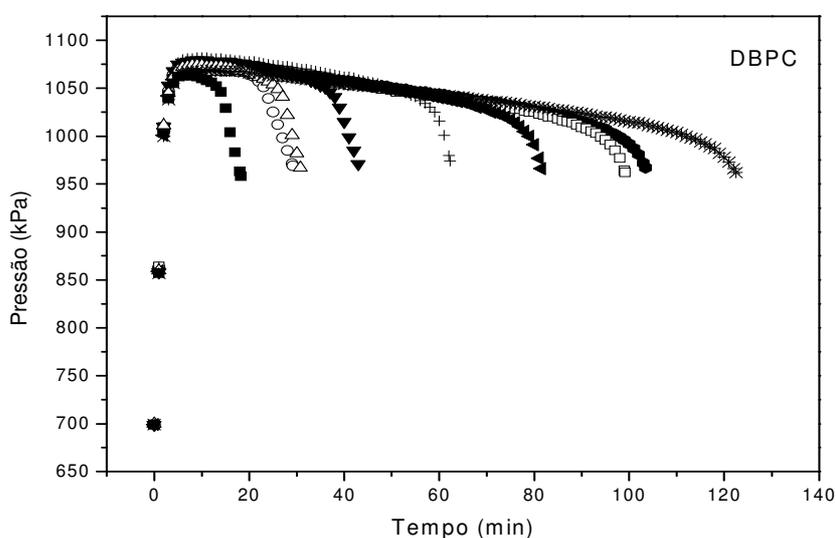


Figura 4.7. Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona para concentrações distintas de DBPC: 100 ppm (■), 300 ppm (○), 500 ppm (△), 1000 ppm (▼), 2000 ppm (+), 3000 ppm (◄), 4000 ppm (□), 4500 ppm (●), 5000 ppm (×).

Os ensaios realizados com o aditivo antioxidante TBHQ (Figura 4.8) tiveram perfis de pressão máxima na faixa de 1050-1100 kPa, os quais correspondem praticamente, aos mesmos valores para os experimentos realizados com DBPC. No entanto, para os ensaios realizados com os níveis máximos de aditivação (5000 ppm), os resultados mostraram que o tempo de estabilidade para o DBPC (122 min) foi superior ao tempo de estabilidade do TBHQ (98min).

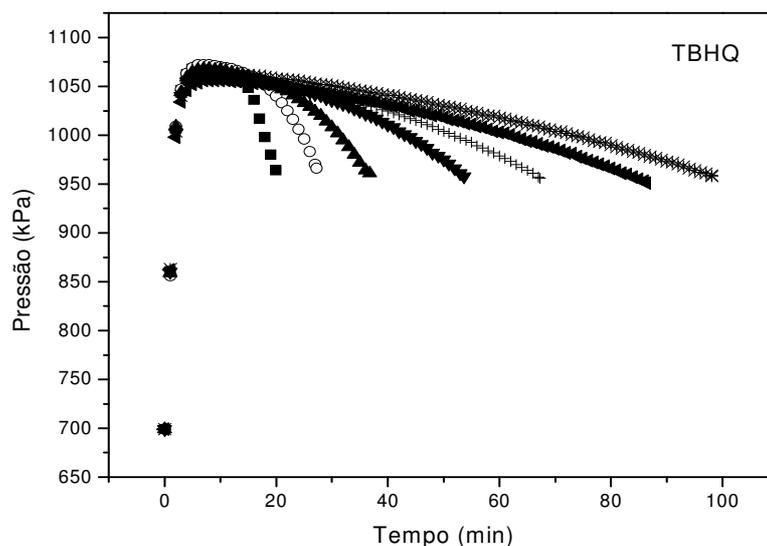


Figura 4.8. Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona para concentrações distintas de TBHQ: 100 ppm (■), 500 ppm (○), 1000 ppm (▲), 2000 ppm (▼), 3000 ppm (+), 4000 ppm (◄), 5000 ppm (×).

A Figura 4.9 mostra os resultados dos ensaios realizados para o antioxidante PG. Pode ser observado que para as aditivações até 3000 ppm as curvas apresentaram comportamentos semelhantes. Contudo, para as amostras aditivadas após esta concentração, observou-se um grande intervalo no tempo de estabilidade oxidativa para os valores obtidos entre as concentrações 3000 e 4000 ppm. No entanto, para uma melhor compreensão da atividade deste antioxidante, foi necessário realizar novos testes com uma concentração intermediária 3500 ppm, podendo ser evidenciado que para concentrações acima de 3000 ppm, a amostra apresentou uma significativa inflexão na sua curva, o que comprova a sua eficiência para os níveis de aditivação estudados.

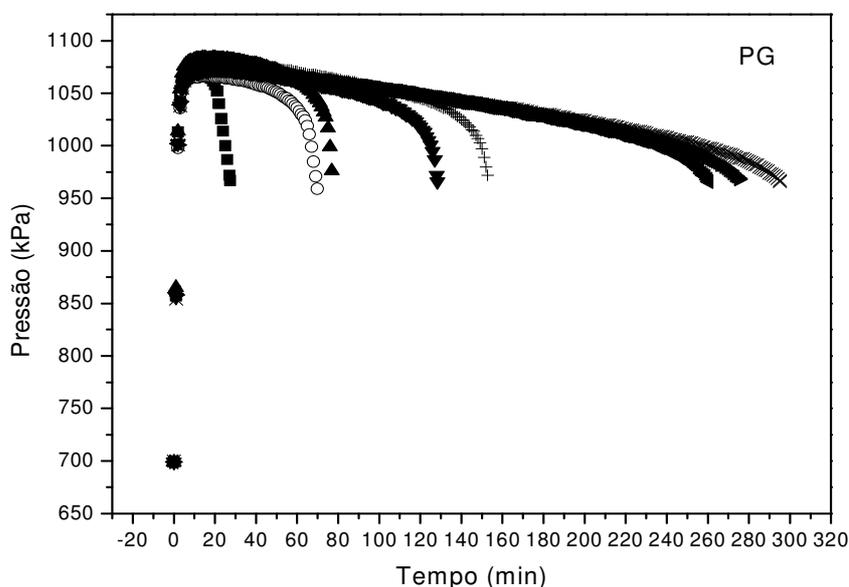


Figura 4.9: Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona para concentrações distintas de PG: 100 ppm (■), 500 ppm (○), 1000 ppm (▲), 2000 ppm (▼), 3000 ppm (+), 3500 ppm (◄), 4000 ppm (►), 5000 ppm (×).

Já nos ensaios para as amostras aditivadas com BHA (Figura 4.10), observa-se que a resistência oxidativa pode ser bem compreendida para níveis de aditivção máxima até 2000 ppm. Acima desta concentração, não se evidencia nenhum aumento no tempo de estabilidade oxidativa. Para melhor entender o comportamento deste antioxidante, preparou-se um novo ensaio com o nível de concentração de 6000 ppm, e, como pode ser observado, não houve nenhum incremento no tempo de estabilidade oxidativa, o que comprova a eficiência deste aditivo a níveis de aditivção máxima de 2000 ppm.

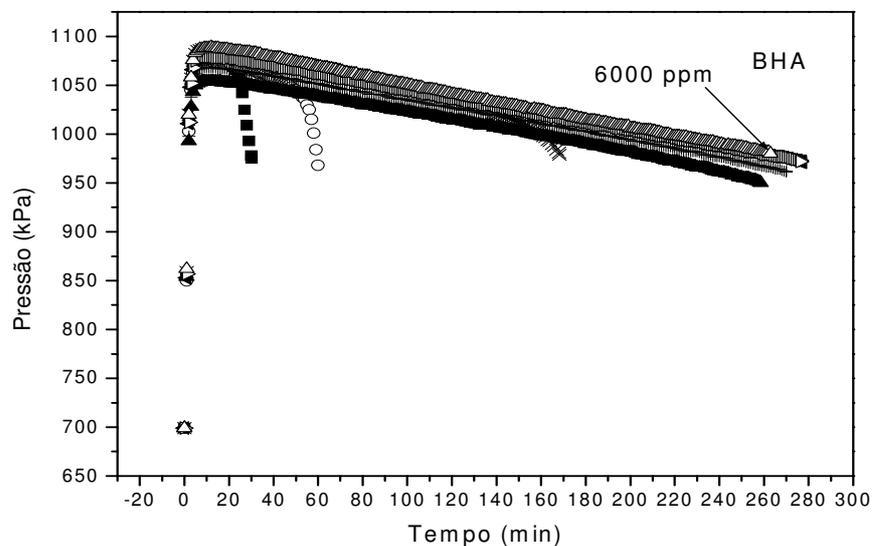


Figura 4.10: Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona para concentrações distintas de BHA: 100 ppm (■), 500 ppm (○), 1000 ppm (×), 2000 ppm (▼), 3000 ppm (+), 4000 ppm (◀), 5000 ppm (▶), 6000 ppm (Δ).

A Figura 4.11 mostra os resultados obtidos para as amostras de biodiesel de soja aditivadas em diferentes concentrações com o antioxidante TBHQ. Pode-se observar que para o maior nível de aditivção (5000 ppm) o tempo de estabilidade das amostra aumentou somente duas vezes. Para os resultados obtidos com o nível de aditivção até 2000 ppm, observou-se um aumento significativo no tempo de estabilidade oxidativa das amostras, enquanto as amostras aditivadas entre as concentrações 3000 e 4000 ppm, não houve, praticamente, nenhum acréscimo no tempo de estabilidade oxidativa.

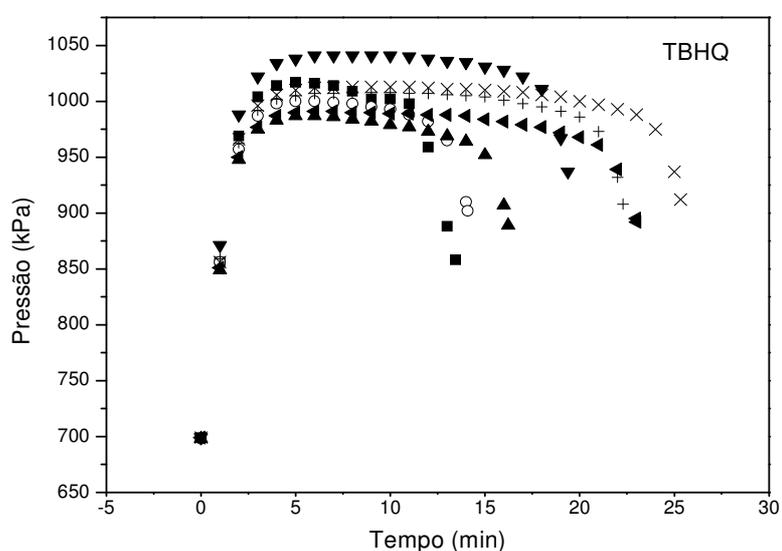


Figura 4.11: Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja para concentrações distintas de TBHQ: 100 ppm (■), 500 ppm (○), 1000 ppm (▲), 2000 ppm (▼), 3000 ppm (+), 4000 ppm (◄), 5000 ppm (×).

Para as amostras aditivadas com os antioxidantes PG e BHA, cujos resultados são mostrados nas Figuras 4.12 e 4.13, respectivamente, observou-se que ambos os antioxidantes apresentaram comportamentos semelhantes no que se refere ao tempo de estabilidade oxidativa. Para as amostras aditivadas distintamente com ambos os antioxidantes até a concentração de 1000 ppm, pôde ser observado que não houve, praticamente, nenhum acréscimo no tempo de estabilidade oxidativa. No entanto, para concentrações acima de 1000 ppm o antioxidante PG apresentou melhor eficiência no tempo de estabilidade oxidativa, enquanto o antioxidante BHA ofereceu melhor resistência oxidativa para amostras aditivadas com concentrações superiores a 2000 ppm.

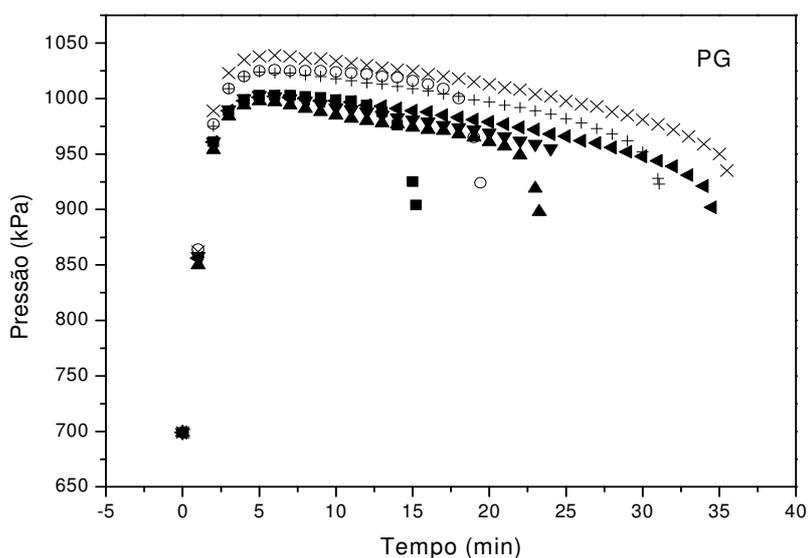


Figura 4.12: Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja para concentrações distintas de PG: 100 ppm (■), 500 ppm (○), 1000 ppm (▲), 2000 ppm (▼), 3000 ppm (+), 4000 ppm (◄), 5000 ppm (×).

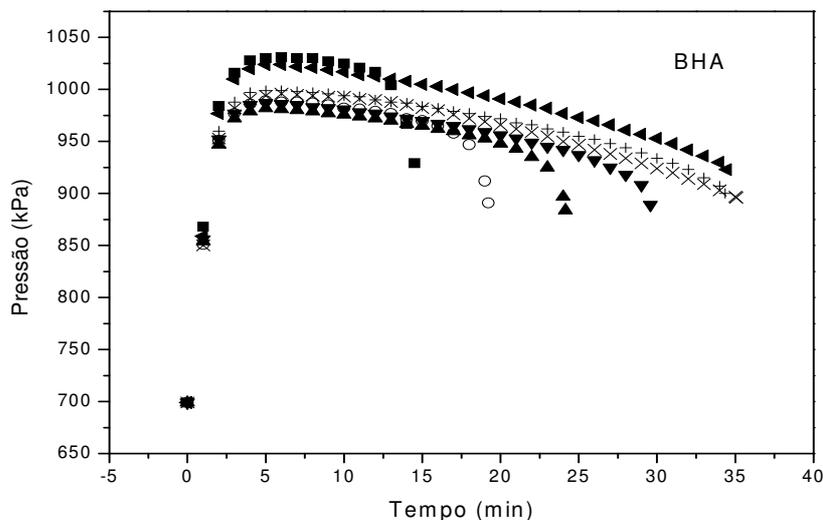


Figura 4.13: Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja para concentrações distintas de BHA: 100 ppm (■), 500 ppm (○), 1000 ppm (▲), 2000 ppm (▼), 3000 ppm (+), 4000 ppm (◄), 5000 ppm (×).

As Figuras 4.14 e 4.15, respectivamente, mostram os resultados dos ensaios oxidativos realizados para o biodiesel de mamona e soja. Como pode ser observado, os antioxidantes BHA e PG foram os que apresentaram melhores efeitos no tempo de estabilidade oxidativa. Para o biodiesel de soja, o antioxidante PG favoreceu uma melhor atividade antioxidante para concentrações superiores a 1000 ppm, enquanto BHA apresentou melhor atividade para concentrações superiores a 2000 ppm. Segundo Araújo *et al.* (2009) em seus experimentos realizados com o biodiesel de mamona aditivado com BHA este apresentou níveis máximos de estabilidade oxidativa para concentração de 2000 ppm, enquanto com o antioxidante PG observou-se uma elevação mais acentuada no tempo de estabilidade oxidativa para concentrações a partir de 3000 ppm. O antioxidante TBHQ apresentou para ambos os biodieseis estudados, uma resistência oxidativa com comportamento linear com o aumento da concentração de TBHQ.

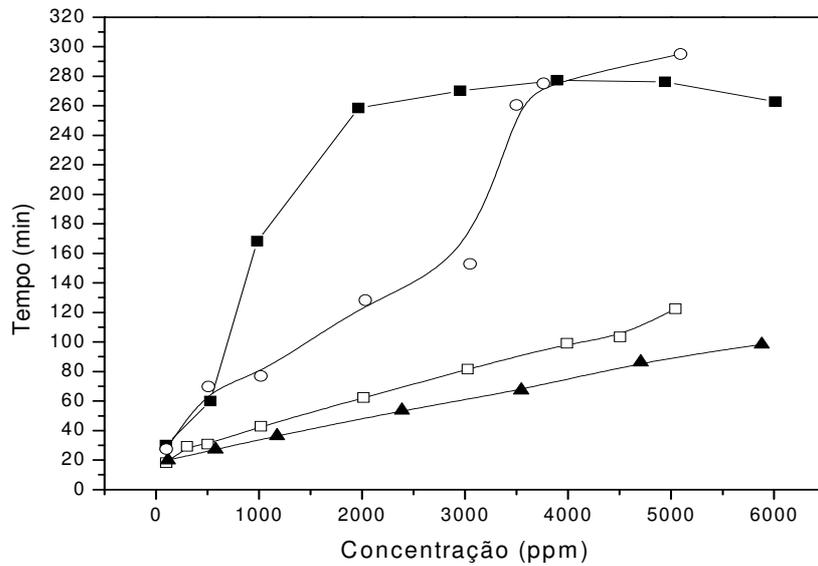


Figura 4.14: Resultados da estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona com concentrações distintas para cada tipo de antioxidante avaliado BHA (■), PG (○), DBPC (□) e TBHQ (▲) (Araújo *et al.*, 2009).

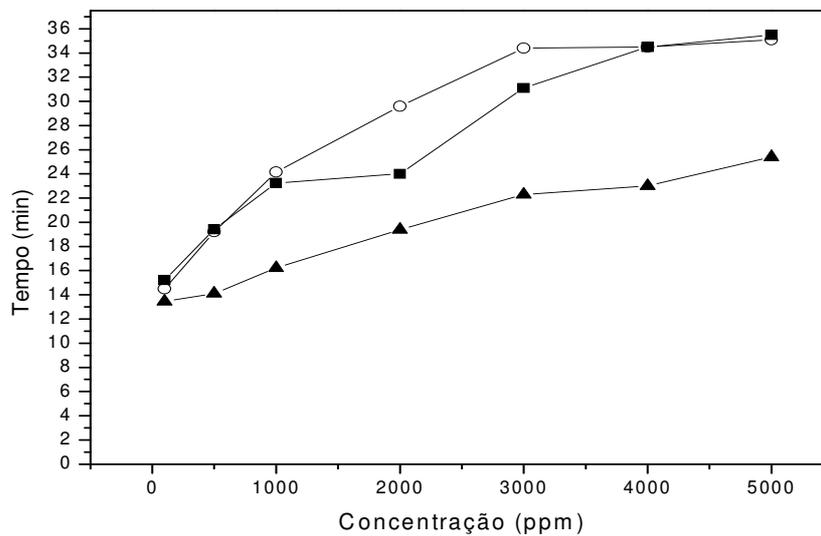


Figura 4.15: Resultados da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja com concentrações distintas para cada tipo de antioxidante avaliado PG (○), BHA (■) e TBHQ (▲).

4.3.3. Avaliação da estabilidade das amostras de biodiesel do óleo de soja sem aditivo e aditivadas nas concentrações (500-3000 ppm)-Método EN14112.

A Figura 4.16 mostra os resultados dos ensaios de estabilidade oxidativa realizados para o biodiesel de soja aditivado em distintas concentrações de antioxidantes BHA, PG e TBHQ. Como se pode observar, os antioxidantes BHA e TBHQ apresentaram o mesmo período de indução quando usados em concentração de 500 ppm, enquanto para concentrações acima de 500 ppm, o TBHQ apresentou melhor atividade antioxidante em relação aos outros dois antioxidantes. No entanto, para os níveis de aditivação estudados o antioxidante BHA só atingiu o período mínimo requerido de estabilidade oxidativa que é de 6 horas para o nível de aditivação de 2000 ppm (6,21 h), enquanto para o nível de aditivação de 1000 ppm TBHQ e PG alcançaram este limite para os valores de período mínimo de indução (7,4 h) e (8,14 h), respectivamente.

Mittelbach e Schober (2003) estudaram a influência de antioxidantes sintéticos e naturais na estabilidade oxidativa, utilizando o método Rancimat. Foram analisadas amostras de biodiesel produzidas de óleos de canola, girassol, fritura e sebo animal. Os antioxidantes pirogalol (PY), propilgalato (PG), TBHQ e BHA produziram os maiores períodos de indução. Estes quatro compostos e o largamente usado BHT foram escolhidos para testes posteriores, em concentrações mais elevadas (de 100 para 1000 ppm). Os períodos de indução dos ésteres metílicos de óleo de canola, óleo de fritura e sebo foram melhorados significativamente com o uso de PY, PG e TBHQ, enquanto o uso do BHT não foi tão eficiente em aumentar a estabilidade oxidativa. De maneira geral, os resultados encontrados para os mesmos ensaios em Rancimat realizados, neste estudo, foram concordantes aos de Mittelbach e Schober em relação ao uso dos antioxidantes TBHQ e PG.

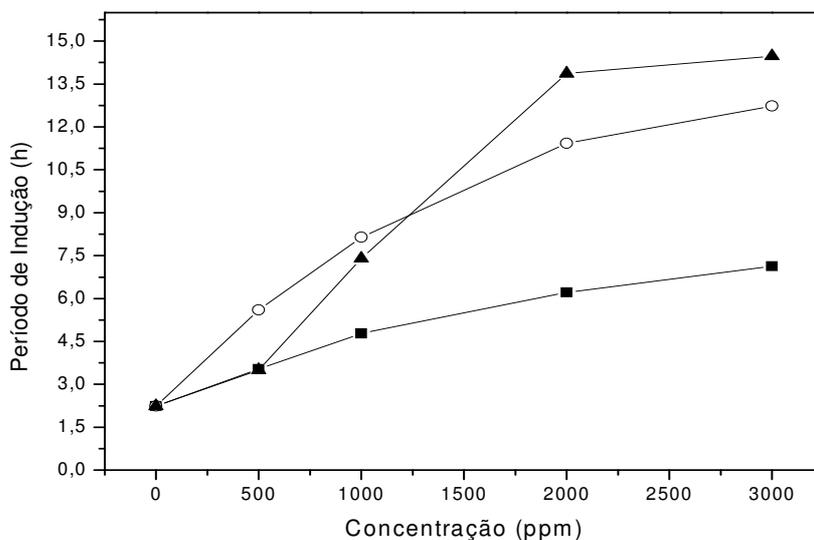


Figura 4.16: Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja (método EN14112) sem aditivo e para níveis de concentração (500-3000 ppm) nos ensaios oxidativos para os antioxidantes BHA (■), PG (○) e TBHQ (▲).

A Tabela 4.3 representa os resultados dos Períodos de Indução (PI) obtidos para os níveis de concentrações avaliados nos ensaios realizados com os antioxidantes TBHQ, BHA e PG pelo método EN14112 para o biodiesel de óleo de soja. As amostras aditivadas com os antioxidantes TBHQ (7,4 h) e PG (8,14 h) apresentaram níveis de aditivção mínimos requeridos, segundo a especificação da ANP (PI mín. 6 h) para a concentração de 1000 ppm destes aditivos, enquanto as aditivadas com BHA (6,21 h) apresentaram este nível de resistência à oxidação com as amostras aditivadas para as concentrações de 2000 ppm.

Tabela 4.3: Concentração de antioxidantes usados nos ensaios oxidativos para as amostras de biodiesel de soja aditivadas em distintas concentrações (500-3000 ppm) pelo método-EN14112.

<i>Período de Indução Anp (Mín. 6h)</i>	<i>Período de Indução(h)</i>	<i>Antioxidante</i>	<i>Concentração (ppm)</i>
6	7,40	TBHQ	1000
	8,14	PG	1000
	6,21	BHA	2000

As Figuras 4.17, 4.18 e 4.19 representam respectivamente as correlações obtidas nos ensaios realizados tanto pelo método ASTM 7545 quanto pelo método EN14112 para as amostras de biodiesel de soja não aditivadas e aditivadas com os antioxidantes BHA, PG e TBHQ nas concentrações de 500 a 3000 ppm. Pôde-se observar que a correlação obtida para as amostras aditivadas, neste estudo, com o antioxidante BHA foi a que mais se aproximou da correlação obtida para os ensaios realizados por Neumann *et al.* (2008) conforme Figura 4.20, diferentemente das correlações obtidas para as amostras aditivadas com os outros dois antioxidantes as quais não ficaram bem correlacionadas com a obtida por Neumann *et al.*(2008).

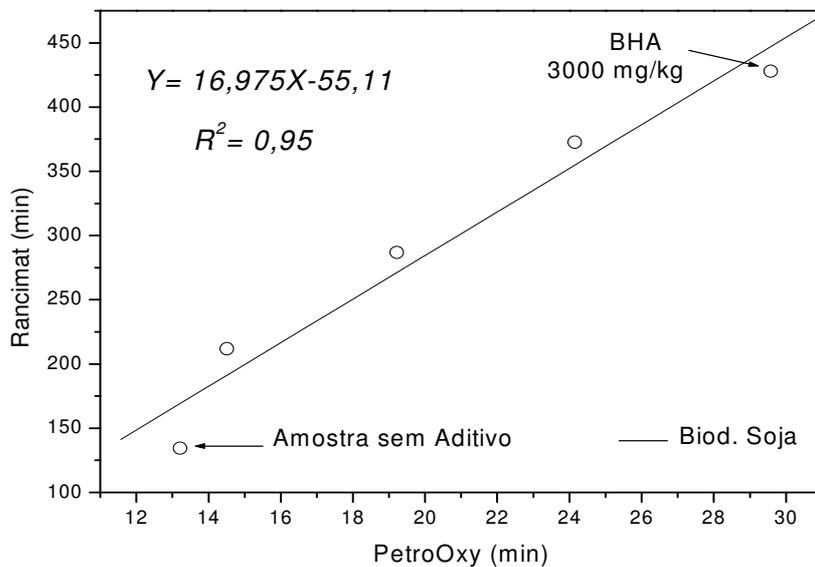


Figura 4.17: Correlação PetroOxy 140°C versus Rancimat 110°C para as amostras de biodiesel de soja sem a aditivo e aditivadas (500-3000 ppm) com o antioxidante BHA.

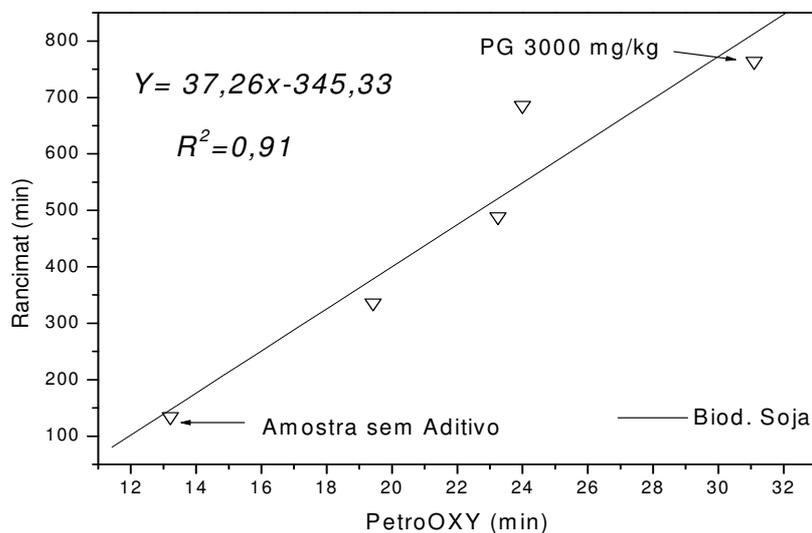


Figura 4.18: Correlação PetroOxy 140°C versus Rancimat 110°C para as amostras de biodiesel de soja sem a aditivo e aditivadas (500-3000 ppm) com o antioxidante PG.

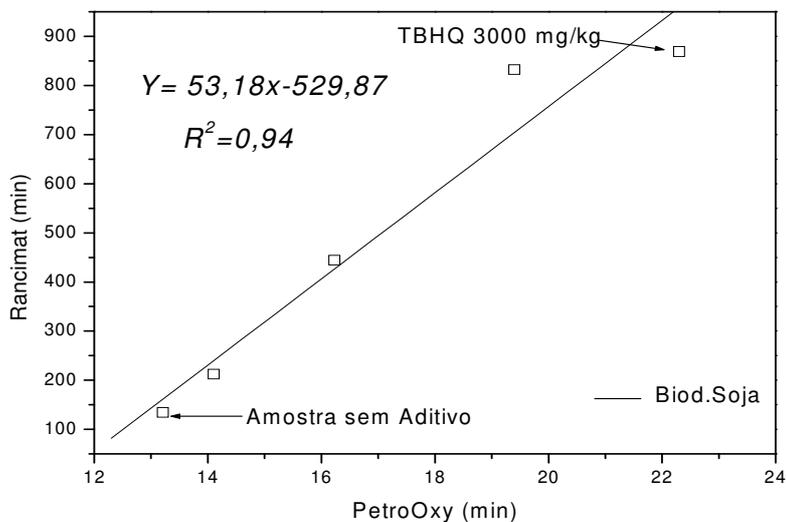


Figura 4.19: Correlação PetroOxy 140°C versus Rancimat 110°C para as amostras de biodiesel de soja sem a aditivo e aditivadas (500-3000 ppm) com o antioxidante TBHQ.

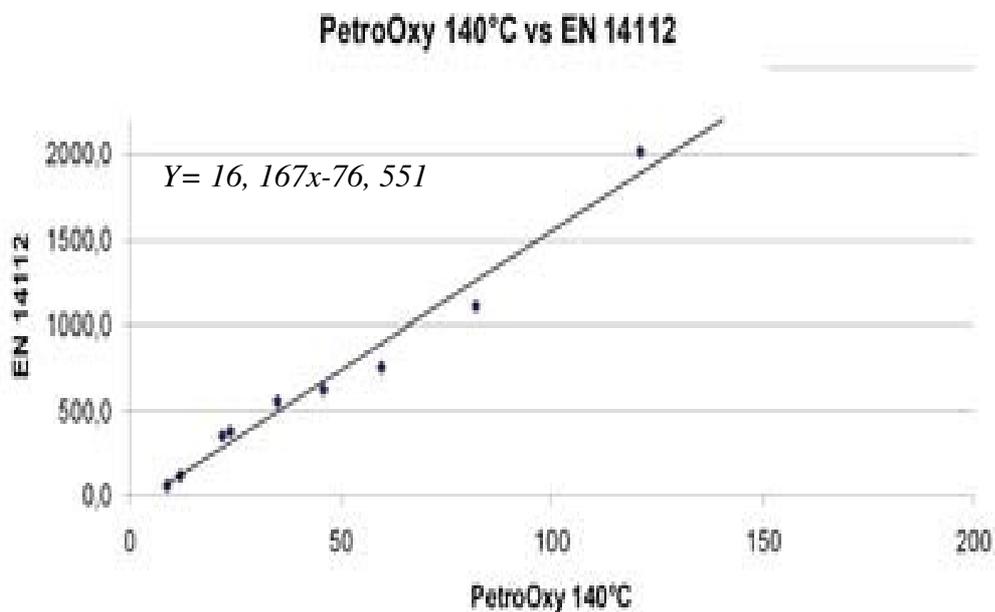


Figura 4.20: Correlação PetroOxy 140°C versus Rancimat 110°C para amostras de biodiesel de soja (Neumann *et al.*, 2008).

5 CONCLUSÕES

Nos resultados das caracterizações físico-químicas as amostras de biodiesel de soja encontraram-se dentro dos limites estabelecidos pela ANP para as propriedades avaliadas, enquanto o biodiesel de mamona devido ao seu tempo de estocagem encontrou-se fora deste limite para as propriedades Índice de Acidez Total, Viscosidade Cinemática a 40°C e Teor de Éster.

A cinética de oxidação avaliada pelas análises Índice de Acidez Total com ambos os biodieseis, acompanhada pela evolução desta propriedade com o aumento da temperatura de 100 °C para 140 °C demonstrou que para o biodiesel de soja os valores dos Índices de Acidez Total foram superiores quando comparados aos do biodiesel de óleo de mamona, chegando a ser 6 vezes maior para os ensaios realizados na maior temperatura 140 °C o que comprova que este biodiesel é mais susceptível a reações de oxidação, uma vez que possui em sua composição maior percentagem de ácidos graxos poliinsaturados, tais como linoléico (18:2) e linolênico (18:3) os quais seus produtos originados durante o processo oxidativo levam principalmente à formação de compostos aceto-aldeídos, ácidos, etc. Já o processo degradativo pôde ser evidenciado a partir das análises Massa Específica a 20 °C e Viscosidade Cinemática a 40 °C realizados para o biodiesel de óleo de mamona podendo ser compreendido pela evolução das mesmas com o aumento da temperatura de 100 °C para 140 °C.

A avaliação da estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel acompanhada pelo método ASTM 7545 com o uso de diferentes antioxidantes sintéticos foi evidenciada pelo aumento em seus períodos de indução à medida que se elevou os níveis de antioxidantes, concluindo-se que: o aditivo antioxidante BHA apresentou

melhor atividade oxidativa para o nível de aditivação até 2000 ppm, enquanto o antioxidante PG apresentou melhor desempenho para concentrações a partir de 3000 ppm, nos ensaios oxidativos realizados com o biodiesel de mamona. Os aditivos antioxidantes BHA e PG foram os que melhor ofereceram uma atividade antioxidante nos ensaios oxidativos para o biodiesel de óleo de soja. No entanto, PG mostrou-se mais efetivo para níveis de concentração superior de 1000 ppm, enquanto esta mesma efetividade para BHA, somente, pôde ser evidenciada para níveis de concentração acima de 2000 ppm. O aditivo antioxidante TBHQ apresentou um desempenho linear para os níveis de aditivação estudados nos ensaios oxidativos para ambos os biodieseis.

A avaliação da estabilidade oxidativa realizada pelo método EN14112, segundo a Norma Européia (EN 14113) para as amostras de biodiesel de soja com o uso dos diferentes antioxidantes sintéticos pôde ser evidenciada pelo o aumento do nível da aditivação, concluindo-se que: foi necessário somente a adição de 1000 ppm do aditivo antioxidante TBHQ e PG para que o mesmo se encontrasse dentro dos limites mínimos estabelecidos pela norma européia (min. 6h). Já para o aditivo antioxidante BHA este limite só entrou em consonância para o nível de aditivação de 2000 ppm.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados experimentais obtidos neste estudo, sugere-se, para trabalhos futuros de pesquisa relacionados à oxidação em biodiesel as seguintes propostas:

- a) Interpretação de um ensaio de envelhecimento acelerado com características semelhantes às encontradas durante o armazenamento e a estocagem do biodiesel, de forma a estabelecer uma correlação entre o desempenho do biodiesel neste ensaio e o seu comportamento durante o uso como combustível, uma vez que os métodos atuais (normatizados) de oxidação acelerada não reproduzem todos os efeitos de um sistema real;
- b) Avaliar a eficiência de outros aditivos antioxidantes, bem como a sua utilização combinada visando melhor compreender o sinergismo entre os mesmos;
- c) Utilização de modelagem e simulação molecular para melhor correlacionar os dados com os aditivos antioxidantes aos obtidos em ensaios laboratoriais;
- d) Utilizar novas técnicas para uma melhor avaliação dos dados experimentais obtidos, procurando estabelecer um melhor entendimento pelas análises dos produtos gerados deste processo;
- e) Estudar o mecanismo da reação de oxidação de biodiesel, de forma a monitorar os produtos de oxidação, propondo um mecanismo de oxidação do biodiesel tendo como principal objetivo identificar as principais alterações químicas que ocorrem durante a degradação sob condições de armazenamento;
- f) Estudo da estabilidade oxidativa de biodiesel proveniente de diferentes matérias-primas e diferentes processos de obtenção.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, S.V.; LUNA, F.M.T.; ROLA Jr., E.M.; AZEVEDO, D.C.S; CAVALCANTE Jr., C.L.; **A rapid method for evaluation of the oxidation stability of castor oil FAME: influence of antioxidants type and concentration**, Fuel Processing Technology, 90, 1272, 2009.

ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br>>>. Acesso em: 28 Nov. 2009.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº.7, de 19 de março de 2008 (DOU 20.3.2008). Regulamento Técnico nº 01/ 2008. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2008 a.

ASTM D-664, **Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration**, 2004.

ASTM D-1744, **Standard Test Method for Determination of Water in Liquid Petroleum Products by Karl Fischer Reagent**, 2000.

ASTM D-7545, **Standard Test Method for Oxidation Stability of Middle Distillate Fuels- Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT)**, 2009.

ASTM D-93, **Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester**, 2001.

ASTM D-4052, Density and relative density of liquids. Digital Density Meter, 2001.

ATLAS do BIODIESEL - Potencialidade Brasileira para Produção e Consumo de Combustíveis Vegetais. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/regioes.htm>>>. Acesso em: 14 Jun. 2008.

BARCZA, M.V. **Processos unitários orgânicos: Esterificação**, Disponível em: <<http://www.dequi.faelnquil.br/~barcza/Esterificacao.pdf>>. Acesso em: 18 Jun. 2007.

BELITZ, H. D.; GROSCH, W.; **Química de los Alimentos**, Acribia: Zaragoza, **1988**.

BAILEY, A. E.; **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, 5th ed., John Wiley: New York, vol. 3, **1996**.

CAMACHO, L.; CARVALHO, L.G.; BRITO, P.P.; SANTOS, R.T.P.; ARANDA, D.A.G. **Efeito da natureza e concentração de ácidos homogêneos na esterificação de ácidos graxos**. 3º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás, Salvador, **2005**.

CAMPO, A.; CARMELLO, E.C. **Biodiesel e agricultura familiar no Brasil: Resultados socioeconômicos e expectativa futura**; In: O futuro da indústria: biodiesel (coletânea de artigos), Brasília: MDIC-STI/IEL, p. 49-66, **2006**.

CARRETEIRO, R. P; MOURA, C. R. S. **Lubrificantes e Lubrificação**, 2º ed, Makro Books, São Paulo, **1998**.

CANAKCI, M.; GERPEN, J.V. **Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acids**. Transactions of the ASAE, v. 44, p. 1429-1436, **2001**.

CANAKCI, M.; GERPEN, J.V. **A Pilot Plant to Produce Biodiesel from High Free Fatty Acid Feedstocks**. Transactions of the ASAE, v. 46, p. 945-954, **2003**.

COSGROVE, J.P.; CHURCH, D.F.; PRYOR, W.A. **The kinetics of the auto oxidation of polyunsaturated fatty acids**. Lipids 22: 299–304, **1987**.

DE MAN, J.M, DE MAN L., Automated AOM test for fat stability, **J. American Oil Chemists Society**, v. 61, n. 3, p. 534-536, **1984**.

DUNN, R. O. 2005. **Oxidative Stability of Soybean Oil Fatty Acid Methyl Esters by Oil Stability Index (OSI)**. J. Am. Oil Chem. Soc., 82, 381 – 387, **1999**.

EN 14112, Fat and oil derivatives- Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - **Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test, European Committee for Standardization, Berlin)**, **2003**.

EN 14103, Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - **Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents, 2003.**

FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.D.; SCABIO, A. **Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia.** *Quim. Nova*, v. 28, p. 19-23, **2005.**

FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T.L. **Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils.** *JAOCS*, v. 61, p. 1638-1643, **1984.**

FRANKEL, E. N.; **Lipid oxidation.** *Prog. Lip. Res.*, 19, 1,**1980.**

FRANKEL, E. N. **In Search of Better methods to Evaluate Natural Antioxidants and Oxidative Stability in Food Lipids.** *Trends in Food Science & Technology*. 4 (7): 220-225, **1993.**

FREEDMAN , B. , BAGBY , M. O. , CALLAHAN , T. J. , AND RYAN , T. W. III. **Cetane Numbers of Fatty Esters, Fatty Alcohols and Triglycerides Determined in a Constant Volume Combustion Bomb.** In SAE Techn. Pap Ser. Warrendale PA: Society of Automotive Engineers (Paper No. 900343), **1990.**

FOX, N.J.; STACHOWIAK, G.W.; **“Vegetable oil-based lubricants- A review of oxidation”**, *Tribology International* 40, 1035–1046, **2007.**

GERPEN, J.V. **Biodiesel processing and production.** *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 1097-1107, **2005.**

GOODRUM, J. W.; GELLER, D. P.; ADAMS, T. T. **Rheological characterization of animal fats and their mixtures with 2 fuel oil.** *Biomass & Bioenergy*, 24:249-256, **2003.**

GOLDEMBERG, J. **A modernização do uso da biomassa e conseqüente inserção do biodiesel na Mariz energética brasileira.** 1º Congresso Internacional de Biodiesel, Centro Nacional de Convenções, Ribeirão Preto-SP, 14 a16 de abril, **2003.**

JORGE, N.; GONÇALVES, L. A. G.; **Boletim SBCTA**, 32, 40, **1998.**

HAAS, M.J. **Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock.** Fuel Processing Technology, v. 86, p. 1087-1096, **2005**.

HOLANDA, A. **Biodiesel e Inclusão Social.** Brasília: Câmara dos Deputados (Cadernos de Altos Estudos), p. 29-33, **2004**.

HAMILTON, R.J, KALU, C, PRISK, E, PADLEY, F.B, PIERCE, H. **Food Chem.**, 60(2):193.60(2):193, **1997**.

KNOTHE, G. **Structure indices in FA Chemistry.** How relevant is the iodine value? J. Am. Oil. Chem. Soc. 79:847-854, **2002**.

KNOTH, G.; STEYDLEY, K.R. **Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related components.** Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. Fuel, v.84, n.9, p.1059-1065, **2005**.

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

KNOTHE, G.; **“Some aspects of biodiesel oxidative stability”**, Fuel Processing Technology 88 669–677, **2007**.

LANG, X.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N.; REANEY, M. J.; HERTZ, P. B. **Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils.** Bioresource Technology, 80:53-60, **2001**.

LIANG , Y. C. , MAY , C. Y. , FOON , C. S. , NGAN , M. A. , HOCK , C. C. , AND BASIRON , Y.**The Effect of Natural and Synthetic Antioxidants on the Oxidative Stability of Biodiesel.** Fuel, 85, p.867 – 870, **2006**.

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. **Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils**. J. Anal. Appl. Pyrolysis, v. 71, p. 987-996, **2004**.

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

MACEDO, I.C. **Estado da arte e tendências tecnológicas para energia**. CT Energ/Centro de gestão e estudos estratégicos, São Paulo, 2003. Disponível em: <http://www.finep.gov.br/fundos_setoriais/ct_energ/documentos/ct-energ03estado_arte.pdf>. Acesso em: 18 Mar. **2007**.

MATHEAUS , A. C; NEELY, G.D; RYAN , T. W. III; SOBOTOWSKI, J.C; HOBBS, C.H; PASSAVANT, G.W AND BOND, T.J, EPA HDEWG Program-Engine test Results. SAE paper 2001-01-1858, also in **Diesel and Gasoline Performance and Additives** (SAE Special Publication SP-1551), **2001**.

MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification: A Review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 10, p. 248-268, **2006**.

M. MITTELBACH, S. SCHOBBER. **The influence of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel**, Journal of the American Oil Chemists' Society., 80, p.817–823, **2003**.

MONYEM, A.; GERPEN, J.H.V. **The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions**. Biomass and Bioenergy, v. 20, p. 317-325, **2001**.

MORETO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**, São Paulo: Varela, p. 114-133, **1998**.

MOUSAVI, P; WANG, D; GRANT, C. S; OXENHAM, W.; HAUSER, P. J. **Measuring Thermal Degradation of a Polyol Ester Lubricant in Liquid Phase**. Ind. Eng. Chem. Res., 44: 5455-5464, **2005**.

NADKARNI, R. A. K. **In Guide to ASTM Test Methods for the Analysis of Petroleum Products and Lubricants**. West Conshohocken PA: ASTM International, **2000**.

A, NEUMANN, T, JEBENS, V, WIEMBICKI, **A method for determining oxidation stability of petrodiesel, biodiesel, and blended fuels**, American Laboratory 40, 22–23, **2008**.

NIKLOVÁ, I., ST. SCHMIDT, K. HABLOVÁ, AND S. SEKRETÁR, **Effect of Evening Primrose Extracts on Oxidative Stability of Sunflower and Rape Seed Oils**, Eur. J. Lipid Sci. Technol, 103:299-306, **2001**.

NOGUEIRA, L.A.H.; PICKMAN, B. **Biodiesel: novas perspectivas de sustentabilidade conjuntura e informação**, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível, nº 19, <Http:// www.anp.gov.br>, Acesso: 25 Set. **2002**.

OWEN, K., AND COLEY, T. **In Automotive Fuels Handbook**. Warrendale PA: Society of Automotive Engineers, p. 353-403, **1990**.

OLIVEIRA, J. T. G. S.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; **Ciênc. Tecnol. Aliment**, 24, **2004**.

OSSWALD, P; STRUCKMEIER, U.; KASPER, T.; KOHSE-HOINGHAUS, K.; WANG, J.; COOL, T. A; HANSEN, N.; WESTMORELAND, P. R. **Isomer-Specific Fuel Destruction Pathways in Rich Flames of Methyl Acetate and Ethyl Formate and Consequences for the Combustion Chemistry of Esters**. Phys. Chem. A, 111:4093-4101, **2007**.

PARENTE, E.J.S.; **Biodiesel - Uma aventura tecnológica num país engraçado**, 1ª, Unigráfica, Fortaleza, **2003**.

PARENTE, E.J.S. **Biodiesel no plural**; In: O futuro da indústria: biodiesel (coletânea de artigos), Brasília: MDIC-STI/IEL, p. 91-104, **2006**.

PITONDO, P.B. **Biodiesel é grande promessa do agrobusiness nacional**. O & G Alimentos e Tecnologia, v. 88, p. 28-33, **2007**.

PINTO, A.C.; GUARIEIRO, L L.N.; MICHELLE, REZENDE, J.C.; NÚBIA.; RIBEIRO, M.; TORRES, E.A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P e DE ANDRADE, J. B: **Biodiesel: An Overview**. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 16, No. 6B, p. 1313-1330, **2005**.

POÇO, J.G.R. Biodiesel. IPT; São Paulo, 2006. Disponível em:<http://www.ipt.br/atividades/servicos/chat/files/biodiesel_jgrp.pdf>. Acesso em: 23 Abr. **2007**.

PUCKETT, A. D., AND CAUDLE, B. H., U. S. Bur. Mines, **Inform. Circ.**, 7474, 14pp. **1948**.

REDA, S.Y.; CARNEIRO, P.I.B. **Óleos e Gorduras: Aplicações e Implicações**. Analytica, v. 27, p. 60-68, **2007**.

RODRIGUES, R.A. **Biodiesel no Brasil: diversificação energética e inclusão social com sustentabilidade**; In: O futuro da indústria: biodiesel (coletânea de artigos), Brasília: MDIC-STI/IEL, p. 15-25, **2006**.

RUDNIK, E. **Comparative studies of oxidative stability of Linseed oil**. Thermochimica Acta, v.370, p.135-140, **2001**.

SANTOS, J. C. O. **Estudo Termoanalítico e Cinético da Degradação Térmica de Óleos Lubrificantes Automotivos**. João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Tese de Doutorado, **2004**.

STAVINOHA, L. SAE Spec.Public.SP-1482: **Alternative Fuels**. Warrendale; Society of Automotive Engineers, p.79-83, **1999**.

SOLOMONS, G.T.W.; FRYHLE, C.B. **Química orgânica**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, Vol 2, p. 85 -100, **2002**.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A.; **Quim. Nova**, 22, 94, **1999**.

SIMIC, M. G.; JAVANOVIC, S. V. **Em Inactivation of oxygen radicals by dietary phenolic compounds in anticarcinogenesis**; HO, C. T.; OSAWA, T.; HUANG, T. M.; ROSEN, R. T., eds.; Food Phytochemicals for Cancer Prevention: Washington, p. 20, **1994**.

TOLEDO, M. C. F.; ESTEVES, W.; HARTMANN, E. M.; **Ciênc. Tecnol. Aliment.** 5, 1, **1985**.

VASCONCELLOS, G.F.; **Biomassa- A eterna magia do future**. Ed. SENAC, São Paulo, **2002**.

VIEIRA, J.N.S. **A agroenergia e os novos desafios para a política agrícola no Brasil**; In: O futuro da indústria: biodiesel (coletânea de artigos), Brasília: MDIC-STI/IEL, p. 37-48, **2006**.

VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. **Ácidos graxos em óleos de gorduras: Identificação e quantificação**, São Paulo: Varela, p. 14-17, **2006**.

WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; ZHANG, Z. **Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process**. Energy Conversion and Management, v. 48, p. 184-188, **2007**.

WAGNER, H.; LUTHER, R.; MANG, T. **Lubricant base fluids based on renewable raw materials – Their catalytic manufacture and modification**. Appl. Catal. A, 221:429-442, **2001**.

WESTBROOK, S. R. . **Fuels for Land and Marine Diesel Engines and for Non Aviation Gas Turbines**. In Rand, S. J. (Ed.), Significance of Tests for Petroleum Products (7 th ed., pp. 63 – 81). West Conshohocken PA: ASTM International, **2003**.

WILSON, S.D. **A produção do biodiesel: uma perspectiva para a agroenergia no Nordeste brasileiro**; In: O futuro da indústria: biodiesel (coletânea de artigos), Brasília: MDIC-STI/IEL, p. 27-36, **2006**.

ANEXO A

Resolução ANP N° 07 de 19.3.2008 - DOU 20.3.2008

REGULAMENTO TÉCNICO N° 7/2008 (Especificação do Biodiesel-B100).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93 -	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553	-	EN 14538

Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5) - -	6584 (10) - -	- EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5) -	6584 (10) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	- - EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)

Nota:

- (1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.

(3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.

(5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:

a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;

b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;

c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;

d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.

(6) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.

(7) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

(8) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.

(9) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.

(10) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção ética.

ANEXO B

Figura B 1: Ensaio de Estabilidade oxidativa (EN14112) para o Biodiesel de soja sem aditivo.

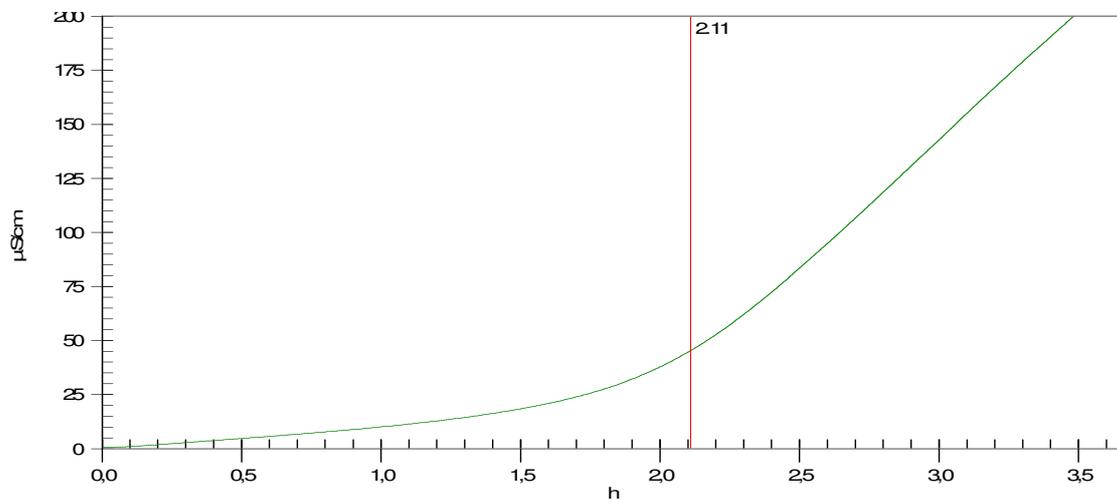


Figura B 1.1: Ensaio de Estabilidade oxidativa (EN14112) para o Biodiesel de soja sem aditivo.

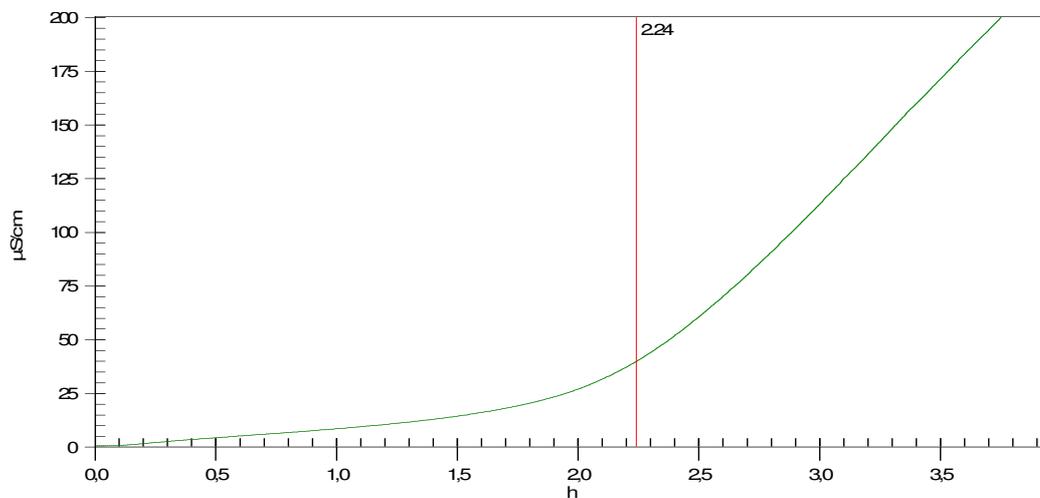


Figura B 2: Biodiesel de soja aditivado (EN14112) para a concentração de 500 ppm de PG.

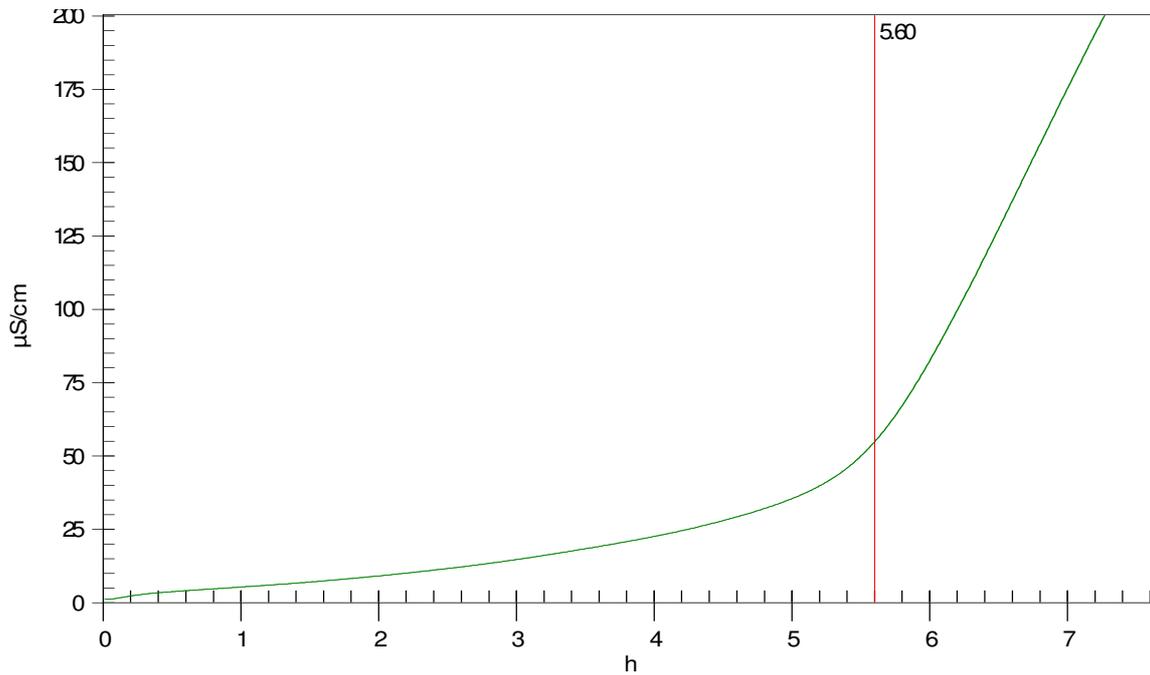


Figura B 3: Biodiesel de soja aditivado (EN14112) para a concentração de 1000 ppm de PG.

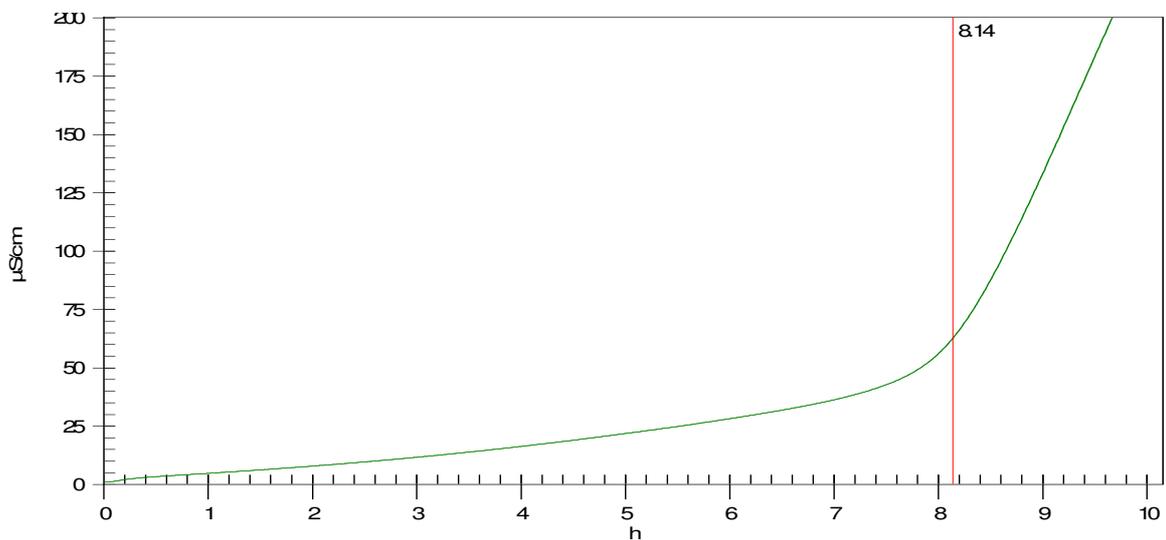


Figura B 4: Biodiesel de soja aditivado (EN14112) para a concentração de 2000 ppm de PG.

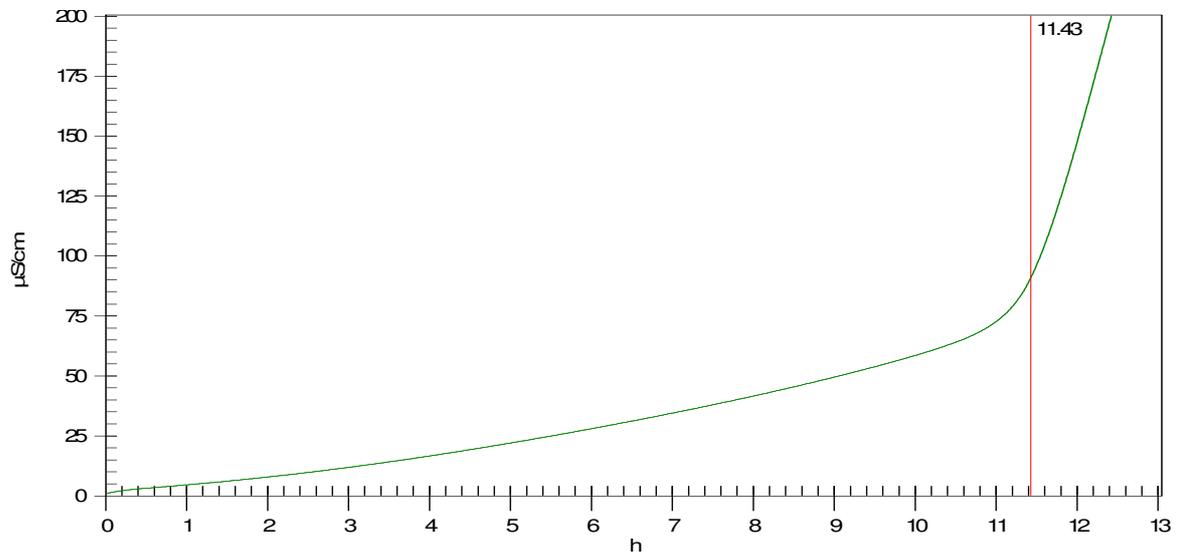


Figura B 5: Biodiesel de soja aditivado (EN14112) para a concentração de 3000 ppm de PG.

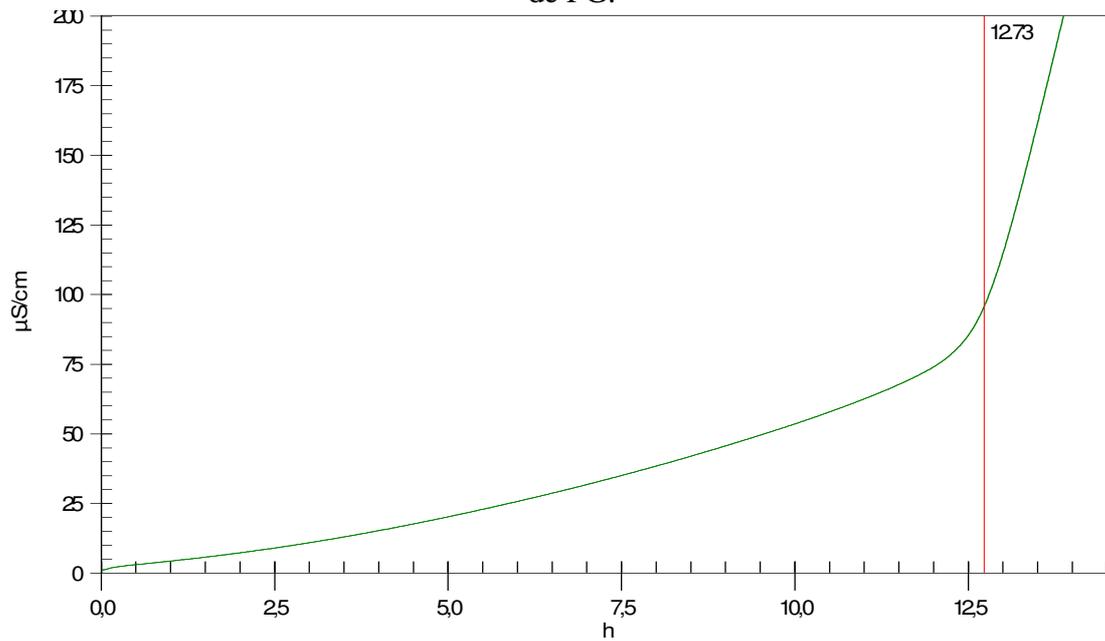


Figura B 6: Biodiesel de soja aditivado (EN14112) para a concentração de 500 ppm de BHA.

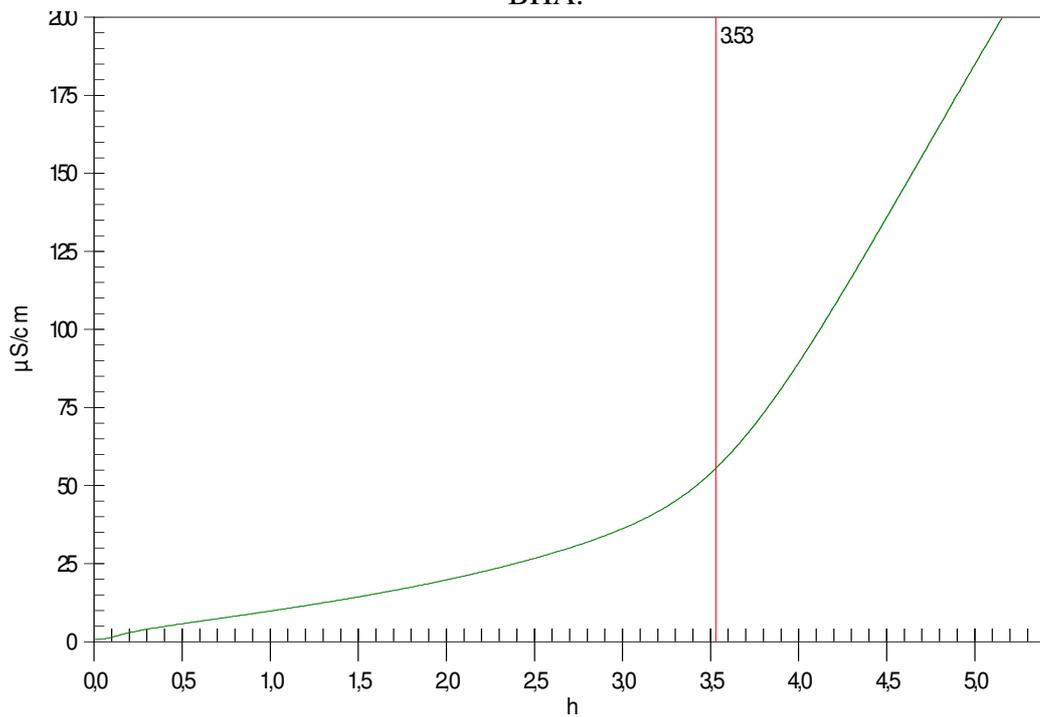


Figura B 7: Biodiesel de soja aditivado (EN14112) para a concentração de 1000 ppm de BHA.

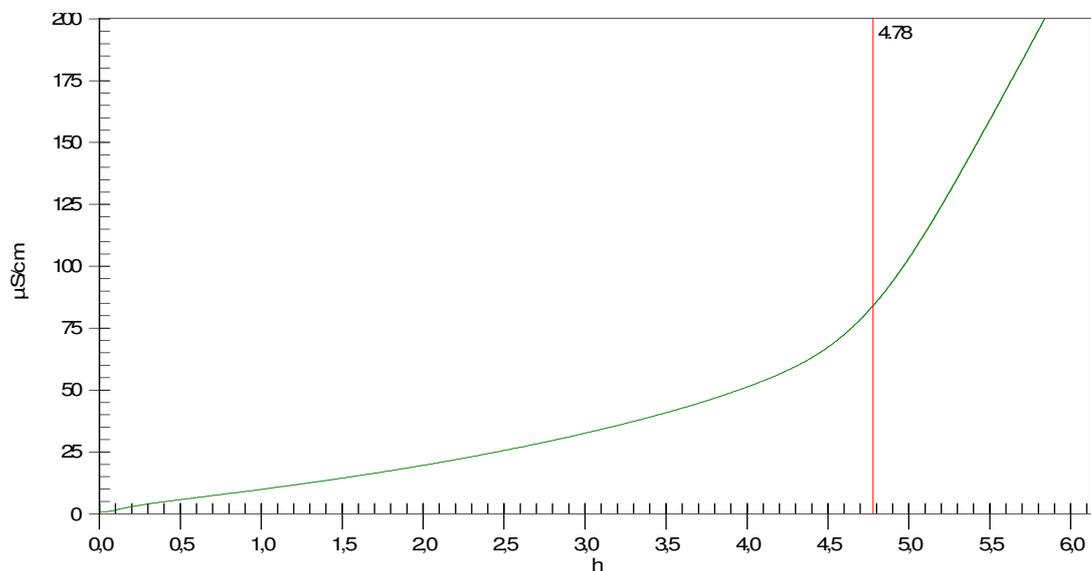


Figura B 8: Biodiesel de soja aditivado (EN14112) para a concentração de 2000 ppm de BHA.

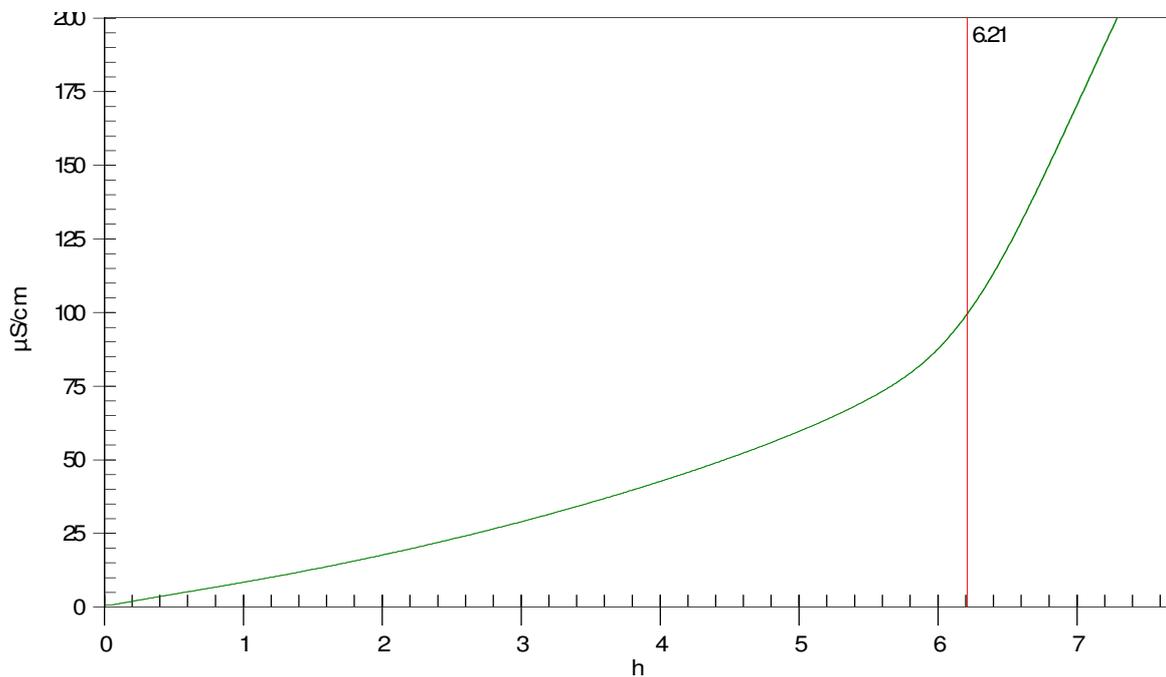


Figura B 9: Biodiesel de soja aditivado (EN14112) para a concentração de 3000 ppm de BHA.

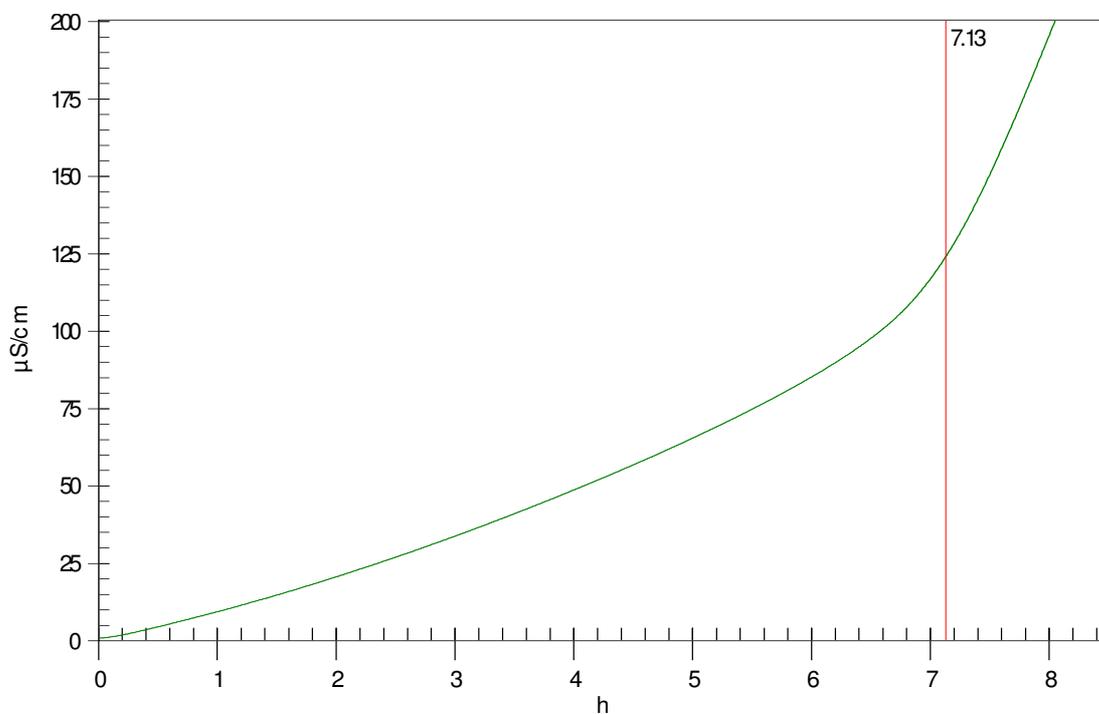


Figura B 10: Biodiesel de soja aditivado (EN14112) para a concentração de 500 ppm de TBHQ.

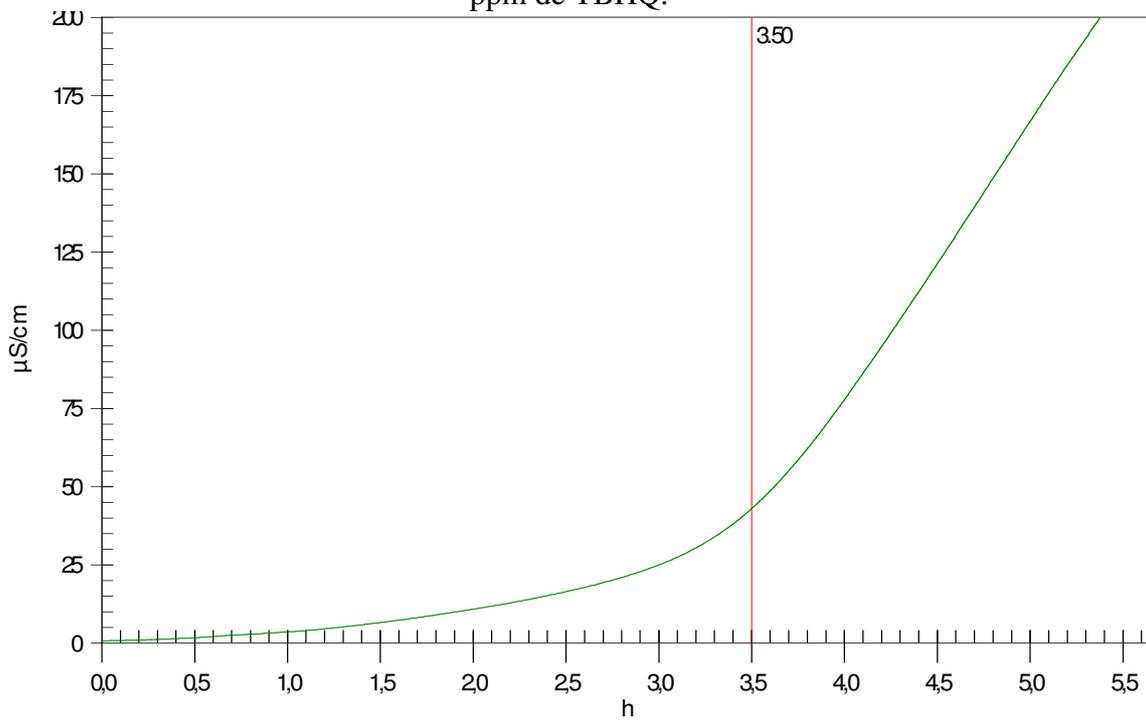


Figura B 11: Biodiesel de soja aditivado (EN14112) para a concentração de 1000 ppm de TBHQ.

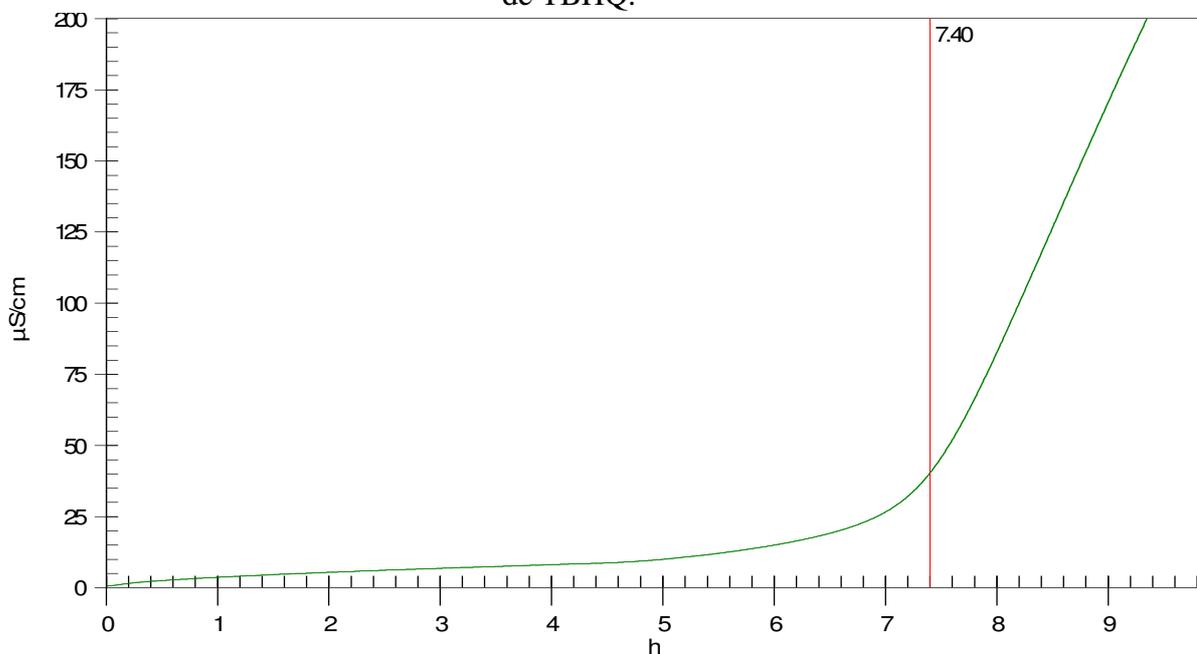


Figura B 12: Biodiesel de soja aditivado (EN14112) para a concentração de 2000 ppm de TBHQ.

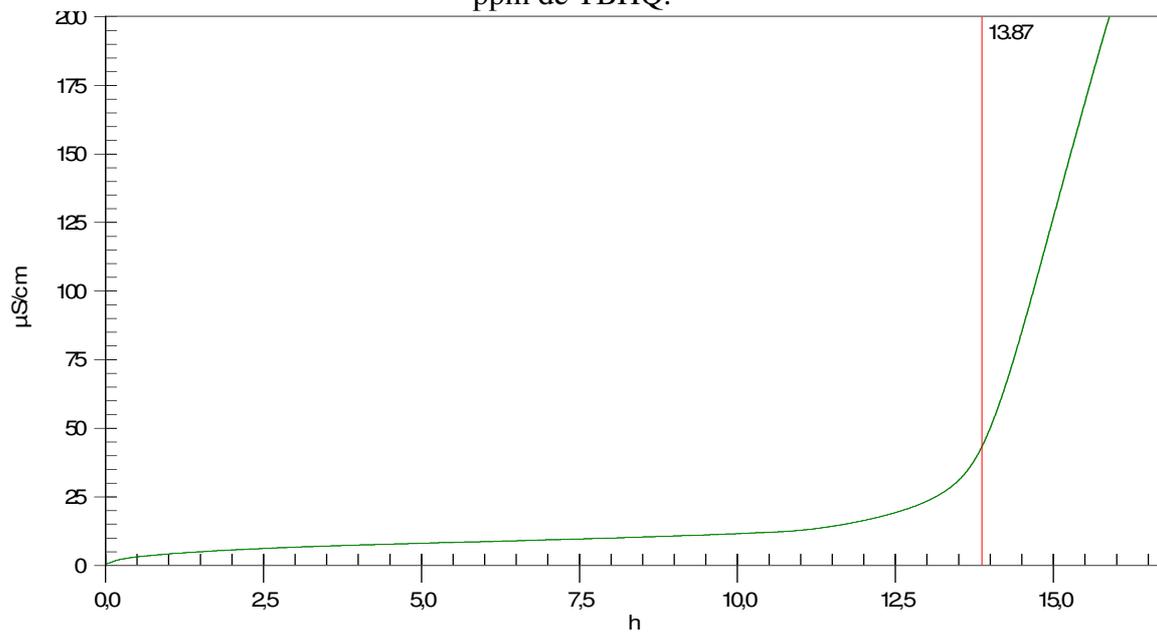


Figura B 13: Biodiesel de soja aditivado (EN14112) para a concentração de 3000 ppm de TBHQ.

