



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



TESE DE DOUTORADO

**Estudo da Estabilidade Oxidativa do Biodiesel de Soja
sob Condições de Armazenamento**

Maria Aparecida Serejo Vale



João Pessoa – PB

Agosto - 2011



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



Estudo da Estabilidade Oxidativa do Biodiesel de Soja Sob Condições de Armazenamento

Maria Aparecida Serejo Vale

Tese apresentada ao Centro de
Ciências Exatas e da Natureza,
Universidade Federal da Paraíba,
em cumprimento às exigências
para obtenção do título de Doutor
em Química.

Orientador: Prof Dr Fernando Carvalho Silva

Co-orientador: Prof Dr. Antonio Gouveia de Souza

João Pessoa – PB

Agosto - 2011

V149e Vale, Maria Aparecida Serejo.

Estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja sob condições de armazenamento / Maria Aparecida Serejo Vale. - João Pessoa, 2011.
104f.

Orientador: Fernando Carvalho Silva

Co-orientador: Antonio Gouveia de Souza

Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN

1. Química. 2. Biodiesel de soja. 3. Estabilidade oxidativa. 4. Armazenamento.

UFPB/BC

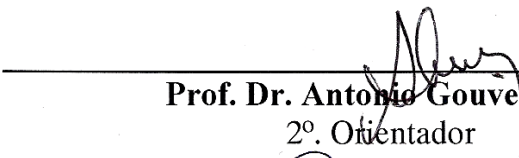
CDU: 54(043)

Estudo da Estabilidade Oxidativa do Biodiesel de Soja sob Condições de Armazenamento.

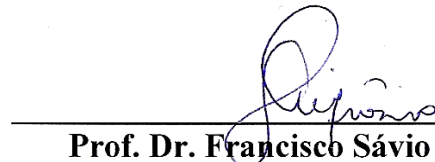
Aprovada pela banca examinadora:



Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva
Orientador/Presidente



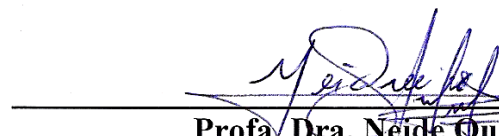
Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
2º. Orientador



Prof. Dr. Francisco Sávio Mendes Sinfrônio
Examinador



Profa. Dra. Lenilde Mérgia Ribeiro Lima
Examinadora



Profa. Dra. Neide Queiroz
Examinadora



Profa. Dra. Antonia Lúcia de Souza
Examinadora

Dedico

A Jesus Cristo de Nazaré por ter dado a sua vida por
amor à humanidade

Aos meus pais José de Ribamar e Maria José,
exemplos de amor e sabedoria

Aos meus Filhos Igor e Júnior, bênçãos do Senhor na
minha vida

Ao Meu marido Gelson, companheiro e amigo de
todas as horas

Às minhas irmãs Marizele e Marizelma, irmãs e
amigas

Aos Meus Sobrinhos Bruno, Débora e Emily, pérolas
divinas

Aos meus cunhados irmãos, Jorge e Tonho,
exemplos de fidelidade e carinho

E em especial ao meu tio Quinhô (*in memoriam*),
pelo amor, carinho e dedicação dispensados a mim
nos últimos dias de sua vida.

Agradecimentos

- Ao meu Deus todo Poderoso, na pessoa de Jesus Cristo, que me concedeu mais essa vitória.
- Aos meus familiares pelas orações, apoio, carinho, compreensão, encorajamento nas horas mais difíceis.
- Ao Prof. Dr Antonio Gouveia de Souza pela oportunidade de poder executar este trabalho e por conceder todo apoio e orientação na hora em que mais necessitei. Muito obrigada professor.
- Ao Prof. Dr Fernando Carvalho Silva pela orientação, paciência e oportunidade de realização deste trabalho.
- Ao Prof. Dr Adeilton pelas contribuições dispensadas.
- Ao Prof. Dr Sávio pelas orientações, contribuições dispensadas a este trabalho.
- Ao Prof. Dr Thomas pelo profissionalismo, ética que sempre demonstrou.
- À minha amiga Lú (Luzenir) pelo companheirismo, cumplicidade, apoio, ajuda, incentivo, compreensão e solidariedade no momento de perda que passei.
- À Profª Dra Marta Célia pela orientação, contribuição, incentivo e companheirismo.
- À querida Kiany, sinônimo de competência, ética, solidariedade e integridade. Agradeço pelo acolhimento (desde os meus primeiros momentos no grupo), carinho, contribuição e pelas orientações seguras, diversas vezes solicitadas e prontamente atendidas.
- À minha amiga mui amada Djá (benção do Senhor na minha vida) a quem aprendi amar e respeitar, pelo apoio, carinho, dedicação e pelas ajudas que diversas vezes foram solicitadas e prontamente atendidas.
- Ao parceiro Sérgio (amigo e irmão em Cristo), peça fundamental desta realização. Obrigada pela dedicação, fidelidade, disponibilidade e responsabilidade dedicadas neste trabalho.
- A Milena e Regina, que também fizeram parte e contribuíram muito para esta realização, pela contribuição nas realizações dos experimentos.
- Ao amigo Antônio Carlos pela disponibilidade em compartilhar seu conhecimento tantas vezes solicitado.

- A Thaís e Glene pela realização dos ensaios de Rancimat.
- Ao “Seu Sandro”, pela humildade, bondade e por estar sempre disponível quando solicitado.
- A Mitchell, pela sua disponibilidade a me ajudar nas minhas dificuldades com o *Origin*, principalmente com os gráficos. Deus te retribua em triplo, quádruplo, quántuplo,...
- A todos os colegas do Núcleo de biodiesel pela colaboração, contribuição, amizade e pelos momentos agradáveis.
- Ao meu grande amigo “excêntrico” Fábio França (companheiro desta viagem, embarcamos juntos e sairemos juntos), pela força, encorajamento, paciência, ajuda dispensados nessa jornada.
- Aos colegas do LACOM em especial Andréia Suame, Manoel, Pedro, Rebeca, Cleidiane, pela acolhida e receptividade concedida e a Evoneide, Neide, Werbet, Sr. Rogério, Lúcia por se disporem em realizar as análises que faltavam para a conclusão deste trabalho.
- A todos que de forma direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

Título: Estudo da Estabilidade Oxidativa do Biodiesel de Soja sob Condições de Armazenamento.

Autora: Maria Aparecida Serejo Vale

Orientadores: Prof Dr Fernando Carvalho Silva

Prof Dr Antonio Gouveia de Souza

Resumo

Um aspecto relevante que afeta a qualidade do biodiesel diz respeito à sua suscetibilidade à oxidação. Esta característica deve-se à presença de cadeias carbônicas, como as dos ésteres de ácidos graxos insaturados que compõem o biodiesel. À medida que se formam compostos de degradação diminui a estabilidade oxidativa dos ésteres. Esse controle se faz necessário para que se possam avaliar as condições de armazenamento e evitar processos indesejáveis de degradações. Portanto, o presente trabalho buscou avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja, obtido através das rotas metílica e etílica, via catálise, básica durante um período de 12 meses de armazenamento a 43 °C. O acompanhamento do processo oxidativo deu-se através de métodos não acelerados (índice de acidez, viscosidade cinemática e densidade relativa) e acelerados (Rancimat, PDSC e PetroOxy). A caracterização físico-química indicou que os parâmetros analisados se encontraram dentro dos limites estabelecidos pelo regulamento técnico da ANP, com exceção do índice de estabilidade oxidativa cujos valores foram 3,58 e 3,88 h para o BMS e BES, nesta ordem. As análises da composição química relataram predominância do éster linoléico em ambas as amostras (43,8 % para o BMS e 45,7 para o BES) e confirmaram a transformação dos ácidos graxos em ésteres. Os índices de acidez, em ambas as amostras apresentaram-se dentro do limite máximo exigido pela resolução vigente, aumentando consideravelmente nos meses seguintes. Tanto a viscosidade quanto a densidade aumentaram em função do tempo, porém não excederam o limite estabelecido pela ANP. Evidenciou-se excelente correlação direta entre o índice de acidez, viscosidade e densidade, e destes com Rancimat. Na avaliação do processo oxidativo, por meio dos métodos acelerados, o BES apresentou-se mais estável à oxidação do que o BMS. Apresentando, no final do armazenamento, 0,83 h pelo método Rancimat, 18,7 e 17,6 min por PDSC e PetroOXY, respectivamente.

Palavras-Chave: Biodiesel de soja, Estabilidade oxidativa, armazenamento

Title: Study of the Oxidative Stability of Biodiesel Soy under conditions of storage.

Author: Maria Aparecida Serejo Vale

Advisers: Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva

Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

Abstract

A relevant aspect which affects the biodiesel quality deals with its susceptibility to oxidation. This distinctive feature is due to the presence of carbon chains like those ones of esters of unsaturated fatty acids which composes biodiesel. As it is formed the composite of degradation diminishes the oxidative stability of esters. This control reveals needs in order it can be evaluated the storage conditions and avoid undesirable processes of degradations. Therefore the present paper tried to evaluate the oxidative stability of soy biodiesel, obtained through methyl and ethyl routes via basic catalysis during a period of 12 months of storage under 43°C. The monitoring of the oxidative process occurred through not accelerated (acidity index, kinematic viscosity and relative density) and accelerated (Rancimat, PDSC and PetroOxy). The physicochemical characterization pointed that analysed parameters were found within the established limits by ANP technical regulation, except oxidative stability indexes whose values were 3,58h and 3,88h to BMS and BEE, in this succession. Chemical composition analysis related predominance of linoleic ester in both samples (43,8 % to BMS and 45,7 to the BES) and confirmed the transformation of fatty acids in esters. The acid indexes, in both samples, presented themselves within the maximal limit demanded by the in effects resolution, increasing considerably following months. Both viscosity and density augmented in a time function, however they did not exceed the established limit by ANP. Showed to be excellent direct correlation between the acid number, viscosity and density, and these with Rancimat. In the evaluation of oxidative process, using accelerated methods, BES presented more stable to oxidation than BMS. Presenting, at the end of storage, 0.83 h by Rancimat method, 18.7 and 17.6 min for PDSC and PetroOXY, respectively.

Key-words: Soy Biodiesel, Oxidative Stability, Storage.

SUMÁRIO

1 Introdução.....	2
2 Objetivo.....	6
2.1 Objetivo Geral	6
2.2 Objetivos específicos	6
3 Fundamentação Teórica	8
3.1 Biodiesel	8
3.1.2 Reação de transesterificação e fatores que a influenciam	12
3.1.3 Parâmetros de qualidade	14
3.2 Composição química do óleo de soja.....	14
3.3 Biodiesel derivado do óleo de Soja	18
3.3.1 Síntese e caracterização de biodiesel derivado do óleo de soja	19
3.4 Estabilidade à oxidação do biodiesel	21
3.4.1 Processo hidrolítica.....	22
3.4.2 Processos Oxidativos	23
3.4.2.1 Termoxidação	23
3.4.2.2 Autoxidação.....	23
3.4.2.3 Fotoxidação	26
3.5 Métodos de determinação da estabilidade oxidativa em biodiesel	28
3.6 Métodos analíticos para monitoramento da qualidade do biodiesel durante o armazenamento.....	33
4 Procedimento Experimental.....	38
4.1 Preparação do óleo de soja	38
4.2 Obtenção das amostras de biodiesel.....	38
4.3 Métodos analíticos de caracterização da qualidade dos BES e BMS antes do armazenamento	40
4.4 Procedimento de Armazenagem.....	40
4.5 Composição química dos BES e BMS.....	41
4.5.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	41
4.5.2 Identificação dos ésteres de ácidos graxos por cromatografia–CG/MS	41
4.6 Monitoramento do processo oxidativo dos BES e BMS durante o período de armazenamento	43
4.6.1 Rancimat (EN 14112)	43
5 Resultados e Discussão.....	45
5.1 Caracterização do BES e do BMS antes do armazenamento.....	45
5.2 Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho.....	48

5.3 Perfil cromatográfico dos biodieseis antes do armazenamento.....	50
5.4 Composição dos ésteres saturados e insaturados dos BES e BMS antes e após armazenamento.....	52
5.5 Monitoramento do processo oxidativo do BES e BMS durante o período de armazenamento	55
5.5.1 Umidade e índice de acidez	56
5.5.2 Viscosidade cinemática a 40 °C.....	58
5.5.3 Densidade Relativa a 20 °C	59
5.5.4 Ensaio de estabilidade oxidativa dos BES e BMS	63
5.5.4.1 Estabilidade oxidativa por Rancimat (EN 14112).....	63
5.5.4.2 Estabilidade termoxidativa por PDSC - Modo isotérmico	65
5.5.4.3 PetroOXY.....	67
6 Conclusões.....	71
Referências	74
Anexo	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Produção Nacional de B100 (em m ³). Fonte: ANP/SRP (Boletim mensal de biodiesel Jul/11)	9
Figura 3.2: Principais fontes oleaginosas para a produção de biodiesel no Brasil (ANP, 2010)	11
Figura 3.3: Reação de transesterificação ou alcoólise de triacilglicerídeos (Suarez <i>et al.</i> , 2009)	12
Figura 3.4: Ácidos majoritários do óleo de soja. Adaptado de Iha e Suarez (2009)	16
Figura 3.5: Estrutura química dos tocoferóis. Adaptado de Lima e Gonçalves (1997)	17
Figura 3.6: Esquema das principais reações ocorridas durante o processo de peroxidação lipídica. (Índice: LH-espécie graxa; L-radical alquila; LOO-peróxido; LOOH-hidroperóxido)	25
Figura 3.7: Reação entre oxigênio singlete e olefina formando hidroperóxido, que pode ser decomposto dando início ao processo de autoxidação (Adaptado de Albuquerque, 2010)	27
Figura 3.8: Teste Rancimat: ensaio de estabilidade oxidativa (SANTOS, 2008)	30
Figura 5.1: Cromatograma do padrão de alfa-tocoferol (5 mgL ⁻¹), do óleo de soja refinado e dos BES e BMS	47
Figura 5.2: Espectros de Infravermelho do óleo de soja, BMS e BES	49
Figura 5.3: Cromatograma do biodiesel etílico (a) e metílico (b) de soja	51
Figura 5.4: Composição dos ésteres saturados e insaturados do BES (a) e BMS (b) no mês zero e nos 12 meses de armazenamento	53
Figura 5.5: Cromatograma dos biodieseis de soja antes e após armazenamento	54
Figura 5.6: Variação dos ésteres oléico, linoléico e linolênico dos BMS (a) e BES (b) no tempo zero e após armazenamento	55
Figura 5.7: Teor de água (mg/Kg) do BES e BMS puros obtidos pela rota etílica e metílica de soja durante o armazenamento	56

Figura 5.8: Índice de acidez do BES e BMS durante o período de 12 meses de armazenamento	57
Figura 5.9: Variação da viscosidade cinemática a 40 °C do BES e BMS durante o armazenamento	58
Figura 5.10: Densidade a 20 °C do BES e BMS em função do tempo de armazenamento	60
Figura 5.11: Curvas de correlação entre a viscosidade e a acidez do BMS e BES	61
Figura 5.12: Curvas de correlação entre densidade e a acidez do BMS e BES	62
Figura 5.13: Curvas de correlação entre densidade e viscosidade do BMS e BES	63
Figura 5.14: Evolução dos Períodos de Indução do BMS e BES durante o armazenamento obtido pelo método EN 14112	63
Figura 5.15: Correlações entre os métodos Índice de acidez (a), Viscosidade (b) e Densidade (c) em função do método Rancimat	65
Figura 5.16: Curvas Isotérmicas referentes aos BMS (a) e BES (b) a temperatura de 110 °C	66
Figura 5.17: Tempos de Indução dos BMS (a) e BES (b) determinados por PetroOXY	68

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Comparação de algumas fontes de matéria-prima para a produção de biodiesel (Suarez <i>et al.</i> , 2009)	10
Tabela 3.2: Composição de ácidos graxos no óleo de soja	15
Tabela 3.3: Propriedades físico-químicas do óleo de soja	18
Tabela 3.4: Velocidades relativas (em segundos) da autoxidação e fotoxidação do oleato, linoleato e linolenato (Gunstone, 2005)	26
Tabela 3.5: Métodos para avaliação da estabilidade à oxidação do biodiesel realizado por Silva <i>et al.</i> (2008)	31
Tabela 4.1: métodos analíticos utilizados na caracterização dos BMS e BES antes e após armazenamento	40
Tabela 4.2: Condições de programação da temperatura do forno para determinação de teor de ésteres	42
Tabela 5.1: Características físico-químicas do biodiesel metílico e etílico de soja puro antes do armazenamento	45
Tabela 5.2: Concentração do α -tocoferol do óleo, BES e BMS	46
Tabela 5.3: Absorção na região do infravermelho do óleo, BMS e BES	48
Tabela 5.4: Composição dos ésteres de ácidos graxos alquílicos dos BMS e BES	52
Tabela 5.5: Período de Indução à oxidação antes e após o armazenamento.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT**–Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ANP**–Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis
- ANVISA**–Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- AOCS**–American Oil Chemists’ Society
- ASTM**–American Society for Testing and Materials
- BES**–Biodiesel etílico de soja
- BIOSTAB**–Estabilidade do Biodiesel
- BMS**–Biobiesel metílico de soja
- CEN**–Comité Européen de Normalisation
- CG-EM**–Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas;
- CNPE**–Conselho Nacional de Política Energética
- CONAB**–Companhia Nacional de Abastecimento
- DOU**–Diário Oficial da União
- DSC**–Calorimetria Exploratória Diferencial
- EMBRAPA**–Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
- EPA**–Environment Protection Agency
- ISO**–International Organization for Standardization
- LACOM**–Laboratório de Combustíveis e Materiais
- LAPQAP**–Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo
- PDSC**–Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada
- PI**–Período de Indução
- prEN**–European Standards
- RM**–Razão molar
- SMAOFD**–Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives
- SRP**–Superintendência de Refino e Processamento de Gás Natural
- TG**–Termogravimetria

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

Na década de 1970, com a crise do petróleo, o homem buscou fontes alternativas de energia, gerando uma nova consciência mundial. A maioria dos países intensificou pesquisas para viabilizar o uso de biomassa para fins energéticos.

O Brasil, como importador de petróleo da época, foi gravemente afetado durante essa crise. A partir de então, desenvolveu programas com objetivo de diminuir a demanda por combustível derivado do petróleo, como o PROÁLCOOL, cujo monopólio da PETROBRAS, a eliminação de incentivos à produção de álcool e a estabilização do preço do petróleo prejudicaram o sucesso do programa; e o PRODIESEL, que visava obter um combustível alternativo ao diesel mineral a partir de óleos vegetais, vindo a fracassar em decorrência da diminuição de preço dos barris de petróleo e o desinteresse da PETROBRAS (Magalhães *et al.*, 1991).

Uma nova história no cenário energético brasileiro começou a ser estabelecida em 2003 com a descoberta de novas bacias petrolíferas e com a descoberta de um novo campo de extração de petróleo, na chamada camada pré-sal, em 2007 (Bordes, 2010).

Apesar de todo esse avanço, o Brasil tem investido em novas pesquisas como fontes renováveis e alternativas ao petróleo, dentre elas o biodiesel. Após a portaria nº 702 de 30 de outubro de 2002 do Ministério da Ciência e Tecnologia, que instituiu o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel – PROBIODIESEL, o biodiesel passou a ser tecnologicamente uma peça fundamental na matriz energética brasileira. Esse programa teve por objetivo promover o desenvolvimento científico e tecnológico do biodiesel obtido a partir da transesterificação de óleos vegetais puros e/ou residuais por via etílica, sendo instituído oficialmente a partir da lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 (Silva, 2005).

O biodiesel apresenta um potencial promissor em todo o mundo como combustível, em virtude da sua enorme contribuição ambiental, e como fonte estratégica de energia renovável, em substituição ao óleo diesel e a outros combustíveis fósseis. Por outro lado, estudos revelam que ele sofre degradação mais rapidamente do que o diesel de petróleo, que mantém suas propriedades praticamente inalteradas por um longo período de armazenamento. No biodiesel, os processos oxidativos que ocorrem durante o armazenamento, têm como principais propagadores a presença de oxigênio, traços de metais, temperatura e teor de insaturações dos ácidos graxos.

À medida que esses processos avançam, as propriedades do combustível são alteradas e produtos indesejáveis (polímeros, ácidos carboxílicos e peróxidos) são formados, podendo gerar corrosão no motor e entupimento de filtros e sistema de injeção eletrônica. (Silva, 2006). Assim, para assegurar um produto adequado à utilização, a ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), através da Resolução de Nº 7/2008, determinou as características físico-químicas que um biodiesel tem de possuir para que o produto seja comercializado no mercado brasileiro.

Essas características são fortemente influenciadas pelas propriedades individuais dos ésteres dos ácidos graxos que compõe o biodiesel (KNOTHE, 2005). Dessa forma, alguns desses parâmetros não são atingidos.

A estabilidade oxidativa é um desses parâmetros. Dependendo da fonte oleaginosa o biodiesel não atinge o limite mínimo de 6 h, determinado pela norma EN 14112, exigido pela ANP. O biodiesel de soja é um exemplo a esse fato, cujo índice apresenta-se abaixo do estabelecido.

Diante desse fato, nos últimos anos, inúmeras pesquisas relacionadas à estabilidade oxidativa do biodiesel de soja têm sido realizadas. Destacam-se as que buscam controlar e/ou avaliar a

oxidação por meio de adição de aditivos antioxidantes; misturas de biodiesel de diferentes oleaginosas em proporções definidas e por meios de misturas binárias (biodiesel/diesel). Entretanto, poucos trabalhos reportam o comportamento desse biodiesel puro durante um longo período de armazenamento a fim de compreender a influência das condições no processo oxidativo. Nesse segmento, a BIOSTAB (estabilidade do biodiesel), utilizando biodiesel metílico de canola, de girassol, de fritura e de sebo animal, desenvolveu um projeto que teve como um dos objetivos avaliar as condições de armazenamento, por seis meses, com a finalidade de estabelecer critérios e métodos analíticos a serem usados para determinar a estabilidade à oxidação.

Portanto, diante das necessidades abordadas, o enfoque dado a esse trabalho foi o de obter o biodiesel de soja, via rotas metílica e etílica, e avaliar o perfil da estabilidade oxidativa durante o armazenamento prolongado sob temperatura de 43 °C, através dos parâmetros índice de acidez, viscosidade, densidade e índice de estabilidade oxidativa.

Capítulo 2

Objetivo

2. Objetivo

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho visa investigar a estabilidade oxidativa do biodiesel puro de soja obtido através das rotas metílica e etílica via catálise básica, durante um período de 12 meses de armazenamento a 43 °C.

2.2 Objetivos específicos

- a) Obter os biodieseis metílicos e etílicos por catálise básica a partir do óleo de soja previamente caracterizado;
- b) Determinar as características físico-químicas dos biodieseis obtidos antes do armazenamento;
- c) Caracterizar os biocombustíveis através da espectroscopia na região do infravermelho e do perfil cromatográfico;
- d) Verificar o comportamento oxidativo das amostras, segundo alguns parâmetros físico-químicos estabelecidos pelo regulamento técnico nº 1/2008, anexo a Resolução 7/2008 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).
- e) Estudar a estabilidade oxidativa dos biodieseis através dos métodos EN 14112 (Rancimat), PDSC e PetroOXY.
- f) Avaliar a relação entre os métodos utilizados na investigação oxidativa dos biocombustíveis.

Capítulo 3

Fundamentação Teórica

3 Fundamentação Teórica

3.1 Biodiesel

Quimicamente, o biodiesel é definido como um combustível constituído por ésteres monoalquílicos de ácidos graxos derivados de lipídios de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais. Esse processo caracteriza-se pela reação entre triacilgliceróis, etanol ou metanol catalisado por ácidos ou bases de Brønsted (Schuchardt *et al.*, 1998; Zagonel e Ramos, 2001; Ferrari *et al.*, 2005). Sua utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores a diesel em que haja necessidade de nenhuma modificação no motor (Lue *et al.*, 2001).

Na *Environment Protection Agency* (EPA) dos Estados Unidos da América, o biodiesel encontra-se registrado como combustível e como aditivo para combustíveis, podendo ser usado puro (B100), em mistura com o diesel de petróleo (B20), ou numa proporção baixa como aditivo de 1 a 5% (Costa Neto *et al.*, 2000). Já no Brasil, desde 01 de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado encontra-se aditivado com 5% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel.

Após a implantação do Plano Nacional de Produção do Biodiesel tem sido observado um aumento considerável na evolução da produção do biodiesel no Brasil entre os anos 2005 a 2010 (Figura 3.1).

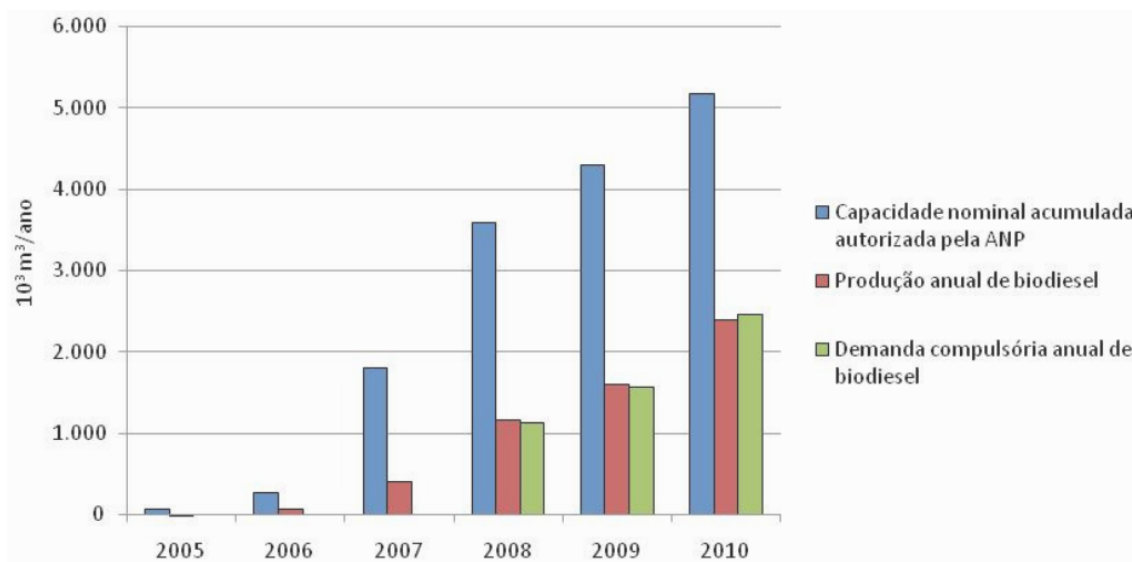


Figura 3.1: Produção Nacional de B100 (em m³). Fonte: ANP/SRP (Boletim Mensal de Biodiesel Jul/11)

No Brasil, existem atualmente 67 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação, equivalente a uma capacidade total autorizada de 17.712,95 m³/dia. Destas 67 plantas, 61 possuem autorização para comercializar o biodiesel produzido, correspondendo a 17.015,25 m³/dia de capacidade autorizada para comercialização (ANP, 2011).

3.1.1 Matérias primas para produção de biodiesel

As matérias primas utilizadas na produção de biodiesel são óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais. Os principais componentes dessas matérias são os ácidos graxos que podem estar livres ou esterificados com glicerol nas formas de mono, di ou triacilglicerídeos. A viabilidade técnica e econômica do uso dessas matérias primas e seu uso dependem naturalmente das propriedades físico-químicas e da reatividade das mesmas, visto que cada uma varia em função da sua composição (Moretto, 1998).

Alternativas como o pinhão manso e as microalgas apontam como boas perspectivas para a produção de biodiesel. O pinhão-manso, por ser perene e por se adaptar facilmente em regiões

semiáridas, tem sido apontado como ideal para a produção de óleos no Nordeste brasileiro, utilizando a agricultura familiar. Outro ponto favorável em relação ao pinhão diz respeito à sua produtividade. Apesar de poucos estudos científicos, diversos pesquisadores são categóricos em afirmar que se pode obter por hectare até 2200 litros de óleo ao ano (Oliveira *et al.*, 2009).

Quanto às microalgas, os óleos extraídos desses vegetais possuem características físico-químicas similares aos dos óleos vegetais podendo, desta forma, serem usadas como matéria prima para o biodiesel (Teixeira e Morales, 2006; Torrey, 2008).

Na Tabela 3.1 é expresso um resumo comparativo entre as produtividades, por hectare, de diversas fontes de óleos e gorduras tradicionais, incluindo as microalgas.

Tabela 3.1: Comparação de algumas fontes de matéria-prima para a produção de biodiesel (Suarez *et al.*, 2009).

Fonte de biodiesel	Produtividade óleo (L ha⁻¹)	Área necessária (Mha)
Milho	172	1540
Soja	446	594
Canola	1190	223
Coco	2689	99
Óleo de palma	5950	45
Microalga*	136900	2
Microalga**	58700	4,5

*Variedades com 70% óleo (por peso) na biomassa;

**Variedades com 30% óleo (por peso) na biomassa.

Observa-se claramente, a partir desses dados, que a soja possui uma produtividade muito baixa em lipídeos, demandando uma enorme área de cultivo para suprir o mercado de biodiesel. Entretanto, dados mostram que a soja corresponde hoje a aproximadamente 90% da produção brasileira de óleos, o que faz com que seja a principal fonte oleaginosa na produção de biodiesel seguida da gordura bovina e o do algodão (Figura 3.2).

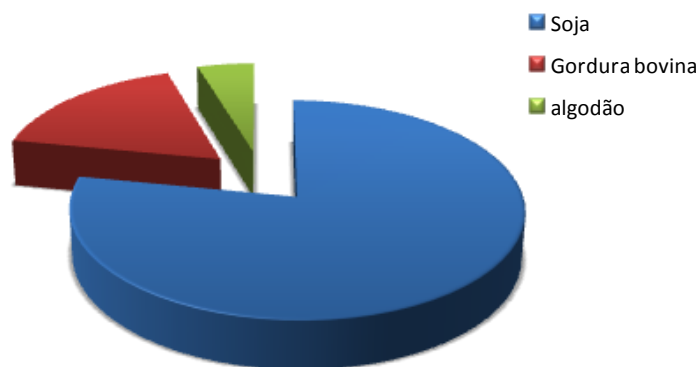


Figura 3.2: Principais fontes oleaginosas para a produção de biodiesel no Brasil (ANP, 2010).

As matérias primas provenientes das gorduras animais disponíveis no Brasil na produção do biodiesel são as gorduras bovinas, de aves e de suínos, e são produzidos em escala comercial (BIODIESELBR, 2009). Segundo levantamento realizado por Bellaver (2008), no Brasil sobra, por ano, cerca de 500 mil toneladas de gorduras provenientes do abate de animais, ressaltando-se que grande parte dessas gorduras não tem uso comercial.

Entre os materiais graxos residuais, os óleos de frituras representam um grande potencial de oferta na produção de biodiesel, superior a 30 mil toneladas por ano, tendo como possíveis fontes as lanchonetes e cozinhas industriais, indústrias onde ocorre a fritura de produtos alimentícios, esgotos municipais onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa e águas residuais de processos de indústrias alimentícias (BIODIESELBR, 2009).

A fim de garantir a qualidade do biodiesel, essas matérias primas devem passar por etapas de pré-tratamento ou de refino. A soja, por exemplo, possui um óleo rico em gomas e fosfolipídios, que devem ser retirados na etapa de degomagem. No caso dos óleos residuais, estes passarão por processos de pré-tratamento como filtragem e, em seguida, é realizada a correção da acidez, para só então serem manuseados na produção de biodiesel (Ramos *et al.*, 2003).

3.1.2 Reação de transesterificação e fatores que a influenciam

O principal processo industrial para obtenção do biodiesel é a transesterificação alcalina homogênea de óleos e gorduras (Figura 3.3). Portanto, a fim de aumentar o rendimento da reação, favorecer o deslocamento químico dos reagentes para os produtos e separar satisfatoriamente o glicerol, faz-se necessária uma razão de 3 mols do álcool para cada mol de triacilglicerídeos e excesso de álcool. Com relação aos catalisadores alcalinos, principalmente o KOH e NaOH, tornaram-se dominantes principalmente por seus baixos custos (Silva, 2005; Albuquerque, 2006; Suarez *et al.*, 2007, 2009).

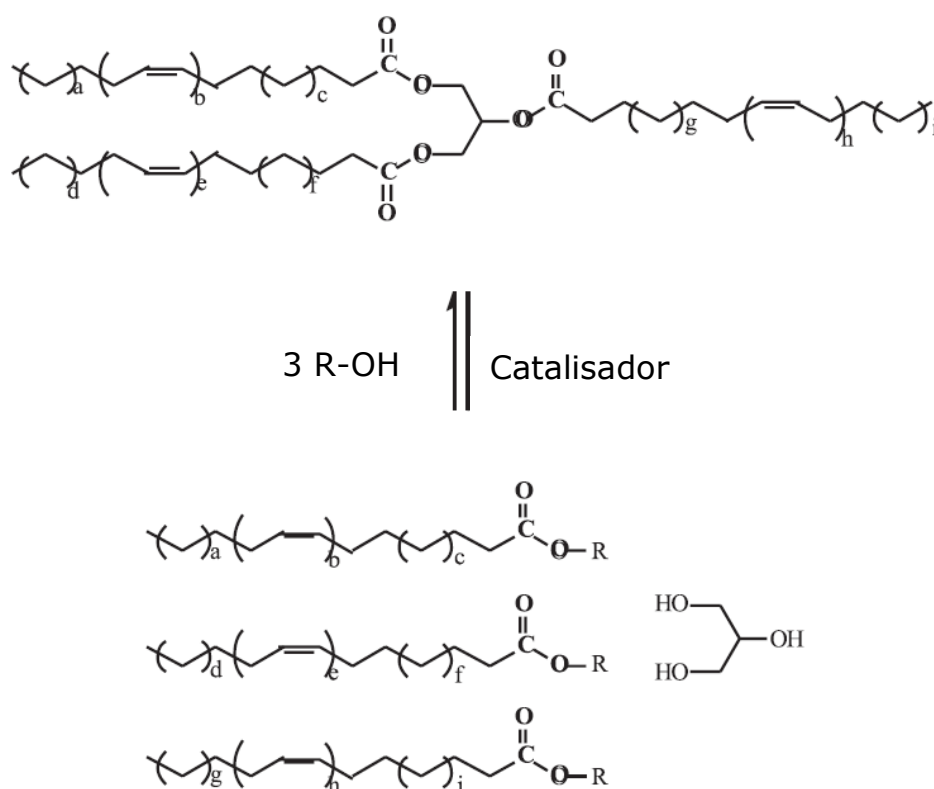


Figura 3.3: Reação de transesterificação ou alcoólise de triacilglicerídeos (Suarez *et al.*, 2009).

A transesterificação é diretamente atingida por diversos fatores que podem alterar a reação, como o tipo de óleo, tipo de álcool, razão molar entre o óleo e o álcool, quantidade e tipo de

catalisador assim como o tempo de reação (Albuquerque, 2006 e Santos, 2008).

Os alcoóis comumente usados na produção de biodiesel são o metanol e o etanol. O metanol, por ser um álcool oriundo do gás natural e do petróleo, não é renovável, ao contrário do etanol. No entanto, a utilização do metanol é preferível em relação ao etanol por ser mais barato e menos complexo o processo de obtenção do biodiesel comparado ao etanol. Por sua vez, o etanol, por ser um álcool produzido a partir de fontes renováveis, leva vantagens sobre o metanol do ponto de vista ambiental, não promovendo vultosas preocupações quanto à toxicidade. Outro ponto a favor da utilização do etanol no Brasil diz respeito à oferta que ocorre de forma disseminada em todo território nacional.

Em relação à catálise homogênea alcalina, é requerida que a matéria prima seja praticamente isenta de ácidos graxos livres, fosfatídeos e água, pois os ácidos graxos e fosfatídeos reagem rapidamente com catalisadores básicos tradicionais, formando sabões e consumindo parte do catalisador. Desta forma, para garantir a eficiência da reação, faz-se necessário excesso do catalisador. Contudo, a separação da glicerina e do biodiesel no final do processo torna-se difícil, o que pode inviabilizar ou onerar o processo de purificação do biodiesel com a lavagem (Marchetti *et al.*, 2007). Essa etapa também pode ser comprometida uma vez que a presença de água favorece a reação de hidrólise dos ésteres presentes e dos glicerídeos formando ácidos graxos que, por sua vez, consomem catalisador e formam mais sabão (Suarez *et al.*, 2007).

Uma solução para tal problema seria a adição de excesso de álcool e catalisadores, porém isto só é possível para teores não muito altos de impurezas, o que encarece o processo. Diante de toda essa dificuldade, torna-se limitado pela rota alcalina tradicional, o uso de óleos e gorduras brutas ou álcool hidratado, algo extremamente

desejável pelos produtores, pois seria muito difícil obter um biodiesel em conformidade com as especificações exigidas pela ANP.

Portanto, estudos no sentido de encontrar catalisadores alternativos que possibilitem aperfeiçoar os processos industriais de alcoólise de triacilglicerídeos têm se intensificado. O principal objetivo desses estudos é encontrar um processo onde as espécies cataliticamente ativas possuam menor sensibilidade à presença de ácidos graxos livres e água, facilitando a separação e purificação dos produtos no final da reação e possibilitando a recuperação e reutilização dos catalisadores (Suarez *et al.*, 2009).

3.1.3 Parâmetros de qualidade

A especificação de um combustível é pré-requisito para se ter um produto adequado à utilização e assegurar sua qualidade sob qualquer situação, assim como garantir os direitos dos consumidores e preservar o meio ambiente.

A Áustria foi o primeiro país a definir e aprovar especificações para o biodiesel, aplicados a ésteres metílicos de colza (Lobo *et al.*, 2009).

Atualmente as determinações das características físico-químicas do biodiesel são feitas conforme as normas nacionais da NBR e da ABNT, e das normas internacionais da ASTM, ISO, e do CEN. O anexo 1 apresenta a especificação do biodiesel puro (B100), regido pela Resolução ANP Nº 7/2008, exigida para que o produto seja utilizado no mercado brasileiro, com os seus respectivos limites e os métodos que devem ser empregados no seu controle de qualidade.

3.2 Composição química do óleo de soja

O óleo de soja é constituído por ácidos graxos saturados e insaturados. Os ácidos palmítico (C15:0), esteárico (C18:0), oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3) constituem em média 98% do teor de ácidos graxos do óleo (Tabela 3.2).

Tabela 3.2: Composição de ácidos graxos no óleo de soja

Ácidos graxos	Nº de Carbonos	Concentração (%)
Saturados		
Láurico	C 12:0	0,1 (máx)
Mirístico	C 14:0	0,2 (máx)
Palmítico	C 16:0	9,9-12,2
Esteárico	C 18:0	3-5,4
Araquídico	C 20:0	0,2-0,5
Behênico	C 22:0	0,3-0,7
Lignocérico	C 24:0	0,4(máx)
Insaturados		
Palmitoléico	C 16:1 (9)	Traços-0,2
Oléico	C 18:1 (9)	17,7-26
Linoléico	C 18:2 (9,12)	49,7-56,9
Linolênico	C 18:3 (9,12,15)	5,5-9,5
Gadoléico	C 20:1 (5)	0,1-0,3
Erúcico	C 22:1	0,3 (Max)

Fonte: EMBRAPA, 2006

Observa-se que dos 98% dos ácidos graxos que compõem o óleo de soja, mais da metade são insaturados, cujos majoritários corresponde ao monoinsaturado oléico (ácido (Z)-octadeca-9-enóico), linoléico (ácido (Z,Z)-octadeca-9,12-dienóico) e linolênico (ácido (Z,Z,Z)-octadeca-9,12,15-trienóico), denominados poliinsaturados (Figura 3.4).

Após a reação de transesterificação a proporção relativa dos ácidos é mantida constante, e tal característica é relativamente constante para a grande maioria dos óleos comerciais disponíveis no mercado.

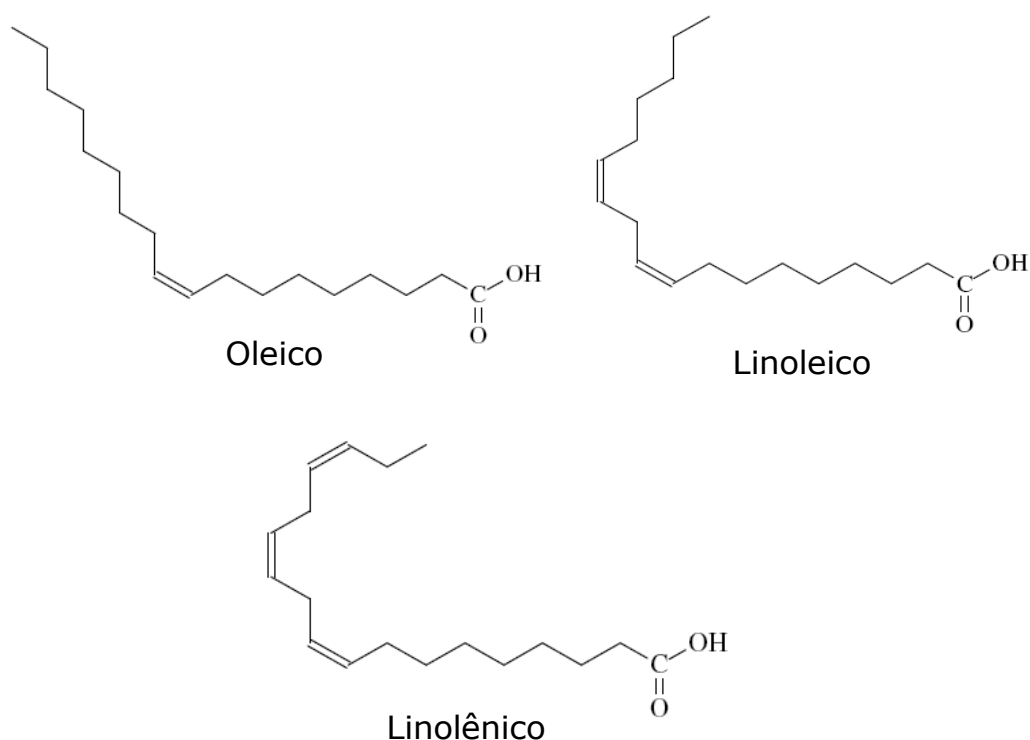


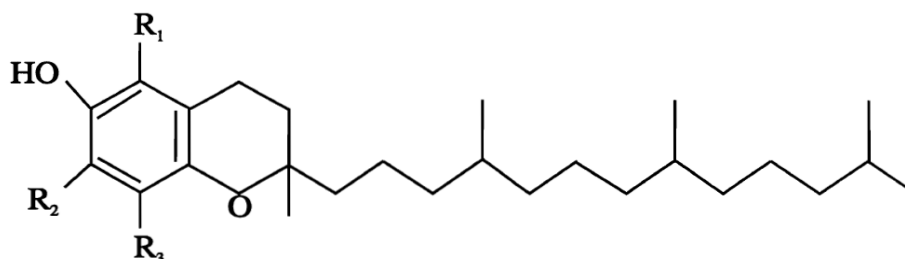
Figura 3.4: Ácidos majoritários do óleo de soja. Adaptado de Iha e Suarez (2009).

Além dos ácidos graxos, o óleo de soja contém traços de componentes não glicерídicos, como os fitoteróis, ceras, hidrocarbonetos, carotenóides, fosfatídeos e os tocoferóis como antioxidantes naturais (Neto, 2002).

Os tocoferóis 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 aos radicais lipídicos, interrompendo a reação em cadeia (Ramalho e Jorge, 2006). A atividade antioxidante dos tocoferóis depende de vários parâmetros, como temperatura, concentração de tocoferol, composição e forma da matéria graxa (Warner *et al.*, 2003)

Segundo a localização dos grupos metílicos no anel aromático, existem quatro tipos de tocoferol: α , β , γ , e δ (Figura 3.5). Destes, o α -tocopherol é apontado como sendo o mais potente em sua ação antioxidante (Yoshida *et al.*, 2003; Ball, 2007; Bianchini e Penteado, 2007). No entanto, trabalhos indicam que outros isômeros

como γ e δ -tocoferol são melhores antioxidantes (Masuchi *et al.*, 2008). Essas controvérsias podem ocorrer devido a diferenças entre os métodos testados, os substratos utilizados, o nível de oxidação empregado e as metodologias empregadas (Guinazi *et al.*, 2009).



Tocoferol	Estrutura	R ₁	R ₂	R ₃
α	5,7,8-trimetil	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
β	5,8-dimetil	-CH ₃	-H	-CH ₃
γ	7,8-dimetil	-H	-CH ₃	-CH ₃
δ	8-metil	-H	-H	-CH ₃

Figura 3.5: Estrutura química dos tocoferóis. Adaptado de Lima e Gonçalves (1997).

Em relação à temperatura, pesquisas revelam que essa variável pode ter um efeito significativo no resultado de estudos de oxidação usando tocoferóis. Nessa linha, Gottstein e Grosch (1990) realizaram um trabalho para avaliar a atividade antioxidante relativa dos tocoferóis em gordura de porco. Concluíram que, a 60 °C a ordem da atividade dos tocoferóis segue a seguinte ordem: $\delta > \gamma > \beta > \alpha$. Porém, quando a temperatura permaneceu entre 20 e 40 °C, a atividade assumiu uma nova ordem: $\alpha > \gamma > \beta > \delta$.

Verifica-se também, que a atividade antioxidante relativa dos tocoferóis em diferentes gorduras armazenadas a 37 °C é $\gamma = \delta > \alpha$, o que mostra o efeito do tipo de substrato (Warner *et al.*, 2003).

Tratando-se das propriedades físicas do óleo de soja a ANVISA (1999) apresenta os dados apresentados na Tabela 3.3:

Tabela 3.3: Propriedades físico-químicas do óleo de soja

Propriedades	Limites
Densidade relativa (mm^2/s)	0,919 - 0,925 (20 °C/20 °C) 0,916 - 0,922 (25 °C/20 °C)
Índice de refração (n_D^{40})	1,466 – 1,470
Índice de saponificação	189 – 195
Índice de iodo (Wijs)	120 – 143
Matéria insaponificável, g/100g	Máximo 1,5
Acidez (g de ácido oléico/100g)	
Óleo refinado	Máximo 0,3
Óleo semi-refinado	Máximo 0,5
Óleo degomado	Máximo 1,0
Óleo bruto	Máximo 2,0
Índice de peróxido (meq/kg)	Máximo 10
Fósforo (g/100g)	
Óleo degomado	Máximo 0,02

Fonte: ANVISA (1999)

3.3 Biodiesel derivado do óleo de Soja

Diversos trabalhos mostram que o uso do biodiesel de soja (tanto puro quanto misturado ao óleo diesel) diminui as emissões de CO_2 , CO, HC, SO_x e material particulado (EPA, 2002; Tüv, 2002; Parente, 2003 e Wilhelm *et al.* 2007).

Pesquisa realizada pela Environmental Protection Agency (EPA) mostra que o biodiesel de soja reduz em 57% as emissões em relação ao diesel. Desta forma, a EPA enquadrrou este biodiesel como biocombustível adequado a atender as metas do programa norte-americano (BIODIESELBR, 2009/2010).

Quanto à biodegradação, Gomes (2008) avaliou amostras de biodiesel puro (B100) de soja e mamona e sua interação com os compostos BTEX (Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e Xilenos), utilizando microcosmos anaeróbicos preparados com água subterrânea. Observou que a biodegradação do biodiesel puro de soja

e de mamona não apresentou as mesmas características de degradação. Nesse estudo foi verificado que a biodegradação do biodiesel de soja foi mais rápida do que a do biodiesel de mamona, na qual mais de 86% do biodiesel de soja já haviam sido degradados em 41 dias; o biodiesel de mamona, após 92 dias, degradou apenas 42%.

3.3.1 Síntese e caracterização de biodiesel derivado do óleo de soja

Kucek (2004) desenvolveu um estudo de otimização da etanolise do óleo de soja refinado variando os seguintes parâmetros: razões molares entre óleo e etanol, concentrações dos catalisadores (NaOH e KOH) e temperatura. Obteve como maior rendimento 97,2%, utilizando razão molar (RM) de 12:1 (etanol: óleo), 0,3% (m/m) de NaOH e temperatura de 70 °C. Foram obtidos rendimentos superiores a 98% através da inclusão de uma segunda etapa no processo, empregando um adsorvente (*Magnesol*[®]) para remover sabões e outros intermediários de reação.

Ferrari *et al.* (2005) avaliaram a taxa de conversão do óleo neutro de soja em éster etílico (por catálise básica), o rendimento no processo de transesterificação, a caracterização segundo alguns parâmetros físico-químicos e seu consumo em gerador de energia elétrica. A conversão do éster etílico foi na ordem de 97,5%. Quanto aos parâmetros químicos e físicos avaliados, estes se apresentaram dentro dos padrões brasileiros de qualidade e comercialização. Quando testado em gerador de energia elétrica em mistura com óleo diesel comercial numa proporção de até 20% de biodiesel, apresentou uma diminuição do consumo do combustível.

Estudos comparativos na obtenção do biodiesel utilizando os alcoóis metílico e etílico, foram realizados por Candeia *et al.* (2006). Verificaram que o biodiesel metílico em relação ao processo de obtenção apresentou algumas vantagens em relação ao etílico, tais

como: menor tempo de obtenção (apresentou a metade do tempo gasto pelo etílico). Porém, em termos econômicos e de toxicidade, o biodiesel etílico foi mais favorável do que o metílico. Mediante seus critérios avaliativos, os pesquisadores puderam concluir que cada biodiesel possui características particulares, as quais muitas vezes são favoráveis em alguns critérios. Entretanto, diante do fato de que o Brasil possui uma grande oferta de álcool etílico, a viabilidade de optar pela rota etílica é mais vantajosa.

Wilhelm *et al.* (2007) avaliaram os resultados de caracterização e o desempenho em bancada dinamométrica do biodiesel metílico de soja puro e de suas misturas (B60 e B80) com óleo diesel. Na avaliação do desempenho das misturas e do B100, os resultados obtidos mostraram uma redução na potência em comparação ao óleo diesel padrão.

Candeia (2008) investigou as propriedades do biodiesel etílico de soja, via catálise básica, quanto às propriedades térmicas, reológicas e oxidativas, apresentando viscosidade cinemática de 5,83 mm²/s, ponto de fulgor de 170 °C, ponto de entupimento de filtro a frio de -5 °C, enquanto a análise termogravimétrica sob atmosfera de ar apresentou perdas de massa de 88,0% entre 97–266 °C; 8,8% entre 266–349 °C e 3,2 %, entre 349-467 °C.

Posteriormente, Candeia *et al.* (2009) realizaram a síntese e caracterização dos biodieseis de soja com alcoóis metílico e etílico, também por catálise básica. Os rendimentos reacionais em relação à massa inicial do óleo de soja para o biodiesel nas rotas metanólica e etanólica, foram de 98 e 96%, com purezas de 96,1 e 97,5%, respectivamente, sob razão molar óleo-álcool de 6:1 (m/m), 1% de KOH, temperatura de 32 °C. Quanto ao estudo térmico, as curvas termogravimétricas indicaram que as amostras de biodiesel são mais voláteis em relação ao óleo de soja e mais estáveis em relação ao diesel.

Saka e Kusdiana (2001), apoiados nas desvantagens do uso dos catalisadores homogêneos usados na síntese do biodiesel (sejam eles alcalinos ou ácidos), desenvolveram um processo de transesterificação que não utiliza catalisador e é realizado com metanol sob condições supercríticas (temperatura e pressão em condições supercríticas). As vantagens apontadas por esses autores incluem o fato de que a reação não é sensível à presença de ácidos graxos livres, não forma sabões ou emulsões; o tempo reacional é relativamente curto (aproximadamente 4 min) e a purificação do biodiesel é simplificada, pois não há necessidade de neutralização ou lavagem.

Dentro desta linha de pesquisa, Yin *et al.* (2008) publicaram um trabalho onde foram descritos resultados comparativos da transesterificação do óleo de soja com metanol em condições supercríticas e em condições subcríticas. Foi realizada a reação na proporção metanol:óleo de 42:1 a uma temperatura de 350 °C e sob pressão de 20 MPa, durante 10 min, na ausência de catalisador e o rendimento do biodiesel atingiu 95%, subindo para 98% após 60 min de reação.

Apesar das vantagens apontadas pelos autores em defesa do uso do metanol supercrítico na síntese do biodiesel, as condições experimentais são responsáveis pela grande desvantagem desse processo. Quantidade elevada de metanol, reatores de elevadíssimo custo (devido à alta pressão e temperatura empregadas), além do elevado consumo energético tornam inviável a aplicação desse processo na indústria (Dabdoub e Bronzel, 2009). Algumas tentativas descritas na literatura têm permitido amenizar a pressão, a temperatura e o excesso necessário do metanol utilizado. Embora esses resultados ainda não sejam drásticos ou altamente significativos.

3.4 Estabilidade à oxidação do biodiesel

A estabilidade oxidativa é definida como a resistência da amostra à oxidação. Os óleos e gorduras são produtos susceptíveis à oxidação, devido a determinadas características químicas dos seus ácidos graxos. O biodiesel, por ser um combustível derivado dessas matérias primas, também está sujeito à oxidação, podendo ocorrer por meio de processos hidrolíticos ou oxidativos (Domingos, 2005).

Esse fenômeno está diretamente relacionado à disponibilidade de oxigênio e à presença de ésteres monoalquílicos insaturados, pois a presença das insaturações na cadeia diminui a energia necessária para a cisão homolítica das ligações C-H na posição alílica, viabilizando a oxidação. O que não acontece normalmente com ácidos graxos saturados, pois a formação dos radicais livres, neste caso, é energeticamente desfavorável Bobbio e Bobbio (2001).

Além da presença e posição da insaturação nos ácidos graxos, a luz, temperatura, enzimas, metaloproteínas, microrganismos e condições de armazenamento são fatores que afetam ou catalisam os processos oxidativos (Leung *et al.*, 2006; Ferrari *et al.*, 2008; Xin *et al.*, 2008 e Kapilan *et al.*, 2009).

3.4.1 Processo hidrolítica

Esse tipo de oxidação, também conhecido por lipólise ou rancidez lipolítica (Moreto e Alves, 1986), pode ocorrer por meio enzimático ou não enzimático. O enzimático ocorre pela ação da lipase, que pode estar presente nas sementes das oleaginosas, ou pela atividade microbiana (processo de fermentação), que hidrolisa os óleos e gorduras produzindo ácidos graxos livres (Moretto e Fett, 1998).

O processo não enzimático ocorre na presença de água, cuja ocorrência depende principalmente das condições de processamento e/ou estocagem do combustível. A contaminação do biodiesel com glicerol e mono e diacilglicerídeos (intermediários da reação de

transesterificação) tem sido considerada uma das principais causas da ocorrência deste tipo de rancificação, uma vez que estes compostos polares apresentam a propriedade de formar emulsões com a água (Knothe *et al.*, 2005).

3.4.2 Processos Oxidativos

Na ausência de combustão, o desencadeamento da oxidação pode ocorrer por três vias: termoxidação, autooxidação ou fotoxidação.

3.4.2.1 Termoxidação

Neste processo, as reações radicalares desenvolvem-se através do aumento da temperatura com energia suficiente para quebrar ligações covalentes C-C ou C-H em posições específicas na cadeia e formar uma variedade de radicais, seguido de reações com o oxigênio para formação dos peróxidos (Nawar, 1969). Em temperaturas médias, entre 50 a 160 °C, podem quebrar apenas ligações O-O dos hidroperóxidos formados em atmosfera oxidante ou já existentes na amostra decorrentes à autooxidação ou fotoxidação (Albuquerque, 2010).

3.4.2.2 Autooxidação

A autooxidação é um processo bastante complexo, envolve uma série de radicais livres, gerando produtos indesejáveis primários, secundários e terciários. Ocorre por ação do oxigênio tripleto ($^3\Sigma_g^-$ O₂) e pode ser dividido em 3 etapas distintas: *iniciação*, *propagação* e *terminação*.

- **Iniciação**

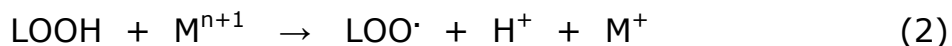
Esta etapa é caracterizada pela formação de radicais livres lipídicos, na qual os ácidos graxos poliinsaturados são atacados por

uma espécie suficientemente reativa capaz de abstrair um átomo de hidrogênio a partir de um grupo metileno (-CH₂-), formando um radical de carbono. Este radical é estabilizado por ressonância para formar um dieno conjugado (Lima e Abdalla, 2001).

- **Propagação**

O radical alquila (L·) formado na etapa de iniciação, em meio aeróbico, combina-se com o oxigênio gerando radical peroxila (LOO·), o qual pode abstrair um hidrogênio alílico de outro ácido graxo, gerando outro radical de carbono (L·) e promovendo a etapa de propagação. A reação do radical peroxil (LOO·) com o átomo de hidrogênio abstraído gera um hidroperóxido lipídico (LOOH). Aqui peróxidos cíclicos podem também ser formados, quando o radical peroxila reage com uma dupla ligação na mesma cadeia de ácido graxo, o que também pode propagar oxidação (Lima e Abdalla, 2001). Esse é um processo que ocorre em cadeia, e os hidroperóxidos (LOOH) formados nesta etapa constituem os produtos primários da oxidação (Moretto e Fett, 1986).

Nessa etapa íons de metais de transição, como Feⁿ⁺ e Cuⁿ⁺, podem catalisar a formação de radicais lipídicos alcóxila, peroxila e hidroxila a partir dos hidroperóxidos, conforme demonstrado nas reações 1 e 2 (Lima e Abdalla, 2001):



Sarin *et al.* (2009) investigaram a influência catalítica de alguns metais de transição, que podem estar presentes na metalurgia dos tanques de armazenagem e de barris, na oxidação do biodiesel. Verificaram que os metais avaliados catalisaram o processo de forma bastante expressiva, mesmo em pequenas concentrações.

• Terminação

Essa etapa é caracterizada pela reação dos radicais originando produtos não radicalares. Os radicais peroxil ($\text{LOO}^\bullet$) e alcóxila ($\text{LO}^\bullet$) podem também sofrer clivagem, formando aldeídos ou sofrerem rearranjo formando produtos secundários de oxidação (derivados hidroxil, ceto, cetohidroxil e epoxi-hidroxil-ácido graxo). Tais produtos são também suscetíveis à oxidação, como por exemplo, os aldeídos, transformando-se em ácidos que, por sua vez, constituem os produtos terciários de oxidação (Moretto e Fett, 1986).

A velocidade do processo de autooxidação é limitada pelas fases de iniciação e propagação (Figura 3.6).

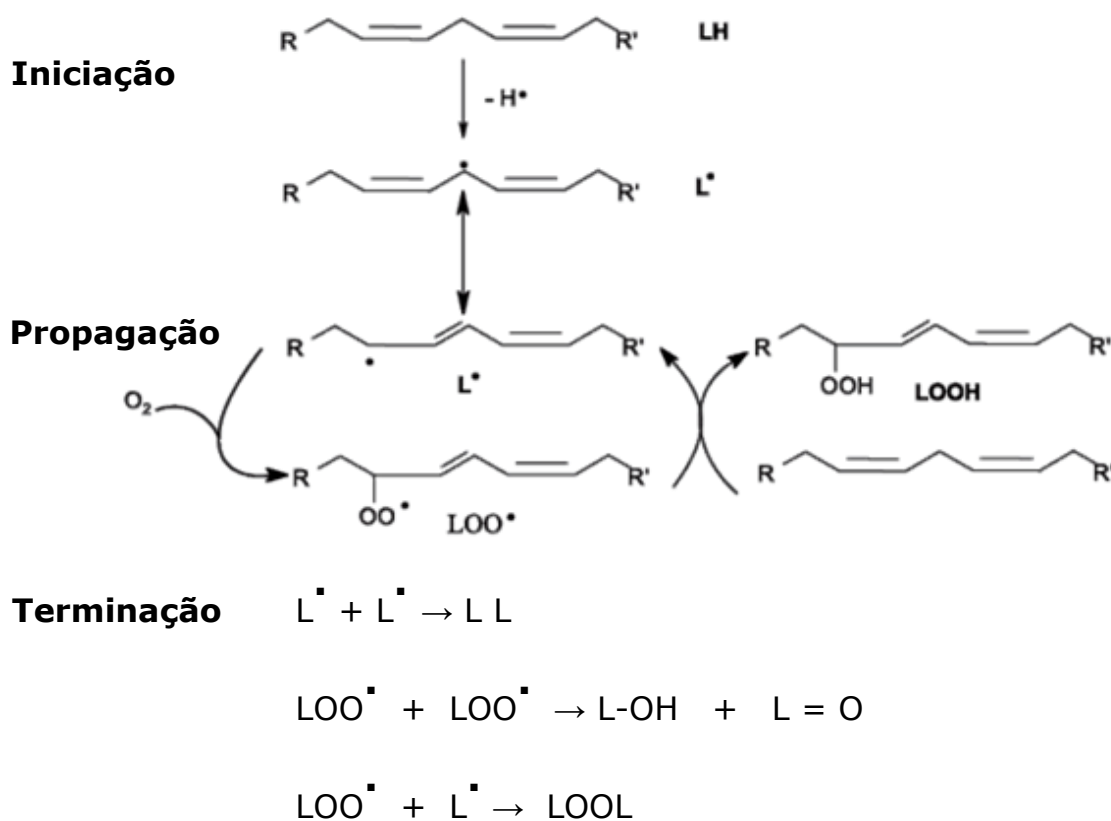


Figura 3.6: Esquema das principais reações ocorridas durante o processo de peroxidação lipídica. (Índice: LH-espécie graxa; L-radical alquila; LOO-peróxido; LOOH-hidroperóxido). (Adaptado de Lima e Abdalla, 2001).

Os peróxidos e hidroperóxidos produzidos através da autooxidação podem polimerizar com outros radicais, produzindo

moléculas de elevada massa molar, sedimentos insolúveis, gomas, em alguns casos, podem quebrar a cadeia de ácidos graxos oxidado, produzindo ácidos de cadeias menores e aldeídos (Prankl e Schindlbauer, 1998).

3.4.2.3 Fotoxidação

Na fotoxidação o processo ocorre com participação do oxigênio singleto ($^1\Delta_g \text{O}_2$), que é a forma mais reativa do oxigênio (22,6 kcal/mol) com dois elétrons de spins opostos no orbital π^* (Ronsein *et al.*, 2006).

A fotoxidação é um processo de degradação muito mais rápido que a autoxidação, nos ésteres oleato, linoleato e linolenato são, respectivamente, 30.000, 1500 e 900 vezes mais rápida que a autoxidação (Tabela 3.4). A extrema velocidade em que ocorre esse processo indica que uma pequena diferença de reatividade entre o mono e polienos, sugerindo que a quantidade de insaturação não é um fator predominante na velocidade da reação quando o processo é fotoxidação, o que não acontece na autoxidação.

Tabela 3.4: Velocidades relativas (em segundos) da autoxidação e fotoxidação do oleato, linoleato e linolenato (Gunstone, 2005)

REAÇÃO	OXIGÊNIO	OLEATO (18:1)	LINOLEATO (18:2)	LINOLENATO (18:3)
Autoxidação	Triplete	1	27	77
Fotoxidação	Singleto	$3 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^4$
Razão		30.000	1500	900

Como a transição do oxigênio tripleto ($^3\Sigma_g^- \text{O}_2$) a singleto ($^1\Delta_g \text{O}_2$) é proibida por spin, simetria e regras de seleção de paridade, se faz necessário um composto sensibilizante que utilize fótons para a excitação, como clorofila e heme-proteínas.. Esses compostos absorvem energia de um fóton que pode ser transferido

ao tripleto convertendo-se a singleto (DOMINGOS, 2005; SILVA, 1998).

A reação do singleto com olefinas forma hidroperóxidos com deslocamento da insaturação e mudança de configuração, de *Z* para *E* (Figura 3.7). Luz ultravioleta ou temperaturas médias podem quebrar a ligação O-O de hidroperóxidos com formação de radical hidroxila, entre outros produtos.

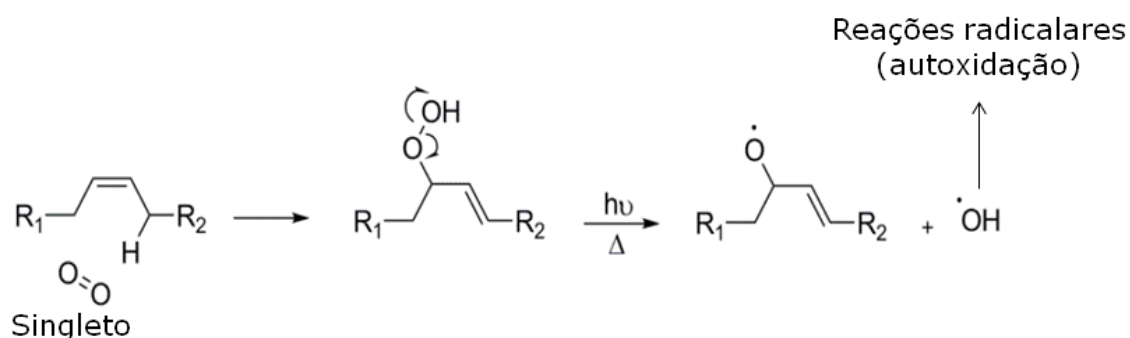


Figura 3.7: Reação entre oxigênio singleto e olefina formando hidroperóxido, que pode ser decomposto dando início ao processo de autooxidação (Adaptado de Albuquerque, 2010).

Tanto na fotoxidação quanto na autooxidação os produtos finais derivam da decomposição dos hidroperóxidos alílicos gerando aldeídos, ácidos e outros compostos oxigenados como produtos dos processos. Entretanto, ligações duplas 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 (Candeia, 2008).

Todas as três formas de oxidação de cadeias graxas são importantes e o biodiesel está susceptível a elas em alguma etapa da sua produção e armazenamento, podendo iniciar inclusive na matéria prima (óleo ou gordura animal). Entretanto, o mecanismo com mais etapas e mais presente no armazenamento de olefinas em condições padrão é o da autooxidação.

Considerando que a natureza e a proporção das cadeias graxas dos óleos e gorduras de origem do biodiesel permanecem praticamente inalteradas após a transesterificação via catálise básica homogênea, o processo de oxidação do biodiesel ocorrerá de forma semelhante a sua matéria prima.

3.5 Métodos de determinação da estabilidade oxidativa em biodiesel

Para avaliar a suscetibilidade à oxidação de um óleo ou gordura, estes são submetidos a teste de oxidação acelerada, sob condições padronizadas e um ponto final é escolhido, no qual são mensurados os sinais de deterioração oxidativa. Esses métodos têm o intuito de estimar a vida de prateleira de óleos e gorduras, pois o acompanhamento da oxidação ao longo do armazenamento é lento e pode consumir grande quantidade de reagentes (Antoniassi, 2001).

Diversas técnicas são aplicadas para promover a aceleração da oxidação em óleos e gorduras, tais como adição de metais, aumento da pressão de oxigênio, estocagem sob luz, agitação ou aumento da temperatura. As alterações ocorridas são monitoradas através das análises: índice de peróxidos, índice de acidez, análise sensorial, determinação de dienos conjugados, entre outras (Ambrósio, 2003).

Vários métodos para determinar a resistência à oxidação de óleos e gorduras foram propostos. Entre os mais citados na literatura estão: método de estufa e Active Oxygen Method (AOM), Rancimat, Oil Stability Instrument (OSI), Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Infravermelho (IV), e Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) (Knothe, 2007; Catharino *et al.*, 2005).

Para o biodiesel, o Comité Europeu de Normalização (CEN), entre os anos 2001 e 2003, desenvolveu o projeto “Estabilidade do Biodiesel” (BIOSTAB). Foi um projeto que teve como participantes

institutos de pesquisa, produtores do biodiesel, e fornecedores de derivados do petróleo. Nesse projeto foram avaliados biodieseis metílicos de canola, girassol, fritura e sebo animal com a finalidade de estabelecer critérios e métodos analíticos a serem usados para determinar a estabilidade à oxidação, compreender a influência das condições de armazenamento sobre a qualidade do biodiesel, determinar os efeitos da estabilidade de combustível durante a utilização do biodiesel e uma maneira de corrigi-los através de aditivos antioxidantes.

No que diz respeito às metodologias disponíveis para se determinar a estabilidade à oxidação, o método EN 14112 (referenciado como Rancimat) foi adotado como método padrão na Europa e posteriormente no Brasil.

Testes de armazenagem realizados durante o projeto BIOSTAB demonstraram que temperatura, luz solar, ar, água, exercem influência significativa à estabilidade do biodiesel e devem ser evitados.

No Brasil, através da Resolução nº 42/2004, a ANP adotou também o método EN 14112 como o método oficial para determinar a estabilidade oxidativa do biodiesel. Sua determinação baseia-se na metodologia de ensaio acelerado originalmente proposta por Hadorn e Zurcher (Hadorn, 1974). Também conhecido como método Rancimat, consiste em expor 3 g da amostra a um fluxo de ar (10 L/h) a 110 °C. À medida que as reações de formação de compostos de oxidação (ácidos voláteis nestas condições) são intensificadas, é verificado um aumento da condutividade. Um súbito incremento é observado no valor do período de indução (PI) que, para o biodiesel, foi estabelecido em 6 horas. A Figura 3.8 ilustra o funcionamento básico desse método.

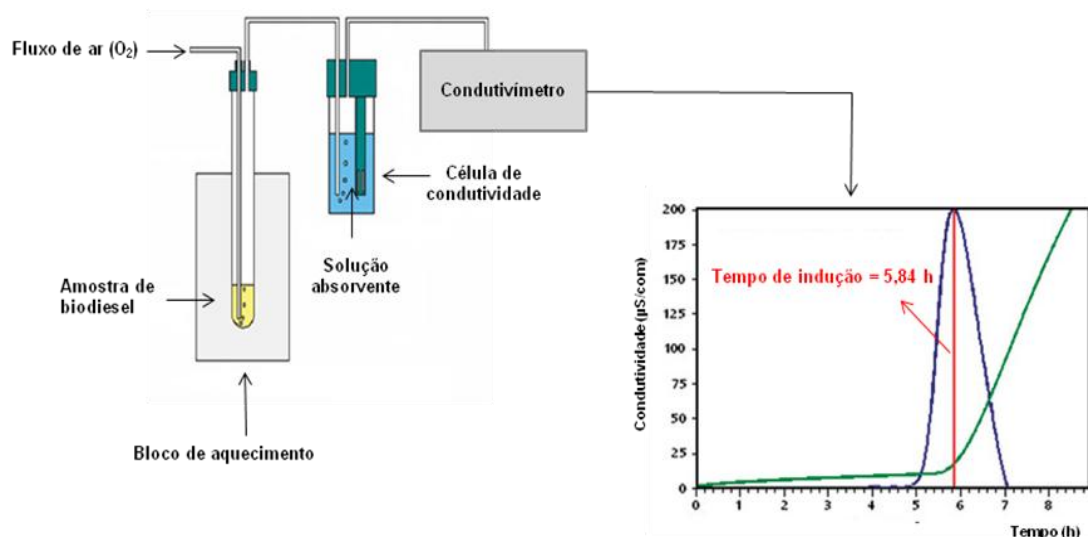


Figura 3.8: Teste Rancimat: ensaio de estabilidade oxidativa (SANTOS, 2008).

Vários estudos demonstram que o período de indução medido pelo Rancimat se correlaciona bem com a evolução de parâmetros de qualidade como índice de peróxido, índice de anisidina, viscosidade cinemática, teor de ésteres, índice de acidez e teor de polímeros (Lacoste, 2005; Ferrari, 2005). Trata-se de um parâmetro comparativo muito utilizado no controle de qualidade de matérias primas, avaliação de óleos, na determinação da eficiência da adição de antioxidantes, ação catalítica de metais de transição, entre outros (Cavalcanti *et al.*, 2007; Sarin *et al.*, 2009; McCormick e Westbrook, 2010).

A grande inconveniência dessa técnica está no seu tempo de análise. Diante disso, várias outras metodologias têm sido desenvolvidas ou adaptadas por pesquisadores de forma a buscar melhor representabilidade dos fenômenos associados à degradação oxidativa do biodiesel, nas condições de armazenamento e de operação nos veículos, com boa precisão e um menor tempo de análise.

Silva *et al.* (2008) avaliaram vantagens e desvantagens na utilização de algumas metodologias usualmente empregadas para avaliar a estabilidade de combustíveis líquidos derivados de petróleo,

na determinação da estabilidade à oxidação de amostras de biodiesel, assim como de suas misturas (Tabela 3.5).

Tabela 3.5: Métodos para avaliação da estabilidade à oxidação do biodiesel realizado por Silva *et al.* (2008).

MÉTODOS	VANTAGENS	DESVANTAGENS
EN 14112 (Rancimat)	Fácil realização e boa reprodutibilidade	Não é capaz de detectar a tendência à formação de compostos poliméricos insolúveis formados durante o processo de degradação do combustível.
ASTM D 525 (PI)	Apresenta boa correlação com o método Rancimat	Demanda mais tempo para execução da análise. Não possibilita avaliar a tendência de formação de insolúveis.
ASTM D 5304 (LPR)	Demonstrou ser o mais adequado para avaliação da tendência de formação de insolúveis em amostras de biodiesel	Mostrou diferenças entre as amostras quando observada a aparência do depósito.
ASTM E 1858 (PDSC)	Pequena quantidade de amostra empregada; Tempo reduzido de análise.	Os dados preliminares obtidos não permitiram encontrar uma correlação direta entre o método Rancimat

Algumas ressalvas foram feitas pelos pesquisadores com relação aos métodos ASTM D 5304 e ASTM E 1858. O primeiro, demonstrou ser o mais adequado e os autores propuseram estudos adicionais de forma a tornar o método mais representativo no que se refere à utilização em misturas de biodieseis, visto que os polímeros resultantes dos processos oxidativos ou térmicos tendem a se manter solúveis no biodiesel devido à sua alta polaridade, mas precipitam quando misturados com óleo diesel. Quanto ao PDSC, os pesquisadores acreditaram que a dificuldade de correlação possa ter sido em virtude da maioria das amostras usadas terem apresentado baixa estabilidade oxidativa, pois não continham aditivos antioxidantes nas suas composições.

O PDSC é uma técnica termoanalítica desenvolvida para avaliar a estabilidade oxidativa de matérias usando um fluxo de calor diferencial entre a amostra e o termopar de referência sob variações de temperaturas e pressões (Levy, 1970). Esse método mede a liberação de energia da reação de oxidação ao invés de determinar qualquer produto químico específico de oxidação, pois a análise é realizada diretamente na amostra (Dunn, 2006). Diferencia-se do Rancimat por ser um método rápido e porque contém uma variável a mais, a pressão; possibilita trabalhar a temperaturas baixas e utilizar pouca quantidade da amostra (SILVA *et al.*, 2008).

Devido à oxidação ser um processo exotérmico, a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é outra metodologia que vem sendo amplamente aplicada na determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel. É uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado às transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Estas medidas quantificam e qualificam as mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos e exotérmicos (Mothé e Azevedo, 2002). O uso de DSC reduz o tempo de análise em muitas horas, havendo relatos de diminuição de 14 dias, utilizando método convencional, para 4 horas, por DSC (Velasco *et al.*, 2004).

Outra técnica termoanalítica, que pode ser importante para avaliar a tendência à oxidação, é a termogravimétrica (TG). Óleos e biodieseis cuja curva TG aponta para uma menor estabilidade térmica, apresentaram também uma estabilidade oxidativa menor (Rudnik *et al.*, 2001).

Outro método que tem sido apreciado é o PetroOXY, que consiste no consumo de oxigênio pela amostra, quando esta é submetida a uma temperatura de 110 °C e pressão de 700 kPa. Possui a vantagem de apresentar boa reprodutibilidade, menos tempo de análise e um instrumento pequeno, comparado ao método do Rancimat.

Segundo PETROSTEST INSTRUMENTS (2010), a repetitividade é de até dez vezes maior do que a norma ASTM D 525 e entre 2 a 5 vezes melhor que a do método Rancimat. Informam, também, que o tempo de teste do PetroOXY é, em média, de 50 minutos. Considerando-se o tempo gasto com Rancimat, trata-se de uma redução drástica no tempo de análise.

Como já discutido, as condições de armazenamento, assim como a natureza da matéria prima, tem uma forte influência sobre a qualidade do biodiesel. Desta forma, a adição de antioxidantes apropriados ao biodiesel aumenta consideravelmente o período de indução e garante que a especificação de 6 horas, para estabilidade oxidativa, seja atendida. Portanto, a necessidade de um armazenamento correto e do uso de formas de minimização da exposição do biodiesel ao ar é recomendada a toda extensão do ciclo de vida desse combustível.

3.6 Métodos analíticos para monitoramento da qualidade do biodiesel durante o armazenamento

Índice de acidez (IA), índice de peróxido (IP), viscosidade cinemática e, principalmente, índice de estabilidade oxidativa (período de indução de Rancimat), são parâmetros que podem ser utilizados para monitoramento da degradação oxidativa do biodiesel durante o período de estocagem (Du Plessis *et al.*, 1985; Thompson *et al.*, 1998; Mittelbach e Gangl, 2006; Lôbo e FerREIRA, 2009). Desses métodos o IP é o método menos adequado para o monitoramento da estabilidade à oxidação por tender a aumentar e depois decrescer, devido ao avanço dos processos oxidativos e à formação de produtos secundários de oxidação (Knothe *et al.*, 2006; Dantas *et al.*, 2007 e Bouaid *et al.*, 2009).

O monitoramento da acidez no biodiesel durante a estocagem é de suma importância, pois a sua alteração neste período pode significar presença de água (Lôbo e Ferreira, 2009). O método

recomendado pela ANP é o EN 14104, no qual uma solução alcoólica de KOH é usada como titulante e fenolftaleína como indicador. O método recomendado pela ASTM é pontenciométrico D 664. Todas essas normas estabelecem limites máximos de acidez de 0,5 mg de KOH/g.

No entanto, segundo Mahajan *et al.* (2006), ao realizarem estudo comparativo entre o método D 664 e o ASTM D974 (que se baseia na titulação em sistema não aquoso e utiliza solução de KOH em isopropanol como titulante e p-naftolbenzoína como indicador), divulgaram que o método padrão não apresenta boa reprodutibilidade e que o método ASTM D974 é um método mais indicado para analisar acidez em biodiesel.

Quanto ao uso da viscosidade e densidade como parâmetros avaliativos do processo oxidativo do biodiesel durante o armazenamento, a literatura é bastante vasta. A degradação oxidativa resulta na formação de ácidos graxos livres, isomerização da ligação dupla (normalmente de cis para trans), formação de produtos saturados e de alto peso molecular, proporcionando eventualmente, aumento da viscosidade e da densidade do combustível (BOUAID, 2009). Isso pode proporcionar formação de espécies insolúveis que poderão entupir linhas e bombas de combustível. Portanto, a viscosidade assim como a densidade são parâmetros que podem avaliar a qualidade do combustível, indicando a evolução da oxidação, durante o período de armazenamento.

Em relação ao índice de estabilidade oxidativa, diversos trabalhos utilizaram essa metodologia como parâmetro avaliativo durante o período de armazenamento. Bondioli *et al.* (1995) avaliaram o comportamento oxidativo do biodiesel metílico de colza armazenados por um período de 30 dias em frascos de vidro e ferro, ao abrigo da luz e sob diferentes temperaturas. Durante esse período, detectaram uma rápida diminuição no índice de estabilidade.

Outro estudo envolvendo biodiesel metílico de colza e de óleo de fritura não destilado foi desenvolvido por Mittelbach e Gangl (2001). As amostras foram armazenadas durante o período de 200 dias, em frascos de polietileno a 20 °C e 22 °C expostas e ao abrigo de ar, expostas e ao abrigo de luz solar. Foi encontrada em todas as amostras uma diminuição do índice abaixo do limite que é de no mínimo 6 h, com exceção das amostras destiladas, que já apresentavam baixos valores desde o início, isso devido à perda de antioxidantes naturais durante destilação.

Amostras de biodiesel metílico de soja e algodão produzidas em plantas piloto e amostras de biodiesel de soja, mamona e palma, produzidas em plantas industriais, foram utilizadas por Silva *et al.* (2008) para avaliar fatores que influenciariam a degradação do biodiesel. Os mesmos utilizaram o índice de estabilidade oxidativa. Os ensaios foram conduzidos em garrafas de vidro âmbar, armazenados em atmosfera de nitrogênio ou ar, dimensões referentes à armazenagem (altura/diâmetro) e temperatura (ambiente ou 43 °C). Os autores concluíram que o armazenamento do biodiesel sob atmosfera de N₂ é capaz de manter a estabilidade do produto, retardando o processo de oxidação; há redução significativa da estabilidade à oxidação do biodiesel em função do tempo e em condições de armazenamento das amostras no laboratório e que o biodiesel é altamente higroscópico, o que pode ser diminuído em atmosfera inerte e com o aumento da altura/diâmetro do recipiente de armazenagem. Pelo fato do biodiesel ser altamente higroscópico, o teor de água deverá ser monitorado durante o armazenamento, pois a água, além de promover a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de micro-organismos, e corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos (Lôbo e Ferreira, 2009). Tanto a ANP 07/08 quanto a norma EN 14214 adotaram o método colouométrico (Karl Fischer) EN ISO 12937, para determinar o teor de água, fixando a concentração

máxima aceitável de água no biodiesel em 500 mg/kg. A norma brasileira também indica o método ASTM D6304.

Capítulo 4

Procedimiento Experimental

4 Procedimento Experimental

Este estudo foi desenvolvido no laboratório do Núcleo de Biodiesel da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), em parceria com os laboratórios LACOM (laboratório de combustíveis da Universidade Federal da Paraíba - UFPB), LACOR (Setor de Biocombustíveis do Instituto Nacional de Tecnologia no Rio de Janeiro) e do LAPQAP (Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo da UFMA).

4.1 Preparação do óleo de soja

As amostras de óleo de soja, utilizadas neste trabalho foram adquiridas no comércio local, sendo armazenadas em embalagens plásticas de capacidade 900 mL.

Submeteu-se o óleo à análise de acidez e umidade. A acidez foi determinada de acordo com a norma da AOCS (American Oil Chemists Society) Cd 5-40. Como o óleo apresentou acidez menor que 1 mg KOH/g, não houve necessidade de neutralizá-lo antes da utilização da síntese do biodiesel.

Após a avaliação da acidez, realizou-se a desumidificação do óleo em estufa a 105 °C por 2 horas, sendo posteriormente acondicionada em um dessecador.

4.2 Obtenção das amostras de biodiesel

As amostras de biodiesel, metílico e etílico, obtidas a partir de óleo de soja, foram produzidas à temperatura ambiente seguindo as condições otimizadas por Brandão (2005), no laboratório do Núcleo de Biodiesel da Universidade Federal do Maranhão, de acordo com as especificações que seguem:

- **Metílico**

Massa do óleo = 100 g

Razão molar (óleo/metanol) = 1:5,8

Massa de KOH = 1,0 g

Tempo de reação = 90 min

• **Etílico**

Massa do óleo: 100 g

Razão molar (óleo/etanol) 1:11,8

Massa de KOH: 2,0 g

Tempo de reação: 60 min

4.2.1 Procedimentos para o processo de transesterificação

O processo de transesterificação foi iniciado pela dissolução do catalisador e metanol ou etanol sob agitação magnética à temperatura ambiente. Em seguida, foram adicionados a esta solução 100 g de óleo sob agitação mecânica e deixou-se reagir durante os tempos especificados acima.

Finalizadas as reações, a mistura (biodiesel bruto e glicerina) obtida pela rota metílica, foi transferida para um funil de decantação onde permaneceram em repouso por aproximadamente 12 h. Para a rota etílica, antes da transferência para o funil, submeteu-se a mistura a uma destilação à pressão reduzida com objetivo de retirar o excesso de etanol e separar as fases biodiesel/glicerina.

Após o período de 12 h, duas fases foram obtidas: uma superior (biodiesel) e outra inferior, mais densa e mais escura tendo a glicerina em predominância. Em seguida, removeu-se a glicerina, ficando somente a camada superior contendo o biodiesel bruto. Esta, por sua vez, foi neutralizada com solução aquosa de HCl 0,1 mol/L, e lavado em seguida com água até pH 7,0 sob borbulhamento de ar.

Posteriormente, o biodiesel foi levado à estufa a 100 °C por aproximadamente 3h para diminuir a umidade. Por fim, acondicionou-se em dessecador para resfriar.

A fim de simplificar as nomenclaturas das amostras estudadas, foram estabelecidas as siglas BMS e BES para especificar, respectivamente, o biodiesel metílico e etílico de soja.

4.3 Métodos analíticos de caracterização da qualidade dos BES e BMS antes do armazenamento

As amostras foram analisadas segundo regulamento nº 07/2008, quando foram empregadas as normas ASTM, CEN e ABNT, órgãos indicados pela Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. A Tabela 4.1 informa os métodos analíticos utilizados na caracterização dos biodieseis antes e após armazenamento.

Tabela 4.1: métodos analíticos utilizados na caracterização dos BMS e BES antes e após armazenamento.

Características	Métodos
Índice de acidez, máx (mg KOH/g)	ASTM D 664
Viscosidade Cinemática, 40 °C (mm/s ²)	ASTM D 445
Índice de iodo (g I ₂ /100g)	Cd 1-25 da AOCS
Glicerina livre (%), Max	ASTM D 6584
Densidade, 20 °C (Kg/m ³)	ASTM D 1298
Índice de estabilidade oxidativa a 110°C, mín (h)	EN 14112
Ponto de Névoa (°C)	ASTM D 2500
Ponto de Fluidez (°C)	ASTM D 97
Ponto de fulgor, mín (°C)	NBR 14598
Umidade (mg/Kg)	ASTM D 6304

4.4 Procedimento de Armazenagem

O procedimento de armazenamento utilizado nesta pesquisa foi adaptado do método D 4625. Trata-se de um método padrão para determinação da estabilidade durante o armazenamento de combustíveis destilados a 43 °C por um período de 24 semanas.

As amostras avaliadas foram armazenadas em frascos de vidro âmbar de capacidade de 1 L com "head space" a 43 °C em uma

estufa de marca Orion[®] 515, por um período de 12 meses, durante os quais se deu início ao acompanhamento do processo de oxidação.

Durante o período de armazenamento, a cada 30 dias retirava-se em média 200 mL de amostra e monitorava-se segundo os parâmetros: Índices de Acidez, Viscosidade Cinemática, Densidade e Estabilidade Oxidativa.

4.5 Composição química dos BES e BMS

4.5.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho sendo obtidos, em um equipamento SHIMADZU modelo PRESTIGE/21 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, foram usadas pastilhas de brometo de potássio (KBr) e faixa de varredura entre 4000 e 400 cm⁻¹.

4.5.2 Identificação dos ésteres de ácidos graxos por cromatografia–CG/MS

A identificação dos ésteres de ácidos graxos presentes no BMS e BES foram realizados por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-MS), equipado com injetor split, SHIMADZU, modelo CGMS-QP2010, com amostrador automático e uma coluna capilar Durabond com fase estacionária DB-23 (50% cianopropil-metilpolisilioxano) com dimensões de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme, sob as seguintes condições:

- a) Gás de arraste utilizado: Hélio com vazão de 1,6 ml/min;
- b) Volume de injeção da amostra: 1,0 µL;
- c) Programação da temperatura do forno: Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Condições de programação da temperatura do forno para determinação de teor de ésteres.

Programação de Temperatura do Forno		
Temperatura Inicial	130 °C	por 1 min
Taxa de aquecimento 1	10 °C/min até 200 °C	por 1 min
Taxa de aquecimento 2	3 °C/min até 218 °C	por 1 min
Taxa de aquecimento 3	20 °C/min até 230 °C	por 10 min

A caracterização dos perfis dos ácidos graxos se deu por comparação do espectro de massas com os padrões existentes na biblioteca do software (Mass Spectral Database NIST/EPA/NIH). A quantificação percentual dos ácidos graxos foi determinada em função da área relativa de cada pico, sendo estes correspondentes a 100%.

4.5.3 Identificação e qualificação do tocoferol por cromatografia líquida de alta eficiência, em fase reversa (CLAE-FR)

As análises do tocoferol foram conduzidas em um equipamento modular de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), modelo Shimadzu, com detector UV-SPD20A em 292 nm, equipado com uma coluna CLC-ODS (C-18, 150mm x 4,6mm de diâmetro interno) a temperatura ambiente utilizando um volume de injeção de 20,0 µL com fluxo de 1,5 mL/min. A fase móvel utilizada foi metanol:Acetonitrila (1:1)–Erba e o processamento dos dados foi realizado através do software LC-Solution.

Como o óleo e o biodiesel apresentam elevada viscosidade, foram empregados como solvente diluente o 2-propanol grau HPLC, por ser um solvente inerte (Swiglo e Sikorska, 2004). Os picos cromatográficos obtidos foram integrados para fornecer a área de cada pico presente, e o valor da área foi interpolado na curva de calibração, fornecendo um valor de concentração.

A curva de calibração foi preparada mediante soluções padrões com concentrações de α -tocoferóis de 0,1; 0,5; 1,5; 2,5; 5,0 e 10 mg/L partindo de uma solução estoque de 100 mg/L. Cada ponto da curva corresponde à média de três injeções.

4.6 Monitoramento do processo oxidativo dos BES e BMS durante o período de armazenamento

4.6.1 Rancimat (EN 14112)

Este ensaio foi realizado através do equipamento Rancimat modelo 743, marca Methrom, nos laboratórios LACOR e LAPQAP. As análises foram realizadas em triplicata no intervalo médio de dez dias após retiradas da estufa.

4.6.2 PDSC

Utilizou-se na obtenção das curvas de PDSC um Calorímetro Exploratório Diferencial acoplado a uma célula de pressão, da marca TA Instruments, modelo DSC 2920, utilizando a temperatura isothermal de 110 °C e atmosfera de oxigênio a pressão de 203 psi (aproximadamente 1400 kPa), de acordo com a metodologia ASTM D 1858.

4.6.3 PetroOXY

Esta análise foi realizada no equipamento PetroOXY- marca Metron da Petrotest, tomando-se como referência o método padrão ASTM D525.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5. Resultados e Discussão

Serão apresentados e discutidos neste capítulo os resultados referentes à caracterização físico-química, composição química das amostras antes do armazenamento, monitoramento do processo oxidativo das amostras durante o período de armazenamento segundo os parâmetros: umidade, índice de acidez, viscosidade cinemática e densidade relativa. Também foi avaliada a estabilidade oxidativa mediante os métodos padrão EN 14112 (Rancimat), PDSC e PetroOXY.

5.1 Caracterização do BES e do BMS antes do armazenamento

Independentemente da fonte oleaginosa e/ou da rota tecnológica utilizada na produção de um determinado biodiesel, é imprescindível que este esteja dentro das especificações internacionalmente estabelecidas. Desta forma, antes de armazenar, avaliou-se a qualidade dos biocombustíveis por meio de alguns parâmetros físico-químicos ilustrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Características físico-químicas do biodiesel metílico e etílico de soja puro antes do armazenamento.

Características	Limites ANP	BMS	BES
Índice de acidez, máx (mg KOH/g)	0,50	0,30	0,27
Viscosidade Cinemática, 40 °C (mm/s ²)	3-6	4,21	4,40
Índice de iodo (g I ₂ /100g)	n.i*	134,76	125,13
Glicerina livre (%), Max	0,02	0,01	0,01
Densidade, 20 °C (Kg/m ³)	850-900	877,83	873,03
Índice de estabilidade oxidativa a 110°C, mín (h)	6	3,88	3,58
Ponto de Névoa (°C)	n.i*	-1	-1
Ponto de Fluidez (°C)	n.i*	- 4	-1
Ponto de fulgor, mín (°C)	100,00	178,00	119,00
Umidade (ppm)	500,00	309,70	402,13

n.i* não indicado

Observa-se que as amostras encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela ANP, com exceção do índice de estabilidade à oxidação que foi 3,88 e 3,55 h, respectivamente para o BMS e BES, estando estes abaixo do limite mínimo de 6 h estabelecido pela especificação brasileira. A tendência à oxidação cresce à medida que aumenta o grau de insaturação da cadeia. Como o biodiesel de soja possui em sua composição maior teor do éster linoleato, justifica índices de estabilidade baixos.

Mesmo os índices de estabilidade terem se apresentado abaixo do estabelecido, verificou-se que encontravam acima dos índices de alguns trabalhos que avaliaram biodiesel puro da mesma oleaginosa (Silva *et al.*, 2008). Dessa forma, decidiu-se determinar a concentração do α -tocoferol antes e após a transesterificação, a fim de avaliar se este antioxidante estaria de alguma forma, influenciando nesses resultados, uma vez que o tocoferol ocorre naturalmente nos óleos vegetais. A Tabela 5.2 mostra, respectivamente, as concentrações do α -tocoferol do óleo, BES e BMS.

Tabela 5.2: Concentração do α -tocoferol do óleo, BES e BMS.

Amostras	Concentração (mg/L)
Óleo	5,25
BES	0,48
BMS	2,42

Como observado, as concentrações do α -tocoferol encontradas nos biocombustíveis em estudo foram baixas, indicando pouca ou praticamente nenhuma responsabilidade deste antioxidante pelos índices da estabilidade oxidativa encontrados. Literaturas reportam que para um biodiesel, obtido por óleos cujos ácidos graxos prioritários são insaturados (como é o caso do óleo de soja), atingir índices de estabilidade de 6 h se faz necessário adicionar aditivos em concentrações na ordem mínima de centenas de mg/Kg (Ferrare e

Souza, 2009; Borsato *et al.*, 2010). Logo, para que esse antioxidante tivesse alguma influência nos índices encontrados, seria necessário que estivesse, no mínimo, na metade da concentração.

Observa-se também que a concentração do α -tocoferol foi menor no BES, isto por conta da etapa de destilação que faz parte do processo de obtenção desse biodiesel.

Na separação cromatográfica (Figura 5.1), observam-se três picos distintos: 1, 2 e 3, correspondentes aos componentes do tocoferol. Por comparação com o padrão, o pico 3 corresponde ao α -tocoferol, e os 1 e 2 são atribuídos às estruturas δ e $\beta+\gamma$ tocoferol, respectivamente, pois o cromatograma obtido corrobora com os trabalhos de Lima e Gonçalves (1997), Swigło e Sikorska (2004) e Barcia *et al.* (2010).

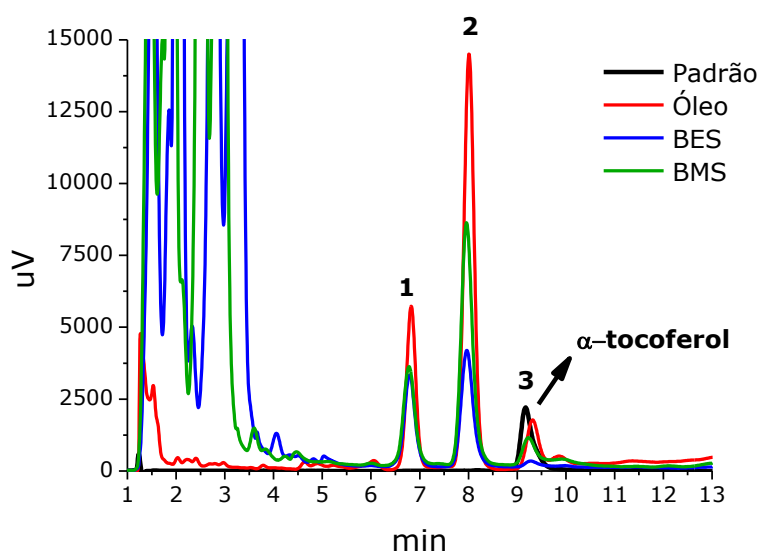


Figura 5.1: Cromatograma do padrão de alfa-tocoferol (5 mg/L), do óleo de soja refinado e dos BES e BMS.

Como a CLAE em fase reversa é uma técnica de separação de séries homólogas e esta separação é baseada na hidrofobicidade do soluto (que geralmente aumenta com o número de átomos de carbono na molécula), os isômeros posicionais, como β e γ -tocoferóis,

não são separados (Lima e Gonçalves, 1997). Isto justifica o fato do pico 2 corresponder a esses dois tocoferóis.

Outro fato a ser observado pelo cromatograma é que o α -tocoferol apresentou menor concentração em relação ao δ -tocoferol (pico1). Em relação aos β e γ -tocoferóis (pico 2), não ficou claro, uma vez que não houve separação dos picos. No entanto, pesquisas revelam que a predominância dos tocoferóis no óleo de soja aumenta na seguinte ordem: $\beta < \alpha < \delta < \gamma$ (ÖBrien, 2004; Guinazi *et al.*, 2009). Dessa forma, acredita-se que o γ -responsável seja o antioxidante responsável pelos índices de estabilidade oxidativa encontrados para os biodieseis.

5.2 Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho

A Tabela 5.3 apresenta as bandas de absorção obtidas através dos espectros de infravermelho (Figura 5.2) do óleo, do BMS e BES. Foram observadas características de absorção dos principais grupos funcionais presentes nas moléculas do óleo e dos biodieseis.

Tabela 5.3: Absorção na região do infravermelho do óleo, BMS e BES.

Bandas (cm ⁻¹)			Atribuição
Óleo	BMS	BES	
3452	-	-	ν O-H
3013	3011	3012	ν =C-H
2929	2929	2926	ν_{as} CH
2856	2851	2856	ν_s CH
1742	1740	1736	ν_{as} C=O
1465	1460	1460	δ_s CH ₂ /(CH ₂) _n
1380	1366	1367	δ_s CH ₃
1161	1169	1168	ν_{as} (CO)-O-C
722	720	723	ρ CH ₂
-	1018	1020	ν_{as} (CO)-O-C
-	908	914	ν_{as} (CO)-O-C
-	802	857	ν_{as} (CO)-O-C

Os espectros revelam também que após a transesterificação, os ésteres mantêm bandas de absorção similar às do óleo de soja. Apesar da similaridade entre os espectros do óleo e dos biodieseis, observa-se que as bandas referentes aos estiramentos da carbonila e da ligação C-O dos ésteres após a esterificação sofreram deslocamentos.

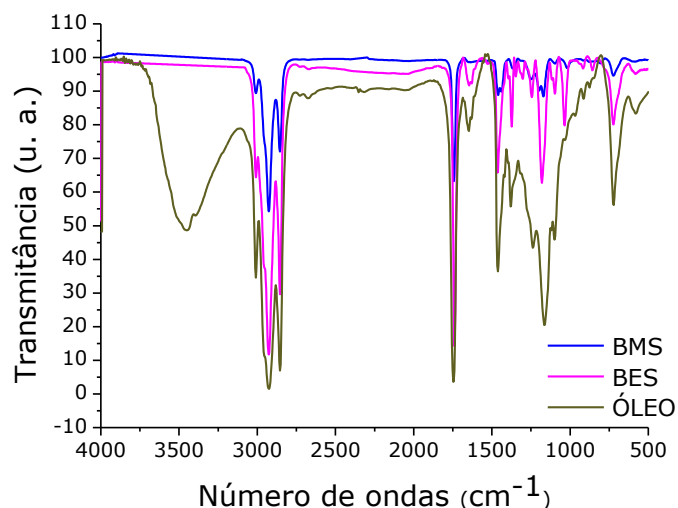


Figura 5.2: Espectros de Infravermelho do óleo de soja, BMS e BES.

Nos espectros foram observadas as seguintes bandas mais significativas (Silverstein *et al.*, 2006):

- a) A banda que aparece em 3452 cm^{-1} no espectro do óleo se refere à vibração de estiramento da ligação O-H. A amplitude dessa banda é larga devido ao fato do grupo hidroxila participar de ligações de hidrogênio intermoleculares. Como o óleo apresentou baixo índice de acidez ($0,26\text{ mg KOH/g}$), a intensidade dessa banda decorre do alto teor de água, uma vez que ainda não havia sido desidratado. Fato que não foi verificado nos biodieseis.
- b) Na região de $2926\text{-}2929\text{ cm}^{-1}$ e em $2851\text{-}2856\text{ cm}^{-1}$ com forte intensidade referem-se, respectivamente, às vibrações de estiramentos assimétricos ($\nu_{as}\text{ CH}_2$) e simétricos ($\nu_s\text{ CH}_2$) do

grupo metileno (sp^3). Reforçada pelos sinais 1366-1380 cm^{-1} que apareceram com intensidade média referente à deformação angular simétrica C-H do grupo metila (CH_3) e também pelas bandas de absorção em 720 a 723 cm^{-1} , atribuídas às deformações angulares das ligações C-H dos grupos $(CH_2)_n$ típicos de cadeias longas de hidrocarbonetos.

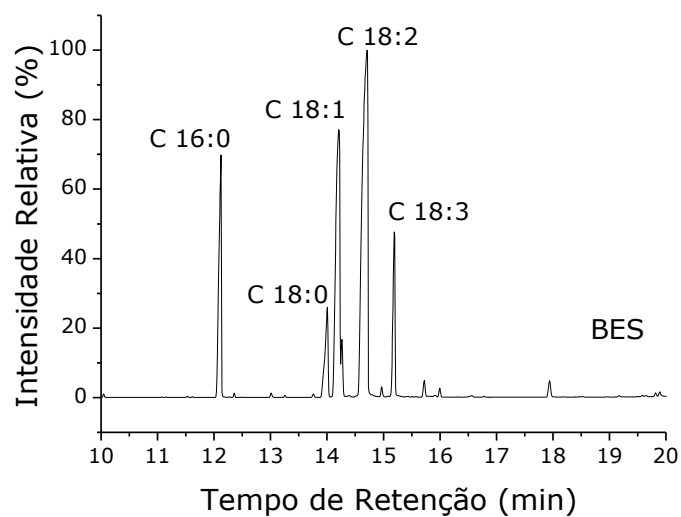
- c) Na região de 1736-1742 cm^{-1} apareceu a banda com forte intensidade atribuída à vibração de estiramento assimétrico da carbonila ($C=O$), característica de ésteres.
- d) A banda de intensidade média que apareceu 1460-1465 cm^{-1} é atribuída à deformação angular simétrica no plano do grupo metileno ($\delta_s CH_2$).

Os resultados apresentados estão de acordo com os apresentados por Vasconcelos (2009) e Dantas (2010).

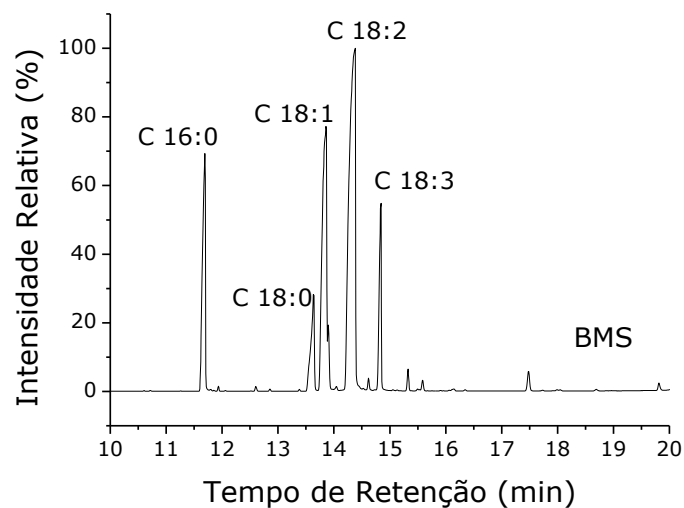
5.3 Perfil cromatográfico dos biodieseis antes do armazenamento

A Figura 5.3 (a-b) e a Tabela 5.4 ilustram os perfis cromatográficos dos ésteres de ácidos graxos presentes nas amostras de biodiesel derivado do óleo de soja obtidos pelas rotas metílica e etílico. Resultados demonstram que os biocombustíveis obtidos são constituídos pelos ésteres correspondentes aos ácidos graxos que compõem o óleo de soja (item 3.2.1).

O cromatograma (Figura 5.3) apresenta picos de diferentes intensidades e tempos de retenção, sendo o de maior intensidade, em ambas as amostras, o éster de ácido linoléico (C 18:2), seguido do oléico (C 18:1). Além desses componentes, observam-se os sinais do linolênico (C 18:3), palmítico (C 16:0), esteárico (C 18:0) e outros com menores intensidades.



(a)



(b)

Figura 5.3: Cromatograma do biodiesel etílico (a) e metílico (b) de soja.

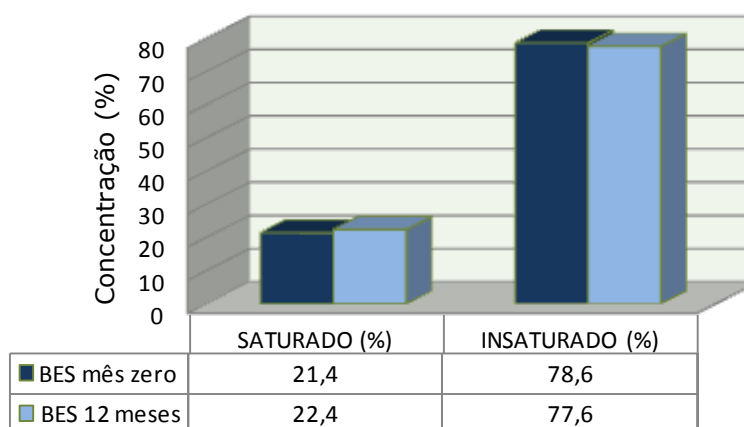
A Tabela 5.4 nos permite observar a predominância de ésteres de ácidos graxos insaturados, confirmando a suscetibilidade do biodiesel de soja à oxidação.

Tabela 5.4: Composição dos ésteres de ácidos graxos alquílicos dos BMS e BES

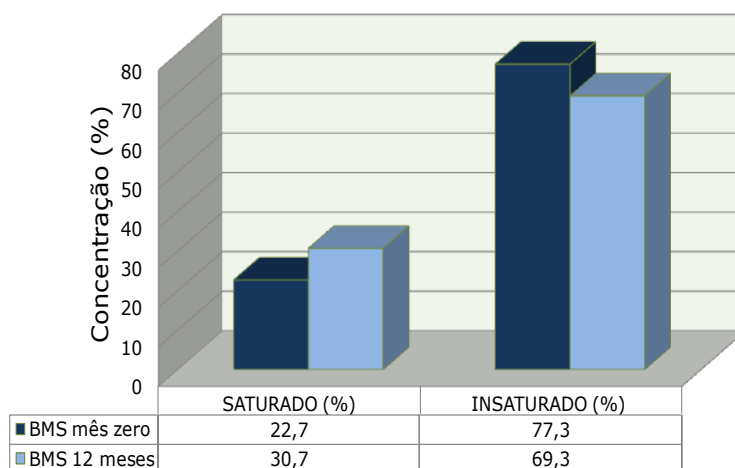
Ésteres de Ácidos graxos	Nº de Carbono	BES	BMS
		Conc. %	Conc. %
Hexadecanoato (Palmítico)	C 16:0	13,28	13,86
Octadecanoato (Estearico)	C 18:0	6,58	6,88
9-Octadecadienoato (Oléico)	C 18:1 (9)	24,09	23,86
9,12-Octadecadienoato (Linoléico)	C 18:2 (9,12)	45,73	43,85
9,12,15- Octadecatrienoato (Linolênico)	C 18:3 (9,12,15)	8,81	8,35
Outros	-	1,51	1,98
Total	Saturado	21,39	22,70
	Insaturado	78,61	77,30

5.4 Composição dos ésteres saturados e insaturados dos BES e BMS antes e após armazenamento

A composição dos ésteres saturados e insaturados do BES e do BMS no tempo zero e com 12 meses de estocagem é apresentada na Figura 5.4 (a) e (b). Observa-se que houve oxidação dos ésteres insaturados em ambos os biocombustíveis, como indicado pela diminuição percentual dos ésteres insaturados e aumento dos saturados, com menor evidência no BES, cuja variação foi na ordem de 1% versus 8% do BMS.



(a)



(b)

Figura 5.4: Composição dos ésteres saturados e insaturados do BES (a) e BMS (b) no mês zero e após armazenamento.

As Figuras 5.5 e 5.6 (a e b) mostram respectivamente os perfis cromatográficos dos ésteres presentes no BES e BMS antes e após armazenamento e as variações dos ésteres oléico, linoléico e linolênico. Em ambos o linoléico e linolênico apresentaram maior variação, sendo mais pronunciada para o BMS.

Esses resultados confirmam que a velocidade de oxidação dos compostos depende do número de insaturações. Essa tendência aumenta à medida que cresce o número de insaturações existentes na cadeia. A presença das insaturações diminui a energia necessária para a cisão homolítica das ligações C-H na posição alílica, viabilizando a oxidação (Park *et al.*, 2008; Kinney e Clemente, 2005; Bobbio e Bobbio, 2001). Como o linoléico e linolênico são compostos poliinsaturados suas degradações são mais rápidas, justificando maiores degradações nos dois casos.

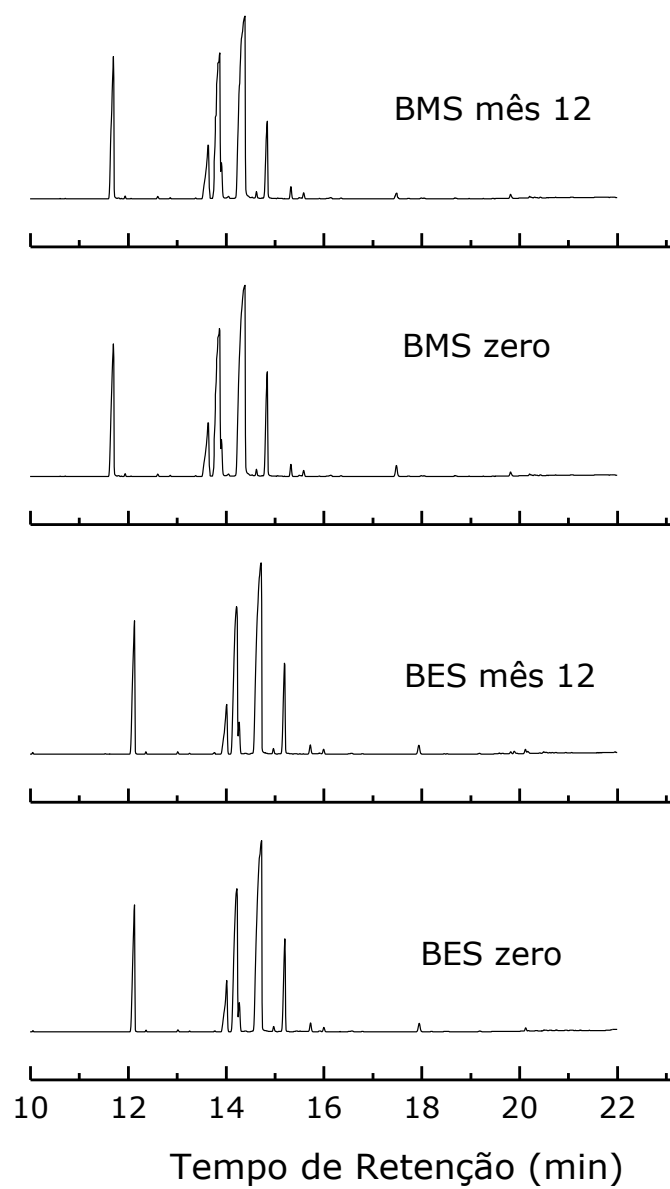
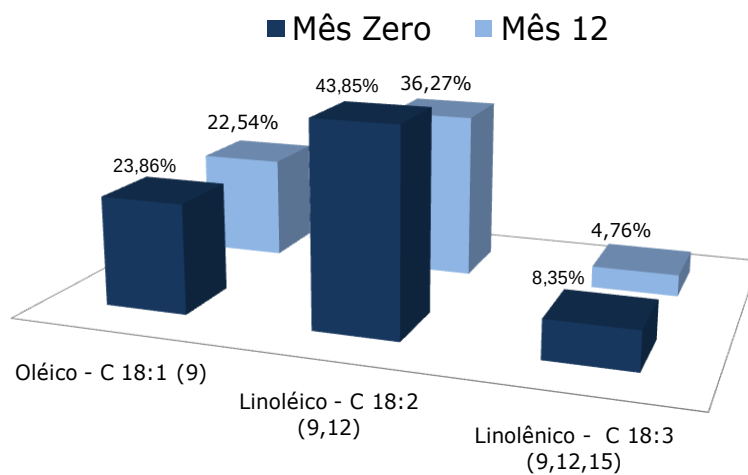
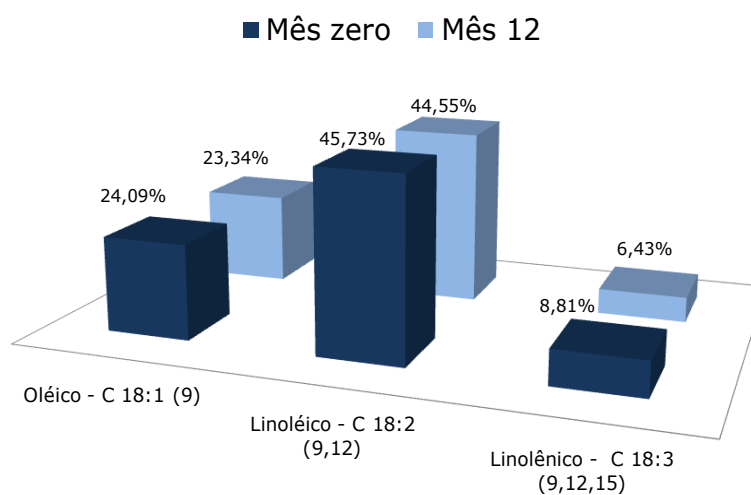


Figura 5.5: Cromatograma dos biodieseis de soja antes e após armazenamento.



(a)



(b)

Figura 5.6: Variação dos ésteres oléico, linoléico e linolênico dos BMS (a) e BES (b) no tempo zero e após de armazenamento.

5.5 Monitoramento do processo oxidativo do BES e BMS durante o período de armazenamento

Esse acompanhamento foi realizado métodos analíticos como umidade, índice de acidez, viscosidade relativa e densidade.

Avaliou-se também a estabilidade oxidativa através dos métodos Rancimat, PDSC e PetroOxy, considerados métodos acelerados.

5.5.1 Umidade e índice de acidez

O monitoramento da umidade durante o período de estocagem se faz necessário pelo fato de ocorrer alta higroscopicidade do biodiesel. Na Figura 5.7 encontra-se reportada a evolução do teor de água nas amostras estudadas.

Nos primeiros seis meses de armazenamento o teor de água aumentou em ambas as amostras, de 402,13 a 502,72 mg/Kg para o BES de 309,79 a 468,96 mg/Kg para o BMS. No entanto, esse aumento não comprometeu a qualidade das amostras, uma vez que permaneceu dentro do limite máximo estabelecido pela ANP, 500 mg/Kg.

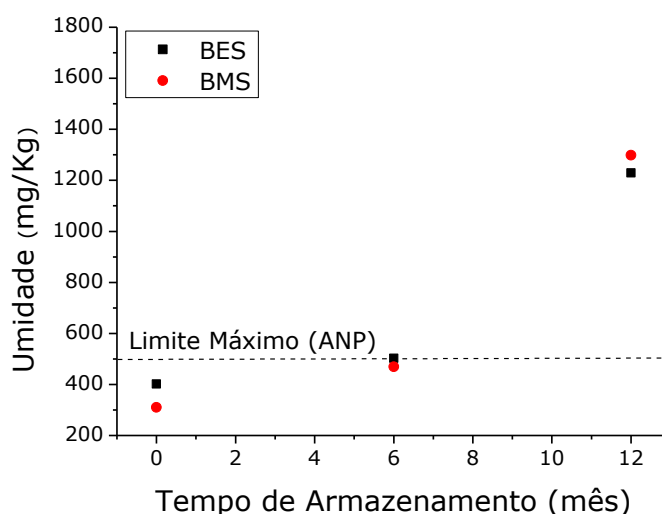


Figura 5.7: Teor de água (mg/Kg) do BES e BMS puros obtidos pela rota etílica e metílica de soja durante o armazenamento.

Do sexto ao décimo segundo mês o aumento foi na ordem de 181 e 177 % para BES e BMS respectivamente. Acredita-se que a absorção elevada de água nesse período se deu em função do aumento do ar presente no interior dos frascos que foi aumentando à

medida que se retirava mensalmente as amostra para análises, levando o biodiesel a ter maior contato com atmosfera úmida.

A Figura 5.8 expressa os resultados do índice de acidez para BES e BMS em função do tempo de armazenagem.

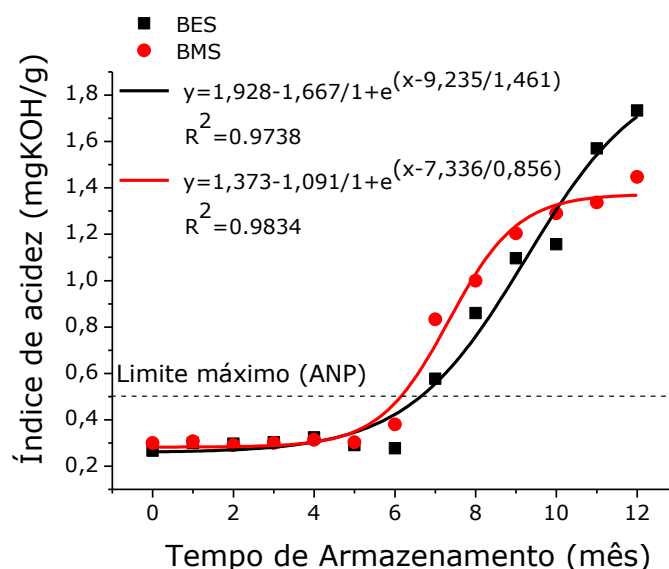


Figura 5.8: Índice de acidez do BES e BMS durante o período de 12 meses de armazenamento.

O monitoramento do índice de acidez é de suma importância durante esse estudo, visto que a alteração dos valores nesse período pode significar a presença de água, resultando na hidrólise com formação de ácidos, que poderá provocar oxidação do biodiesel e corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos comprometendo assim a qualidade do biocombustível.

Diante dos resultados expostos, verifica-se que há uma relação direta entre esses dois parâmetros, como indicada pelo aumento da acidez, a partir do sexto mês.

Como já discutido no item 3.4, a formação dos ácidos se deve ao processo de autooxidação dos ésteres. Nesse processo, há formação dos peróxidos em consequência da oxidação dos ésteres que, por sua vez, também se oxidam produzindo os ácidos em uma etapa final de reação.

A estabilidade desses índices, nos seis primeiros meses para os biocombustíveis em estudo, está de acordo com os relatos da BIOSTAB (2003), quando foi avaliada por seis meses, utilizando-se condições semelhantes de armazenamento, do biodiesel metílico de canola, girassol, fritura e de sebo animal.

5.5.2 Viscosidade cinemática a 40 °C

Os resultados da viscosidade cinemática do BMS e BES, reportados na Figura 5.9, mostram que a viscosidade de ambos aumentou em função do tempo de armazenamento e que esse aumento foi mais pronunciado a partir do sexto mês, fato observado também com a acidez. Estando de acordo com levantamentos em que mostram que a viscosidade e o índice de acidez podem estar fortemente relacionados e que aumentam com um ano de armazenamento sendo alteradas com o tipo de matéria prima e das condições de armazenamento (Knothe, 2006).

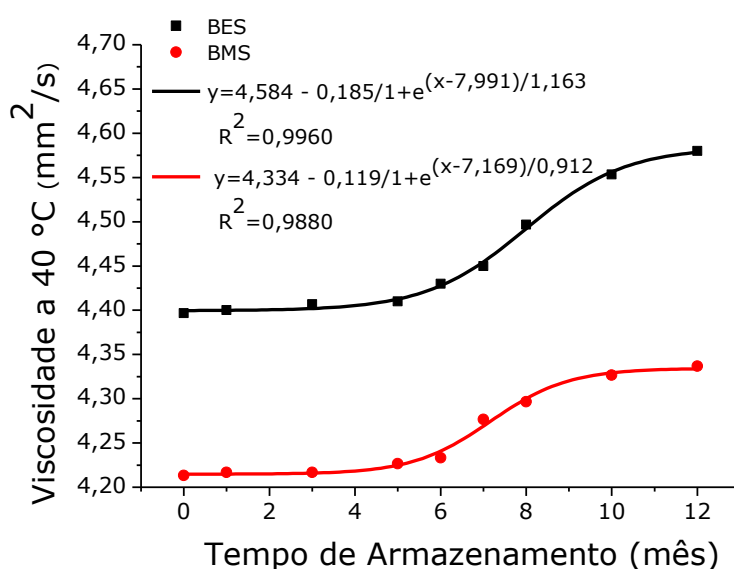


Figura 5.9: Variação da viscosidade cinemática a 40 °C do BES e BMS durante o armazenamento.

As variações das viscosidades das amostras (de 4,40 a 4,58 mm²/s para o BES e de 4,21 a 4,34 mm²/s para o BMS) não tiveram um aumento significativo, permanecendo abaixo do limite da ANP (3 a 6 mm²/s) no final do processo.

A literatura reporta que a mudança da viscosidade do biodiesel está diretamente relacionada às interações intermoleculares e intramoleculares, ao tamanho das cadeias carbônicas, ao número de insaturações e das conformações *cis* de alguns ácidos como o ácido oléico, linoléico e linolênico (Knothe e Steidley, 2005). No caso do oléico, devido à conformação *cis* (a qual diminui a área de contato entre as moléculas) e as interações de força de dispersão, o empacotamento das moléculas dos ácidos e as interações das forças de Van Der Waals, são dificultadas, diminuindo a agregação molecular e consequentemente a viscosidade. O ácido linoléico, como possui duas insaturações *cis* e o linolênico três insaturações *cis*, irão diminuir ainda mais a viscosidade, pois a força de dispersão e o empacotamento serão menores causadas pelo impedimento e pelas conformações que dificultam as interações (Iha e Suarez, 2009). Como o biodiesel de soja possui como majoritários os ésteres desses ácidos, acredita-se que possa ser este fato que tenha impedido a viscosidade de aumentar de forma considerável.

5.5.3 Densidade Relativa a 20 °C

A partir dos dados das densidades em função do tempo de armazenamento (Figura 5.10), verifica-se que a densidade aumentou, em ambas as amostras, em função do tempo de armazenamento, porém timidamente, de forma que não ultrapassou o limite estabelecido pela portaria vigente (900 Kg/m³). Portanto, nesse parâmetro, a oxidação não afetou a qualidade do biodiesel.

Observa-se também que em todo o período o BMS foi mais denso do que o BES, descrevendo maior degradação para esse biodiesel. Os ensaios cromatográficos (Figura 5.4), cujo objetivo foi

determinar a concentração dos ésteres saturados e insaturados antes e no final do armazenamento, mostram que houve diminuição dos insaturados para ambos, no entanto, o que apresentou maior concentração destes ésteres no final do processo foi o BMS.

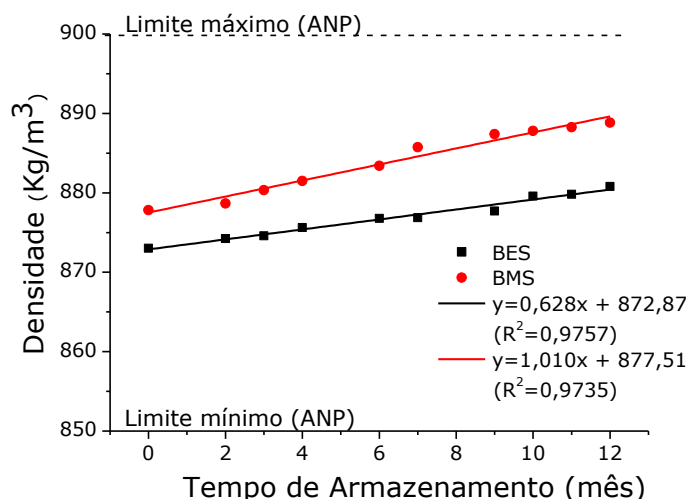


Figura 5.10: Densidade a 20 °C do BES e BMS em função do tempo de armazenamento.

Esses dados mostram concordância com a literatura a qual reporta que um dos fatores capazes de alterar a densidade, além do tamanho da cadeia carbônica e das conformações, é a quantidade de insaturações, pois interferem nas interações intermoleculares e intramoleculares que dificultam a aproximação das interações de força de dispersão, diminuindo a agregação das cadeias carbônicas e aumentando o espaçamento e o volume entre as moléculas e, por consequência, diminui a densidade. Com a diminuição do número de insaturações, e da conformação *cis*, ocorre o contrário, a densidade aumenta, assim como a agregação das cadeias, em virtude das interações de Van der Waals que aumentam (Iha e Suarez, 2009). Dessa forma, é justificável o BMS ter apresentado maior densidade.

Os resultados obtidos estão de acordo com testes de armazenamento de longa duração reportados na literatura, evidenciando que a densidade também aumenta em função do tempo

decorrente do processo de oxidação do biodiesel, assim como o índice de acidez e a viscosidade (Knothe, 2006).

Outra consideração a ser feita é a relação entre esses parâmetros. Com relação à viscosidade em função do índice de acidez evidencia-se, nas duas amostras, excelente correlação linear direta, com R^2 de 0,9582 para BES e 0,9903 para BMS (Figura 5.11).

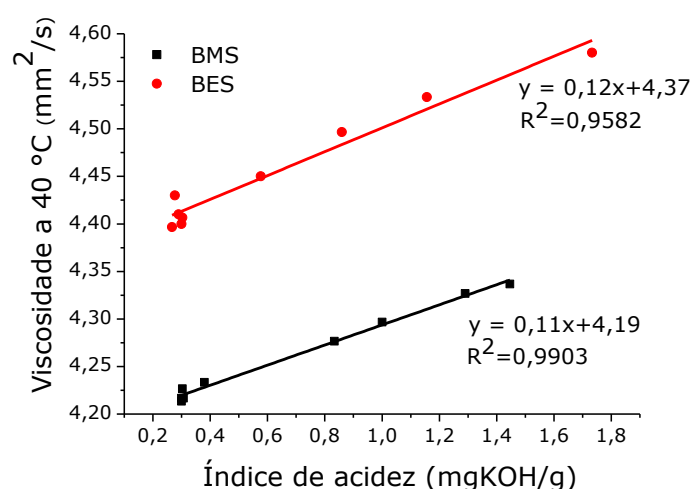


Figura 5.11: Curvas de correlação entre a viscosidade e a acidez do BMS e BES.

Esses dados mostram um perfil crescente da viscosidade com aumento da acidez, o qual está relacionado às forças de Van Der Waals que se intensificam à medida que ácidos são gerados. Dessa forma, aumenta a agregação molecular e, conseqüentemente, a viscosidade também aumenta.

Quando analisadas as correlações entre as densidades e os índices de acidez, verifica-se que existe alta correlação nos dois biodieseis (0,91831 para o BMS e 0,9466 para BES), sendo a do tipo exponencial que melhor explica tais variações (Figura 5.12).

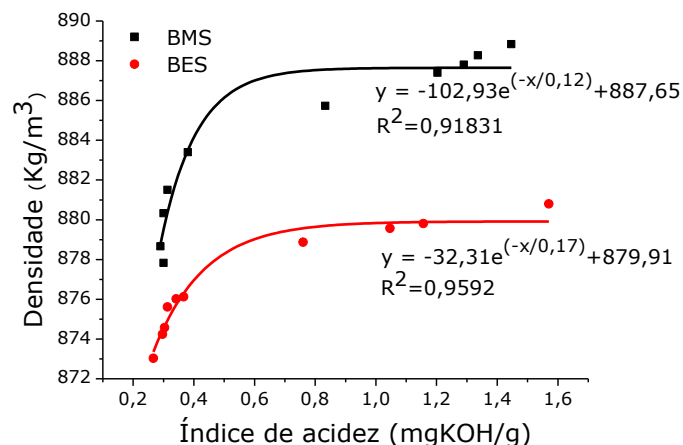


Figura 5.12: Curvas de correlação entre densidade e a acidez do BMS e BES.

Os resultados indicam que nos primeiros meses de armazenamento a densidade aumentou em função da acidez e que, possui tendência a manter-se constante. O aumento decorre da diminuição do volume entre as moléculas, provocado pelo aumento das interações intermoleculares (causado pelo aumento da acidez). Como visto anteriormente, quanto mais fortes às interações intermoleculares, mais agregadas estarão as cadeias, por conseguinte, o espaçamento e o volume entre as moléculas diminuam.

Quanto à tendência da densidade em permanecer constante após certo tempo de armazenamento, indica que o aumento da interação intermolecular, causada pela acidez, deixa de exercer influência sobre a densidade.

Entre os parâmetros densidade versus viscosidade, observa-se forte correlação (0,9593 e 0,9967 para o BMS e BES respectivamente), cujo melhor ajuste corresponde a curva polinomial (Figura 5.13).

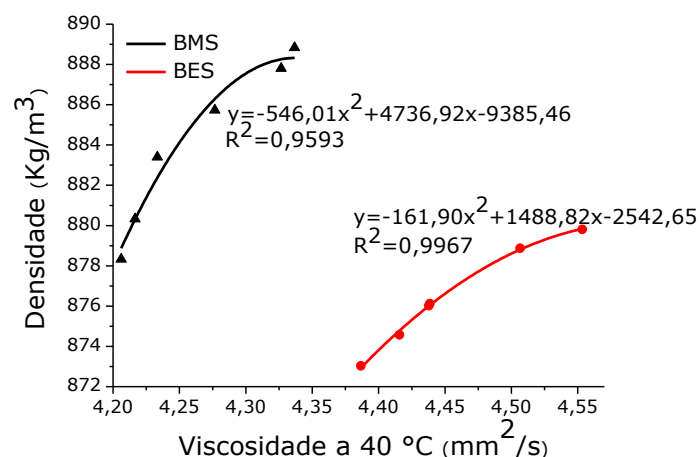


Figura 5.13: Curvas de correlação entre densidade e viscosidade do BMS e BES.

5.5.4 Ensaios de estabilidade oxidativa dos BES e BMS

5.5.4.1 Estabilidade oxidativa por Rancimat (EN 14112)

O monitoramento do processo oxidativo das amostras BMS e BES, em função do tempo de armazenamento foi avaliado determinando-se os períodos de indução (PI), mediante o método Rancimat (EN 14112).

A evolução dos PI's, durante o armazenamento é ilustrado pela Figura 5.14, que descreve a diminuição dos PI's tanto para o BES quanto para o BMS em função do tempo, retratando a autooxidação dos ésteres.

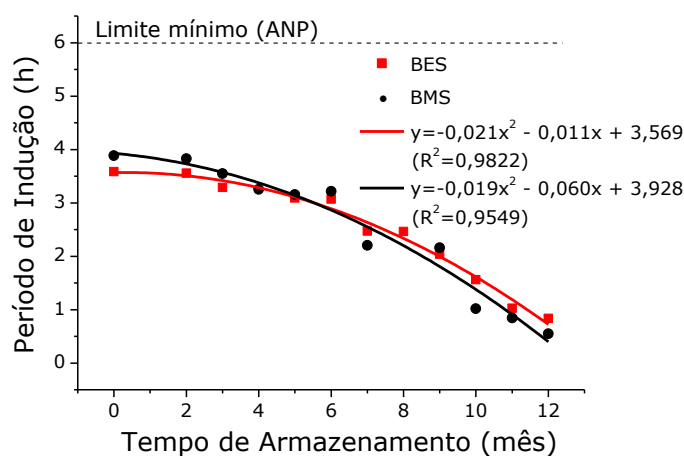


Figura 5.14: Evolução dos Períodos de Indução do BMS e BES durante o armazenamento obtido pelo método EN 14112.

De modo geral, o BMS foi mais estável que o BES nos três primeiros meses. Nos seguintes, esta estabilidade diminuiu, em relação ao BES, com maior relevância a partir do sétimo mês.

A maior estabilidade do BES está associada à maior massa molecular dos ésteres etílicos oleato e o linoleato (Moser, 2009), pois quanto maior a massa molecular, mais denso serão os produtos formados nas etapas de terminação da autoxidação, que por sua vez, são menos voláteis, necessitando de um tempo maior para se transportarem à solução absorvente (água deionizada) e consequentemente variar a condutividade elétrica. Outro fator contribuinte é a menor solubilidade em água, decorrente da baixa polaridade que esses compostos apresentam em relação aos seus homólogos metílicos (Santos, 2008).

Já nos três primeiros meses, onde o BMS foi mais estável, observa-se que os resultados vão de encontro com a teoria, isso reflete a uma falsa estabilidade, em função de erro técnico de análise ou a resistência que esse combustível apresentou à formação dos voláteis.

A maior estabilidade do BES no final do armazenamento corrobora com os ensaios cromatográficos da Figuras 5.4, onde mostra a variação dos ésteres saturados e insaturados dos dois biocombustíveis. Os ésteres insaturados do BES foram os que sofreram menor variação, explicando a menor oxidação, e por sua vez, sendo o linoléico e linolênico responsáveis pelas suscetíveis oxidações.

A relação entre a estabilidade oxidativa por Rancimat e os parâmetros de índice de acidez, viscosidade e densidade, inferiu excelentes correlações inversas. As curvas ajustadas aos pontos da Figura 5.15 de (a) a (c) apresentam correlações lineares entre esses métodos, com R^2 variando entre 0.8814 e 0.9864.

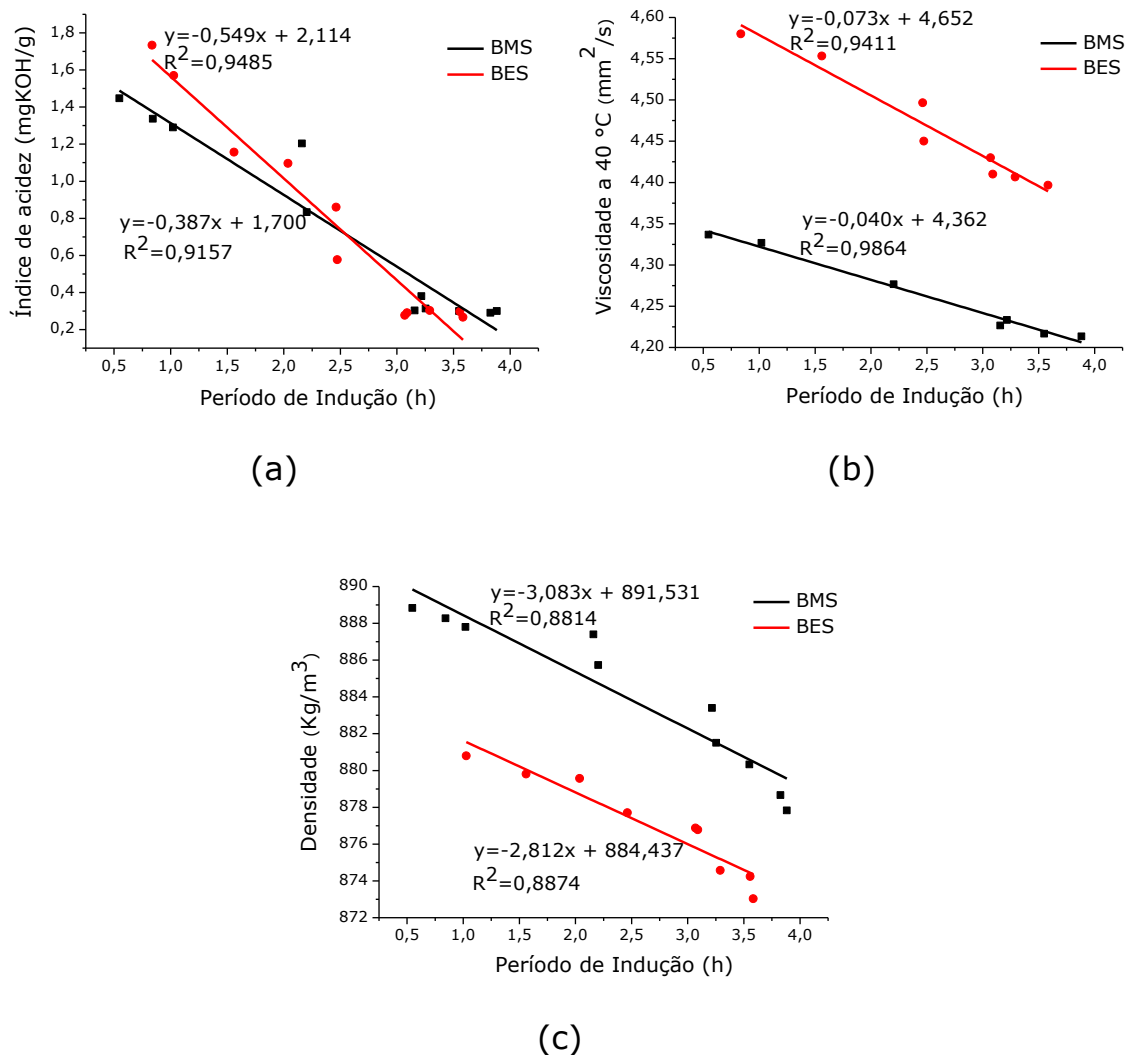
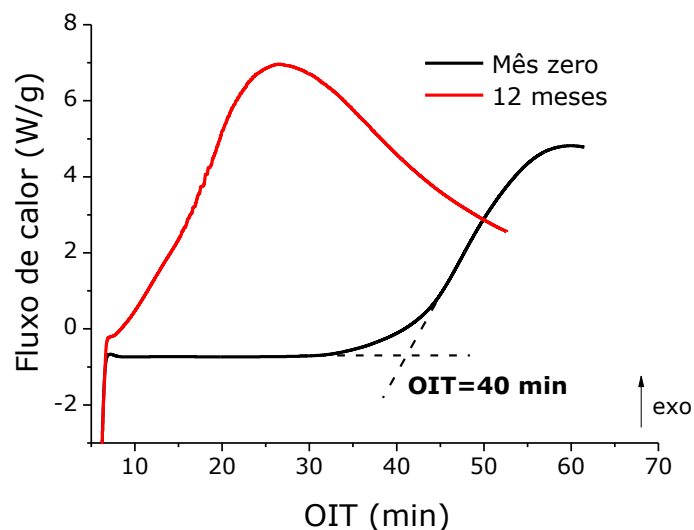


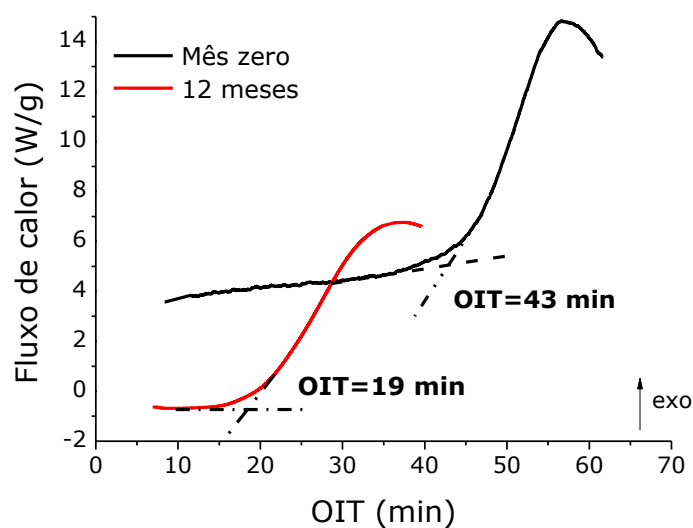
Figura 5.15: Correlações entre os métodos Índice de acidez (a), Viscosidade (b) e Densidade (c) em função do método Rancimat.

5.5.4.2 Estabilidade termoxidativa por PDSC-Modo isotérmico

As curvas isotérmicas obtidas por PDSC apresentadas na Figura 5.16 ilustram os tempos de indução oxidativa (OIT), obtidos pela extrapolação da linha de base e a tangente do primeiro sinal exotérmico, das amostras de BMS (a) e do BES (b) antes e no final do período de armazenamento. Esses OIT foram obtidos sob uma pressão de 1400 kPa e temperatura de 110 °C.



(a)



(b)

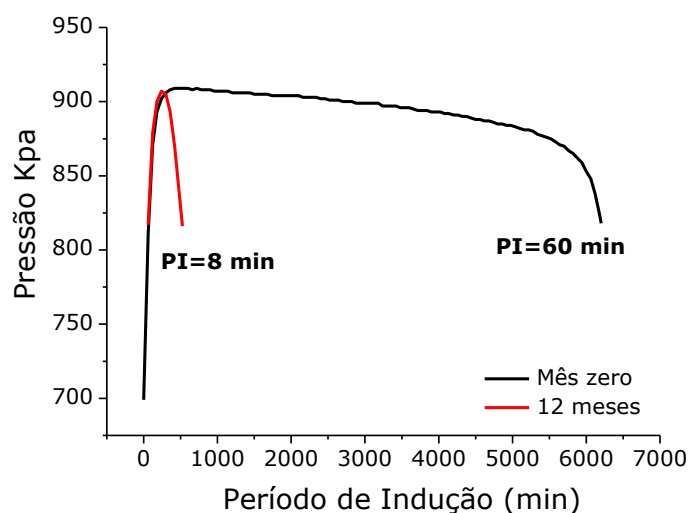
Figura 5.16: Curvas Isotérmicas referentes aos BMS (a) e BES (b) a temperatura de 110 °C.

Diante desses resultados, observa-se que no final do armazenamento, ocorreu expressiva diminuição dos OIT. O BES (b) partiu de 43 min e atingiu, no final do período, 19 min; Já o BMS (a), no início do armazenamento, o OIT foi de 40 min e não detectável no final, indicando que a oxidação iniciou-se ocorreu durante o próprio armazenamento e que, durante o ensaio, propagou a reação de

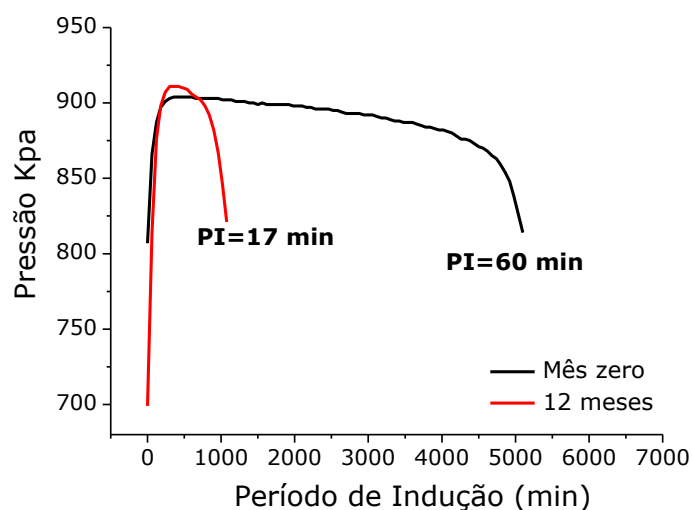
polimerização. Desta feita, o BES apresentou maior estabilidade que o BMS no final do período, da mesma forma do obtido pelo Rancimat. Estes resultados corroboram com estudos onde revelam que ao contrário dos saturados, cuja degradação oxidativa dos ésteres é consideravelmente mais lenta podendo ocorrer em qualquer ponto ao longo da cadeia dos ácidos graxos (com exceção no grupo metil da ponta da cadeia), os insaturados com mesmos números de duplas ligações, mas com pesos moleculares maiores possuem tanto PI quanto OIT mais elevados, isto é, são mais estáveis (Monser, 2009), justificando assim a maior estabilidade do BES.

5.5.4.3 PetroOXY

Comparando a estabilidade oxidativa das amostras de BMS e BES (Figura 5.17, a e b respectivamente) verifica-se que o PI do segundo (17 min) foi nitidamente superior ao do primeiro (8 min) no final do armazenamento.



(a)



(b)

Figura 5.17: Tempos de Indução dos BMS (a) e BES (b) determinados por PetroOXY.

Portanto, o biodiesel etílico apresentou, para esta análise, um comportamento mais estável à oxidação em relação ao metílico no final do armazenamento, correspondendo ao Rancimat, PDSC e do perfil cromatográfico avaliado após os 12 meses de armazenamento, confirmando que o BES foi o que sofreu menos degradação.

Comparando-se os resultados da estabilidade oxidativa dos biocombustíveis de soja avaliados através dos métodos Rancimat, PDSC e PetroOXY para o início e final do armazenamento (Tabela 5.5), observa-se que houve correspondência nos resultados, tanto na tendência, isto é, uma diminuição no tempo de oxidação com o aumento no tempo de estocagem, quanto ao biodiesel mais estável (BES). Esse comportamento observado durante o período de armazenamento está diretamente relacionado com a concentração de peróxido e hidroperóxido no meio, necessários para iniciar a segunda etapa do processo oxidativo (Jain e Sharma, 2010).

Tabela 5.5: Período de Indução à oxidação antes e após o armazenamento.

Amostras	Rancimat (h)		PDSC (min)		PetroOXY (min)	
	Zero	12 meses	Zero	12 meses	Zero	12 meses
BES	3,58	0,83	43	19	60	17
BMS	3,88	0,55	40	-	60	8

Como o biodiesel de soja possui maior concentração de ácidos graxos insaturados, a oxidação dessas substâncias se desenvolve a diferentes velocidades dependendo do número e da posição das insaturações. Essa tendência aumenta à medida que cresce o número de insaturações existentes na cadeia. Considerando que o biodiesel de soja é formado por mais de 50 % de ésteres de ácidos linoléico e linolênico evidencia a sua suscetibilidade à oxidação. Assim, o biodiesel puro de soja não atende a especificação neste parâmetro, não podendo ser utilizado puro como combustível para automotivos mesmo antes do armazenamento sem ser adicionado aditivo antioxidante. Fica evidente que somente os biodieseis produzidos com oleaginosas com alto teor de saturação, com exceção da mamona, atenderão as exigências da ANP. No entanto, esses combustíveis apresentam restrição quanto seu uso a temperaturas baixas.

Capítulo 6

Conclusões

6 Conclusões

1. A caracterização físico-química das amostras de biodiesel metílico e etílico de soja indicou que os parâmetros analisados estavam dentro dos limites estabelecidos pelo regulamento técnico da ANP, com exceção do índice de estabilidade oxidativa.
2. Os resultados obtidos por cromatografia gasosa confirmaram a composição química predominantemente insaturada dos ésteres de ácidos graxos, tendo como componente majoritário o éster linoléico em concentrações semelhantes no BES e BMS.
3. A análise qualitativa das amostras na região do infravermelho revelou bandas características de absorção dos principais grupos funcional presentes nas moléculas desses combustíveis, confirmando a transformação dos ácidos graxos em ésteres.
4. No monitoramento do índice de acidez, os BMS e BES, durante os seis primeiros meses de estudo, apresentaram-se estáveis mantendo-se dentro do limite máximo exigido pela resolução vigente, e aumentaram consideravelmente nos meses seguintes. Acredita-se que esse aumento seja em virtude do aumento do teor de água, visto que sua presença da água favorece a hidrólise formando ácidos como produtos.
5. A viscosidade do BMS e do BES aumentou, porém seus valores não excederam o limite estabelecido pela ANP. A partir do sexto mês esse aumento foi mais pronunciado, estando de acordo com levantamentos onde mostram que a viscosidade se correlaciona bem com o índice de acidez.
6. A densidade aumentou em função do tempo de armazenamento para ambas as amostras, porém esses aumentos não ultrapassaram o limite estabelecido pela portaria vigente.

7. Verificou-se que as amostras armazenadas, ao abrigo da luz e sob temperatura de 43 °C, durante seis meses, apresentaram-se estáveis em relação aos parâmetros avaliados, com exceção do índice de estabilidade oxidativa que, mesmo antes de ser armazenado, apresentou-se abaixo do limite estabelecido de 6 h.
8. Evidenciaram-se excelentes correlações entre os métodos índice de acidez, viscosidade e densidade, e destes com Rancimat.
9. Em relação à avaliação da estabilidade oxidativa realizada pelos métodos Rancimat, PDSC e PetroOXY, o BES apresentou um comportamento mais estável à oxidação em relação ao BMS no final do armazenamento.

Referências

Referências

ALBUQUERQUE, A. R. Autoxidação de ésteres metílicos de ácidos graxos: Estudo teórico-experimental. João Pessoa. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Dissertação de mestrado, Paraíba, 2010.

ALMEIDA, A. A. F. Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicas espectroscópicas. João Pessoa. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Dissertação de mestrado, Paraíba, 2007.

ALMEIDA, A. A. F. Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicas espectroscópicas. João Pessoa. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Dissertação de mestrado, Paraíba, 2007.

AMBRÓSIO, C. L. B.; GUERRA, N. B.E MANCINI FILHO, J. Características de Identidade, Qualidade e Estabilidade da Manteiga de Garrafa: Parte II. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas. Vol 23, n. 3, p. 351-354, 2003.

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

ANP–Boletim Mensal de Biodiesel Julho de 2011. Disponível em <http://www.anp.gov.br/?id=472>. Acessado em 18/08/2011.

ANP Anuário Estatístico 2007. Disponível em: http://www.anp.gov.br/doc/dados_estatisticos/Importacoes_e_Exportacoes_m3.xl. Acessado em: 15/11/2007.

ANTONIASSI, R., Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras, Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA), nº 19, p 353, 2001.

ANVISA–Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 482, e 23 de setembro de 1999. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>. Acessado em 11/04/2008.

BARCIA, M. T.; JACQUES, A. C.; PERTUZATTI, P. B.; ZAMBIAZI. Determinação de ácido ascórbico e tocoferóis em frutas por CLAE. Ciências de Alimentos, vol. 31, nº 2, p. 381-390, 2010.

BELLAVER, C. Qualidade e aspectos técnico-econômicos do setor de farinhas e gorduras de origem animal. Revista Biodiesel, vol. 26, p. 17, 2008.

BIOSTAB PROJECT RESULTS. Stability of Biodiesel – Used as a fuel for diesel engines and heating systems. Summary Report. Wieselburg. BLT Wieselburg, Austria, 2003.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. Química do processamento de alimentos. São Paulo, Livraria Varela, 2001. 143 p.

BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; LANZANI, A.; FEDELI, E.; VERONESE, S.; and SALA, M. Storage Stability of Biodiesel, JAOCS, vol. 72, p. 699–702, 1995.

BORGES, G. A Era do Petróleo. Soartigos.com, 2010. Disponível em: <http://www.soartigos.com/articles/3285/1/A-ERA-DO-PETROLEO-/Invalid-Language-Variable1.html>. Acessado em 26/07/2010.

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Production of Biodiesel from Bioethanol and Brassica Carinata Oil: Oxidation Stability Study. Bioresource Technology, vol. 100, p. 2234–2239, 2009.

BRANDÃO, K. S. R. Estudo e otimização do processo de produção de biodiesel a partir do óleo de soja (Glicine sp) e óleo de babaçu (Orbignya Martiana). Monografia graduação. Universidade Federal do Maranhão (UFMA). 2005.

BRANDÃO, K. S. R.; SILVA, F. C.; NASCIMENTO, U. M.; SOUZA, A.G.; CONCEIÇÃO, M.M.; MOURA, K. R. M. Otimização do processo de produção de biodiesel metílico e etílico de soja. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, Artigos Técnicos – Científicos. Brasília- DF, vol. II, p. 127, 2006.

CANDEIA, R. A. Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Tese de Doutorado, 2008.

CANDEIA, R. A.; FREITAS, J. C. O.; CONCEIÇÃO, M. M.; SILVA, F. C.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Análise Comparativa do Biodiesel Derivado do Óleo de Soja obtido com Diferentes Alcoóis. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/Armazenamento/AnaliseComparativa2.pdf>. Acessado em: 23/04/2008.

CANDEIA, R. A.; SILVA, M. C. D.; CARVALHO FILHO J. R.; BRASILINO, M. G. A.; BICUDO T. C.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA A. G.

Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel–diesel blends. *Fuel*, vol 88, p.738–743, 2009.

CAVALCANTI, E.; TOMACHUK, C.R.; ARAÚJO, F.; DEL VALLE, L.; FERRAZ, O.; MARQUES, L. G. C. Controle da Estabilidade Oxidativa de Biodiesel de Soja Através de Mistura de Aditivos Antioxidantes. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/armazenamento/11.pdf>. Acessado em 16/03/2009.

Centro de Inteligência da Soja. Notícia 13/04/2010. Disponível no site: http://www.cisoja.com.br/downloads/p_6_levantamento_de_safrade_graos_marco_2010_safrade_20092010_130410.pdf. Acessado em: 20/04/2010.

CNPE–Conselho Nacional de Políticas Energéticas, Ministério das Minas e Energia, Resolução de nº 2, de 27 de abril de 2009. Aprovado em 14 de maio de 2009.

DANTAS, M. B. Blendas de Biodiesel: Propriedades de Fluxo, Estabilidade Termo-oxidativa e Monitoramento Durante Armazenamento. João Pessoa-PB. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB. Tese de Doutorado, 2010.

DeMAN, J.M.; DeMAN, L. Automated AOM test for fat stability. *Journal American Oil Chemists Society*, vol 61(3), p 534-536, 1984.

DOMINGOS, A. K. Otimização da Etanolise de óleo de raphanus sativus L. e avaliação de sua estabilidade à oxidação. Paraná, Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Dissertação de mestrado, Curitiba, 2005.

DU PLESSIS, L.M.; DE VILLIERS, J.B.M.; DER WALT, W.H. V. Stability Studies on Methyl and Ethyl Fatty Acid Esters of Sunflowerseed Oil. *JAOCs*, vol. 62, p.748–752, 1985.

EPA–United States Environmental Protection Agency. A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions. EPA 420-P-02001. Final report, 2002.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO A. Biodiesel de Soja: Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-química e Consumo em Gerador de Energia. *Quim. Nova*, vol. 28, nº. 1, 19-23, 2005.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO A. Oxidative Stability of Biodiesel from Soybean Oil Fatty Acid Ethyl Esters. Sci. Agric. (Piracicaba, Braz.), vol. 62, nº 3, p.291-295, 2005.

GARCIA, C. C.; COSTA, B. J.; VECHIATTO, W. W. D.; ZAGONEL, G. F.; SUCHEK, E. M.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; LELES, M. I.G. Estudo Comparativo da Estabilidade Oxidativa de Diferentes Biodiesel por Termogravimetria (TG) e Teste Rancimat. Disponível em <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/Caracterizacao/EstudoComparativo7.pdf>. Acessado em 10/01/2009

GOMES, A. P. N. Biodegradação de Biodiesel de Soja, Mamona e Hidrocarbonetos Monoaromáticos em Ambientes Aquáticos. Florianópolis, Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Dissertação de Mestrado, 2008.

GOTTSTEIN, T.; GROSCH, W. Model study of different antioxidant properties of α - and γ -tocopherol in fats. Fat Sci. Technol, nº 92, p 139-143, 1990.

GUINAZI, M.; MILAGRES, R. C. R. M.; SANT'ANA, H. M P.; CHAVES, J. B. P. Tocoferóis e Tocotrienóis em Óleos Vegetais e Ovos. Química Nova, vol. 32, nº 8, p 2098-2103, 2009.

GUSTONE, F. D. The chemistry of and Blackwell Publishing Ltd. Boca Raton, USA, 2004.

HADORN, H.; ZURCHER, K. Zurbestimmung der oxydationsstabilität von ölen und fetten. Deutsche Lebensmittel Rundschau, vol. 70, nº 2, p. 57-65, 1974.

IHA, O. K.; SUAREZ, P. A. Z. Composição e análises físico-químicas das diversas oleaginosas para a produção de combustíveis alternativos. Disponível em: WWW.vsites.unb.br/iq/pg/resumo/osvaldo.pdf. Acessado em: 03/04/2010.

JAIN, S; SHARMA, M. P., Stability of Biodiesel and its Blends: A review. Renewable and Sustainable Energy Rev, vol 14, p 667, 2010.

KAPILAN, N.; BABU, T. P. A.; REDDY, R.P. Technical Aspects of Biodiesel and its Oxidation Stability. International Journal of ChemTech Research, vol.1, nº.2, p. 278-282, 2009.

KNOTHE, G. "Designer" Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties. *Energy & Fuels*, vol. 22, p 1358–1364, 2008.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*, vol 88, p. 669-677, 2007.

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.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J. The biodiesel handbook. AOAC PRESS, Champaign, USA, 2005.

KNOTHE, G.; STEIDLEY K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel*, vol 84, p. 1059–1065, 2005.

KUCEK, K. T. Otimização da Transesterificação Etílica do Óleo de Soja em Meio Alcalino. Paraná, Programa de Pós Graduação da Universidade Federal do Paraná (UFPR), 2004.

KUSDIANA, D., and SAKA, S. Kinetics of Transesterification in. Rapeseed Oil to Biodiesel Fuels as Treated in Supercritical Methanol. *Fuel*, vol. 80, p. 693–698, 2001.

LEUNG D.Y.C., KOO B.C.P., GUO Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. *Bioresource Technology*, vol 97, p. 250–256, 2006.

LEVY, P. Pressure Differential Scanning Calorimetry. *Thermochim Acta*, vol 1, p. 429-439, 1970.

LIMA, E. S.; ABDALLA, D. S. P. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences vol. 37, nº 3, set./dez., 2001.

LIMA, G.R; GONÇALVES, L. A. Quantificação de Tocoferóis em óleos de milho, soja, castanha-do-pará e castanha de caju por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência em Fase Reversa. *Alimentos e Nutrição*, nº 8, p.65-73, 1997.

LIMA, P.C.R. "O Biodiesel e a Inclusão Social" Consultoria Legislativa da Câmara dos Deputados, Brasília, 2004.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. Química Nova, Vol. 32, No. 6, 1596-1608, 2009

LUE, Y. F.; YEH, Y. Y. & WU, C. H. The emission characteristics of a small DI diesel engine using biodieselblended fuels. J. Environ. Sci. Health, Part A–Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng, vol.36, p.845-859, 2001.

LUTZ, A. Vegetable oil as fuel-an environmentally and socially compatibleconcept for Mali. GATE-Eschborn 4, p. 38-46, 1992.

MAHAJAN, S. K.; KONAR, S. and BOOCOOCK D G. B. Determining the Acid Number of Biodiesel. JAOCS, vol. 83, p. 567–570, 2006.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Heterogeneous Esterification of Oil With High Amount of Free Fatty Acids. Fuel, vol 86, p. 906, 2007.

MASUCHI, M. H.; CELEGHINI, R. M. S.; GONÇALVES, L. A. G.; GRIMALDI R. Quantificação de TBHQ (terc butil hidroquinona) e avaliação da estabilidade oxidativa em óleos comerciais Quim. Nova, vol 31, p 1053-1057, 2008

Matérias-Primas para produção de Biodiesel. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas.htm>. Acessado em 18/04/2010.

MCCORMICK, R. L. end WESTBROOK S. R. Storage Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends. Energy Fuels, vol 24, nº 1, p. 690–698, 2010.

MELO, E. A.; GERRA, N. B.; Ação antioxidante de compostos fenólicos naturalmente presentes em alimentos. Boletim da SBCTA, Capinas, vol 36 (1), p. 1-11, 2002.

MITTELBACH, M. end GANGL, S. Long storage stability of biodiesel made from rapeseed and used frying oil. JAOCS, vol. 78, nº 6, p. 573-577,2001.

MONYEM, A.; VAN GERPEN, J. H. The Effect of Biodiesel Oxidation on Engine Performance and Emissions. Biomass and Bioenergy, vol 20, p. 317-325, 2001.

MORETO, E. e ALVES, R. F. Óleos e Gorduras Vegetais: Processamento e Análises. Florianópolis, Ed UFSC, 1986.

MORETTO, E. e FETT, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais. Varela Editora e Livraria Ltda, 1989.

MORETTO, E. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos, Varela: São Paulo, 1998.

MOSER, B.R. Comparative Oxidative Stability of Fatty Acid Alkyl Esters by Accelerated Methods. Journal of the American Oil Chemists Society, vol.86 (7): 699-706, 2009

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. Análise térmica de materiais. São Paulo (s.n), 2002.

NABI, M. N.; AKHTER, M. S.; ZAGLUL SHAHADAT, M. M. Improvement of engine emissions with conventional diesel fuel and diesel-biodiesel blends. Bioresource Technology, vol 97, p 372-378, 2006.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L.F.S.; ZAGONEL, G.F.; RAMOS, L.P.. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. Química Nova, vol. 23, nº 4, p. 531-537, 2000.

NETO, P.R. C. Obtenção de Ésteres Alquílicos (Biodiesel) por via Enzimática. Florianópolis, Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Tese de Doutorado, 2002.

Ö BRIEN, R. D. Fat and oils: formulating and processing for applications, 3rd ed. CRC Press, 2005.

OLIVEIRA, J. S.; LEITE, P. M.; Desouza, L. B. MELLO, V. M.; SILVA, E. C.; RUBIM, J. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; SUAREZ, P. A. Z. Characteristics and composition of Jatropha Gossypifolia and Jatropha Curcas l. Oils and application for biodiesel production. Biomass Bioenerg., vol.33, p.449-453. 2009

OZSEZEN, A. N.; CANAKCI M.; SAYIN, C. Effects of Biodiesel from Used Frying Palm Oil on the Exhaust Emissions of an Indirect Injection (IDI). Diesel Engine Energy & Fuels, vol 22, nº 4, p. 2796-2804, 2008.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: Unigráfica, 2003. 66p.

PARK, J. Y.; KIM, D. K.; LEE, J. P.; PARK, S. C.; KIM, Y. J.; LEE, J. S. Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low

temperature flow properties. Bioresource Technology, nº 99:1196-1203, 2008.

PETROTESTE INSTRUMENTS. Presentation PetroOXY for biodiesel. Disponível em: http://www.petrolab.com/upload/1625_PtestPetroOXY_Handout.pdf. Acessado em 17/02/2010.

PRANKL, H.; SCHINDLBAUER, H. Oxidation Stability of Fatty Acid Methyl Esters. 10th European Conference on Biomass for Energy and Industry. Würzburg, Germany, p. 8-11, 1998.

RAMALHO, E. F. S. M; ALBUQUERQUE, A. dos R.; SANTOS I. M. G., SOUZA; A. G. de, SOUZA A. L. Uso de Diferentes Técnicas da Avaliação da Estabilidade Oxidativa do Biodiesel de Gordura de Frango. VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, São Paulo, 2010.

RAMALHO, V. C. e JORGE, N. Antioxidantes Utilizados Em Óleos, Gorduras E Alimentos Gordurosos. Quim. Nova, vol. 29, nº 4, p 755-760, 2006.

RAMOS, C. R.; HADDAD, R.; CABRINI, L. G.; CUNHA, I. B. S. SAWAYA, A. C. H. F. e EBERLIN M. N. Characterization of Vegetable Oils by Electrospray Ionization Mass Spectrometry Fingerprinting: Classification, Quality, Adulteration, and Aging. Anal. Chem, vol 77, p. 7429-7433, 2005.

RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K.; KUCEK, K. T.; WILHELM, H. M. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento. vol. 31, p. 28-37, 2003.

REDA, S. Y.; COSTA, B.; SOSSELA, R.; II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel: livro de resumos, Brasília, Brasil, 2007.

RINALDI R.; GARCIA C.; MARCINIUK L. L.; ROSSI A. V.; SCHUCHARDT U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. Quím. Nova, vol. 30, nº 5, p. 1374-1380, 2007.

RONSEIN, G; MIYAMOTO, S.; BECHARA, E.; Di MASCIO, P.; Química Nova, vol. 29, nº 3, p. 563-568, 2006

RUDNIK, E.; SZCZUCINSKA, A.; GWARDIAK, H.; SZULC, A.; WINIARSKA, A. Comparative studies of oxidative stability of linseed oil. *Thermochimic Acta*, vol. 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), 2004. Tese de Doutorado.

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

SARIN, A.; ARORA, R.; SINGH, N.P.; SHARMA, M.; MALHOTRA, R.K. Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel. *Energy*, vol 34, p. 1271-1275, 2009.

SHUMACHER, I. G.; MARSHALL, W.; KRAHL, J.; WETHERELL, W. B.; GRABOWSKI, M. S.; *Trans. ASAE*, vol 44, nº 6, p. 1465-1468, 2001.

SILVA, C. L M da. Obtenção de Ésteres Etílicos a partir da Transesterificação do Óleo de Andiroba com Etanol. Campinas. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) Dissertação de Mestrado, São Paulo, 2005.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para Avaliação do Grau de Oxidação Lipídica e da Capacidade Antioxidante. *Química Nova*, vol 22, nº 1, 1999.

SILVA, K. M.; CASSELA, A. R.; ROCHA, M. I. Avaliação da Estabilidade à Oxidação do Biodiesel. Disponível em: <http://www.simea.org.br/Cont/trabalhos/papers08/PAP0019-17.09-14h10AuditrioIPE.pdf>. Acessado em 20/03/2009.

SILVA, M.C.D. et al. Avaliação do Efeito Antioxidante do Líquido da Castanha de Caju (LCC) em Óleo e Biodiesel de Mamona. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. V. II. Brasília-DF, 2006.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos 7a ed. LTC, Rio de Janeiro, 2006.

SOLOMONS, T. W. G. Química Orgânica 1. Ed LTC. 6 ed, 1996.

Stability of Biodiesel–Used as a fuel for diesel engines and heating systems. Summary. Report. Published by BLT Wieselburg, Austria (2003).

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica. Química Nova, vol 30, nº3, p. 667-676, 2007.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES J. P. e ALVES, M. B. Biocombustíveis a Partir de Óleos e Gorduras: Desafios Tecnológicos para Viabilizá-los. Quim Nova, vol. 32, nº 3, p. 768-775, 2009.

Swiglo, G. A.; Sikorska, E. Simple reversed-phase liquid chromatography method for determination of tocopherols in edible plant oils. Journal of Chromatography A, 1048: 195–8, 2004

Tecbio. Disponível no site:
<http://www.tecbio.com.br/BiodieselnoBrasil>. Acessado em: 22/11/2006.

TEIXEIRA, C. M. e MORALES, M. E. Microalga como matéria-prima para a produção de biodiesel. Disponível no site:
<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/agricultura/MicroalgaComo.pdf>.
Acessado em 12/02/2010.

THOMPSON, J.C.; PETERSON, C.L.; REECE, D.L. and BECK S.M., Two-Year Storage Study with Methyl and Ethyl Esters of Rapeseed. Trans ASAE, vol. 41, p.931–939,1998.

TORREY, M. Tribology & Lubrication Tech., vol.64, p. 26, 2008

TÜV, Future Application Technologies–Biodiesel for Vehicles. TÜV Bayern Holding AG, p. 53, 2002.

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

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

WANG, W. G., LYONS, D. W.; CLARK, N. N.; GAUTAM, M.; and Norton, P.M. Emissions from Nine Heavy Trucks Fueled by Diesel and Biodiesel Blend without Engine Modification. *Environ. Sci. Technol.*, vol 34, p. 933-939, 2000.

WARNER K; NEFF W.; ELLER FJ. Enhancing quality and oxidative stability of aged fried food with g-tocopherol. *J Agric Food Chem*, nº 51, p 623-627, 2003.

WILHELM, H. M; PENTEADO, R. A. N.; SILVA, E. L.; KRUGER, E. A.; REMPEL, D.; CUNHA, R. B. C.; VENTURA, V. G.; KERECH, A.; ARAÚJO, C. R.; STORTI, S.; NETO, P. R. C.; RAMOS, L. P. Avaliação do Desempenho de Misturas de Biodiesel em Motor do Ciclo Diesel para Aplicação em Geração de Energia Elétrica. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/caracterizacao/8.pdf>. Acessado em 22/10/2008.

XIN, J., IMAHARA H., SAKA S. Oxidation stability of biodiesel fuel as prepared by supercritical methanol. *Science Direct*, vol 87, p.1807-1813, 2008.

YIN, J. Z.; XIAO, M.; SONG, J. B. Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent. *Energy Convers Manage.*, vol 49, p. 908-912, 2008

YOSHIDA, Y.; NIKI, E.; NOGUCHI, N. Comparative study on the action of tocopherols and tocotrienols as antioxidant: chemical and physical effects. *Chem. Phys. Lipids*, vol 123, p 63-75, 2003.

Anexo

Anexo

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 1/2008

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel, de origem nacional ou importada, a ser comercializado em território nacional adicionado na proporção prevista na legislação aplicável ao óleo diesel conforme a especificação em vigor, e em misturas específicas autorizadas pela ANP.

2. Normas Aplicáveis

A determinação das características do biodiesel será feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).

Os dados de incerteza, repetitividade e reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados neste Regulamento devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em uma amostra representativa do mesmo obtida segundo métodos ABNT NBR 14883 – Petróleo e produtos de petróleo – Amostragem manual ou ASTM D 4057 – Prática para Amostragem de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo (Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products) ou ISO 5555 (Animal and vegetable fats and oils – Sampling).

As características constantes da Tabela de Especificação deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

2.1. Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos – Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e °API – Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo – Determinação da corrosividade – método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo – Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15341	Biodiesel – Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15342	Biodiesel – Determinação de monoglicerídeos, diglicerídeos e ésteres totais em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15343	Biodiesel – Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel – Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel de mamona
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

	(ICPOES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica

2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D445	Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D613	Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D664	Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
ASTM D874	Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D1298	Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer
ASTM D4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D4530	Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D4951	Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ASTM D5453	Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D6304	Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fisher Titration
ASTM D6371	Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
ASTM D6584	Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography
ASTM D6890	Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber

2.3. Métodos EN/ ISO

MÉTODO	TÍTULO
EN 116	Determination of Cold Filter Plugging Point
EN ISO 2160	Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test
EN ISO 3104	Petroleum Products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products – Laboratory determination of density – Hydrometer method
EN ISO 3679	Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup method
EN ISO 3987	Petroleum Products – Lubricating oils and additives – Determination of sulfated ash
EN ISO 5165	Diesel fuels – Determination of the ignition quality of diesel fuels – Cetane engine
EN 10370	Petroleum Products – Determination of carbon residue – Micro Method
EN ISO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube
EN ISO 12662	Liquid Petroleum Products – Determination of contamination in middle distillates
EN ISO 12937	Petroleum Products – Determination of water – Coulometric Karl Fischer

	Titration
EN 14103	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value
EN 14105	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content – (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol content
EN 14107	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN ISO 20846	Petroleum Products – Determination of low sulfur content – Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products – Determination of sulfur content of automotive fuels – Wavelength- dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Tabela I: Especificação do Biodiesel

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 15556	-	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 etílica.

Tabela II – Ponto de entupimento de filtro a frio

UF	LIMITE MÁXIMO, °C											
	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
SP MG MS	12	12	12	7	3	3	3	3	7	9	9	12
GO DF MT ES RJ	12	12	12	10	5	5	5	8	8	10	12	12
PR SC RS	10	10	7	7	0	0	0	0	0	7	7	10