



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

**NELLY VANESSA PÉREZ RANGEL**

**BIODIESEL DE BABAÇU, ÓLEO RESIDUAL E GORDURA SUÍNA: ANÁLISE DA  
ESTABILIDADE OXIDATIVA E POTENCIAL CORROSIVO QUANDO  
ADITIVADOS**

**FORTALEZA**

**2020**

NELLY VANESSA PÉREZ RANGEL

BIODIESEL DE BABAÇU, ÓLEO RESIDUAL E GORDURA SUÍNA: ANÁLISE DA ESTABILIDADE OXIDATIVA E POTENCIAL CORROSIVO QUANDO ADITIVADOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de Concentração: Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria Alexandra de Sousa Rios

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- R155b Rangel, Nelly Vanessa Pérez.  
Biodiesel de babaçu, óleo residual e gordura suína: análise da estabilidade oxidativa e potencial corrosivo quando aditivados / Nelly Vanessa Pérez Rangel. – 2020.  
54 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2020.  
Orientação: Profa. Dra. Maria Alessandra de Sousa Rios.
1. Biodiesel. 2. Estabilidade oxidativa. 3. Teste de Corrosão. 4. Aditivos. I. Título.

CDD 620.1

---

NELLY VANESSA PÉREZ RANGEL

BIODIESEL DE BABAÇU, ÓLEO RESIDUAL E GORDURA SUÍNA: ANÁLISE DA ESTABILIDADE OXIDATIVA E POTENCIAL CORROSIVO QUANDO ADITIVADOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de Concentração: Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.

Aprovada em 02/04/2020

BANCA EXAMINADORA

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria Aleksandra de Sousa Rios (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Fernanda Leite Lobo  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Ao Senhor, o Deus todo-poderoso,  
e a minha mãe.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente graças a Deus Todo-Poderoso pela culminação deste trabalho.

À minha mãe pelo seu apoio, amor e sua grande confiança em mim; ao meu pai in memoriam e a minha família pelo apoio.

À Profa. Dra. Maria Alexsandra pela orientação e dedicação investidos neste trabalho, por ter dedicado seu tempo a mim e ajudado para que tudo desse certo.

À Profa. Dra. Fernanda Leite Lobo e ao Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire pela disponibilidade, pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões na banca examinadora.

Aos colegas da turma de mestrado pela amizade gratuita, conversas, críticas e sugestões recebidas.

À parceria e ao acompanhamento das pessoas que constituem o LARBIO, o GELCORR e o NPL, que de diversas formas contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao apoio financeiro da CAPES, uma vez que este trabalho resulta do apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES).

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM) pela honra de me aceitar como parte de seus discentes.

À Universidade Federal do Ceará, pelo acolhimento.

“initium sapientiae, timor domini”

O temor do Senhor é o princípio da  
sabedoria.

Vulgata, Provérbios, IX, 10

## RESUMO

O biodiesel é um combustível biodegradável substituto do óleo diesel e produzido a partir de diferentes materiais gordurosos. É considerado ambientalmente amigável por ser isento de enxofre, não tóxico e procedente de fontes renováveis. No entanto, a rápida oxidação do biodiesel age desencadeando uma série de reações químicas, as quais afetam as suas propriedades, representando um dos maiores desafios na produção e na comercialização do biodiesel. O objetivo deste trabalho foi a produção, através da rota metálica, e a caracterização das amostras de biodiesel de óleo de coco babaçu (*Attalea speciosa* Mart.) (BOB), de gordura suína (BGS) e de óleo residual de fritura (BORF). Os biodieseis foram aditivados com ionol, naugalube e cardanol hidrogenado na concentração de 500 mg/kg, para avaliar a estabilidade oxidativa e o potencial corrosivo, por meio dos testes de oxidação acelerada Rancimat (EN 14112:2003), e de imersão de lâminas de cobre, à temperatura ambiente (28-30 °C) durante 720 horas, de acordo com o método ASTM TM0169/G31 - 12a (2010). A corrosão mais severa foi causada pelos biodieseis na ausência de aditivos. Os aditivos diminuíram a taxa de corrosão em proporções de 8,2; 2,3 e 1,4 vezes para o BOB, BORF, e BGS respectivamente. O composto sintético naugalube apresentou efeitos positivos na diminuição da taxa de corrosão e aumento do período de indução (PI) nos três biodieseis, o cardanol hidrogenado teve efeito pró-oxidante no BGS e BORF. Os resultados sugerem que a taxa de corrosão ao cobre pode ser diminuída usando ionol, naugalube e cardanol hidrogenado, originalmente utilizados no retardo da oxidação.

**Palavras-chave:** Biodiesel. Estabilidade oxidativa. Teste de Corrosão. Aditivos.



## ABSTRACT

Biodiesel is a biodegradable fuel surrogate for diesel oil produced from different fatty materials. It is considered environmentally friendly because it is sulfur-free, non-toxic, and derived from renewable sources. However, the rapid biodiesel oxidation acts triggering a series of chemical reactions that affect its properties, representing one of the biggest challenges in the production and commercialization of biodiesel. The aim of the work was the production and characterization of biodiesel from babassu coconut oil (*Attalea speciosa* Mart.) (BOB), swine fat (BGS) and residual frying oil (BORF) by the methyl route. The samples were added with ionol, naugalube, and hydrogenated cardanol, at a dosage of 500 mg/kg, to assess oxidative stability and corrosive potential using the Rancimat accelerated oxidation test (EN 14112: 2003), and copper sheet immersion test at room temperature (28-30 °C) for 720 hours according to ASTM TM0169 / G31 - 12a (2010). The most severe corrosion occurred at biodiesels without additives. The additives reduced the corrosion rate by proportions of 8,2; 2,3, and 1,4 times for BOB, BORF, and BGS respectively. The naugalube (a synthetic compound) showed a positive effect on decreasing the corrosion rate and increasing the induction period (PI) in the three biodiesels. Hydrogenated cardanol showed pro-oxidant activity for BGS and BORF. The results suggest that the corrosion rate of copper can be reduced using ionol, naugalube, and hydrogenated cardanol, which are also used to retard the oxidation process.

**Keywords:** Biodiesel. Oxidative stability. Corrosion Test. Additives.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIOVE	Associação brasileira das indústrias de óleos vegetais
ANFAVEA	Associação nacional dos fabricantes de veículos automotores
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
APROBIO	Associação dos produtores de biocombustíveis do Brasil
ASTM	American Society for Testing and Materials
BGS	Biodiesel de gordura suína
BOB	Biodiesel de óleo de coco babaçu
BORF	Biodiesel de óleo residual de fritura
CH	Cardanol hidrogenado
CNPE	Conselho nacional de política energética
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Curva termogravimétrica derivada
FE	Fator de estabilização
GEE	Gases efeito estufa
MCI	Motores de combustão interna
P-DSC	Calorimetria de varredura diferencial pressurizada
PI	Período de indução
TAG	Triacilgliceróis
UBRABIO	União brasileira do biodiesel e bioquerosene
VI	Valor de iodo

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	14
2.	OBJETIVOS.....	16
2.1	Geral.....	16
2.2	Específico.....	16
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1	Biodiesel no Brasil.....	17
3.2	Relatório de testes e ensaios de Biodiesel B15 em motores e veículos.....	18
3.3	Tipos de biocombustível segundo as matérias-primas:.....	19
3.4	Produção de biodiesel.....	20
3.5	Métodos de medição da estabilidade oxidativa do biodiesel.....	22
3.6	Processo de oxidação.....	23
3.6.1	Oxidação e efeitos.....	24
3.7	Corrosão e efeitos nos motores.....	26
3.7.1	Oxidação segundo a composição da matéria prima.....	28
3.8	Aditivos usados.....	29
4.	METODOLOGIA.....	32
4.1	Pré-tratamento e caracterização das matérias primas.....	32
4.2	Processo de transesterificação.....	33
4.3	Viscosidade cinemática.....	35
4.4	Massa específica.....	35
4.5	Teor de umidade.....	35
4.6	Teste de oxidação acelerada Rancimat.....	35
4.7	Teste de Corrosão.....	36
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5.1	Propriedades dos ésteres metílicos.....	38
5.2	Atividade antioxidante do cardanol hidrogenado no biodiesel de óleo de coco babaçu (BOB).....	38
5.3	Mudança nos parâmetros de massa específica e viscosidade do BORF/BOB.....	39
5.4	Corrosão do biodiesel ao cobre com e sem aditivos.....	40

5.5	Impacto dos aditivos na estabilidade oxidativa dos biodieseis.....	43
6.	CONCLUSÃO.....	46
	REFERENCIAS.....	47
	APÊNDICE .....	52
	ANEXOS.....	55

## 1. INTRODUÇÃO

O esgotamento gradual das reservas de energia, o aumento do preço do petróleo e as preocupações ambientais aceleraram a necessidade de encontrar combustíveis renováveis conforme as solicitações técnicas e sustentáveis (FAZAL; RUBAIEE; AL-ZAHRANI, 2019), dado que o consumo de combustíveis fósseis está relacionado ao aumento dos gases do efeito estufa (GEE), o que prejudica a saúde. Assim, faz-se necessária a busca por alternativas limpas para uma substituição progressiva (ALTUN, 2014).

Constituído por ésteres alquílicos de ácidos graxos derivados de fontes renováveis (KAUL et al. 2007), o biodiesel tem um desempenho similar ao do diesel e conta com potencial para ser empregado nos motores de combustão interna (MIC), representando uma contribuição para o abastecimento de combustíveis e mitigação das emissões de gases de efeito estufa (ALTUN, 2014).

Em 2018 foram produzidos 5,4 milhões de m<sup>3</sup> de biodiesel (ANP, 2018). Com o programa RenovaBio instituído pela Lei nº 13.576/2017, criado para incentivar o aumento da produção e da participação de biocombustíveis na matriz energética, espera-se um grande aumento na produção de biodiesel no Brasil, visando a diminuição da importação do biodiesel, atingindo a capacidade para suprir totalmente a demanda interna.

O Brasil, com a sua imensa extensão territorial e diversidade de matérias-primas, é favorável ao atendimento da demanda de energia por meio de biocombustíveis. Por conta da sua grande diversidade de oleaginosas, é possível o fornecimento de matéria-prima de boa qualidade para produção de biodiesel (DA CONCEIÇÃO, 2015). Ocorre, então, que o aproveitamento de toda esta gama de matérias-primas gera versatilidade na geração de energia.

O biodiesel, em comparação ao diesel de petróleo, tem o ponto de fulgor mais alto, o que o faz mais seguro para o seu transporte. Ademais de reduzir a emissão de gases poluentes excetuando os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) (PERUMAL; ILANGKUMARAN, 2018), é biodegradável e praticamente isento de enxofre. Além disso, melhora notavelmente a lubricidade do diesel quando usado em misturas (PARENTE, 2003).

Alguns obstáculos na comercialização do biodiesel são os preços das matérias-primas, os custos de produção, bem como a conformidade das propriedades técnicas de qualidade. Nesse sentido, uma propriedade física que tem focado a pesquisa do biodiesel é o parâmetro relacionado com a susceptibilidade à degradação oxidativa, em outras palavras, a

capacidade de manter as propriedades desejadas (especificações técnicas) do biocombustível por um período mais longo, permitindo uma maior estocagem. Com a oxidação do biodiesel, é alterada a sua composição e formado compostos que deterioram o funcionamento do motor.

A Corrosão é outro desafio enfrentado pelo uso do biodiesel. Este é altamente reativo com superfícies metálicas, bem mais que o diesel de petróleo, podendo acelerar o desgaste dos componentes do sistema de abastecimento de combustível do motor. No retardo da oxidação e da diminuição da corrosão, o uso de aditivos tem expressado uma resposta efetiva, não obstante, a efetividade dos aditivos não é padrão, o que significa dizer que não existe um único aditivo que proporcione os mesmos resultados em todas as aplicações, podendo ajudar no reparo de uma característica em detrimento de outra.

Neste estudo, formula-se o uso de aditivos com dupla finalidade, a primeira refere-se ao intuito de aumentar a estabilidade oxidativa e a segunda ao de diminuir a atividade corrosiva do biodiesel. Para isto, amostras de Biodiesel de Óleo Babaçu (BOB), Biodiesel de Gordura Suína (BGS) e Biodiesel de Óleo Residual de Fritura (BORF), foram acrescidos com naugalube, ionol e cardanol hidrogenado em doses de 500 mg/kg, a fim de avaliar a dupla funcionalidade na estabilidade oxidativa e de corrosividade do biodiesel, por intermédio do teste de oxidação acelerada Rancimat (Norma EN 14112) e dos testes de imersão no biodiesel com lâminas de cobre de acordo com o método ASTM TM0169/G31 - 12a (2010).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Geral

Produção e caracterização de biodiesel através da rota metílica utilizando: óleo de coco babaçu (*Attalea speciosa* Mart.), gordura suína e óleo residual de fritura.

### 2.2 Específico

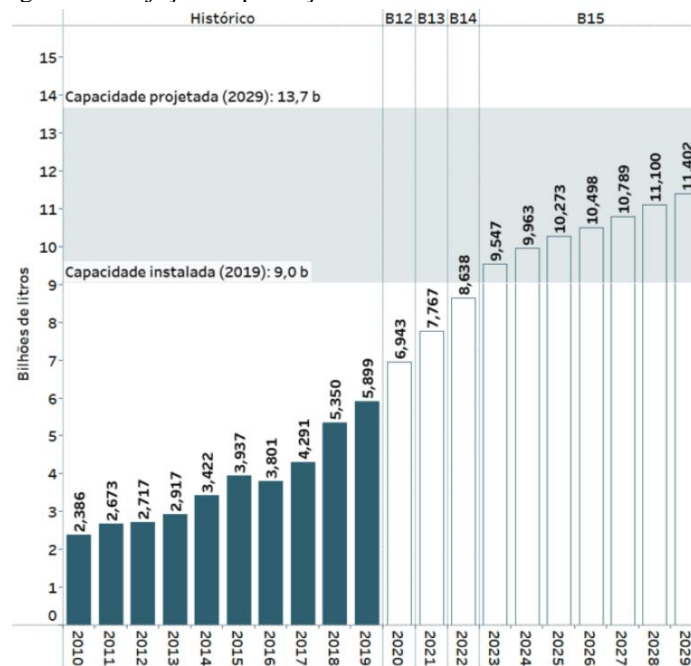
- Obtenção de biodiesel, por meio de reação de transesterificação de óleo de coco babaçu, gordura suína e óleo residual de fritura; e avaliação da qualidade dos biodieseis produzidos conforme os parâmetros: índice de acidez, massa específica, viscosidade cinemática, teor de umidade, teor de ésteres e estabilidade oxidativa seguindo as metodologias estabelecidas pela da ANP, indicados na resolução N° 45 de 25.08.2014 e N° 798 de 1.08.2019;
- Estudar as mudanças nos parâmetros de massa específica e viscosidade da mistura de biodiesel de óleo residual de fritura e biodiesel de óleo de coco babaçu;
- Avaliação da estabilidade oxidativa e corrosão ao cobre dos biodieseis de óleo de babaçu, gordura suína e óleo residual de fritura, dopados com naugalube, ionol e cardanol hidrogenado.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Biodiesel no Brasil

De acordo com Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira por obrigatoriedade no ano 2005, com 2% de mistura no diesel. Uma vez iniciada a aditivação do biodiesel ao diesel de petróleo, a participação percentual na mistura tem aumentado sequencialmente em todo o território nacional. O Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) programou o aumento gradual de 10% para 15% do volume obrigatório de teor de biodiesel presente no diesel fóssil no Brasil, esta ampliação foi planejada para ser implementada sucessivamente, até março de 2023, quando todo o diesel comercializado ao consumidor final conterà 15% de biodiesel, o que vai se traduzir numa maior produção interna do biocombustível. De acordo com a Assessoria de Comunicação Social Ministério de Minas e Energia, estima-se que a produção do biodiesel brasileira passe de 5,4 para mais de 10 bilhões de litros anuais (Figura 1). Esse crescimento da demanda doméstica do biodiesel representa um aumento de 85%, o que deve consolidar o Brasil como um dos maiores produtores de biodiesel no mundo.

Figura 1 - Projeção da produção de biodiesel no Brasil



Fonte: ANP; EPE (PDE 2029).



### **3.2 Relatório de testes e ensaios de Biodiesel B15 em motores e veículos**

A Lei nº 13.263 de 2016 estabeleceu metas para a progressão da adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado em todo o território nacional, com previsão de alcançar até a mistura B15. Com foco no consumidor final do combustível e nos próprios usuários de veículos movidos a diesel, a lei vinculou a progressão do biodiesel a testes e ensaios em motores que validem sua utilização em maiores percentuais, para os quais o Ministério de Minas e Energia instituiu um grupo de trabalho multidisciplinar para que realizasse os testes, com a participação de atores públicos e privados.

Dos testes desenvolvidos pelo grupo de trabalho, resultaram posições que a Associação nacional dos fabricantes de veículos automotores (ANFAVEA) considera que o aumento do teor de biodiesel no óleo diesel para 15% deve ser precedido de alterações na especificação do combustível, que garantam o aumento da estabilidade do mesmo, pois, ao que tudo indica, em sua visão, esta foi a principal causa para a formação dos depósitos em filtros e injetores, com consequências para o desempenho dos veículos e para o aumento na periodicidade da troca de óleo e filtros. Da parte das três entidades representativas do setor de biodiesel, a Associação brasileira das indústrias de óleos vegetais (ABIOVE), a Associação dos produtores de biocombustíveis do Brasil (APROBIO) e a União brasileira do biodiesel e bioquerosene (UBRABIO) constatou que, pela avaliação criteriosa dos relatórios individuais dos fabricantes de veículos, motores e peças que realizaram os testes com B15 e B20, os resultados são satisfatórios e que não há justificativa técnica para a interrupção do programa brasileiro de incremento de biodiesel ao diesel comercial. A ABIOVE, APROBIO e UBRABIO afirmam, ainda, que a diversidade e o rigor dos testes atestam a qualidade do biodiesel brasileiro e as condições necessárias e suficientes para o início do cronograma B11-B15. Justificam, em avaliação geral dos testes, que 41 ensaios tiveram resultado 100% positivo e, que apenas três apresentaram algumas não conformidades. O principal, apontado pela maioria dos relatórios individuais dos testes, é a definição do parâmetro de estabilidade à oxidação para a mistura de biodiesel/diesel.

Com a modificação do período de indução (PI), no qual se aumentou o limite mínimo da especificação da estabilidade à oxidação até 12 horas (RANP nº 798, de 01/08/2019), o grupo de trabalho autorizou a ANP a fixar a evolução da adição obrigatória do percentual da adição de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, de acordo com os resultados obtidos no "Relatório para Validação da Utilização de Biodiesel B15 em

Motores e Veículos”.

### **3.3 Tipos de biocombustível segundo as matérias-primas:**

O biodiesel é um dos substitutos mais promissores do combustível diesel, e pode ser produzido a partir de diversos materiais gordurosos, como: óleos vegetais, gorduras animais, óleos usados, microalgas, etc. Os biocombustíveis são classificados em quatro gerações com base no tipo de matéria-prima; aquele produzido a partir de óleos comestíveis é denominado como de primeira geração, óleo não comestível como segunda geração e óleos residuais como terceira geração. O biocombustível de quarta geração inclui tecnologia de biologia sintética e as pesquisas ainda estão no estágio inicial (SINGH et al. 2019).

Na síntese de biodiesel, os óleos comestíveis derivados de matérias-primas como soja, algodão, babaçu, coco, palma, milho etc. são classificados como matérias-primas de primeira geração. Embora as matérias-primas de primeira geração possuem vantagens, como a disponibilidade de culturas e de processos industrializados de extração de óleo, a principal desvantagem dessa matéria-prima é a ameaça de limitação no suprimento de alimentos, surgindo a controvérsia entre preferir a uma ou a outra alternativa entre "comida versus combustível" na utilização de terras agrícolas. Além disso, a produção em larga escala de biodiesel baseada em uma só cultura pode ter consequências negativas na biodiversidade (BIODIESELBR, 2011; SAKTHIVEL et al., 2018).

São conhecidos como biocombustível de segunda geração aqueles derivados de óleos de culturas não comestíveis. Este tipo de biocombustível surge como resposta aos inconvenientes ligados ao uso dos óleos de primeira geração, principalmente o alto preço e o uso de terras cultiváveis. Os biodieseis produzidos a partir do óleo da semente de mamona, rícino, moringa, pinhão-manso, são exemplos de biocombustível de segunda geração. Essa matéria-prima pode ser cultivada em terras não agrícolas ou em áreas marginais (ATABANI et al., 2013; FARIA et al., 2016).

O biocombustível de terceira geração aproveita materiais gordurosos de descarte (óleo residual de fritura, gordura animal, óleo de peixe, óleo de pirólise) e novas técnicas de cultivos rápidos e eficientes, exemplo destes é o óleo obtido da aquicultura de microalgas (SINGH et al., 2019). O cultivo de microalgas pode ser feito em águas residuais apresentando além de uma fonte na produção de biodiesel, uma solução na limpeza de águas de descarte de processos industriais, contribuindo também na redução dos gases do efeito estufa (CHEN

et al., 2018; FRANCISCO et al., 2014).

### 3.4 Produção de biodiesel

Embora existam MCI e queimadores que possam queimar diretamente óleos na geração de potência, a grande maioria dos motores trabalha com combustível de baixa viscosidade. A alta viscosidade de óleos e gorduras leva a problemas operacionais no motor a diesel, provocando uma atomização deficiente na câmara de combustão, gerando, conseqüentemente, problemas operativos, como depósitos em várias partes do motor. Desde o início do uso dos MCI, tem-se utilizado principalmente quatro métodos para superar os inconvenientes relacionados principalmente à alta viscosidade cinemática, quais sejam: diluição, micro emulsão, pirólise ou craqueamento térmico e transesterificação (alcoolize) (ADEWALE; DUMONT; NGADI, 2015).

**Diluição** consiste, basicamente, em diluir os óleos vegetais com diesel para reduzir a viscosidade e melhorar o desempenho do motor (BALAT; BALAT, 2010). A substituição completa de alguns óleos vegetais por óleo diesel não é viável, devido a sua alta viscosidade e ponto de fluidez; é causa de danos ao motor, como combustão incompleta, formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, diminuição da eficiência de lubrificação, comprometendo, assim, a vida útil do motor, além da emissão de acroleína, substância formada pela decomposição térmica do glicerol, o qual é um aldeído cancerígeno e causador de problemas respiratórios caso inalado por longos períodos (CREMONEZ et al., 2015; OGUNKUNLE; AHMED, 2019).

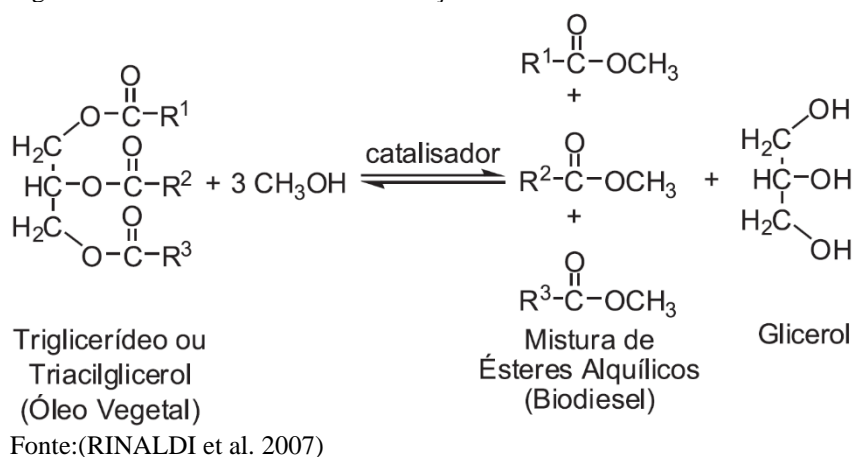
**Micro emulsão** é definida como dispersão coloidal termodinamicamente estável e transparente da microestrutura, com faixas de diâmetro de 100 a 1000 Å. A Micro emulsão é formada espontaneamente a partir de dois líquidos normalmente imiscíveis, sendo um deles mais iônico (ATABANI et al. 2013).

**Pirólise** é o processo no qual uma substância é convertida em outra substância pelo calor na presença de um catalisador (MAHMUDUL et al. 2017). O material da pirólise pode ser óleos vegetais, gorduras animais, ácidos graxos naturais ou ésteres metílicos de ácidos graxos, dos quais muitos grupos químicos diferentes podem ser produzidos durante a reação de pirólise (WISNIEWSKI et al. 2010). A pirólise do óleo vegetal pode gerar um produto com alto número de cetano, baixa viscosidade, quantidades aceitáveis de enxofre, água e sedimentos, com valores aceitáveis de corrosão do cobre (ATABANI et al. 2012).

A **Transesterificação** é o método comumente mais usado para reduzir a viscosidade de gorduras animais e de óleos vegetais, que gera o que comumente se conhece como biodiesel (ésteres alquílicos de gorduras ou óleos). O método de transesterificação (Figura 2) consiste na reação de um óleo vegetal ou gordura animal na presença de um catalisador com um álcool de cadeia curta para produzir ésteres alquílicos correspondentes da mistura de ácidos graxos encontrados no óleo vegetal ou na gordura animal (KNOTHE; GERPEN; KRAHL, 2005). A produção de biodiesel, por meio da transesterificação, tem vantagens particulares em relação a outros processos: (1) as condições da reação são moderadas, (2) o processo é ecológico (3) uma grande variedade de matérias-primas pode ser processada por essa técnica (ADEWALE; DUMONT; NGADI, 2015).

A transesterificação de triacilgliceróis (TAGs) pode ser classificada em dois tipos: catalisada ou não catalisada. A transesterificação catalisada pode ser ainda agrupada de acordo com o tipo de catalisador empregado (por exemplo, homogêneo, heterogêneo e enzimaticamente catalisado). O processo supercrítico (uma reação de transesterificação não catalisada) tem sido empregado para mitigar questões críticas no processo de produção e de redução do custo de produção sob condições supercríticas (350–400 °C e pressão > 80 atm.); com uma razão molar muito alta de metanol para óleo (42:1), e tempo curto de reação (2–4 min) (KARMAKAR; KARMAKAR; MUKHERJEE, 2010).

Figura 2 - Mecanismo de transesterificação



Existem muitas vantagens significativas do uso do biodiesel em MCI em relação ao do diesel convencional, como são: o ponto de fulgor mais alto (150–180 °C) em comparação com 70°C do diesel convencional, resultando em manuseio e armazenamento mais seguros; possui boas propriedades de lubrificação, o que melhora a vida útil e o

desempenho do motor; pode ser usado em motores sem modificações; é biodegradável e causa redução nas emissões de escape; dentre muitos outros benefícios (SALUJA; KUMAR; SHAM, 2016; SURESH; JAWAHAR; RICHARD, 2018). Mas são as desvantagens ainda presentes, as quais impulsionam grande parte da pesquisa desenvolvida para avançar no uso do biodiesel nos motores, tais como são seu menor conteúdo energético, que resulta em menor potência e velocidade do motor, maior viscosidade, maior ponto de fluidez, maior ponto de névoa, formação de resíduos no injetor, compatibilidade com as peças do motor, alto desgaste deste e alto preço.

Um dos maiores desafios associado à produção de biodiesel é a sua rápida oxidação. Durante o processo de oxidação, o biodiesel quebra as cadeias dos ácidos graxos, formando compostos indesejáveis. Numa primeira fase são formados os dienos e hidroperóxidos conjugados, eles se decompõem e reagem para formar produtos de oxidação secundária, estes podem ser: aldeídos, álcoois, ácidos carboxílicos de cadeia mais curta e oligômeros de maior peso molecular, conhecidos como polímeros (KUMAR, 2017; WAYNICK, 2005). Estes produtos do processo de oxidação deterioram a qualidade do combustível, o que pode causar obstrução do injetor e filtro de combustível, formação de depósitos em vários componentes do sistema de combustível e conseqüentemente prejudicando catastroficamente o desempenho do motor (ABDALLA, 2018; YUAN et al. 2017).

### **3.5 Métodos de medição da estabilidade oxidativa do biodiesel**

A estabilidade do biodiesel está relacionada com a capacidade de resistir às mudanças físicas e químicas causadas pela oxidação (SALUJA; KUMAR; SHAM, 2016).

De acordo com a norma brasileira (RANP nº 798, de 01/08/2019), para a caracterização do biodiesel é preciso medir a estabilidade oxidativa, por meio do período de indução (PI), isto é, por meio do método Rancimat. Além deste método existem outros métodos alternativos, como a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), e procedimentos químicos úmidos, como a medição do índice de acidez e do valor de peróxido. O valor de peróxido aborda a oxidação através da determinação de produtos de degradação inicial, contudo, não é muito adequado para avaliar o status de oxidação do biodiesel. O motivo disto é a formação de produtos de oxidação secundária que pode ocasionar variação do valor do peróxido encobrendo o avanço da degradação oxidativa (KNOTHE; RAZON, 2017). Outro

método para determinar a estabilidade à oxidação do biodiesel é encontrar seu valor de iodo (VI). A estabilidade à oxidação e o VI dependem da saturação do biodiesel. Este é um indicador da insaturação total de um óleo vegetal ou biodiesel. O VI é medido com a quantidade de iodo em gramas por 100 g de amostra que pode ser adicionada às ligações duplas de qualquer cadeia de ácidos graxos ou óleo, porém, o problema com VI é que seu valor pode ser o mesmo para diferentes estruturas químicas dos ácidos graxos que constituem o biodiesel.

O teste de forno de Schaal é outro método usado para determinar a estabilidade dos óleos vegetais. Ademais, outros testes para determinação da estabilidade da oxidação incluem teste de bomba de oxigênio, método de oxigênio ativo, método de luminescência fotoquímica, calorimetria de varredura diferencial pressurizada (P-DSC), método de Rancimat e método Rancimat modificado (SALUJA; KUMAR; SHAM, 2016); sendo o método Rancimat de oxidação acelerada o método mais comum usado para determinar a estabilidade oxidativa dos biodieseis, exigido nas normas de biodiesel EN 14214, na norma ASTM D6751 e na Resolução N° 798/2019.

### 3.6 Processo de oxidação

A oxidação é um processo de múltiplas etapas que causa a deterioração do combustível. O processo de oxidação começa com a formação de hidroperóxidos com reações secundárias subsequentes, levando a uma variedade de produtos, incluindo aldeídos, ácidos carboxílicos, hidrocarbonetos, cetonas, polímeros e outros (KNOTHE; RAZON, 2017).

Dentro dos fatores identificados como aceleradores ou agravantes para a oxidação do biodiesel, podem-se distinguir parâmetros externos, como a presença de ar, calor, luz, vestígios de metal, temperaturas elevadas, bem como a natureza do recipiente de armazenamento (KNOTHE; RAZON, 2017) e fatores, como a estrutura química da matéria de origem do biodiesel.

As etapas da oxidação quando acontecem na ausência de combustão, podem ser divididas em três tipos: termoxidação, fotoxidação e auto-oxidação.

Na **termoxidação** as reações radiculares são desencadeadas pelo aumento da temperatura, como na fritura, com energia suficiente para quebrar cadeia do ácido graxo e formar uma variedade de radicais lipídicos, seguido de reações com o oxigênio para formação

de peróxidos.

A **oxidação fotocatalítica** ou fotoxidação é um mecanismo que envolve a adição direta de oxigênio singlete aos ácidos graxos insaturados, aquele reage diretamente com as duplas ligações dos ácidos graxos que constituem biodiesel, produzindo hidroperóxidos. A reação com oxigênio singlete é até 1500 vezes mais rápida que a reação com oxigênio no estado fundamental (RÅNBY; RABEK, 1989), na geração do oxigênio singlete é preciso de exposição à luz na presença de um fotossensibilizador (FERRARI; DE SOUZA, 2009)

A **auto-oxidação** de compostos graxos insaturados ocorre em taxas diferentes, dependendo do número e posição das ligações duplas. Os fatores que promovem à auto-oxidação do biodiesel são: (i) poli-insaturação (ii) a posição da ligação dupla C-C e (iii) número de locais bis-alílicos (SALUJA; KUMAR; SHAM, 2016).

Altos níveis de insaturação na cadeia de ácidos graxos e presença de ligações duplas na molécula tornam o biodiesel mais propenso à oxidação devido a sua alta reatividade com O<sub>2</sub>, assim, o aumento do número de insaturações de um ácido graxo ocasiona a redução de seu ponto de ebulição, porém quanto maior o grau de insaturação de um ácido graxo, menor será sua estabilidade à oxidação (DA CONCEIÇÃO, 2015; KUMAR, 2017). A insaturação múltipla é uma das principais razões da auto-oxidação nos ácidos graxos e nos seus ésteres correspondentes.

Os átomos de carbono nos locais bis-alílicos são mais sensíveis ao ataque de oxidação, já que o radical hidrogênio pode ser facilmente extraído desses locais bis-alílicos durante o primeiro estágio de oxidação que é chamado de 'Iniciação'. As posições CH<sub>2</sub> alílicas das ligações duplas nas cadeias de ácidos graxos são aquelas suscetíveis à oxidação. As posições bis-alílicas em ácidos graxos poli-insaturados comuns, como ácido linoleico e ácido linolênico são ainda mais propensas à auto-oxidação do que as posições alílicas (KNOTHE; GERPEN; KRAHL, 2010; KUMAR, 2017).

### 3.6.1 Oxidação e efeitos

Embora a vulnerabilidade à oxidação seja desejável do ponto de vista ambiental, é uma das principais desvantagens técnicas do biodiesel, dificultando seu uso comercial no automóvel.

O biodiesel e suas misturas com relação ao diesel exibem baixa estabilidade oxidativa durante o armazenamento e o manuseio. Sabe-se que durante o período de

armazenamento até o seu uso, a oxidação altera as propriedades físico-químicas, assim como as propriedades tribológicas, esse fenômeno acaba resultando na formação compostos insolúveis, podendo aumentar os valores de várias propriedades do óleo, como número de ácido, valor de peróxido, viscosidade cinemática, densidade, valor de iodo e teor de polímeros, formando produtos que podem levar a problemas operacionais graves, como aumento da corrosão e obstrução do sistema de injetor e filtro de combustível e formação de depósitos em vários componentes do sistema de combustível, incluindo a câmara de combustão deteriorando a atomização do combustível, o que conseqüentemente leva o biodiesel a entrar no cárter e a produzir borra junto com o óleo lubrificante etc. Entretanto, a instabilidade oxidativa do biodiesel pode-se desacelerar, controlando o ambiente que inicia a oxidação e por meio da aditivção com antioxidantes (KUMAR, 2017; SALUJA; KUMAR; SHAM, 2016; VARATHARAJAN; PUSHPARANI, 2017).

Um dos principais problemas técnicos enfrentados pelo biodiesel é sua suscetibilidade à oxidação após a exposição ao oxigênio no ar. Essa suscetibilidade é devida ao seu conteúdo de cadeias de ácidos graxos insaturados. A presença de ligações duplas nas cadeias dos compostos gordurosos é a razão da auto-oxidação, em que a auto-oxidação de compostos graxos insaturados avança com diferentes taxas, dependendo do número e posição das ligações duplas (KNOTHE, 2007; KNOTHE; RAZON, 2017).

Em seu trabalho, Altun (2014) testou três tipos de biodiesel com diferentes valores de iodo em um motor diesel para estudar o efeito do grau de insaturação no desempenho e nas emissões de escape de um motor a diesel, logo, percebeu que as emissões do motor eram influenciadas pelo grau de insaturação dos biodieseis, assim como na temperatura adiabática da chama, mas o desempenho do motor não foi significativamente afetado pelo grau de insaturação do biodiesel. Concluindo que os biodieseis mais insaturados apresentaram maiores emissões de NOx, opacidade do fumo e menores emissões de hidrocarbonetos, e afirmando que a química da degradação do biodiesel será a mesma dos óleos graxos dos quais são derivados.

Serrano et al.(2014) estudaram as misturas de biodiesel, produzido a partir de diferentes óleos vegetais, para obter a mistura adequada para atender à norma europeia EN14214 em termos de estabilidade oxidativa e propriedades de fluxo a frio, das quais encontraram que a estabilidade oxidativa do biodiesel diminui ao aumentar as ligações duplas, enquanto as propriedades de fluxo a frio são aprimoradas. Eles explicam que os processos de nucleação e cristalização ocorrem quando a temperatura cai, o que origina o



crescimento dos cristais, com a capacidade de bloquear os filtros e causar falhas no motor, para tal situação a aditivação com copolímeros permite inibir o crescimento dos cristais. Também puderam observar que o comprimento da cadeia de carbono tem uma influência positiva no número de cetano, mas um impacto negativo no fluxo de baixa temperatura do biodiesel.

Christensen et al. (2016) avaliaram o desempenho do Volkswagen Passat modelo 2011 abastecido com biodiesel, com PI de 6 horas, com o intuito de avaliar a eficácia da norma ASTM D7467 que estipula o mínimo de 6 horas do PI para a comercialização do biodiesel. Foram analisados diversos parâmetros e sua relação com o PI inicial. No final dos testes, as bombas do sistema de injeção não revelaram depósitos ou desgaste anormal. O armazenamento em longo prazo com uso intermitente do combustível, mostrou que o PI permaneceu acima de 3 horas, índice de acidez abaixo de 0,3 mg KOH / g, peróxidos baixos, nenhuma alteração no perfil de éster e não teve produção de polímeros, com a exceção de pequenas alterações nas propriedades do combustível nos testes finais do dinamômetro. Os resultados garantem que o requisito de estabilidade de 6 horas é suficiente para proteger o motor. Além disso, concluíram que o PI mínimo para misturas de B6 a B20 fornece proteção adequada para os sistemas de combustível dos motores.

No trabalho de Christensen; Alleman; McCormick (2018) estudaram a dopagem de biodiesel com antioxidante uma vez que o processo de oxidação tinha já começado. Eles encontraram que durante o armazenamento (com um PI menor ao inicial) a adição de antioxidante permite atuar de modo efetivo para aumentar a vida útil das misturas de biodiesel; e observaram que re-aditivar é mais eficaz e requer menos aditivo se for aplicado em um PI mais alto. Dessa forma, se o PI de um B20 é menor a 0,5 h é provável que a aditivação já não seja eficaz. Isto evidenciou a importância do monitoramento do PI e do índice de acidez em intervalos regulares durante o armazenamento para detectar a formação de materiais insolúveis e com estas informações avaliar a viabilidade para crescer com antioxidante.

### **3.7 Corrosão e efeitos nos motores**

Existem diversos estudos que apontam uma maior degradação das superfícies metálicas por contato com o biodiesel comparativamente ao diesel (FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2010; HASEEB et al. 2010). O grau de degradação do biodiesel e a

corrosividade, bem como a resistência à corrosão apresentados pelos metais, dependem de um conjunto de variáveis, incluindo matéria-prima, pureza do biodiesel somada a fatores externos, como incidência de luz, calor, oxigênio e presença de íons metálicos.

Aquino et al. (2012) estudaram a influência da incidência e temperatura da luz natural na taxa de corrosão de latão e cobre imerso no biodiesel comercial, bem como na degradação do biodiesel. A corrosão foi testada por meio de medidas de perda de peso, variando a incidência da luz, temperaturas às quais foram submetidas a ar borbulhante. O biodiesel em contato com metais mostrou uma degradação significativa em suas propriedades, evidenciado pelo aumento do teor de água, viscosidade e menor estabilidade à oxidação. Também concluíram que a presença de luz implica em taxas de corrosão ligeiramente mais altas.

Fazal; Haseeb e Masjuki, (2013) relacionaram o aumento da taxa de corrosão do cobre usado como tubulação de transporte de combustível quando está imersa em biodiesel. Esses estudos realizados até o momento indicam instabilidade do biodiesel e suas propriedades tribológicas relacionadas aos componentes do motor. Portanto, um conhecimento e um entendimento abrangentes relacionados aos fatores associados à estabilidade do biodiesel são essenciais para maiores misturas de biodiesel em combustível diesel.

Fazal et al. (2018) investigaram a sustentabilidade do biodiesel e suas diferentes misturas com o diesel em termos de instabilidade e corrosividade na exposição ao cobre por meio de testes de imersão na ausência e na presença de aditivos, com diferentes temperaturas, com as quais foi comprovado que a taxa de corrosão do cobre no biodiesel ou sua alta porcentagem de misturas aumenta com o aumento do tempo de imersão. A taxa de corrosão do cobre no diesel e as misturas de 20% de biodiesel no diesel são semelhantes e não mudam significativamente com o tempo de imersão. Para melhorar a estabilidade oxidativa e resistência à corrosão, apresenta-se o uso de aditivos como solução.

A corrosão acelerada dos materiais automotivos submetidos ao biodiesel em comparação ao diesel pode ser atribuída às diferenças de composição entre diesel e biodiesel. O biodiesel em termos de composição elementar está conformado por moléculas de éster (acima de 96,5%), e conta com aproximadamente 10% de oxigênio. Por outro lado, o diesel com cadeia de hidrocarboneto saturada não possui elemento de oxigênio (FAZAL; RUBAIEE; AL-ZAHRANI, 2019). Além disso, as propriedades de auto-oxidação, natureza higroscópica, polaridade e solvência do biodiesel podem ser as principais causas do aumento

da corrosão do metal.

### 3.7.1 Oxidação segundo a composição da matéria prima

A cadeia de ácidos graxos de óleos e gorduras não é alterada durante o processo de transesterificação, assim a química da degradação do biodiesel será a mesma do material gorduroso de origem. Isto faz estreitamente dependente as propriedades dos biodieseis com as da matéria-prima; especialmente o PI, o grau de peróxido, o ponto de névoa, a viscosidade, entre outros (KARMAKAR; KARMAKAR; MUKHERJEE, 2010).

A suscetibilidade do biodiesel à oxidação é devida, em grande parte, ao conteúdo de cadeias de ácidos graxos insaturados. Altos níveis de insaturação na cadeia de ácidos graxos e presença de ligações duplas na molécula tornam o biodiesel mais propenso à oxidação devido a sua alta reatividade com oxigênio (GIAKOUMIS, 2018; KUMAR, 2017). Embora o nível de saturação dentro da FAME possa estar relacionado à estabilidade da oxidação, estudos observaram que o número e a posição dos locais bis-aliílicos são mais significativos e suscetíveis a ataques radicais, pela maior reatividade na etapa de iniciação da auto-oxidação, alterando a solubilidade de oxigênio, causando formação de compostos secundários. Os ácidos graxos poli-insaturados são mais propensos à oxidação do que os monoinsaturados, porque suas cadeias contêm maior número de sítios reativos bis-aliílicos em comparação aos ácidos monoinsaturados (KUMAR, 2017; BANNISTER et al. 2011). Outro fator que influencia a estabilidade oxidativa é comprimento da cadeia lateral do éster, o qual diminui com o aumento dessa cadeia, e as razões podem ser atribuídas ao fato de que as cadeias laterais mais longas têm locais de oxidação mais facilmente acessíveis, deixando-as altamente suscetíveis à clivagem do que as mais curtas (KUMAR, 2017; MIRHASHEMI; SADRNI, 2019).

Devido às variáveis e aos efeitos envolvidos do biodiesel, não é possível definir uma única composição que brinde resultados favoráveis em relação a todas as propriedades. No entanto, os diversos estudos têm avaliado o impacto da composição/formação do tipo de cadeia do biodiesel no: (1) desempenho de baixa temperatura (ponto de névoa) e (2) estabilidade oxidativa. O ponto de névoa aumenta com o comprimento da cadeia do ácido graxo e diminui com o aumento das ligações duplas, porém para um bom desempenho em baixa temperatura, o biodiesel deve ter baixas concentrações de FAME saturado de cadeia longa. Para uma boa estabilidade oxidativa, o biodiesel deve ter uma mistura de

concentrações de FAME saturado e monoinsaturado, mas baixas concentrações de FAME multi-insaturado (HOEKMAN et al. 2012)

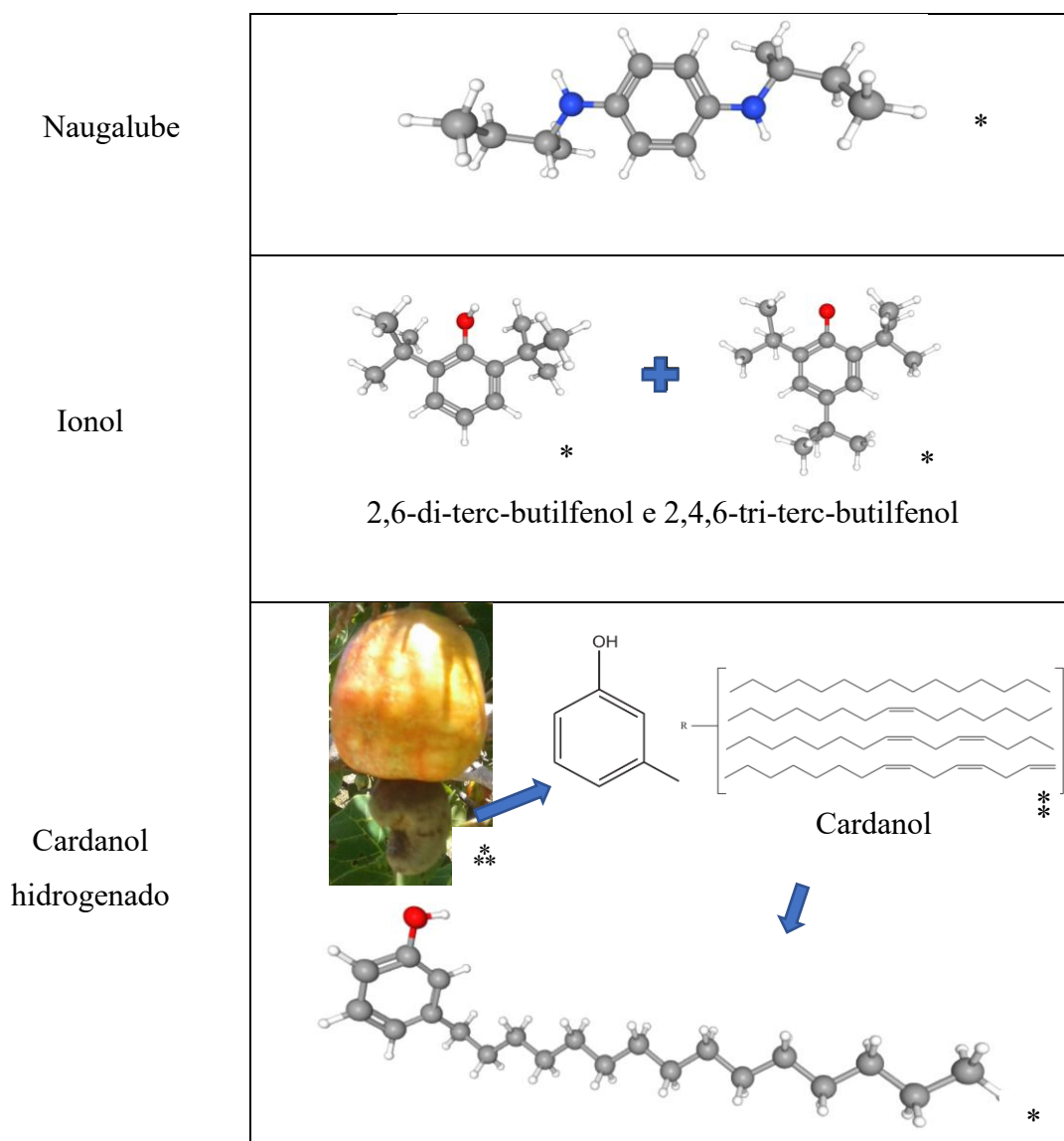
### **3.8 Aditivos usados**

A estabilidade da oxidação é um tema crucial especialmente para armazenamento em longo prazo. O uso de antioxidantes é o método mais ativo e comercial no aumento da estabilidade oxidativa do biodiesel, sendo comum a prática de dopagem com o intuito de inibir ou retardar essas reações indesejáveis. Assim, a eficácia de um antioxidante pode depender de uma variedade de fatores, incluindo o perfil dos ésteres dos ácidos graxos, a presença de antioxidantes naturais, assim como condições de armazenamento (CHEN; LUO, 2011; VARATHARAJAN; PUSHPARANI, 2017).

O grau de antioxidantes naturais presentes na matéria prima é outro fator que afeta a estabilidade oxidativa dos ésteres metílicos de ácido graxos. Os antioxidantes naturais vão permanecer na composição do óleo dependendo do tipo de processo de extração e de tratamento, bem como dos processos térmicos aos que forem submetidos, podendo oferecer um trabalho em conjunto com os antioxidantes acrescidos, inclusive da amplificação dos efeitos na estabilidade oxidativa (BERMAN; NIZRI; WIESMAN, 2011; DE GUZMAN et al., 2009).

No atraso do processo de oxidação do biodiesel, os antioxidantes fenólicos são especialmente considerados, porque são capazes de capturar diretamente os radicais peróxidos formados durante a degradação oxidativa, interrompendo a reação em cadeia da auto-oxidação. Antioxidantes sintéticos, como terc-butil hidroquinona (TBHQ), hidroxitolueno butilado (BHT), hidroxianisole butilado (BHA) e galato de propila (PG) têm sido relatados em muitos estudos como exemplos importantes de antioxidantes fenólicos (LOMONACO et al. 2012)

Figura 1 - Estrutura molecular dos aditivos usados



Fonte: \* <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>, \* (COSTA et al., 2019), \*\* acervo do autor, modificado.

Neste trabalho usaram-se os antioxidantes naugalube, ionol e cardanol hidrogenado, apresentados na Figura 3. O di-sec-butil-p-fenilendiamina de nome comercial Naugalube (PDA), é um composto sintético do grupo das aminas aromáticas secundárias, é utilizado como antioxidante em diversos campos da indústria. As aminas aromáticas secundárias têm um alto poder antioxidante com a capacidade de eliminar de 50 a 500 radicais peroxi por molécula. Enquanto que os antioxidantes fenólicos, como no caso do ionol, formado pelos compostos maioritários 2,6-di-terc-butilfenol 57,49 % conhecido como (BHT); e pelo 2,4,6-tri-terc-butilfenol 18,68 % (2,4,6-TTBP) estão limitados na captura apenas dois radicais peroxi por molécula (FIGUEREDO et al. 2020). O cardanol hidrogenado (CH) é uma mistura complexa, extraída do líquido da casca da castanha de caju; age como

antioxidante primário, doando o átomo de hidrogênio da hidroxila (OH) para os radicais peróxidos formados na etapa de propagação da oxidação (LCC).

O antioxidante primário cardanol hidrogenado, por ser um composto fenil atua ou removendo ou desativando a formação de radicais livres durante as etapas de oxidação inicial e de propagação, e reduzindo a oxidação do biodiesel devido à desativação do oxigênio por meio do grupo hidroxila presente em seu anel aromático (RODRIGUES F et al. 2009).

## 4. METODOLOGIA

Trabalhou-se na produção de biodiesel partindo do uso de três matérias-primas: óleo de coco babaçu, gordura suína e óleo residual de fritura. Para o processo de transesterificação, foi realizada a caracterização das matérias graxas, conforme os parâmetros: índice de acidez, e índice de saponificação; no caso do óleo residual, fez-se necessário um pré-tratamento para a sua adequação à síntese.

Os ésteres metílicos obtidos foram caracterizados seguindo as normas contidas na resolução ANP N° 45 de 25.08.2014 e sua modificação N° 798 de 2019, conforme os parâmetros: índice de acidez, massa específica, viscosidade cinemática, teor de umidade, teor de ésteres e estabilidade oxidativa. Na sequência, foram estudados os efeitos de aditivos naturais e sintéticos nos ésteres metílicos em diversas concentrações:

- Foi testada atividade antioxidante do cardanol hidrogenado e concentrações de 0, 250 e 500 mg/kg no BOB,
- Avaliou-se a corrosividade e estabilidade oxidativa dos biodieseis produzidos, puros e aditivados com ionol, naugalube e cardanol hidrogenado na concentração de 500mg/kg; Na avaliação da corrosividade foram feitos testes de imersão de lâminas de cobre nos biodieseis de acordo com o método ASTM TM0169/G31 - 12a (2010).

### 4.1 Pré-tratamento e caracterização das matérias primas

O óleo residual foi cedido por um comércio local (dedicado à venda de salgados) da cidade de Fortaleza-CE. Devido ao alto índice de acidez, umidade e presença de partículas sólidas no óleo recebido foi preciso realizar um tratamento prévio para a sua adequação ao processo de transesterificação. Foram realizadas filtrações e lavagens com água destilada de acordo com a metodologia testada no trabalho de Barbosa et al. (2019), posteriormente realizou-se um processo de secagem e filtração com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

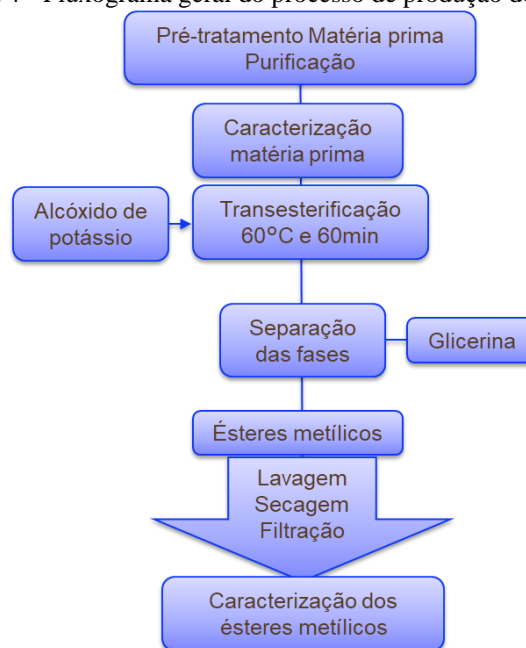
O óleo de coco babaçu foi adquirido no comércio local da cidade de Teresina-PI; e a gordura suína foi adquirida em Fortaleza-CE. Em todas as matérias prima utilizadas foi determinado o índice de acidez seguindo com o método de titulação EN 14104; necessário para a composição dos cálculos das quantidades de álcool e de catalisador utilizados na produção dos ésteres metílicos.

## 4.2 Processo de transesterificação

Para a produção dos ésteres metílicos utilizou-se em todas as reações hidróxido de potássio (KOH) em diferentes porcentagens em relação à massa do óleo. A temperatura de reação mantida ao longo do processo foi de  $60^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$ , sob agitação durante toda a reação. A razão molar entre álcool metílico e a matéria-prima foi de 6:1. O aparato experimental foi composto por um balão de três bocas, conectado a um condensador para refluxo do metanol adicionado em excesso. De acordo com Serrano et al. (2014), a utilização do sistema sob refluxo melhora o rendimento reacional.

A primeira etapa para produzir biodiesel foi aquecer a matéria graxa até a temperatura da reação. Em um balão de três bocas, conectado a um condensador, foi preparado o catalisador (KOH + álcool metílico). Para atingir uma maior conversão de ésteres, a reação da transesterificação do óleo de coco babaçu foi feita em duas etapas, em que na segunda etapa foi adicionado 15% da quantidade inicial de catalisador por mais trinta minutos a  $60^{\circ}\text{C} (\pm 5^{\circ}\text{C})$ , com agitação constante, seguindo a metodologia empregada por FIGUEREDO et al. (2019). Na Figura 4 está apresentado o fluxograma geral do processo de produção do biodiesel.

Figura 4 - Fluxograma geral do processo de produção do biodiesel



Fonte: elaborado pelo autor.

Após esse período, transferiu-se o meio reacional para um funil de separação,



para obtenção das fases éster e glicerina, tal como se pode verificar na Figura 5. A glicerina foi armazenada e prosseguiu-se com o processo de lavagem da fase éster. Para as lavagens, uma quantidade equivalente a 10% em massa de água destilada (relativa à massa inicial de óleo) foi aquecida a  $60 \pm 4$  °C, e então misturada à fase éster, deixando o sistema em repouso por 20 min. O processo foi repetido três vezes. Lavagens adicionais foram conduzidas com água à temperatura ambiente, esperando aproximadamente 2 min, até a separação de duas fases (ésteres e água de lavagem); as lavagens foram repetidas até que a água de lavagem atingisse o pH neutro.

Figura 5 - Etapa de separação das fases éster (superior) e glicerina (inferior).



Fonte: elaborado pelo autor.

A última etapa foi o processo de secagem, na qual a fase éster foi aquecida a  $90 \pm 4$  °C, durante 20 minutos, com agitação constante, e posteriormente filtrada com sulfato de sódio anidro para remover qualquer resíduo de água.

Na Tabela 1 pode se verificar as relações de álcool e catalisador usadas na produção de biodiesel para cada uma das matérias primas.

Tabela 1 - Condições reacionais do processo de transesterificação das diferentes matérias-primas

<b>Matéria prima</b>	<b>Etapas reacionais</b>	<b>Razão molar óleo: álcool</b>	<b>Porcentagem catalisador</b>
óleo de babaçu	2	1:6	1,5 e 1,5*(15%)
gordura suína	1	1:6	0,6
óleo residual de fritura	1	1:6	0,76

Fonte: elaborado pelo autor.

#### 4.3 Viscosidade cinemática

Foi medida a viscosidade cinemática em um viscosímetro capilar Cannon-Fenske, tamanho nº 100, de acordo com o método ABNT NBR 10441:2014

#### 4.4 Massa específica

A massa específica foi determinada utilizando-se um densímetro digital (Anton Paar DMA 4500) com precisão de  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ , segundo o método ABNT NBR 14065:2013

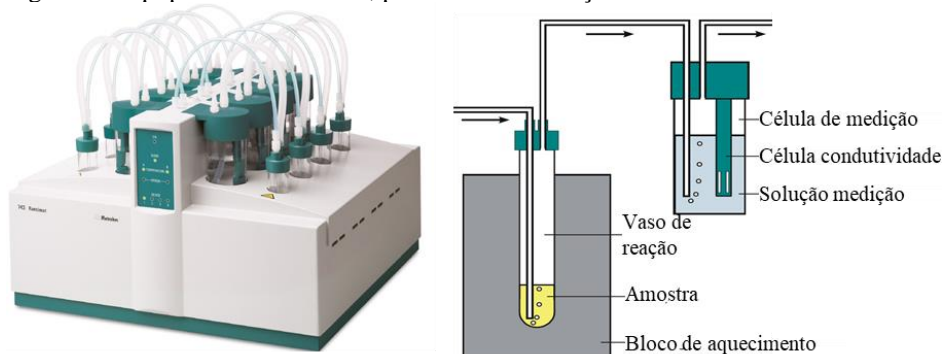
#### 4.5 Teor de umidade

A análise foi realizada conforme o método ASTM D 6304:2007, no qual foi utilizado o equipamento Karl-Fischer coulométrico.

#### 4.6 Teste de oxidação acelerada Rancimat

Para avaliar a estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel foi usado o equipamento Rancimat 873 (Metrohm Instruments, Suíça), Figura 6. De acordo com a norma EN 14112:2003, 3g da amostra foram aquecidas a 110°C e submetidas ao fluxo de ar de 10 L/min. Os compostos voláteis gerados na oxidação foram carregados para a célula que contém água deionizada e a condutividade foi monitorada continuamente por meio de eletrodos. Uma mudança repentina na condutividade elétrica dessa água é notada no ponto do período de indução (PI), indicando o início da propagação de um processo de oxidação.

Figura 6 - Equipamento Rancimat, para teste de oxidação



Fonte: Adaptado de Metrohm 743 Rancimat Manual do Usuário.

O termo fator de estabilização ( $FE$ ) é usado para relacionar a eficácia de um antioxidante na estabilidade à oxidação, em relação ao  $PI$  do mesmo biodiesel sem aditivo (CHEN; LUO, 2011; SILVA DE SOUSA; DE MOURA; DE MOURA, 2020), que é calculado pela a equação (1):

$$FE = \frac{PI_{Ad}}{PI_{orig}} \quad (1)$$

Em que o  $PI$  do biodiesel aditivado é expresso por  $PI_{Ad}$  e o  $PI$  do biodiesel sem aditivos é  $PI_{orig}$ , resultando o  $FE$  uma razão adimensional.

#### 4.7 Teste de Corrosão

Este procedimento foi executado de acordo com o método ASTM TM0169/G31 - 12a (2010). Lâminas de cobre comercial 99% com formato retangular (1,9cm x 0,93cm x 0,47cm) foram submersas em 100% biodiesel a temperatura ambiente (28-30 °C), por 720 horas. O meio utilizado foi biodiesel de óleo babaçu (BOB), biodiesel de gordura suína (BGS) e biodiesel de óleo residual de fritura (BORF), puros e dopados com cardanol hidrogenado, ionol e naugalube (500 mg/kg).

Na borda de cada lâmina foram feitos orifícios de 2 mm para estas serem sustentadas por um fio de náilon e assim serem suspensas nas amostras de biodiesel. Inicialmente, foi feita a limpeza mecânica das lâminas até obter uma superfície limpa, posteriormente, foram submersas em 200 mL de biodiesel para interagir com os combustíveis. Antes e depois dos testes de imersão, cada lâmina foi lavada com água destilada, desengordurada com acetona e secadas em ar quente. Cada experimento foi realizado em frascos de vidro e protegidos da luz. A perda de peso das lâminas foi determinada e a taxa de corrosão foi calculada por meio da equação (2), também utilizada

por Fazal et al. (2018).

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{8.76 \times 10^9 w}{D t A} \quad (2)$$

Na equação de taxa de corrosão,  $w$ ,  $D$ ,  $A$ ,  $t$ , indicam: perda de peso (kg), densidade ( $\text{kg/m}^3$ ), área de superfície exposta ( $\text{m}^2$ ) e tempo de exposição (h), respectivamente. Resultando, assim, a unidade para a taxa de corrosão em  $\text{mm/y}$ . Mudanças na morfologia da superfície foram caracterizadas por microscopia. Na Figura 7, podem-se visualizar as lâminas submersas no biodiesel junto com o equipamento utilizado nos testes de corrosão e protegidas da incidência direta de luz.

Figura 7 – Lâminas de cobre submersas em biodiesel para o teste de corrosão



Fonte: acervo do autor.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Propriedades dos ésteres metílicos

Após os processos de transesterificação das matérias-primas, foram caracterizadas as propriedades físico-químicas dos ésteres metílicos, segundo as propriedades: índice de acidez, massa específica, viscosidade cinemática, teor de umidade, teor de ésteres e estabilidade oxidativa, de acordo com a Resolução ANP 45/2014, obtendo os valores apresentados na Tabela 2. As propriedades físico-químicas dos ésteres metílicos adquiridos do óleo babaçu, gordura suína e óleo residual de fritura, estão de acordo com os limites requeridos pela Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (RANP) 45/2014, com exceção da viscosidade cinemática do BOB.

Tabela 2 - Propriedades dos ésteres metílicos das diferentes matérias-primas, sem aditivos.

<b>Propriedade</b>	<b>BOB</b>	<b>BGS</b>	<b>BORF</b>	<b>Limite ANP</b>
Índice de acidez (mgKOH/g)	0,204	0,17	0,28	0,5 máx.
Massa específica (kg/m <sup>3</sup> )	870,75	877,3	890,512	850-900
Viscosidade cinemática (mm <sup>2</sup> /s)	2,88	5,48	5,4	3,0-6,0
Teor de umidade (mg/kg)	0,3	0,4	0,2	200 máx.
Teor de ésteres (%)	98	99,13	96,4	96,5 mín.

Fonte: elaborado pelo autor.

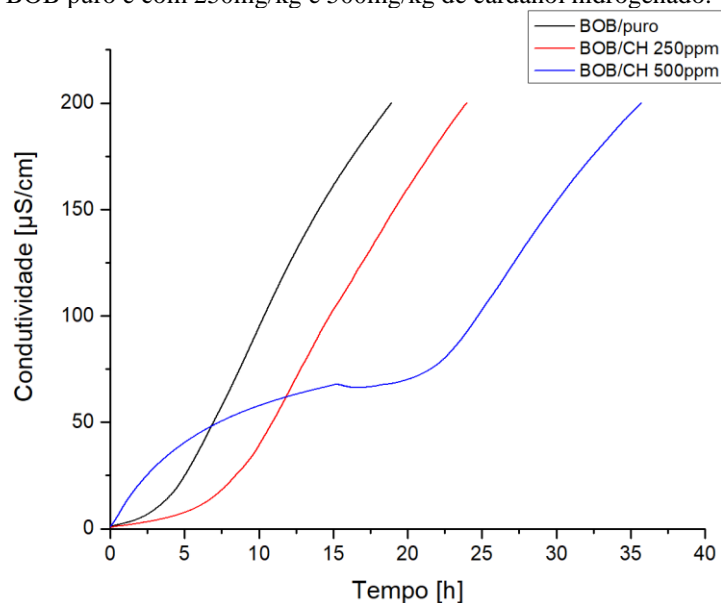
### 5.2 Atividade antioxidante do cardanol hidrogenado no biodiesel de óleo de coco babaçu (BOB)

Após realizar a transesterificação metílica do óleo de babaçu, obteve-se um biodiesel de aspecto límpido. A massa específica encontra-se em conformidade com os limites estabelecidos no regulamento técnico RANP 45/2014 (850-900 kg/m<sup>3</sup>), o qual estipula os parâmetros para a comercialização do biodiesel no Brasil. O valor obtido de viscosidade cinemática encontra-se abaixo do limite requerido (3,0 – 6,0 mm<sup>2</sup>/s), o que pode se justificar devido ao alto teor de ésteres metílicos saturados atingindo valores de até 89,3%,

com predominância do éster metílico derivado do ácido láurico (C12:0), com cerca de 50% da composição dos ácidos graxos (FIGUEREDO et al. 2020), aspecto relevante devido ao fato de que a viscosidade está correlacionada fortemente com o grau de insaturação, em outras palavras, altos teores de ácidos graxos insaturados ocasiona menor viscosidade (HOEKMAN et al., 2012).

Com o uso do equipamento Rancimat foram obtidos os valores do PI para as amostras de biodiesel. O BOB apresentou valores de período de indução (PI) crescentes, com o aumento da dosagem do cardanol hidrogenado (CH) de 0, 250 a 500 mg.kg<sup>-1</sup>, sendo estes em  $4,4 \pm 0,0$ ;  $9,27 \pm 0,4$  e  $15,1 \pm 0,2$  horas respectivamente (Figura 8), os quais estão em consonância com o potencial antioxidante descrito na literatura (PAULA et al. 2019).

Figura 8 – Resultado do teste de oxidação acelerada Rancimat, do BOB puro e com 250mg/kg e 500mg/kg de cardanol hidrogenado.

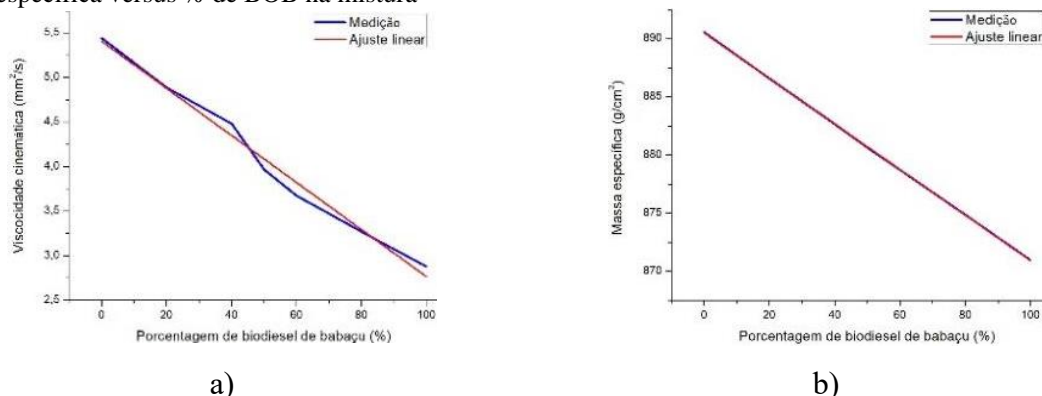


Fonte: elaborado pelo autor.

### 5.3 Mudança nos parâmetros de massa específica e viscosidade do BOLF/BOB

Foram feitas as misturas de BOLF/BOB, em proporções de 0:100 20:80, 40:60, 50:50, 60:40, 80:20, 100:0 respectivamente, e análises de massa específica e viscosidade foram realizadas em triplicata. Os dados experimentais de massa específica a 20 °C e viscosidade cinemática a 40°C estão representados na Figura 9, em função da porcentagem do BOB usado na mistura dos biodieseis. Foi aplicado ajuste linear.

Figura 9 - Ajuste linear, a) Viscosidade cinemática versus % de BOB na mistura; b) Massa específica versus % de BOB na mistura



Fonte: elaborado pelo autor.

Os dados foram ajustados em função da porcentagem do biodiesel de babaçu usado na mistura. Obtiveram-se para os dados de massa específica valores das medições e do ajuste quase sobrepostos, com um erro padrão de 0,03. Já no ajuste linear da viscosidade cinemática o erro obtido foi de 0,08, o que ainda representa um acompanhamento fiel dos dados experimentais. A equação 3 mostra a forma geral obtida para descrição dos dados.

$$Y = Ax + B, \quad (3)$$

Na qual:  $Y$  representa o parâmetro de interesse, ora seja massa específica (g/cm<sup>3</sup>) ora viscosidade cinemática (mm<sup>2</sup>/s);  $A$  e  $B$  são coeficientes,  $x$  é fração de biodiesel de babaçu. Os valores destes coeficientes junto com seus respectivos erros e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Coeficientes do ajuste linear

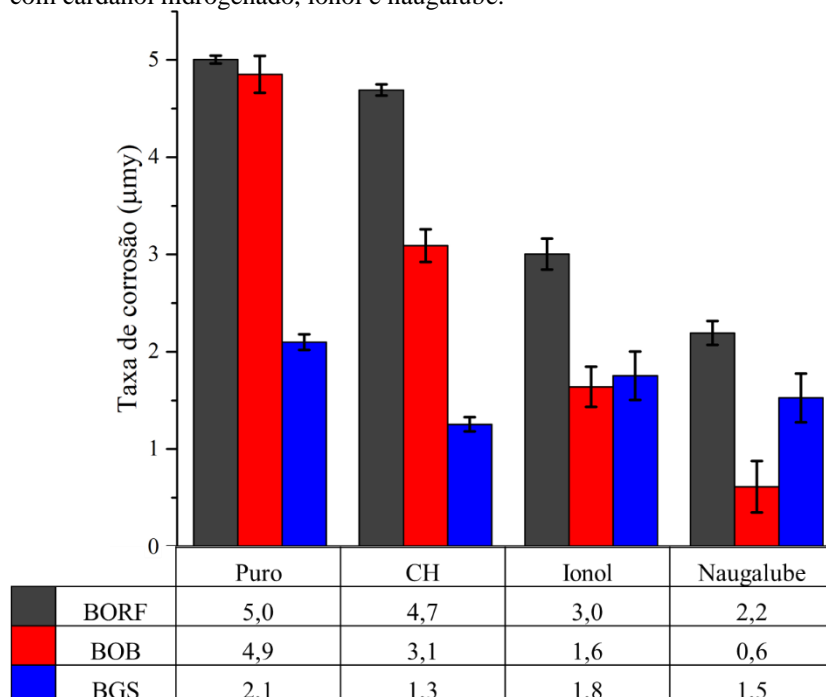
$Y$	$A$	Erro de $A$	$B$	Erro de $A$	$R^2$
Densidade	-0,19597	5,39E-04	890,51190	0,03189	0,99995
Viscosidade	-0,02639	0,00139	5,40579	0,08225	0,98358

Fonte: elaborado pelo autor.

#### 5.4 Corrosão do biodiesel ao cobre com e sem aditivos

Os resultados dos testes de imersão estática das lâminas de cobre em biodiesel de óleo babaçu (BOB), biodiesel de gordura suína (BGS) e biodiesel de óleo de fritura residual (BORF) na ausência e na presença dos antioxidantes cardanol hidrogenado, ionol e naugalube (500 mg/kg) após 720 horas de exposição, estão apresentados na Figura 10.

Figura 10 - Taxa de corrosão do cobre nos biodieseis puro e aditivados com cardanol hidrogenado, ionol e naugalube.



Fonte: elaborado pelo autor.

De acordo com os aditivos utilizados, a ordem na inibição à corrosão se repetiu nos casos do BORF e BOB, isto é, os aditivos seguiram a mesma sequência de efetividade, que foi: naugalube > ionol > cardanol hidrogenado. No caso do BGS o cardanol hidrogenado (CH) teve o melhor resultado na diminuição da taxa de corrosão, depois o naugalube e por último o ionol. Pode-se notar que apesar de todos os aditivos diminuírem a taxa de corrosão com relação aos biodieseis puros, as proporções em que aconteceu esta diminuição não apresentaram proporcionalidade entre as matérias primas e os aditivos. Obteve-se diminuição da taxa de corrosão de até 8,2; 2,3 e 1,4 vezes para o BOB, BORF e BGS respectivamente.

A corrosão mais severa evidenciada nas lâminas de cobre foi a apresentada pelas lâminas submergidas nos biodieseis na ausência de aditivos, e dentre estas a maior de todas foi apresentada na lâmina de cobre submerso em BORF e na sequência a submersa em BOB, estas apresentaram mudanças de cor evidentes ao serem comparadas com a lâmina de cobre original (Figura 11).



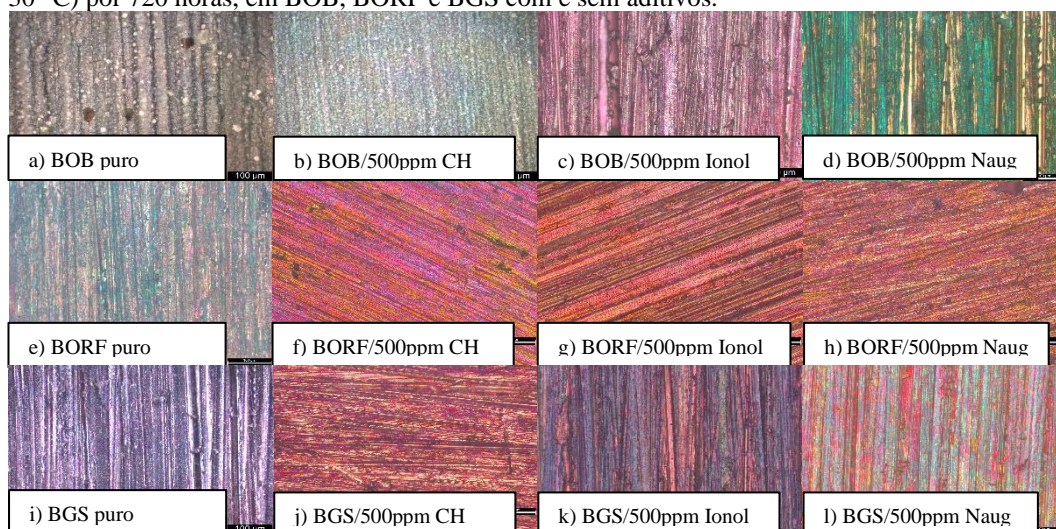
Figura 11 - Lâminas de cobre, antes do teste de corrosão (a), e após teste de corrosão em BORF (b) e BOB (c).



Fonte: elaborado pelo autor.

Após os testes de corrosividade, as lâminas de cobre foram limpas sob uma corrente de água destilada e acetona, secadas com ar quente, e seguidamente micrografadas. Na Figura 12, estão apresentadas as imagens tomadas pelo microscópio Leica DMI3000 M. A corrosão às lâminas de cobre expostas ao biodiesel não dopado, foi comparativamente superior ao das lâminas expostas ao biodiesel dopado, isto se evidencia pela formação de descontinuidades e rachaduras.

Figura 12 - Aparências de lâminas de cobre após testes de corrosão, a temperatura ambiente (28-30 °C) por 720 horas, em BOB, BORF e BGS com e sem aditivos.



Fonte: elaborado pelo autor.

A formação de capas com diferentes cores são indicativos dos mecanismos de ação dos antioxidantes. Após os testes de corrosão, as lâminas de cobre que foram submetidas ao BOB dopado de 500 mg/kg de naugalube, evidenciaram uma camada de cor verde na sua superfície, sendo essas lâminas as de menor taxa de corrosão, de apenas 0,6  $\mu\text{m}$ , sugere-se

que o naugalube teve a capacidade de formar no meio do BOB uma camada protetora à corrosão. Fazal et al (2018) no seu estudo dos efeitos de BHT no biodiesel de palma exposto a diferentes metais, sugerem que a formação de uma camada de cor verde escura é causada pelas altas concentrações de  $\text{CuCO}_3$ . Para lâminas em condições de teste semelhantes, é provável que a camada de óxido de cor preta seja formada de óxido cúprico ( $\text{CuO}$ ) rico em oxigênio, como a apresentada nas lâminas submergidas no BORF devido ao maior oxigênio dissolvido neste biodiesel.

### **5.5 Impacto dos aditivos na estabilidade oxidativa dos biodieseis**

Durante o processo de transesterificação, a cadeia de ácidos graxos não é alterada e, portanto, o mecanismo de degradação do biodiesel corresponde ao mesmo dos óleos graxos de origem. A maior efetividade dos antioxidantes no BOB deve-se em parte, ao alto teor de ácidos graxos saturados presentes na sua composição (PAULA et al., 2019; QUÍMICA; ESTADUAL, 2013), além disto, os óleos vegetais contam na sua composição de origem com antioxidantes naturais que os proveem de proteção contra a oxidação dos ácidos graxos. No caso do óleo de babaçu, estes antioxidantes naturais são compostos fenólicos (FIGUEREDO et al., 2020; VARATHARAJAN; PUSHPARANI, 2017), que junto com os aditivos acrescentados no biodiesel, podem contribuir para uma possível sinergia, amplificando a resposta no aumento do PI (CRISTINA; JORGE, 2006).

O processo de fritura no óleo de cozinha acontece em temperaturas entre 160 e 220 °C, nas quais os antioxidantes essenciais são reduzidos ou destruídos totalmente. A presença de ar propicia alterações físico-químicas contribuindo com a quebra das cadeias de carbono e com a degradação da estrutura molecular, deixando o óleo mais suscetível à degradação oxidativa (BANNISTER et al. 2011). Além disto, a interação com os alimentos e utensílios pode induzir a absorção de alguns elementos químicos na composição do óleo submetido à fritura (FILHO, 2016). Isto explica a baixa eficiência dos aditivos no BORF comparados aos altos rendimentos obtidos no BOB.

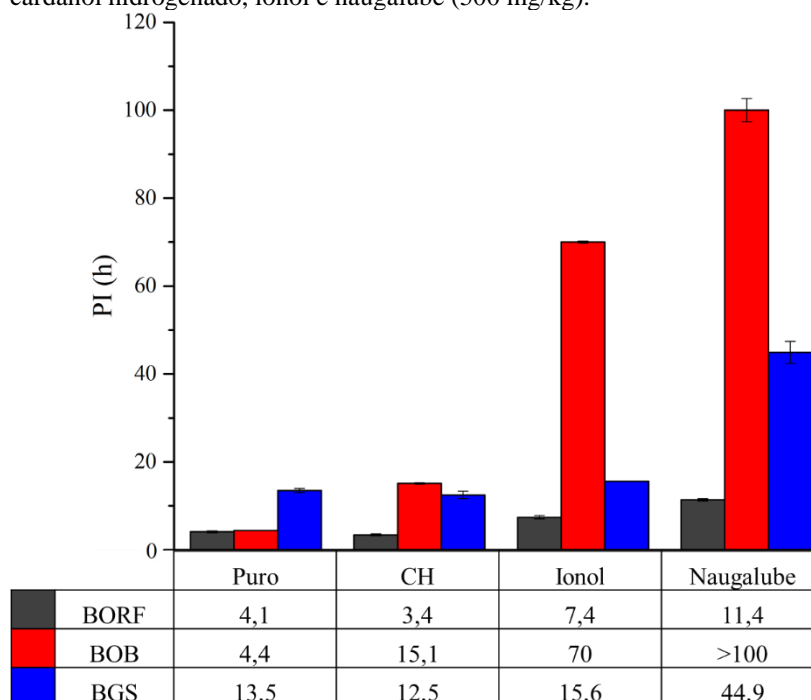
O BORF apresentou uma maior acidez inicial, a qual também interfere no resultado do Rancimat, já que este se baseia na medição do incremento da condutividade da água exposta aos compostos voláteis do biodiesel quando submetido à oxidação acelerada, sendo o índice de acidez um fator agravante nesse processo.

Dentre os antioxidantes utilizados, o naugalube teve os melhores resultados no aumento

do PI com um fator de estabilização (FE) de 22,7; 2,8 e 3,3 quando aplicado no BOB, BORF e BGS respectivamente. Por se tratar de um composto de duas aminas, o naugalube tem maior capacidade para atuar no estágio de iniciação e propagação em comparação ao ionol e CH, que são simples compostos fenólicos atuantes com grupo OH e apenas no estágio da propagação.

No BOB, obteve-se aumento do PI seguindo a sequência de biodiesel puro < cardanol hidrogenado < ionol < naugalube. Nos BORF e BGS, a sequência dos antioxidantes foi: cardanol hidrogenado < biodiesel puro < ionol < naugalube. No BGS e BORF, o efeito obtido com a aditivção do cardanol hidrogenado foi pró-oxidante, diminuindo o PI em 7,4% e 17,0% em relação aos respectivos biodieseis puros. Na Figura 13 estão apresentados os valores do período de indução (PI) obtidos.

Figura 13 - Período de indução dos biodieseis puros e aditivados com cardanol hidrogenado, ionol e naugalube (500 mg/kg).



Fonte: elaborado pelo autor.

Após observar os resultados da taxa de corrosão na lâmina de cobre e os resultados dos testes de oxidação acelerada (Rancimat), é possível apreciar uma relação sequencial entre a diminuição da taxa de corrosão e o aumento do PI dos BOB e BORF. Este comportamento deve-se a degradação oxidativa do biodiesel que desencadeia uma série de efeitos, como: formação de ácidos, peróxidos e hidroperóxidos, assim como aumento da

absorção de água. Todos estes fatores atuam estimulando a corrosividade.

O BGS apresentou um comportamento que precisa de maior estudo. Este, uma vez dopado com o aditivo natural cardanol hidrogenado, apresentou a maior diminuição da corrosão na lâmina de cobre em comparação aos outros aditivos utilizados, sem embargo teve um efeito pró-oxidante, diminuindo também o PI.

No cuidado do MCI o controle da corrosividade do biodiesel é de grande importância, devido à grande quantidade de componentes de diversos materiais com que interage desde o armazenamento até a queima na câmara de combustão. Na prevenção à corrosão e à oxidação, tem-se popularizado o uso de aditivos, porém é preciso a avaliação dos efeitos secundários às outras propriedades do biodiesel para garantir que atingiu os padrões de qualidade.

## 6. CONCLUSÃO

O óleo residual de fritura pode ser utilizado como matéria-prima para a produção de ésteres metílicos, representando uma das possíveis formas de mitigar o impacto da produção de biodiesel na segurança alimentar.

O óleo de babaçu pode ser utilizado na produção de biodiesel e atende às especificações da ANP. O parâmetro viscosidade cinemática não atingiu o valor estabelecido pela ANP, ficando abaixo do mínimo requerido, o qual pode representar uma opção para sua mistura com biodieseis de alta viscosidade, obtendo-se a adequação do referido parâmetro.

O ajuste obtido das medições de densidade e de viscosidade das misturas dos biodieseis de babaçu e óleo residual de fritura apresentou bons coeficientes de correlação e baixos erros, o que poderá contribuir para futuras predições das propriedades massa específica e viscosidade cinemática, em outros percentuais de mistura.

Os aditivos inicialmente utilizados com fins antioxidantes podem ser utilizados para reduzir a atividade corrosiva do cobre quando exposto aos biodieseis de óleo de coco babaçu e óleo residual de fritura.

Todos os metais testados exibem uma alta taxa de corrosão na ausência de aditivos. O naugalube foi o antioxidante mais eficaz para aumentar a estabilidade à oxidação dos biodieseis testados e mitigou claramente o processo de corrosão, sendo o mais eficaz contra a corrosão se comparado ao ionol e ao cardanol hidrogenado.

A presença do naugalube e ionol apresentaram efeitos positivos na redução da taxa de corrosão do cobre, além do aumento da estabilidade oxidativa nos biodieseis das três matérias primas, já o cardanol hidrogenado apresentou um efeito anticorrosivo no BORF, mas atuou diminuindo a estabilidade oxidativa do mesmo.

Os testes dos aditivos aqui estudados, nas três matérias primas usadas neste trabalho reafirmam a tese de que não há antioxidante único com os mesmos efeitos para todos os tipos de biodiesel. Sendo preciso encontrar os antioxidantes mais adequados ou suas melhores combinações para que se possa aperfeiçoar a estabilidade de armazenamento e de melhoria das propriedades anticorrosivas de cada biocombustível.

## REFERÊNCIAS

ADEWALE, P.; DUMONT, M. J.; NGADI, M. Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, n. May, p. 574–588, 2015.

ALTUN, Ş. Effect of the degree of unsaturation of biodiesel fuels on the exhaust emissions of a diesel power generator. **Fuel**, v. 117, n. PART A, p. 450–457, 2014.

ANP (MAR, 2020); EPE (PDE 2029). **Produção de biodiesel – epbr**. Disponível em: <<https://epbr.com.br/produtores-de-biodiesel-devem-adicionar-14-bilhao-de-litros-capacidade-em-2020/>>. Acesso em: 6 mar. 2020.

ATABANI, A. E. et al. Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 211–245, 2013.

BANNISTER, C. D. et al. Oxidative stability of biodiesel fuel. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering**, v. 225, n. 1, p. 99–114, 2011.

BERMAN, P.; NIZRI, S.; WIESMAN, Z. Castor oil biodiesel and its blends as alternative fuel. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 7, p. 2861–2866, 1 jul. 2011.

BIODIESELBR. **Biocombustíveis - Da primeira a quarta geração | BiodieselBR** Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/destaques/2007/biocombustiveis-primeira-quarta-geracao-10-03-08>>. Acesso em: 11 dez. 2019.

CHEN, J. et al. The potential of microalgae in biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, n. December 2016, p. 336–346, 2018.

CHEN, Y. H.; LUO, Y. M. Oxidation stability of biodiesel derived from free fatty acids associated with kinetics of antioxidants. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 7, p. 1387–1393, 2011.

CHRISTENSEN, E. et al. Impact of a Diesel High Pressure Common Rail Fuel System and Onboard Vehicle Storage on B20 Biodiesel Blend Stability. **SAE International Journal of Fuels and Lubricants**, v. 9, n. 1, p. 203–214, 2016.

CHRISTENSEN, E.; ALLEMAN, T.; MCCORMICK, R. Re-additization of commercial biodiesel blends during long-term storage. **Fuel Processing Technology**, v. 177, n. April, p. 56–65, 2018.

COSTA, K. DE P. et al. Chemical transformations in technical cashew nut shell liquid and isolated mixture of cardanols, evaluation of the antioxidant activity and thermal stability of the products for use in pure biodiesel. **Fuel**, v. 235, n. August 2018, p. 1010–1018, 2019.

CREMONEZ, P. et al. Biodiesel production in Brazil: Current scenario and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, n. 2015, p. 415–428, 2015.

CRISTINA, V.; JORGE, N. ANTIOXIDANTES UTILIZADOS EM ÓLEOS, GORDURAS E ALIMENTOS GORDUROSOS. **Quim. Nova**, v. 29, n. 4, p. 755–760, 2006.

DA CONCEIÇÃO, R. C. **Estudo da estabilidade térmica e oxidativa do óleo e do biodiesel derivado do óleo de farelo de arroz**. Universidade Federal do Amazonas, 2015.

DE GUZMAN, R. et al. Synergistic effects of antioxidants on the oxidative stability of soybean oil- and poultry fat-based biodiesel. **JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, n. 5, p. 459–467, 2009.

FARIA, V. B. DE et al. Blendas De Biodiesel De Óleo De Babaçu, Óleo De Mamona E Óleo De Peixe: Produção E Caracterização. **congresso**, v. 15, p. 659–666, 2016.

FAZAL, M. A. et al. Influence of copper on the instability and corrosiveness of palm biodiesel and its blends: An assessment on biodiesel sustainability. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 1407–1414, 2018.

FERRARI, R. A.; DE SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 106–111, 2009.

FIGUEREDO, I. D. M. **Atividade antioxidante de compostos fenólicos e aminado no biodiesel de babaçu: avaliação por rancimat e calorimetria exploratória diferencial**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2019.

FIGUEREDO, I. D. M. et al. Effects of Amine and Phenolic Based Antioxidants on the Stability of Babassu Biodiesel Using Rancimat and Differential Scanning Calorimetry Techniques. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 1, p. 18–24, 2020.

FILHO, A. Assessment of the physicochemical suitability of oils and frying fats residuals for biodiesel production. **Waste Technology**, v. 4, n. October, p. 1–8, 2016.

FRANCISCO, É. C. et al. Produção de biodiesel de terceira geração a partir de microalgas. **Ciencia Rural**, v. 45, n. 2, p. 349–355, 2014.

GIAKOUMIS, E. G. Analysis of 22 vegetable oils physico-chemical properties and fatty acid composition on a statistical basis, and correlation with the degree of unsaturation. **Renewable Energy**, v. 126, p. 403–419, 2018.

HOEKMAN, S. K. et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 143–169, 2012.

KARMAKAR, A.; KARMAKAR, S.; MUKHERJEE, S. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 19, p. 7201–7210, 2010.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 7, p. 669–677, 1 jul. 2007.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. VAN; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook**. Second edition. Illinois. 2010. 494.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 36–59, 2017.

KUMAR, N. Oxidative stability of biodiesel: Causes, effects and prevention. **Fuel**, v. 190, p. 328–350, 2017.

LOMONACO, D. et al. Thermal studies of new biodiesel antioxidants synthesized from a natural occurring phenolic lipid. **Fuel**, v. 97, p. 552–559, 2012.

MIRHASHEMI, F. S.; SADRNIA, H. NO X emissions of compression ignition engines fueled with various biodiesel blends: A review. **Journal of the Energy Institute**, n. X, p. 1–23, 2019.

OGUNKUNLE, O.; AHMED, N. A. A review of global current scenario of biodiesel adoption and combustion in vehicular diesel engines. **Energy Reports**, v. 5, p. 1560–1579, 2019.

PAULA, R. S. F. et al. Castor–babassu biodiesel blends: estimating kinetic parameters by Differential Scanning Calorimetry using the Borchardt and Daniels method. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 8, p. 1–7, 2019.

QUÍMICA, D. DE; ESTADUAL, U. Extraction and Evaluation of Fatty Acid Compositon of Orbignya phalerata Martius Oils (Arecaceae) from Maranhão State, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 2, p. 355–362, 2013.

RÅNBY, B. G.; RABEK, J. F. Photodegradation and photo-oxidation of synthetic polymers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. V. 15, p. 237-247, 1989.

RODRIGUES F, M. G. et al. Antioxidative properties of hydrogenated cardanol for cotton biodiesel by PDSC and UV/VIS. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 2, p. 605–609, 2009.

SAKTHIVEL, R. et al. A review on the properties, performance and emission aspects of the third generation biodiesels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. 5, p. 2970–2992, 2018.

SALUJA, R. K.; KUMAR, V.; SHAM, R. Stability of biodiesel – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 866–881, 2016.

SERRANO, M. et al. Influence of blending vegetable oil methyl esters on biodiesel fuel properties: Oxidative stability and cold flow properties. **Energy**, v. 65, p. 109–115, 2014.



SILVA DE SOUSA, L.; DE MOURA, C. V. R.; DE MOURA, E. M. Influence of binary, ternary and quaternary mixtures on oxidative stability and study of kinetics and thermodynamic parameters of the degradation process of soybean biodiesel. **Fuel**, v. 259, n. July 2019, p. 1–15, 2020.

SINGH, D. et al. Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: A review. **Fuel**, v. 253, n. March, p. 60–71, 2019.

VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI, D. S. Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. March, p. 2017–2028, 2017.

WAYNICK, J. A. Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products CRC Project No. AVFL-2b. **Technical Literature Review**, n. August, p. 1–51, 2005.

PADULA, A. D. et al. The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects. *Energy Policy*, v. 44, p. 395–405, 2012.

PARENTE, E. J. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. **Fortaleza: Tecbio**, 2003.

PAULA, R. S. F. et al. Castor–babassu biodiesel blends: estimating kinetic parameters by Differential Scanning Calorimetry using the Borchardt and Daniels method. *SN Applied Sciences*, v. 1, n. 8, p. 1–7, 2019.

PERUMAL, V.; ILANGKUMARAN, M. Experimental analysis of operating characteristics of a direct injection diesel engine fuelled with *Cleome viscosa* biodiesel. *Fuel*, v. 224, n. March, p. 379–387, 2018.

QUÍMICA, D. DE; ESTADUAL, U. Extraction and Evaluation of Fatty Acid Compositon of *Orbignya phalerata* Martius Oils (Arecaceae) from Maranhão State, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 24, n. 2, p. 355–362, 2013.

RINALDI, R. et al. SÍNTESE DE BIODIESEL: UMA PROPOSTA CONTEXTUALIZADA DE EXPERIMENTO PARA LABORATÓRIO DE QUÍMICA GERAL. *Quimica Nova*, v. 30, n. 5, p. 1374–1380, 2007.

RODRIGUES F, M. G. et al. Antioxidative properties of hydrogenated cardanol for cotton biodiesel by PDSC and UV/VIS. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 97, n. 2, p. 605–609, 2009.

SAKTHIVEL, R. et al. A review on the properties, performance and emission aspects of the third generation biodiesels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 82, n. 5, p. 2970–2992, 2018.

SALUJA, R. K.; KUMAR, V.; SHAM, R. Stability of biodiesel – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 62, p. 866–881, 2016.

SÁNCHEZ, A. S. et al. Alternative biodiesel feedstock systems in the Semi-arid region of Brazil: Implications for ecosystem services. *Renewable and Sustainable Energy*

Reviews, v. 81, n. June, p. 2744–2758, 2017.

SERRANO, M. et al. Influence of blending vegetable oil methyl esters on biodiesel fuel properties: Oxidative stability and cold flow properties. *Energy*, v. 65, p. 109–115, 2014.

SINGH, D. et al. Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: A review. *Fuel*, v. 253, n. March, p. 60–71, 2019.

SURESH, M.; JAWAHAR, C. P.; RICHARD, A. A review on biodiesel production, combustion, performance, and emission characteristics of non-edible oils in variable compression ratio diesel engine using biodiesel and its blends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 92, n. April 2017, p. 38–49, 2018.

TEIXEIRA, L. S. G. et al. Characterization of beef tallow biodiesel and their mixtures with soybean biodiesel and mineral diesel fuel. *Biomass and Bioenergy*, v. 34, n. 4, p. 438–441, 2010.

TOMIĆ, M. et al. Effects of accelerated oxidation on the selected fuel properties and composition of biodiesel. *Fuel*, v. 235, n. June 2018, p. 269–276, 2019.

VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI, D. S. Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 82, n. March, p. 2017–2028, 2018.

VEGA-LIZAMA, T. et al. Thermogravimetric analysis as a rapid and simple method to determine the degradation degree of soy biodiesel. *Fuel*, v. 156, p. 158–162, 2015.

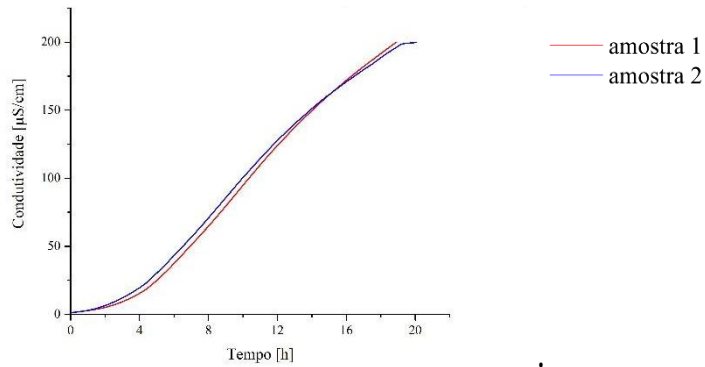
WISNIEWSKI, A. et al. Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Chemical composition. *Fuel*, v. 89, n. 3, p. 563–568, 2010.

YUAN, M. H. et al. Dependence of cold filter plugging point on saturated fatty acid profile of biodiesel blends derived from different feedstocks. *Fuel*, v. 195, p. 59–68, 2017.

## APÊNDICE

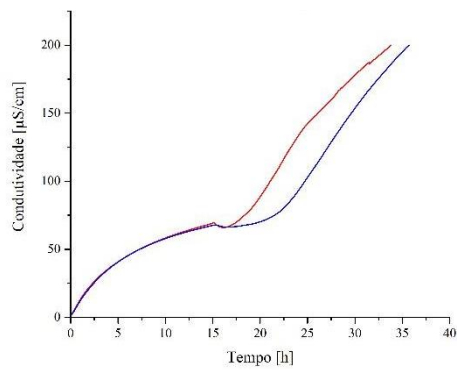
## CURVAS DE ESTABILIDADE DOS ENSAIOS RANCIMAT

## APÊNDICE A - BOB PURO



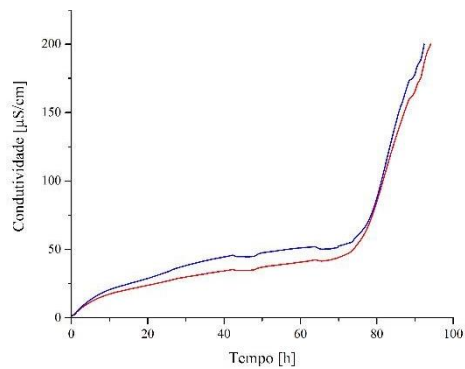
†

## APÊNDICE B - BOB CH/500PPM



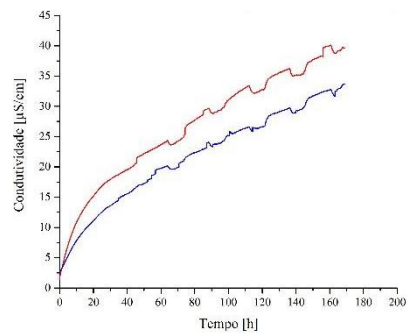
†

## APÊNDICE C - BOB IONOL/500PPM



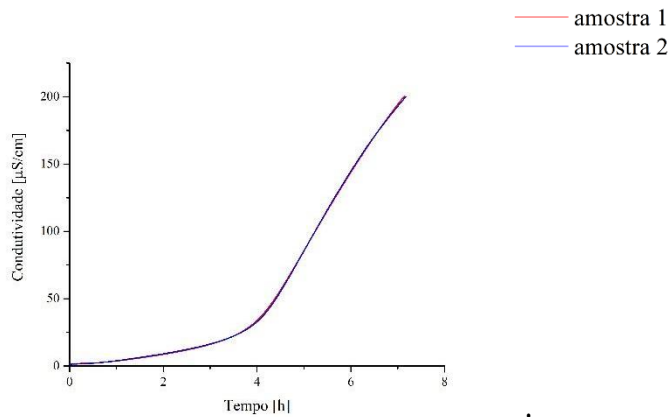
†

## APÊNDICE D - BOB NAUGALUBE/500PPM



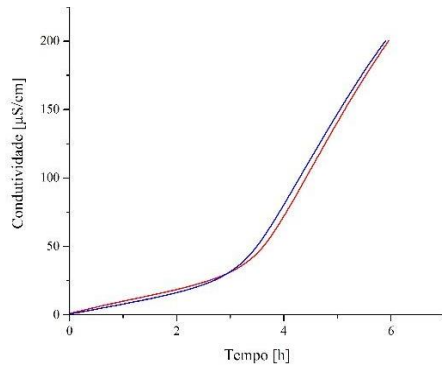
†

## APÊNDICE E - BORF PURO



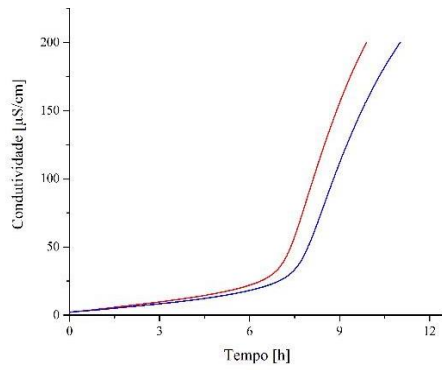
†

## APÊNDICE F - BORF CH/500PPM



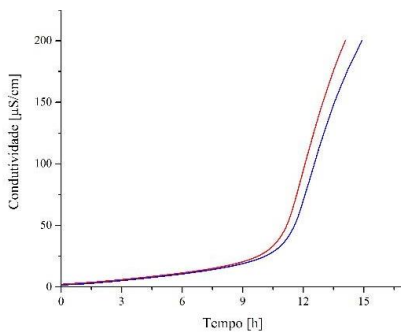
†

## APÊNDICE G - BORF IONOL/500PPM



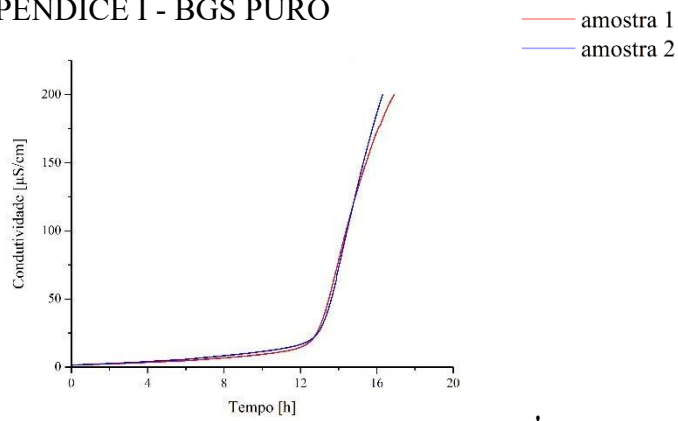
†

## APÊNDICE H - BORF NAUGALUBE/500PPM



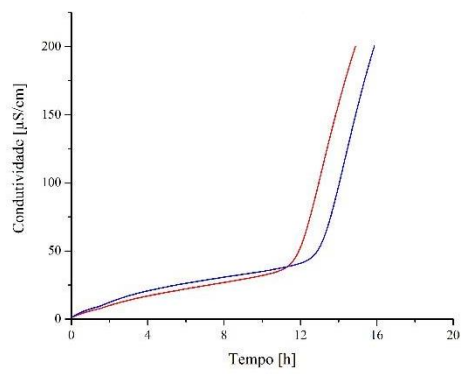
†

## APÊNDICE I - BGS PURO



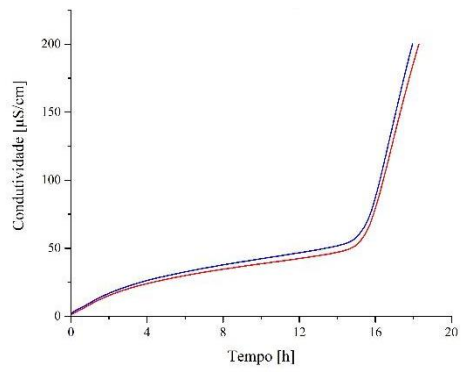
†

## APÊNDICE J - BGS CH/500PPM



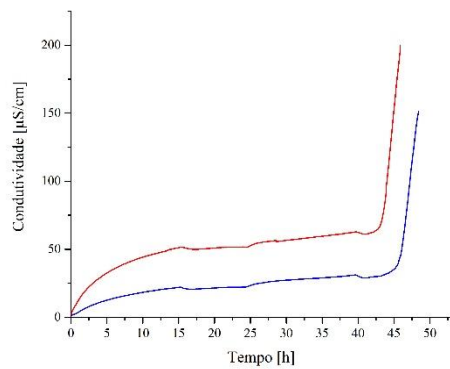
†

## APÊNDICE K - BGS IONOL/500PPM



†

## APÊNDICE L - BGS NAUGALUBE/500PPM



†

†Fonte: dados da pesquisa

## ANEXO

COMPROVANTES DE TRABALHOS APRESENTADOS EM  
CONGRESSOSANEXO A - METODOLOGIAS DE TRATAMENTO DE ÓLEO  
RESIDUAL PARA PRODUÇÃO DE BIODIESELANEXO B - AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ANTIOXIDANTE DE  
COMPOSTOS DERIVADOS DO LCC EM BIODIESEL DE ÓLEO RESIDUALANEXO C - PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE COCO (COCOS  
NUCÍFERA L.)

## ANEXO D - BIODIESEL DE ÓLEO DE BABAÇU: AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA NA PRESENÇA DE ANTIOXIDANTES NATURAIS E SINTÉTICOS



## ANEXO E - DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE E VISCOSIDADE DAS MISTURAS BIODIESEL DE BABAÇU/ÓLEO RESIDUAL



## ANEXO F - PRÉ-TRATAMENTO DO SEBO BOVINO PARA POSTERIOR TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA



## ANEXO G - ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO CARDANOL HIDROGENADO NO BIODIESEL DE BABAÇU

