

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DALYELLI DE SOUZA SERQUEIRA

**“AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE
MISTURAS BINÁRIAS DE BIODIESEIS METÁLICOS
OBTIDOS A PARTIR DE ÓLEOS DE SOJA, ALGODÃO,
CANOLA, GIRASSOL, MILHO E RESIDUAL”**

Uberlândia/MG
2014

DALYELLI DE SOUZA SERQUEIRA

**“AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE
MISTURAS BINÁRIAS DE BIODIESEIS METÁLICOS
OBTIDOS A PARTIR DE ÓLEOS DE SOJA, ALGODÃO,
CANOLA, GIRASSOL, MILHO E RESIDUAL”**

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação do
Instituto de Química da Universidade
Federal de Uberlândia, como requisito
para obtenção do título de Mestre em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz

**Uberlândia/MG
Fevereiro 2014**



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 183/PPQUI.

DATA: 18/02/2014

DISCENTE: Dalyelli de Souza Serqueira

MATRÍCULA: 11212QMI005

TÍTULO DO TRABALHO: Avaliação da estabilidade oxidativa de misturas binárias de biodieises metílicos obtidos a partir de óleos de soja, algodão, canola, girassol, milho e residual.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Química de Produtos Naturais

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Desenvolvimento de métodos eletroanalíticos em associação à análise por injeção em batelada (*batch injection analysis*) para a determinação de metais em biocombustíveis.

Às nove horas do dia dezoito de fevereiro do ano dois mil e quatorze, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Sandro Luiz Barbosa dos Santos, da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Hugo de Souza Rodrigues, da Faculdade de Ciências Integradas do Pontal/UFU e Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, do Instituto de Química da UFU, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e 2 provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será mantido.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 11 horas e 50 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Sandro Luiz B. dos Santos
UFVJM

Prof. Dr. Hugo de Souza Rodrigues
FACIP/UFU

Orientador(a): Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz – IQUFU

Universidade Federal de Uberlândia - Avenida João Naves de Ávila, nº 2121, Bairro Santa Mônica - 38.408-144 - Uberlândia - MG

+55 - 34 - 3239-4385

cpqquimica@ufu.br

<http://www.cpqquimica.iq.ufu.br>

Dedico este trabalho ao meu esposo Wendell Luiz,

aos meus pais Dinamar e Daniel

e aos meus outros pais Marta e Luiz,

pelo amor e apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela proteção e amor em todos os momentos da minha vida.

Ao meu amado esposo Wendell Luiz, pelo apoio, companheirismo, amor, paciência e incentivo para a realização deste trabalho.

Aos meus pais Dinamar e Daniel, e, Marta e Luiz, pelo incentivo e carinho em todos os momentos.

Às irmãs, Dayara e Allyne, e cunha-irmão Washington pela compreensão.

Aos meus pupilos Luiz Gustavo, Bruno Luiz, Luiz Eduardo e Davi Lucas pelo sorriso sem troca, pelo amor incondicional, por gestos de gentileza, pela alegria imensa que cada um de vocês me proporciona.

Ao meu orientador prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz pela recepção em seu grupo de pesquisa, paciência, dedicação, ensinamento, amizade e disponibilidade em todos os momentos durante este trabalho.

À todos os colegas do Nupe, por inúmeros ensinamentos, incentivos, auxílio em cada momento, sugestões que foram e sempre serão bem vindas. O meu muito obrigada à todos do núcleo que de alguma forma contribuíram para este trabalho e apoio emocional.

A minha querida amiga Mônica que sempre esteve presente me auxiliando e me dedicando todo amor, paciência e tempo possível e impossível.

À secretária Mayta pelo pronto atendimento, conversas, risos, choros, dedicação sempre que foi preciso e sua amizade.

À CAPES pela bolsa concedida e apoio financeiro.

Aos funcionários e professores do Instituto de Química pelos ensinamentos e amizade.

À Universidade Federal de Uberlândia pelo suporte institucional e instalações para a realização do trabalho.

À todos que contribuíram de alguma forma para a execução deste trabalho.

“É preciso força pra sonhar e perceber,

Que a estrada vai além do que se vê.”

(LOS HERMANOS)

RESUMO

A diversidade de matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel proporciona a aquisição de produtos com diferentes composições químicas e propriedades. Com o intuito de se padronizar o produto, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e biocombustíveis (ANP) regulamenta condições de uso e comercialização do biodiesel. Entre as principais propriedades regulamentadas pela ANP a fim de se garantir a qualidade e tempo de armazenamento do biodiesel, destaca-se a estabilidade oxidativa. Nesse sentido, este trabalho apresenta o estudo do comportamento e eficácia das misturas binárias de biodiesel em relação à estabilidade oxidativa. Os biodieseis foram sintetizados através da reação de transesterificação por rota metálica e catálise básica a partir dos óleos refinados de soja, canola, girassol, milho, algodão e também óleo residual. Análises físico-químicas dos óleos e biodieseis foram realizadas, sendo determinadas as propriedades de índice de acidez, índice de saponificação, estabilidade oxidativa, massa específica, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, teor de água, glicerina livre e total, índice de iodo e índice de peróxido. Os biodieseis analisados se encontraram de acordo com o proposto nas especificações regulamentadas pela ANP, exceto a estabilidade oxidativa dos biodieseis de girassol, residual e algodão (período de indução inferior a 6 h). As misturas binárias foram preparadas a partir dos biodieseis de soja (BMS), canola (BMC), girassol (BMG), milho (BMM), algodão (BMA) e residual (BMR) e a estabilidade oxidativa foi determinada pelo uso do método de Rancimat. O BMS contribuiu para a melhora da estabilidade oxidativa do BMA, BMG e BMR. Quando BMM e BMC foram adicionados ao BMS, este apresentou maior valor para o período de indução (PI). Foi observado que quanto menor a concentração de ácidos graxos poli-insaturados (AGPs), maior o valor de PI. Os dados obtidos no estudo das misturas binárias possibilitaram relacionar estabilidade oxidativa com outras propriedades (índice de peróxido e índice de iodo). Foi verificado que o aumento do índice de peróxido obedeceu à mesma ordem crescente da concentração de AGPs, assim o BMG apresentou maior valor do índice de peróxido, maior concentração de AGPs e menor valor de PI. A análise do índice de iodo foi realizada e os resultados estiveram de acordo com os valores de PI, AGPs e índice de peróxido obtido para todos biodieseis.

Palavras-chave: Biodiesel; Mistura Binária; Estabilidade Oxidativa.

ABSTRACT

The diversity of sources for biodiesel production provides the acquisition of the products with different chemistry compositions and properties. In order to standardize the product, the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP), regulates the use and commercialization of biodiesel. Among the main properties controlled by ANP in order to ensure the quality and time of storage of biodiesel stands out the oxidation stability. In this sense, this work showed the study of behavior and efficiency of biodiesel compared to binary blends oxidative stability. The biodiesels were performed using the transesterification reaction for methylic route and base catalyst from refined soybean oils, canola, sunflower, corn, cotton and also residual. The most important physical-chemistry properties were determined, included acid index, saponification index, oxidation stability, specific gravity, kinematic viscosity, flash point, moisture, free and total glycerin, iodine index and peroxide index. The biodiesels analyzed were according to the proposed specifications regulated for ANP, expect the oxidation stability of biodiesel of sunflower, residual and cotton (period lower of 6h). The binary blends were prepared using soy biodiesel (BMS), canola (BMC), sunflower (BMG), corn (BMM), cotton (BMA) and residual (BMR) and oxidation stability was determined for Rancimat method. The BMS contributed to the improvement of the oxidative stability of the BMA, BMG and BMR. When the BMM and BMC were added to the BMS, this showed major value for the induction period (PI). It was observed that the smaller the concentration of polyunsaturated (AGPs) fatty acids, the greater the value of PI. The data obtained at study of blends allowed relate the oxidation stability with other properties (peroxide and iodine index). It was verified that the improvement of peroxide index followed the same growing order of concentration the AGPs, so the BMG exhibited the higher value for peroxide index, higher concentration of the AGPs and lower value for the PI. The analysis of the iodine index was realized and the results were allowed with the PI, AGPs and peroxide index for the all biodiesels.

Keywords: Biodiesel; Binary Blend; Oxidative Stability.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIOVE: Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais.

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas.

AGMo: ácidos graxos monoinsaturados.

AGMs: ésteres de ácidos graxos metílicos.

AGS: ácidos graxos saturados.

AGP: ácidos graxos poli-insaturados.

ANP: Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

AOCS: American Oil Chemists Society.

AOM: Active Oxygen Method.

ASTM: American Society for Testing and Materials.

BMA: Biodiesel metílico de algodão.

BMC: Biodiesel metílico de canola.

BMG: Biodiesel metílico de girassol.

BMM: Biodiesel metílico de milho.

BMR: Biodiesel metílico residual.

BHA: butil-hidroxianisol.

BHT: butil-hidroxitolueno.

CEN: Comité Européen de Normalisation.

CG: Cromatografia gasosa.

CNPE: Conselho Nacional de Política Energética.

EN: European normalization.

IA: Índice de acidez.

ISO: International Organization for Standardization.

MAPA: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

MDA: Ministério do Desenvolvimento Agrário.

MME: Ministério de Minas e Energia.

NBR: Norma brasileira.

OA: Óleo de algodão.

OC: óleo de canola.

OG: Óleo de girassol.

OM: Óleo de milho.

OR: Óleo residual.

OS: Óleo de soja.

PDSC: calorimetria exploratória diferencial pressurizada.

PNPB: Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel.

PI: Período de indução.

RANP: Resolução Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

RMN: Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.

TBHQ: *t*-butil-hidroxiquinona.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Especificações propostas pela ANP e métodos aplicados	7
Tabela 2- Percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região em outubro de 2013	9
Tabela 3 - Composição de ácidos graxos mais comuns de óleos e gorduras	12
Tabela 4 – Composição química do óleo de soja	14
Tabela 5 – Composição química do óleo de algodão	15
Tabela 6 - Composição química do óleo de girassol	16
Tabela 7 - Composição química do óleo de milho	17
Tabela 8 - Composição química do óleo de canola	18
Tabela 9 - Composição química do óleo de soja antes e depois do processo de fritura .	19
Tabela 10 – Parâmetros físico-químicos obtidos para os óleos de soja (OS), canola (OC), girassol (OG), milho (OM), algodão (OA) e residual de fritura (OR).....	42
Tabela 11 – Caracterização físico-química das amostras BMA, BMC, BMG, BMM, BMS e BMR.....	44
Tabela 12 – Composição dos ésteres metílicos do biodiesel obtido a partir dos óleos de soja, canola, girassol, milho, algodão e residual.....	47
Tabela 13 – Análise do índice de acidez para as misturas de BMA/BMS; BMC/BMS; BMG/BMS; BMM/BMS e BMR/BMS	49
Tabela 14 – Análise da viscosidade cinemática a 40° C para as misturas de BMA/BMS; BMC/BMS; BMG/BMS; BMM/BMS e BMR/BMS.....	50
Tabela 15 - Análise da estabilidade oxidativa para as misturas de BMA/BMS; BMC/BMS; BMG/BMS; BMM/BMS e BMR/BMS	51
Tabela 16 – Índice de iodo para as amostras de BMC, BMG, BMM e BMS	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Evolução mensal da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP no país	10
Figura 2 - Produção demanda compulsória e capacidade nominal autorizada pela ANP por região em outubro de 2013.....	10
Figura 3- Matéria-prima utilizada para produção de biodiesel	13
Figura 4 – Reação esquemática de transesterificação.....	20
Figura 5 – Reações envolvidas no processo de transesterificação	21
Figura 6 – Mecanismo da reação de saponificação	22
Figura 7- Mecanismo resumido da autooxidação de ácidos graxos insaturados.....	26
Figura 8 – Esquema de oxidação do ácido linoléico	27
Figura 9 – Esquema de funcionamento do equipamento Rancimat.....	28
Figura 10 – Processo de produção de biodiesel: agitação mecânica (início, meio e fim da reação de transesterificação).....	31
Figura 11 – Processo de produção de biodiesel: Separação de fases (biodiesel e glicerina)	31
Figura 12 – Purificação do biodiesel: Lavagem do biodiesel com água destilada	32
Figura 13 – Fluxograma geral da produção de biodiesel	32
Figura 14 - Titulador automático Titrino Plus 848-Metrohm	34
Figura 15 - Aparelho Rancimat 873.....	35
Figura 16 – Densímetro DA-500, Kyoto.....	36
Figura 17 - Viscosímetro ISL utilizado para análise	37
Figura 18 - Equipamento para determinação do ponto de fulgor	37
Figura 19 - Equipamento Karl Fischer.....	38
Figura 20 – Comportamento do PI em relação às diferentes proporções de misturas BMA/BMS, BMC/BMS, BMG/BMS, BMM/BMS e BMR/BMS	52
Figura 21 – Comportamento do PI em relação às misturas BMS/BMG, BMC/BMG and BMM/BMS.....	53
Figura 22 – Comportamento do PI em relação ao índice de peróxido nas misturas a (BMS/BMG), b (BMM/BMG) e c (BMC/BMG).....	54

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
2.1 Objetivo Geral	5
2.2 Objetivos Específicos	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 Biodiesel	6
3.2 Produção e Consumo de Biodiesel no Brasil	8
3.3 Óleos e Gorduras	11
3.3.1 Óleo de Soja.....	13
3.3.2 Óleo de Algodão	14
3.3.3 Óleo de Girassol.....	15
3.3.4 Óleo de Milho	16
3.3.5 Óleo de Canola.....	17
3.3.6 Óleo Residual.....	18
3.4 Processo de Produção de Biodiesel	19
3.5 Análise Biodiesel.....	22
3.5.1 Índice de Acidez.....	22
3.5.2 Estabilidade à Oxidação	23
3.5.3 Massa Específica.....	23
3.5.4 Viscosidade Cinemática	23
3.5.5 Ponto de Fulgor.....	24
3.5.6 Teor de Água	24
3.5.7 Glicerina Livre e Total	24
3.5.8 Índice de Iodo	25
3.5.9 Índice de Peróxido.....	25
3.6 Degradação Oxidativa do Biodiesel	25
3.7 Blendas de Biodiesel.....	29
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
4.1 Obtenção do Biodiesel e Misturas Binárias (Blendas)	30
4.2 Caracterização físico-química dos óleos de soja, canola, girassol, milho, algodão, residual e seus respectivos biodieseis e blendas	33

4.2.1 Índice de Acidez.....	33
4.2.2 Índice de Saponificação.....	34
4.2.3 Estabilidade Oxidativa	34
4.2.4 Massa Específica.....	35
4.2.5 Viscosidade Cinemática	36
4.2.6 Ponto de Fulgor.....	37
4.2.7 Teor de Água	37
4.2.8 Glicerina Livre e Total	38
4.2.9 Índice de Iodo	39
4.2.10 Índice de Peróxido.....	40
4.2.11 Cromatografia gasosa	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1 Caracterização dos óleos.....	41
5.2 Caracterização físico-química dos biodieseis	43
5.3 Caracterização físico-química das blendas	48
5.3.1 Índice de acidez.....	48
5.3.2 Viscosidade cinemática a 40 °C.....	49
5.3.3 Estabilidade oxidativa	50
5.4 Avaliação da estabilidade e índice de peróxido para as blendas de BMS/BMG, BMM/BMG e BMC/BMG.....	52
5.5 Avaliação do índice de iodo para os biodieseis BMS, BMC, BMG e BMM.	56
6. CONCLUSÕES	58
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis originários de materiais renováveis se tornaram alternativas emergentes em relação ao uso de energia obtida por meio de combustíveis fósseis. O uso de biocombustíveis desvincula a dependência de combustíveis fósseis e impacta positivamente para melhorias no meio ambiente [1].

Os biocombustíveis derivam de biomassa e são utilizados a fim de se somar ou substituir gradativamente os combustíveis fósseis. O diesel de petróleo é o combustível produzido, quantitativamente, em maior volume. Esse fato deve-se ao grande número de veículos ciclomotores utilizado no setor de transportes [2].

O biodiesel é um combustível renovável e consiste em uma mistura de monoésteres alquílicos (saturados e insaturados), provenientes da transesterificação ou esterificação de oleaginosas vegetais e gorduras animal. Esse biocombustível apresenta propriedades físico-químicas semelhantes ao diesel de petróleo [3]. O processo de transesterificação, comumente utilizado no setor industrial, consiste basicamente na reação de triacilglicerídeo com álcool, na presença de catalisador básico ou ácido, resultando em uma mistura de ésteres e glicerol [4].

O Brasil é um país com vasta diversidade de fauna e flora, sendo assim possui matérias-primas potenciais para a produção de biocombustíveis [5]. O país está entre os maiores produtores de soja, no entanto a quantidade produzida deste grão não é o bastante para sanar a produção de alimentos e combustível simultaneamente, justificando assim os estudos por outras oleaginosas com características próximas ou melhores que a soja [6].

O percentual de ésteres de ácidos graxos insaturados em óleos vegetais e gorduras animais favorecem o processo de rancidez oxidativa, assim tornam-se imprescindíveis condições adequadas de produção, armazenamento e técnicas eficientes para retardar o processo de oxidação. Esse motivo justifica o investimento em pesquisas relacionadas a propriedades como a estabilidade à oxidação, a fim de se conhecer o retardamento ou aceleração no processo degradativo. A composição química do biodiesel está diretamente relacionada à composição da sua matéria-prima, assim, o biodiesel apresenta semelhante teor de ésteres de ácidos graxos (saturados, monoinsaturados e poli-insaturados) [7,8]

O processo de auto-oxidação dos AGMs (ácidos graxos de ésteres metílicos) envolve três etapas principais sendo iniciação, propagação e terminação. Inicialmente é formado o radical R^\cdot , posteriormente o radical peróxido (ROO^\cdot) e por fim o hidroperóxido ($ROOH$). O radical peróxido reage novamente com o AGM produzindo novo radical R^\cdot e este novo radical reage com o oxigênio do ar formando o radical peróxido novamente. O tempo inicial da reação é caracterizado como período de indução (PI). Com um único radical é possível obter vários outros radicais possibilitando a formação de subprodutos [9,10].

Quanto maior o número de insaturações, e dependendo da posição dessas insaturações, maior a probabilidade da molécula sofrer decomposição térmica e oxidativa. O produto destas decomposições ocasiona problemas relacionados à qualidade do biodiesel e comprometem a boa funcionalidade do motor e tempo de armazenamento deste produto. Por outro lado a quantidade de ácidos graxos saturados influencia diretamente e negativamente em parâmetros como a viscosidade, ponto de nuvem e ponto de entupimento a frio (fator importante para climas frios) [11,12].

A medida do PI é determinada com o uso do Rancimat baseado na norma padrão EN 14214 do Comitê Europeu de Normalização (*Comité Européen de Normalisation* – CEN), utilizando o método EN 14112 requerendo PI mínimo de 6 horas a 110 °C, e também pela norma padrão ASTM D6751 requerendo PI mínimo de 3 horas. Dentro dos parâmetros propostos pela ANP o biodiesel deve apresentar valores de período de indução igual ou superiores ao método EN 14214 para que o mesmo esteja em conformidade para produção e consumo [10].

Para impulsionar e estimular o uso comercial do biodiesel adiciona-se quantidades variadas de diesel caracterizando as blends de biodiesel-diesel. No Brasil o acréscimo é determinado de acordo com a Lei nº11.097 de 13/01/2005 que estabelece a adição inicial e obrigatória de 5 % de biodiesel em diesel em todo território nacional, e fiscalizada pela ANP-Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis [3].

Karavalakis e coautores demonstraram em seu trabalho a relação direta entre ácidos insaturados e tendência à oxidação dos biodieseis. Foram analisadas amostras com diferentes biodieseis como palma, soja, colza, e as misturas binárias de biodiesel como residual de cozinha e colza, residual de cozinha e palma e por fim a mistura ternária residual de fritura, soja e colza. Em todas as amostras foram efetuadas misturas com o diesel em diferentes qualidades e quantidades variando a porcentagem de enxofre e obtenção por craqueamento ou destilação. Foi observado que quanto maior a quantidade de ácidos linoleico e linolênico,

ácidos graxos insaturados, os biodieseis eram mais susceptíveis à oxidação. A adição de diesel aumentou o período de indução (PI) dos biodieseis e blendas tornando-os de acordo com a norma EN 14214 [13].

Outra possibilidade para retardar o efeito de oxidação é a adição de antioxidantes no biodiesel. O antioxidante influencia diretamente na estocagem e qualidade do produto devido ao aumento no tempo de armazenamento e desaceleração do processo degradativo. Os aditivos comumente citados na literatura com propriedades que retardam o efeito oxidativo são *t*-butil-hidroquinona (TBHQ), butil-hidroxitolueno (BHT) e butil-hidroxianisol (BHA) [14].

Segundo Ferrari e Souza, o uso de antioxidantes favorece a eficiência do biodiesel etílico obtido a partir do óleo de girassol melhorando o período de indução à oxidação. O estudo foi realizado com acréscimo dos aditivos BHA, BHT e TBHQ, e posteriormente foram realizadas análises referentes à estabilidade oxidativa pelo teste de Rancimat e pelo teste em estufa. Os aditivos utilizados apresentaram melhora significativa para a estabilidade à oxidação, no entanto, entre os três aditivos, o TBHQ apresentou melhor eficiência para o éster etílico de girassol acordando com as normas propostas pela ANP [15].

O TBHQ adicionado ao biodiesel de algodão também mostra melhora no seu PI, assim como ocorrido ao biodiesel obtido a partir do óleo de girassol. Fernandes et.al. destacaram que o acréscimo de 300 mg Kg⁻¹ deste antioxidante é o suficiente para que o PI esteja de acordo com os parâmetros estabelecidos na EN 14214 [16].

Com a intenção de diminuir o uso de antioxidantes e priorizar o uso de diferentes matérias-primas, Freire e coautores investigaram em seu trabalho o comportamento da estabilidade oxidativa e térmica de óleos vegetais a partir do comportamento individual e de misturas quaternárias em diferentes proporções. Os óleos utilizados no estudo foram algodão, babaçu, soja e pinhão-manso, e os métodos foram Petro-Oxi, calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC) e Rancimat. De acordo com Freire e coautores é sugerido que o biodiesel apresente propriedades semelhantes à matéria-prima do qual é produzido constatando que as misturas favoreceriam a estabilidade térmica e oxidativa do óleo, logo o biodiesel produzido a partir da mistura quaternária dos óleos apresentariam melhor estabilidade oxidativa em relação ao biodiesel produzido apenas de uma única oleaginosa [17].

Chen e coautores produziram misturas binárias de ésteres metílicos de pinhão-manso e soja, pinhão-manso e palma, soja e palma, e também misturas ternárias dos três biodieseis

(pinhão-manso, soja e palma), mostrando favorecimento da mistura para parâmetros específicos de biodiesel. As maiores das misturas não atendem ao valor de PI relatado na EN 14214, no entanto ocorre melhora significativa para todas as misturas efetuadas referentes à estabilidade oxidativa acordando as amostras com o proposto pela ASTM D6751 [18].

Bhatnagar e coautores efetuaram o estudo sobre as misturas binárias em diferentes proporções de óleos de coco com soja, girassol, palma, cártamo, mostarda, gergelim, farelo de arroz e amendoim. As misturas foram estudadas separadamente, tanto para o óleo refinado e branqueado de coco quanto para o seu óleo bruto. A composição de ácidos graxos foi estudada utilizando a técnica de cromatografia gasosa (CG) tanto para os óleos puros quanto para as melhores misturas. Constatou-se que a quantidade de ácidos graxos insaturados é inversamente proporcional ao índice de estabilidade oxidativa e que o óleo com maior concentração de ácidos saturados favorece o aumento da estabilidade oxidativa [19]. Assim é possível prever que a mistura binária de biodieseis com quantidade maior de ácidos saturados favorece de forma positiva o PI.

Segundo Moser, propriedades dos ésteres metílicos podem ser melhoradas a partir da adição de biodiesel obtido a partir de diferentes matérias-primas. As misturas efetuadas foram binárias, ternárias e quaternárias utilizando ésteres metílicos de soja, canola, girassol e palma. O PI do éster metílico de soja foi melhorado com a adição dos ésteres metílicos de canola, girassol e palma satisfazendo as especificações da EN 14214 [20].

Nesta vertente, esta dissertação aborda o estudo das proporções de misturas binárias entre diferentes biodieseis obtidos a partir de oleaginosas como soja, canola, girassol, milho, algodão e óleo residual, enfatizando a influência de cada mistura na estabilidade oxidativa e a relação deste parâmetro com o índice de peróxido. As análises de estabilidade oxidativa foram realizadas no equipamento Rancimat (norma EN 14112).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é caracterizar as propriedades físico-químicas de biodieseis e suas misturas binárias. Os biodieseis metílicos investigados são derivados de: girassol (BMG), soja (BMS), canola (BMC), milho (BMM), residual de cozinha (BMR) e algodão (BMA). Os parâmetros evidenciados são estabilidade oxidativa e índice de peróxido. Os biodieseis foram obtidos a partir de óleos refinados comerciais podendo conter traços de aditivos como antioxidantes.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterização físico-química dos óleos de soja, girassol, canola, milho, algodão e residual;
- Obtenção dos biodieseis pela rota metílica;
- Caracterização físico-química dos biodieseis analisando propriedades: índice de acidez, índice de peróxido, ponto de fulgor, teor de umidade, glicerina livre e total, estabilidade oxidativa, viscosidade cinemática e massa específica;
- Quantificar a composição química dos biodieseis através da técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas;
- Realização de misturas binárias entre os biodieseis em diferentes proporções;
- Análises de estabilidade oxidativa e índice de peróxido das misturas binárias através do método de Rancimat (Norma EN 14112);
- Propor uso percentual de biodieseis de diferentes oleaginosas para melhoramento da estabilidade oxidativa.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biodiesel

Segundo a Resolução ANP n° 14, de 11 de maio de 2012, biodiesel é “combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal” e além desta definição ainda se faz necessário o atendimento das especificações contidas no regulamento proposto no mesmo documento [21].

Conforme a Lei n° 11.097/2005 biodiesel é qualquer “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil” [3].

Existem várias definições para o biodiesel encontradas na literatura, mas essas duas resumem de forma geral todas as demais, demonstrando que o biodiesel é um combustível de fonte renovável, composto por uma mistura de ésteres alquílicos, de origem vegetal, animal e residual (vegetal e/ou animal), cuja utilização está associada à substituição e soma de combustíveis fósseis.

No Brasil, a regulamentação do biodiesel se dá pelas seguintes instituições: Conselho Nacional de Política Energética (CNPE); Ministério de Minas e Energia (MME); Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP); Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA) e Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). O CNPE tem como atribuição formular políticas e diretrizes de energia, o MME é responsável pela execução da política energética, à ANP cabe regular o mercado interno, ao MDA atribui-se a missão de conceder o Selo Combustível Social e por fim ao MAPA cabe a responsabilidade pelo zoneamento agrícola [22].

Para o biodiesel puro, B100, são fixadas especificações proposta na Resolução ANP n° 14/2012, demonstradas na Tabela 1. A determinação das características físico-químicas do biodiesel é feita conforme as normas propostas pela ABNT, ASTM, ISO e CEN. Essas especificações determinam parâmetros de qualidade para que o produto seja consumido no mercado brasileiro [21].

A lei 11.097/2005 introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira estabelecendo, inicialmente, a adição de 2 % de biodiesel ao diesel de petróleo, entre os anos de 2005 e 2007.

No período de 2008-2012 esta porcentagem passou obrigatoriamente de 2 para 5 %. Essas misturas são denominadas *blend*, e a mistura de 5 % de biodiesel no diesel é chamada de B5. A lei prevê antecipação dos prazos estabelecidos, por resolução do CNPE.

Tabela 1- Especificações propostas pela ANP e métodos aplicados [21].

Característica	ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	-	-
Massa Específica a 20° C	7148/14065	1298/4052	3675/12185
Viscosidade Cinemática a 40° C	10441	445	3104
Teor de água, máx.	-	6304	12937
Contaminação Total, máx.	-	-	12662/15995
Ponto de Fulgor, mín ⁽¹⁾	14598	93	3679
Teor de Éster, mín.	15764	-	14103
Resíduo de Carbono, máx. ⁽²⁾	15586	4530	-
Cinzas Sulfatadas, máx.	6294	874	3987
Enxofre Total, máx.	15867	5453	20846/20884
Sódio + Potássio, máx.	15554/15555/15553/ 15556	-	14108/14109/1453 8
Cálcio + Magnésio, máx.	15553/15556	-	14538
Fósforo, máx.	15553	4951	14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50° C, máx.	14539	130	2160
Número Cetano ⁽³⁾	-	613/6890 ⁽⁴⁾)	5165
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio, máx.	14747	6371	116
Índice de Acidez, máx.	14448	664	14104 ⁽⁵⁾
Glicerol Livre, máx.	15341 ⁽⁵⁾ /15771	6584 ⁽⁵⁾	14105 ⁽⁵⁾ /14106 ⁽⁵⁾
Glicerol Total, máx.	15344/15908	6584 ⁽⁵⁾	14105 ⁽⁵⁾
Monoacilglicerol, máx.	15342 ⁽⁵⁾ /15344/15908	6584 ⁽⁵⁾	14105 ⁽⁵⁾
Diacilglicerol, máx.	15342 ⁽⁵⁾ /15344/15908	6584 ⁽⁵⁾	14105 ⁽⁵⁾
Triacilglicerol, máx.	15342 ⁽⁵⁾ /15344/15908	6584 ⁽⁵⁾	14105 ⁽⁵⁾
Metanol e/ou Etanol, máx.	15343	-	141109 ⁽⁵⁾
Índice de Iodo	-	-	14111 ⁽⁵⁾
Estabilidade à Oxidação, 110° C, mín. ⁽⁶⁾	-	-	14112/15751 ⁽⁵⁾

Nota: ⁽¹⁾ Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130° C fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol; ⁽²⁾ O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra; ⁽³⁾ Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados; ⁽⁴⁾ O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano; ⁽⁵⁾ Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica; ⁽⁶⁾ O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

FONTE: ANP.

Ao contrário do diesel de petróleo, o biodiesel é produzido a partir de fontes renováveis apresentando assim algumas vantagens: (a) possibilita a redução de gases que produzem o efeito estufa; (b) possui maior ponto de fulgor que o diesel, possibilitando maior confiabilidade no transporte, manuseio e armazenamento; (c) no Brasil há grandes áreas de cultivo para produção de matérias-primas; (d) alto número de cetano; (e) geração de emprego e renda no campo evitando o êxodo rural; (f) ausência de enxofres e compostos aromáticos; (g) agregação de valor econômico a resíduos e subprodutos da produção de biodiesel [23-25].

Em contrapartida o uso das matérias-primas para a produção de biodiesel é discutido por competirem com o setor alimentício. Outras principais desvantagens são: (a) a cristalização do biodiesel em temperaturas baixas; (b) gasto energético alto para a produção; (c) aumento nas emissões de NOx; (d) menor poder calorífico o que implica em menor quantidade de energia desenvolvida durante a queima; (e) apresenta favorecimento a autooxidação, fotoxidação e termoxidação o que compromete sua utilização e armazenagem; (f) produção de grande volume de glicerina [26,27]. Mesmo apresentando estes fatores negativos, o uso e produção de biodiesel são favoráveis frente ao uso dos combustíveis fósseis, assim como os demais combustíveis, e é preciso estudo e planejamento a fim de minimizar as desvantagens.

3.2 Produção e Consumo de Biodiesel no Brasil

O Brasil é o país com maior possibilidade para a produção de fontes de energia renovável. Possui grande extensão territorial, que de acordo com o Ministério da Agricultura, o país detém de 340 milhões de hectares de terras agricultáveis, dos quais 72 milhões usados para o cultivo, 172 milhões para pasto e cultivo energético [28].

A ANP disponibiliza boletins mensais referentes a produção de biodiesel. Nesses são dadas informações para a averiguação da produção de biodiesel nacional destacando as principais matérias-primas utilizadas em cada região do país, listados na Tabela 2.

Os resultados divulgados no mês de novembro de 2013, referentes a outubro, mostram que o consumo de soja ainda é predominante em todo o país. Em menor quantidade em algumas regiões, o uso de matérias-primas alternativas à soja é referenciada, como o óleo residual, óleo de macaúba, óleo de dendê e as gorduras de porco e frango [29].

Tabela 2- Percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região em outubro de 2013.

Matéria-Prima	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de Soja	65,18 %	47,69%	79,57 %	45,65 %	70,01%
Gordura Bovina	19,94 %	21,93 %	14,30 %	48,31 %	26,10 %
Óleo de Algodão		15,18 %	2,27 %	1,64 %	
Outros Materiais Graxos	14,88 %	15,20 %	2,47 %	1,65 %	0,76 %
Óleo de Fritura Usado			1,39 %	2,74 %	0,02 %
Gordura de Porco					2,11 %
Gordura de Frango					0,01 %
Óleo de Palma/Dendê					0,99 %
Óleo de Macaúba				0,01 %	

FONTE: ANP

A demanda compulsória mensal de biodiesel, ou seja, a quantidade necessária para a adição de 5 % de biodiesel no diesel de petróleo segundo a Lei 11.097/ 2005 e resoluções do CNPE nº 6 de 16 de setembro de 2009, foi inferior à produção de biodiesel, Figura 1. Tal fato pode ser observado à soma das produções mensais regionais. No entanto, nas regiões do nordeste, norte e sudeste, a produção foi inferior à demanda compulsória, Figura 2.

O mercado nacional de biodiesel ainda está vinculado ao cumprimento efetivo do disposto na Lei 11.097/2005, e da Resolução nº6, da CNPE, que torna compulsória a adição de 5 % de biodiesel no diesel, desde 2009. A figura 2 possibilita a visualização da demanda e produção de biodiesel nas regiões do centro-oeste, nordeste, norte, sudeste e sul.

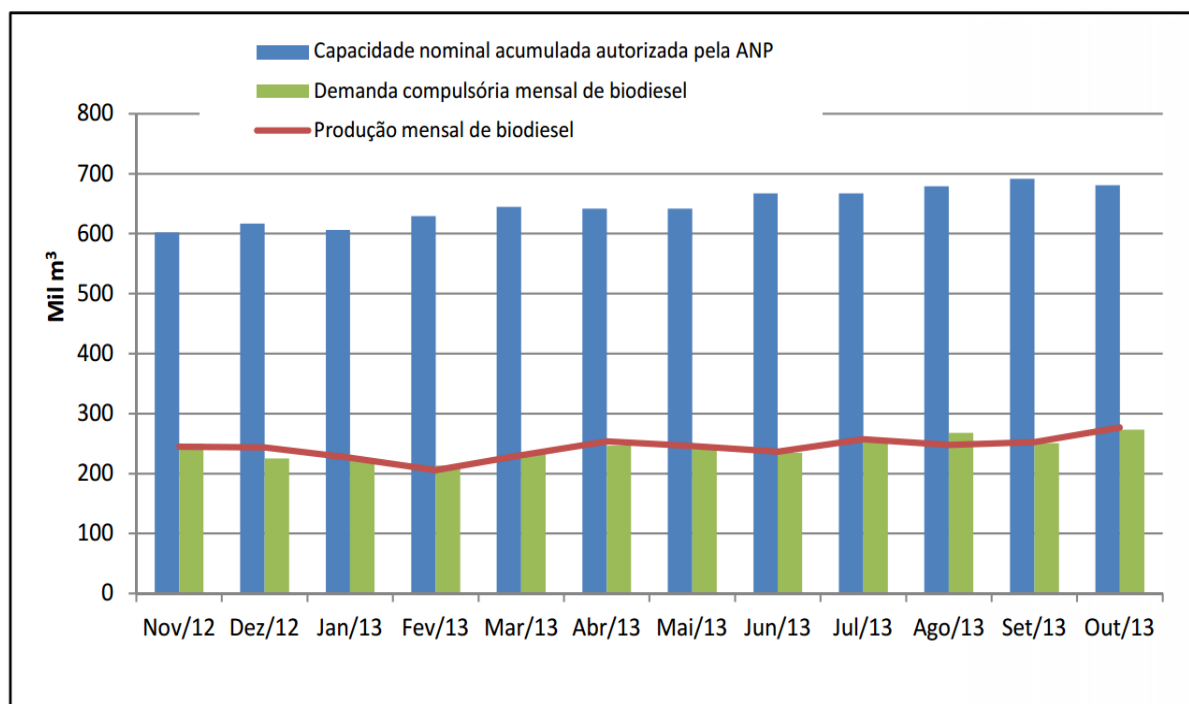


Figura 1- Evolução mensal da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP no país.

FONTE: ANP

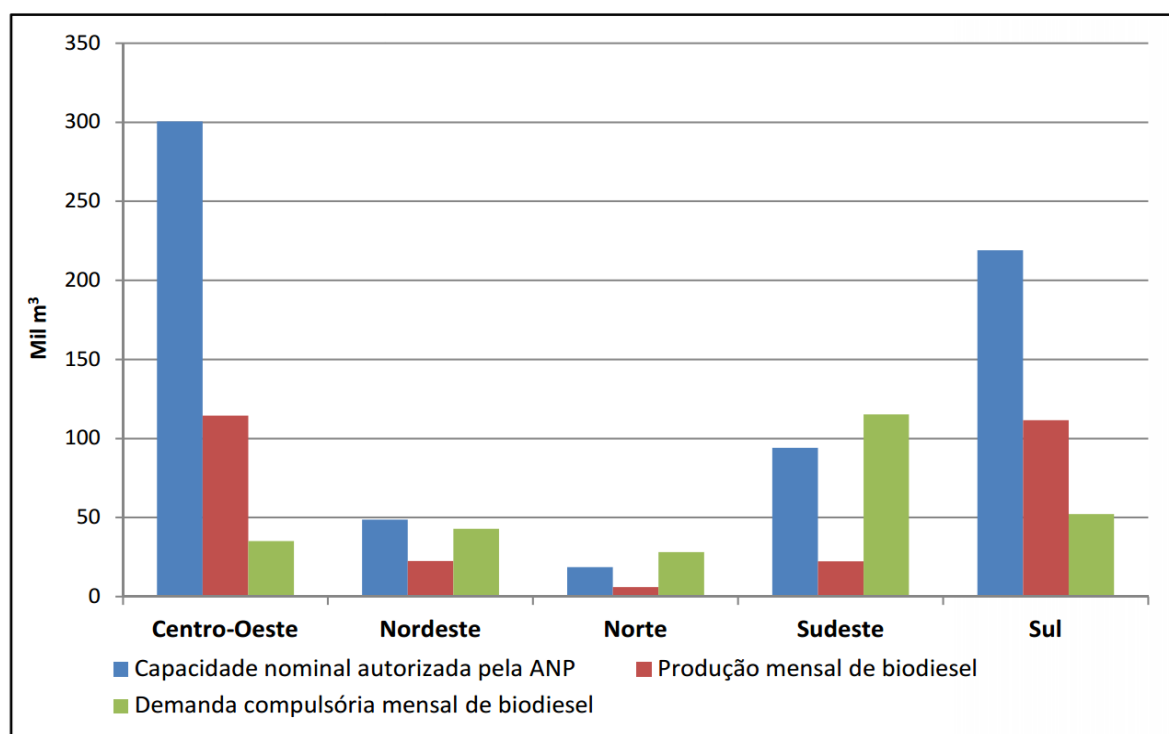


Figura 2 - Produção demanda compulsória e capacidade nominal autorizada pela ANP por região em outubro de 2013.

FONTE: ANP

Diante deste contexto, estudos são desenvolvidos a fim de se melhorar a produção de biodiesel, promover a diversificação de matéria-prima, intensificar pesquisa para obtenção do produto com melhor qualidade atendendo aos parâmetros propostos nas regulamentações específicas ao biodiesel e aprimoramento de técnicas e métodos para controle de qualidade.

3.3 Óleos e Gorduras

O uso de óleos vegetais em motores de combustão interna iniciou-se com Rudolf Diesel, o qual utilizou como combustível óleo de amendoim. Devido à alta viscosidade e fácil oxidação dos óleos vegetais, sua combustão favorece a polimerização dos triglicerídeos, prejudicando assim a funcionalidade do motor e formação de depósitos de carbono. Por esses motivos e por razões de natureza econômica o uso de óleos vegetais como combustíveis foram abandonados [30-32].

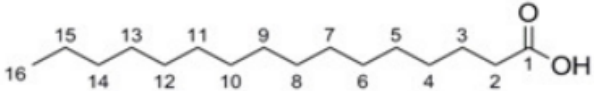
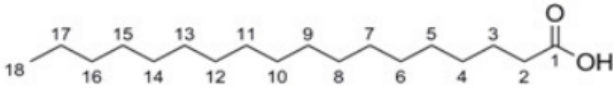
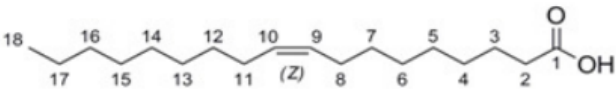
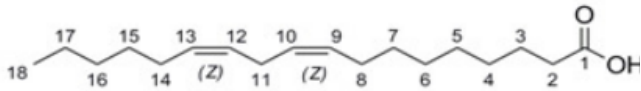
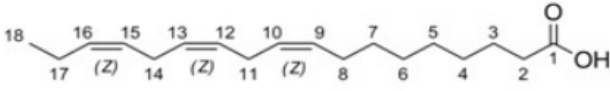
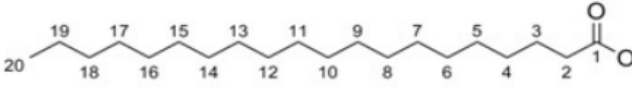
Em homenagem a Rudolf Diesel, o óleo derivado do petróleo denominado óleo diesel poderia ser utilizado em motores de combustão interna sem necessidades de alteração no veículo. Sendo o óleo diesel combustível fóssil, fatores econômicos, ambientais e sociais, incentivam o uso de biodiesel nestes mesmos motores, por se tratar de um combustível renovável, biodegradável e praticamente livre de enxofre [33].

Os óleos vegetais, gorduras animais e resíduos (vegetais e/ou animais) são matérias-primas utilizadas para a obtenção de biodiesel. Em virtude da alta viscosidade e baixa volatilidade, essas matérias-primas podem ser transesterificadas [31].

Os óleos e gorduras vegetais ou animais são constituídos, principalmente, por triglicerídeos insolúveis em água, são moléculas resultantes da reação de glicerol (propano-1,2,3-triol) com ácidos carboxílicos de cadeia longa. Os óleos e gorduras também apresentam como constituintes monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos, ácidos graxos livres, tocoferóis, esteróis, fosfolipídeos, vitaminas lipossolúveis, álcoois graxos, cerídeos e carotenóides [34].

Os ésteres de ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos são compostos por ácidos carboxílicos com 4 a 30 átomos na sua cadeia molecular, podendo apresentar uma ou mais ligações duplas ou hidroxilas [35]. A Tabela 3 lista os principais ácidos graxos que compõem óleos e gorduras [36,37]. Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) a diferença entre óleos vegetais e gorduras vegetais é notada pelo estado físico do produto à temperatura de 25° C. Os óleos vegetais se apresentam na forma líquida e as gorduras vegetais se apresentam na forma sólida ou pastosa [38].

Tabela 3 - Composição de ácidos graxos mais comuns de óleos e gorduras [36,37].

Ácido Graxo	Nomenclatura	Estrutura
Palmítico	Hexadecanóico (C16:0)	
Estearíco	Octadecanóico (C18:0)	
Oléico	Cis-9-octadecanóico (C18:1)	
Linoléico	Cis-9, cis-12-octadecanóico (C18:2)	
Linolênico	Cis-9, cis-12, cis-15-octadecanóico (C18:3)	
Araquídico	Eicosanóico (C20:0)	

Os ácidos graxos são classificados como (a) saturados: possuem ponto de fusão elevado devido às atrações fortes de van der Waals; (b) insaturados: encontrados livres ou ligados ao glicerol e apresentam uma ou mais ligações entre os carbonos; (c) monoinsaturados, nos quais a dupla ligação localiza-se entre os carbonos 9 e 10; (d) poli-insaturados: a primeira insaturação no carbono 10, e as demais entre esta e a extremidade carboxilada da cadeia hydrogenada, separados por um grupo metileno (-CH₂-) [39].

A composição de ácidos graxos de diversos óleos e gorduras vegetais ou animais pode apresentar grandes variedades, esta composição está relacionada em virtude da grande diversidade de produção de óleos e derivados animais. Dessa forma, uma breve discussão será apresentada enfocando a composição química das matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel neste trabalho.

3.3.1 Óleo de Soja

A soja é responsável pela maior parcela de óleos vegetais brasileiros, e essa responsabilidade se deve a uma cadeia produtiva estruturada, tecnologias para a sua produção, armazenamento por longos períodos e maior favorecimento na produção de biodiesel [40].

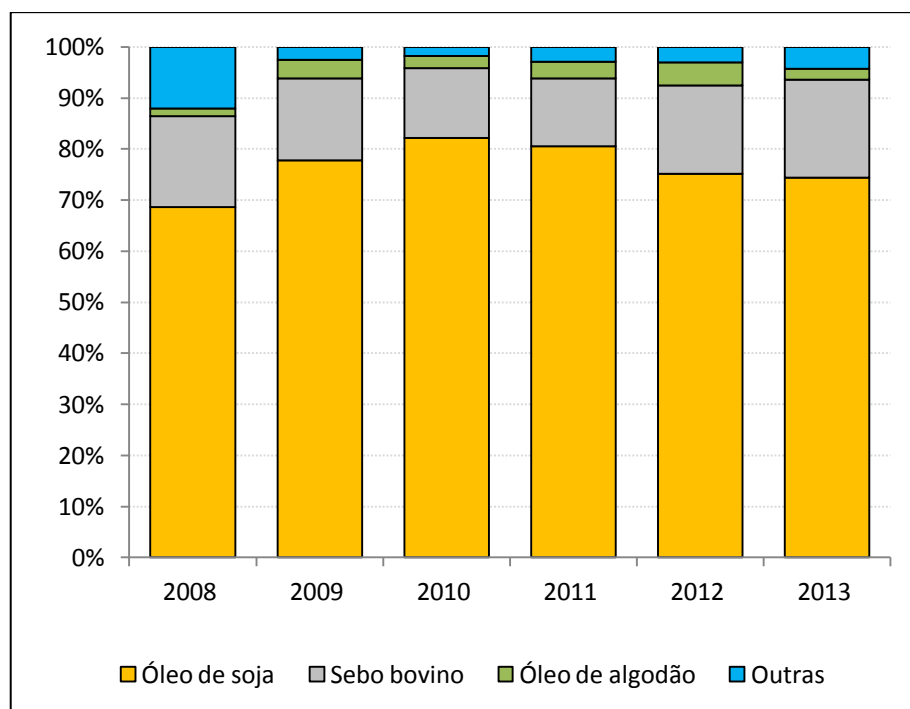


Figura 3- Matéria-prima utilizada para produção de biodiesel.

FONTE: Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE).

De acordo com os dados fornecidos pela ABIOVE, a matéria-prima utilizada em maior quantidade é a soja, e esse fato é observado desde 2008 devido ao crescente aumento do uso de biodiesel com a obrigatoriedade da mistura diesel/biodiesel [41]. A Figura 3 demonstra a relação quantitativa do uso de matérias-primas para a produção de biodiesel, sendo a soja e o sebo bovino utilizados em maior proporção em relação às demais.

O rendimento do óleo depende do tipo da matéria-prima, características da safra, condições de extração destes óleos e armazenamento entre outros fatores agroindustriais, que justificam sua composição química [40]. Jorge e coautores estudaram a composição química dos óleos de girassol, milho e soja e suas alterações antes e quando submetidos ao processo de aquecimento e fritura [42]. A Tabela 4 lista, de acordo com os estudos de Jorge e coautores, a composição química do óleo de soja anterior ao processo de fritura.

Tabela 4 – Composição química do óleo de soja [42].

Ácido Graxo	Composição em ácidos graxos (%)
Palmítico (C16:0)	12,66
Estearico (C18:0)	3,96
Oléico (C18:1)	23,61
Linoléico (C18:2)	55,26
Linolênico (C18:3)	4,52

Os ácidos graxos insaturados de óleos e gorduras favorecem a rancidez oxidativa, principalmente os ácidos oléico, linoléico e linolênico presentes em maior quantidade na composição do óleo de soja [43,44].

3.3.2 Óleo de Algodão

O algodoeiro é uma planta de clima tropical, no entanto, algumas são cultivadas em regiões de temperatura amena. O cultivo exige umidade no solo para germinação da semente, início do desenvolvimento da planta e notadamente para o período que vai da formação dos primeiros botões florais ao início da abertura dos frutos [45].

O óleo de algodão é utilizado, em escala inferior ao óleo de soja, para produção de biodiesel. Fernandes em seu trabalho demonstra a produção por meio da rota metílica e etílica demonstrando resultados satisfatórios através do estudo do óleo de algodão e caracterização físico-química dos biodieseis [45].

Corsini e Jorge avaliaram o perfil dos ácidos graxos dos óleos de algodão, girassol e palma por ensaios de fritura descontínua, e enfatizaram a diferença da composição destes óleos variando o tempo de fritura [46].

Com base em seus resultados, a Tabela 5 lista a composição do óleo de algodão. Assim como o óleo de soja, o óleo de algodão possui em sua composição porcentagem maior de ácidos insaturados, no caso, ácidos poli-insaturados que são susceptíveis à oxidação [43].

Tabela 5 – Composição química do óleo de algodão [46].

Ácido Graxo	Composição em ácidos graxos (%)
Mirístico (C14:0)	0,68
Palmítico (C16:0)	23,91
Palmitoléico (C16:1)	0,43
Margárico (C17:0)	0,08
Esteárico (C18:0)	2,81
Oléico (C18:1)	16,26
Linoléico (C18:2)	52,68
Linolênico (C18:3)	0,12
Araquídico (C20:0)	0,31
Eicosenóico (C20:1)	0,09
Beênico (C22:0)	0,15
Lignocérico (C24:0)	0,10

Assim como o óleo de soja, o óleo de algodão possui em sua composição porcentagem maior de ácidos insaturados, no caso, ácidos poli-insaturados que são susceptíveis à oxidação [43].

3.3.3 Óleo de Girassol

O girassol é uma oleaginosa que exige poucos cuidados para o seu cultivo, devido à tolerância de variações climáticas e do solo. Apresenta ciclo de plantio curto, alta qualidade e rendimento em óleo [47].

Lima propõe a transesterificação do óleo de girassol com a finalidade de se obter biodiesel. Em seu trabalho discute as propriedades do óleo, as caracterizações do biodiesel aplicando métodos quimiométricos para a otimização de parâmetros experimentais para sua obtenção, e ressalta a importância do girassol no setor agroindustrial para a produção de biocombustíveis [48]. A composição química do óleo de girassol está listada na Tabela 6 [46].

O óleo de girassol possui maior porcentagem de ácidos graxos insaturados, destacando o ácido linoléico (60,48%). Essa composição favorece que o óleo tenha alta instabilidade oxidativa.

Tabela 6 - Composição química do óleo de girassol [46].

Ácido Graxo	Composição em ácidos graxos (%)
Mirístico (C14:0)	0,07
Palmítico (C16:0)	6,14
Palmitoléico (C16:1)	0,07
Esteárico (C18:0)	3,69
Oléico (C18:1)	26,99
Linoléico (C18:2)	60,48
Linolênico (C18:3)	0,19
Araquídico (C20:0)	0,23
Eicosenóico (C20:1)	0,17
Beênico (C22:0)	0,66
Lignocérico (C24:0)	0,24

Essa conclusão pode ser observada nos trabalhos de Lima [48] e Corsini e Jorge [46], onde analisaram o óleo e o biodiesel mostrando que ambos possuem grande instabilidade oxidativa e térmica.

3.3.4 Óleo de Milho

O milho é uma planta pertencente à família das gramíneas e provavelmente o grão mais antigo cultivado nas Américas. Apresenta-se tolerante a várias condições ambientais, a diferentes climas e altitudes [49].

Dantas caracterizou os biodieseis metílico e etílico obtidos a partir do óleo de milho. Em seu trabalho destaca a importância de se conhecer a composição química da matéria-prima para a produção de biocombustíveis, propondo uso da espectroscopia, cromatografia gasosa, ressonância magnética nuclear e análise térmica [49]. A Tabela 7 lista, de acordo com Jorge e coautores, a composição química do óleo de milho [42].

O óleo de milho possui alta estabilidade oxidativa, mesmo com o seu alto nível de insaturações. Essa característica está parcialmente atribuída à distribuição dos ácidos graxos insaturados nas moléculas do triglicerídeo, que se encontram preferencialmente na posição 2, enquanto que as posições 1 e 3 são ocupadas por ácidos saturados [49].

Tabela 7 - Composição química do óleo de milho [42].

Ácido Graxo	Composição em ácidos graxos (%)
Palmítico (C16:0)	12,00
Esteárico (C18:0)	2,90
Oléico (C18:1)	32,20
Linoléico (C18:2)	52,20
Linolênico (C18:3)	0,70

O óleo de milho possui alta estabilidade oxidativa, mesmo com o seu alto nível de insaturações. Essa característica está parcialmente atribuída à distribuição dos ácidos graxos insaturados nas moléculas do triglicerídeo, que se encontram preferencialmente na posição 2, enquanto que as posições 1 e 3 são ocupadas por ácidos saturados [49].

3.3.5 Óleo de Canola

A canola (*Brassica napus L. var oleífera*) é uma espécie de oleaginosa pertencente à família das crucíferas. Diferentemente da soja, girassol, milho, amendoim, mamona e outras oleaginosas, a colza possui caráter genético com 57% de ácido erúico. Os híbridos atuais de colza, provenientes de melhoramento, possuem apenas 2% do ácido erúico, o que confere melhor qualidade ao processamento, tanto para consumo humano quanto animal, bem como para uso em motores de combustão interna [50].

A partir destes estudos de melhoramento genético, é possível explicar o nome canola, que é uma contração da expressão em inglês: “Canadian Oil Low Acid” (Óleo canadense de baixo teor ácido). Zambiazi e coautores estudaram a composição de diferentes óleos e gorduras utilizando cromatografia gasosa para identificar os ácidos graxos saturados e insaturados, incluindo o de canola [51]. A Tabela 8 lista a composição dos ácidos graxos deste óleo de acordo este estudo [51].

A diminuição do ácido erúico quase a zero da colza, caracterizada posteriormente como canola, favorece o aumento na quantidade de ácido oleico [51], que pode ser verificado neste trabalho, cujo valor corresponde a 62,41 %.

Tabela 8 - Composição química do óleo de canola [51].

Ácido Graxo	Composição em ácidos graxos (%)
Mirístico (C14:0)	0,06
Palmítico (C16:0)	3,75
Palmitoléico (C16:1)	0,21
Esteárico (C18:0)	1,87
Oléico (C18:1)	62,41
Linoléico (C18:2)	20,12
Linolênico (C18:3)	8,37
Araquídico (C20:0)	0,64
Eicosenóico (C20:1)	1,54
Beênico (C22:0)	0,35
Lignocérico (C24:0)	0,27

3.3.6 Óleo Residual

Óleos e gorduras podem ser oxidados por diferentes fatores, sobretudo destacam-se a fotoxidação, autooxidação e termoxidação. Essa última ocorre frequentemente durante o processo de fritura, no qual o alimento é submerso em óleo quente favorecendo modificações agradáveis ao alimento como também degradativas [46]. Uma das alternativas para redução do custo da matéria-prima para a produção do biodiesel é a reutilização desses óleos de frituras, que outrora eram resíduos.

O processo de fritura pode ser realizado em diferentes recipientes como frigideiras e fritadeiras. Os óleos vegetais utilizados para a modificação do alimento são os de milho, girassol e, principalmente, soja. Os óleos sofrem diversas modificações durante a fritura. Machado e coautores discutem sobre a composição de ácidos graxos dos óleos de soja e palma, e os valores obtidos referentes ao tempo de uso dos óleos [52]. A Tabela 9 mostra a composição de ácidos graxos do óleo de soja antes, e após o período de 25 horas iniciado o processo de fritura.

Tabela 9 - Composição química do óleo de soja antes e depois do processo de fritura [52].

Ácido Graxo	Composição em ácidos graxos (%), 0 h	Composição em ácidos graxos (%), 25 h
Palmítico (C16:0)	11,3	11,3
Esteárico (C18:0)	3,5	3,5
Oléico (C18:1)	23,1	21,6
Linoléico (C18:2)	54,2	40,7
Linolênico (C18:3)	6,8	4,1
Outros	1,1	1,2

A partir deste estudo [52] os autores concluíram que ocorrem maiores modificações nos ácidos graxos insaturados, o que era esperado uma vez que estes são mais susceptíveis à oxidação. Mesmo apresentando resultados de degradação, o óleo residual é recomendado para a produção do biodiesel, diminuindo impactos ambientais, favorecendo economia no uso e extração da matéria-prima, e atribuindo valores comerciais aos resíduos. Assim, Silva demonstrou em seu trabalho, a transesterificação do óleo residual de fritura por meio das rotas metílicas e etílicas para a produção de biodiesel, além da otimização das condições para este processo [53].

3.4 Processo de Produção de Biodiesel

A fim de atender a produção de biodiesel, envolvendo aspectos econômicos, sociais e ambientais, a matéria-prima escolhida deve estar de acordo com a disponibilidade da região ou do país [54]. Para isso vários processos para a produção de biodiesel são citados na literatura dentre eles esterificação, transesterificação e craqueamento, no entanto, o processo mais utilizado atualmente de grande aplicabilidade industrial é o método de transesterificação [55].

A transesterificação, ou alcoólise, consiste na reação de triglicerídeos com álcool de cadeia pequena, para a formação de uma mistura de ésteres e outro álcool (glicerol). A Figura 4 apresenta de forma generalizada a reação de transesterificação [56].

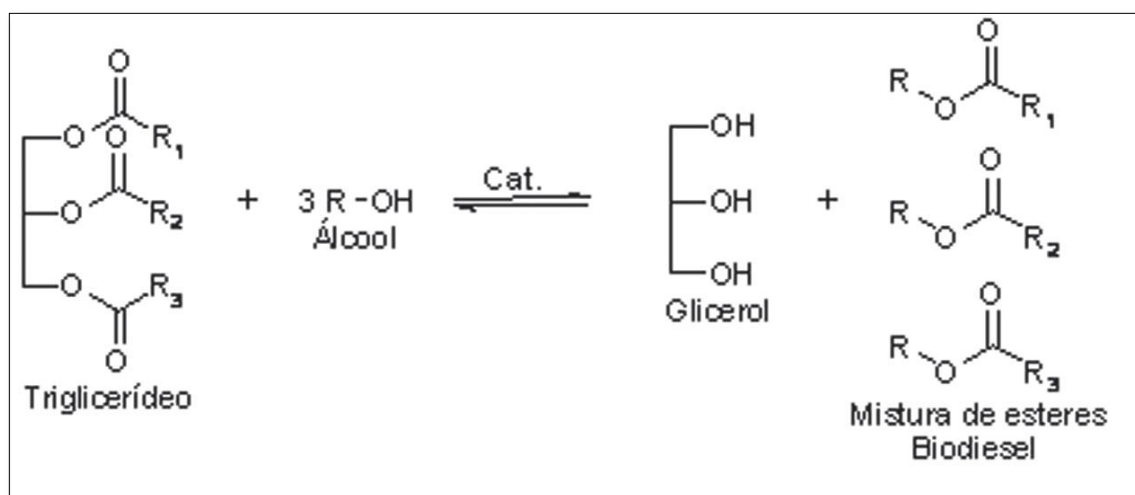


Figura 4 – Reação esquemática de transesterificação [56].

A reação de transesterificação é composta por três reações consecutivas e reversíveis. Nessas reações são formados diglicerídeos e monoglicerídeos como compostos intermediários. Devido à reversibilidade da reação, faz-se necessário o uso em excesso do agente transesterificante (metanol ou etanol) favorecendo melhor rendimento para a formação de éster e a separação do glicerol.

O metanol é obtido, geralmente, por fontes fósseis não renováveis, normalmente como subproduto do petróleo, mas também pode ser obtido pela destilação da madeira. Já o etanol tem propriedades energéticas e combustíveis similares ao metanol e apresenta vantagem por ser o derivado de fontes renováveis e mais viável economicamente para o Brasil [57].

No entanto, as regulamentações normativas brasileiras propõem parâmetros para os ésteres metílicos, ou seja, ésteres produzidos a partir do metanol. A Figura 5 ilustra essas reações que ocorrem para a formação de biodiesel, onde ocorre a formação de diglicerídeos e éster (i), ocorre a formação de monoglicerídeos e éster (ii) e por fim a formação de éster e glicerol (iii) [58].

Vários fatores podem afetar a reação de transesterificação como a presença de água, ácidos graxos livres, tipo de álcool, razão molar álcool/óleo, tipo de catalisador, temperatura, agitação e tempo da reação. Lima e Silva [48,53] demonstraram em seus trabalhos a contribuição destes fatores no processo de produção do biodiesel.

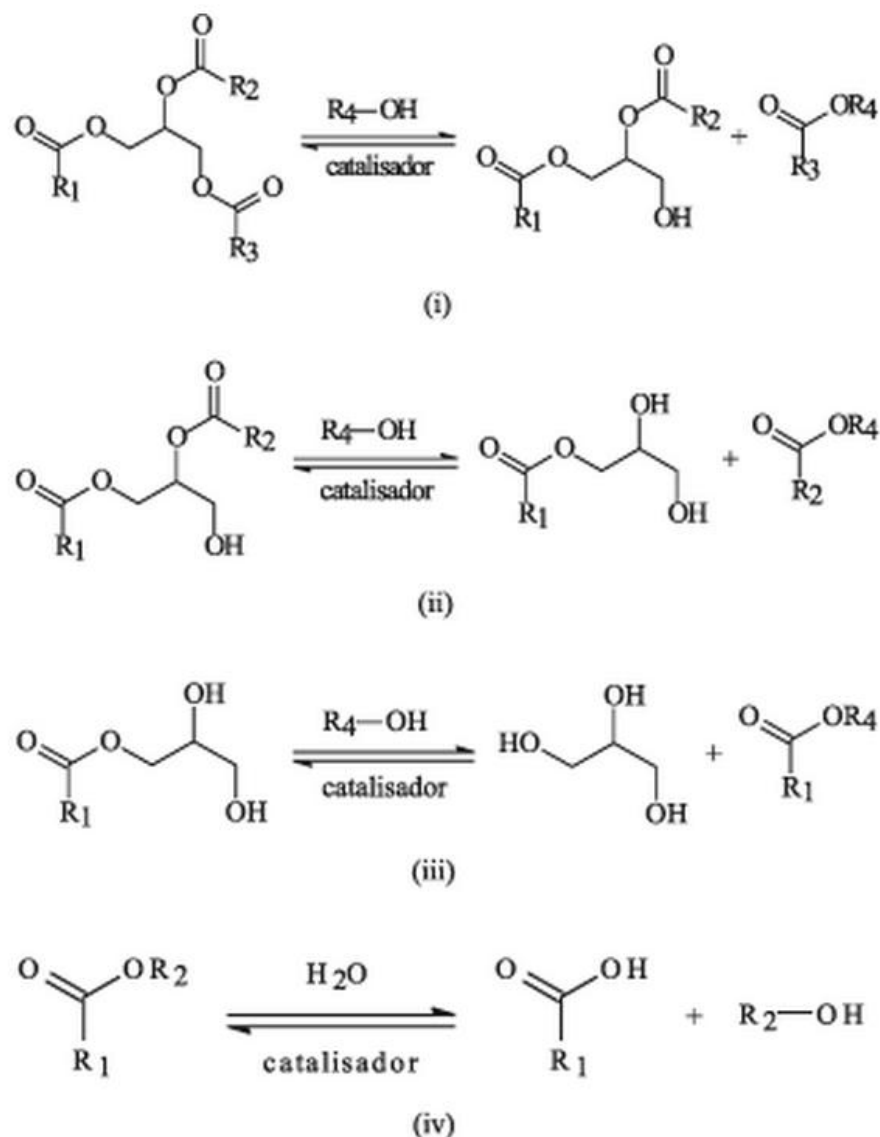


Figura 5 – Reações envolvidas no processo de transesterificação [58].

Os catalisadores mais estudados para o processo de transesterificação são as bases e ácidos, sendo os mais tradicionais hidróxidos de metais alcalinos e ácidos fortes. As bases mais utilizadas neste processo são hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, metóxido de sódio e etóxido de sódio. Os ácidos frequentemente utilizados são sulfúrico, clorídrico e fosfórico. No entanto, a maioria dos trabalhos descritos na literatura emprega catalisadores básicos, os quais favoreceram melhores rendimentos e maior rapidez em relação aos catalisadores ácidos. A transesterificação ácida é utilizada em casos em que a matéria prima possui grande quantidade de ácidos graxos livres e umidade [59,60].

A catálise homogênea é o processo mais usual, devido a sua eficiência e rapidez, no entanto, apresenta desvantagens para separação do catalisador e formação de sabões. O

processo heterogêneo reduz as etapas de purificação, possibilitando a recuperação do catalisador para uso posterior. Em contrapartida é uma catálise mais lenta em relação à homogênea. A alta umidade e teores altos de ácidos graxos livres provocam reação de saponificação, Figura 6 [61]. Essa reação é indesejável, pois reduz o rendimento de ésteres, formando emulsões e dificultando a recuperação do glicerol [62].

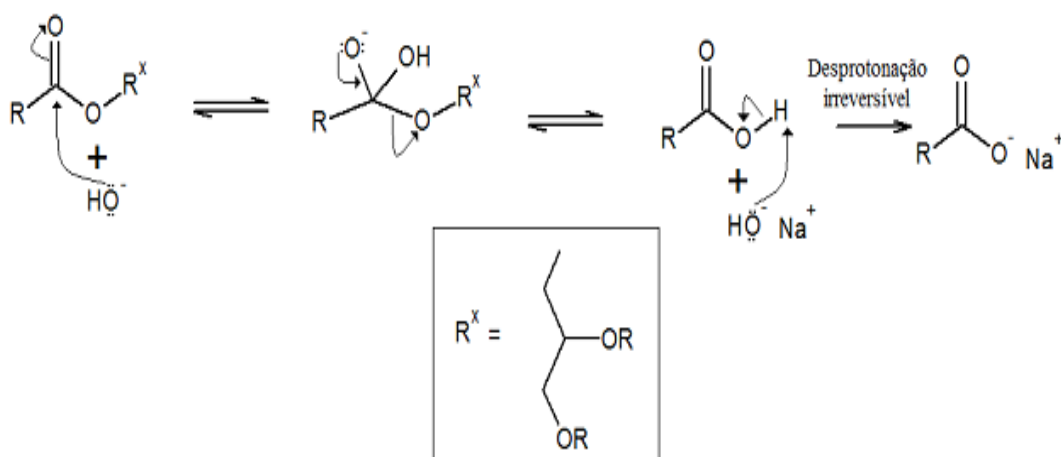


Figura 6 – Mecanismo da reação de saponificação [61].

3.5 Análise Biodiesel

Para garantir produto de qualidade e com confiabilidade ao produto, a ANP determinou a Resolução n° 14 de 11/05/2012 (RANP 14/2012), estabelecendo especificações a serem cumpridas para o uso e comercialização do biodiesel [21]. O principal objetivo para a fixação dos parâmetros foi estipular os limites de contaminantes para que não houvesse processos degradativos indesejáveis, segurança para manuseio e transporte do biodiesel [63].

Algumas das características propostas pela RANP 14/2012 foram realizadas neste trabalho, e estão resumidas a seguir com os limites aceitáveis em sua especificação.

3.5.1 Índice de Acidez

O índice de acidez (IA) revela o estado de conservação do produto, e quando apresenta altos valores relaciona-se diretamente com o processo de hidrólise e oxidação. Este índice indica a presença de ácidos graxos livres, possibilitando assim prever a matéria-prima a ser utilizada para a produção de biodiesel. Caso este valor se encontre elevado, é necessário

tratamento prévio para o processo de produção de transesterificação alcalina. Para o biodiesel, valores elevados indicam insuficiência no processo de produção, afeta a estabilidade térmica e oxidativa, e pode colaborar para corrosão do motor [64]. De acordo com o proposto nas regulamentações da RANP 14/2012, o valor não pode ultrapassar 0,50 mg KOH/g [21].

3.5.2 Estabilidade à Oxidação

A estabilidade oxidativa é a resistência da amostra à oxidação. Esta análise é expressa pelo período de indução. A oxidação é devido às sucessivas reações radicalares que ocorrem nas insaturações dos ácidos graxos, em contato com o oxigênio, sendo aceleradas por inúmeros fatores, dentre eles: luz, temperatura, radiação, autooxidação e agentes oxidativos [67]. As análises são realizadas pelo método Rancimat segundo a norma europeia (EN 14112), descrita na RANP 14/2012, a qual prevê período mínimo de indução de seis horas, a uma temperatura de 110° C [21].

3.5.3 Massa Específica

A massa específica é determinada pela medida da razão entre a massa e o volume de uma substância a uma temperatura e pressão específica. O equipamento de injeção de combustível opera dentro de um sistema de medição de volume, assim uma elevada massa específica resulta em maior gasto da massa do combustível [65]. Demirbas comparou as massas específicas de óleos vegetais (algodão, soja e girassol) com os resultados obtidos do biodiesel dos mesmos óleos. Os óleos apresentaram valores maiores aos ésteres metílicos, assim o autor ressalta a importância da conversão dos óleos a misturas de ésteres [65]. Este parâmetro objetiva restringir algumas matérias-primas para a produção de biodiesel. A RANP 14/2012 restringe o limite deste parâmetro a 850-900 kg/m³ [21].

3.5.4 Viscosidade Cinemática

A viscosidade pode ser definida como a resistência que o fluido oferece à deformação por cisalhamento (escoamento). A alta viscosidade de óleos favoreceu o uso do biodiesel atualmente [31]. É uma propriedade de extrema importância, pois influencia no

funcionamento do motor e possibilita verificar a qualidade do combustível. Quanto maior a viscosidade do combustível, menor é a qualidade do produto armazenado [66]. Segundo a RANP 14/2012, o limite para este parâmetro é de 3,0-6,0 mm²/s [21].

3.5.5 Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor representa a menor temperatura em que o combustível aquecido, sob condições controladas, gera vapores capaz de inflamar ao se misturar com o ar. Logo, esta propriedade está intimamente ligada à inflamabilidade do produto fornecendo informações para o controle de transporte, manuseio e armazenamento [66]. A RANP 14/2012 estipula valor mínimo de 100,0° C, no entanto ressalva que caso o valor seja superior a 130,0° C fica dispensada a análise de alcoóis (metanol ou etanol) [21], uma vez que esta especificação objetiva limitar o valor desses alcoóis.

3.5.6 Teor de Água

A água é responsável por promover a hidrólise do biodiesel. Esta reação favorece a formação de ácidos graxos livres, corrosão, deposição de sedimentos em tanques de armazenamento e motores de veículos e passividade a micro-organismos [63]. A RANP 14/2012 propõe valor máximo de 350 mg/Kg até a data de 31 de dezembro de 2013. A partir do dia 01 de janeiro de 2014 fica estipulado o limite máximo de 200 mg/Kg [21].

3.5.7 Glicerina Livre e Total

O glicerol é produto secundário da reação de transesterificação de óleos e gorduras. A determinação destes parâmetros possibilita verificar a qualidade do processo de purificação do biodiesel. A glicerina livre é insolúvel no biodiesel, no entanto, pode ficar dispersa no mesmo através de gotículas, promovendo mistura heterogênea ao adicionar biodiesel no diesel, formação de depósitos e entupimento dos bicos injetores de combustível [63].

A glicerina combinada inclui os monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos. Esses glicerídeos não reagidos promovem o aumento da viscosidade no biodiesel diminuindo a eficiência do combustível. A glicerina total corresponde a glicerina livre mais a glicerina

combinada [63]. Segundo as regulamentações da RANP 14/2012 o valor é expresso em % de massa, e apresenta valor máximo de 0,02 % e 0,25 %, respectivamente para a glicerina livre e total [21].

3.5.8 Índice de Iodo

O índice de iodo expressa qualitativamente o total das insaturações de óleos, gorduras e também no biodiesel [12]. Este índice tem efeito direto no valor da massa específica, viscosidade e importância maior na estabilidade oxidativa [63]. O valor é expresso por g I₂/100 g. A RANP 14/2012 solicita o registro do resultado da análise.

3.5.9 Índice de Peróxido

O índice de peróxido é utilizado para determinação do grau de oxidação em óleos e gorduras. No entanto, tem papel importante nos estudos de armazenamento a fim de se avaliar o processo de oxidação de biodiesel. Como não é parâmetro específico para o biodiesel, segue-se a determinação do índice de peróxido através do método AOCS Method Ja 8-87. A metodologia fornece os constituintes oxidados na amostra expressos em mili-equivalentes de oxigênio por quilograma da amostra [67].

3.6 Degradação Oxidativa do Biodiesel

A estabilidade oxidativa do biodiesel está diretamente ligada ao grau de insaturação e a posição das insaturações dos ácidos graxos presentes no biodiesel. Normalmente essa rancidez oxidativa não ocorre com ácidos graxos saturados, já que é uma reação energeticamente desfavorável. Em contrapartida a presença das duplas ligações, diminui a energia necessária para a ruptura homolítica das ligações C-H na posição alílica proporcionando sua oxidação. O processo oxidativo é dividido em três etapas: autooxidação, fotoxidação e termoxidação [12].

A autooxidação é o principal mecanismo de oxidação que ocorre em óleos, gorduras e biodiesel. Este processo é favorecido através de sucessivas reações radicalares dos ácidos graxos em contato com o oxigênio. Resumidamente o processo ocorre em três etapas: inicialização, propagação e término. Na primeira etapa ocorre a formação de radicais livres,

na segunda ocorre formação de radicais (peróxidos e hidroperóxidos) e na última etapa ocorre a formação dos subprodutos da oxidação. A Figura 7 ilustra esse mecanismo [15, 68, 69].

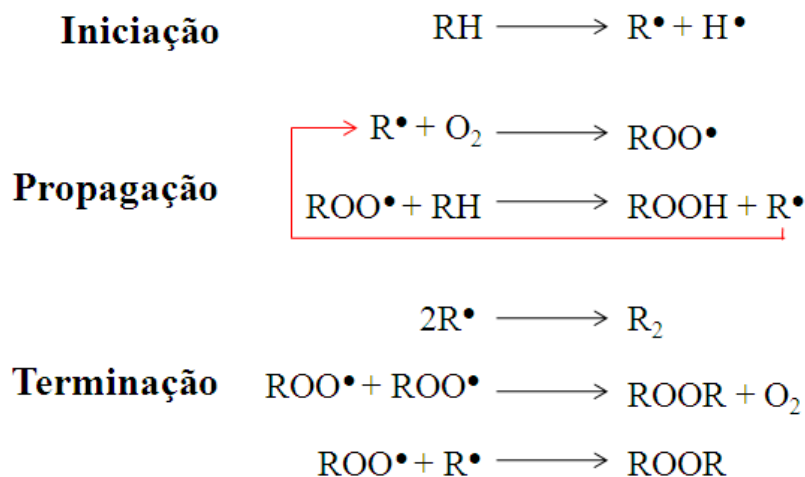


Figura 7- Mecanismo resumido da autooxidação de ácidos graxos insaturados [69].

Nota: RH - ácido graxo insaturado; R^\bullet - radical livre; ROO^\bullet - radical peróxido e ROOH - hidroperóxidos.

Na etapa de iniciação ocorre a formação dos radicais livres (R^\bullet) do ácido graxo devido à retirada de um hidrogênio do carbono α -metileno adjacente à dupla ligação alílico na molécula de ácido graxo, em condições favorecidas por luz e calor [69]. Na segunda etapa, classificada como propagação, os radicais livres estão susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico e são convertidos em outros radicais, peróxidos (ROO^\bullet) e hidroperóxidos (ROOH). Concomitantemente à formação de hidroperóxidos são formados novos radicais livres atuam como propagadores da reação [69]. Ao término, última etapa da autooxidação, dois radicais combinam-se formando produtos secundários estáveis, como epóxidos, cetonas, aldeídos, alcoóis, dímeros ou trímeros estes entre tantos outros [69].

A interpretação de como ocorre o processo oxidativo em um ácido graxo está ilustrado na Figura 8, demonstrando a proposta de Farmer et al. em seu trabalho. A ilustração detalha uma sequência de reações para a explicação do processo oxidativo de um lipídeo, especificamente do éster do ácido linoléico (éster de ácido graxo insaturado) [70].

Existem vários métodos para determinar a rancidez oxidativa de óleos, gorduras e biodiesel. Esses métodos foram propostos para estimar o tempo de qualidade do biodiesel, uma vez que o processo degradativo é lento, demandando tempo e material para estudo em situação real.

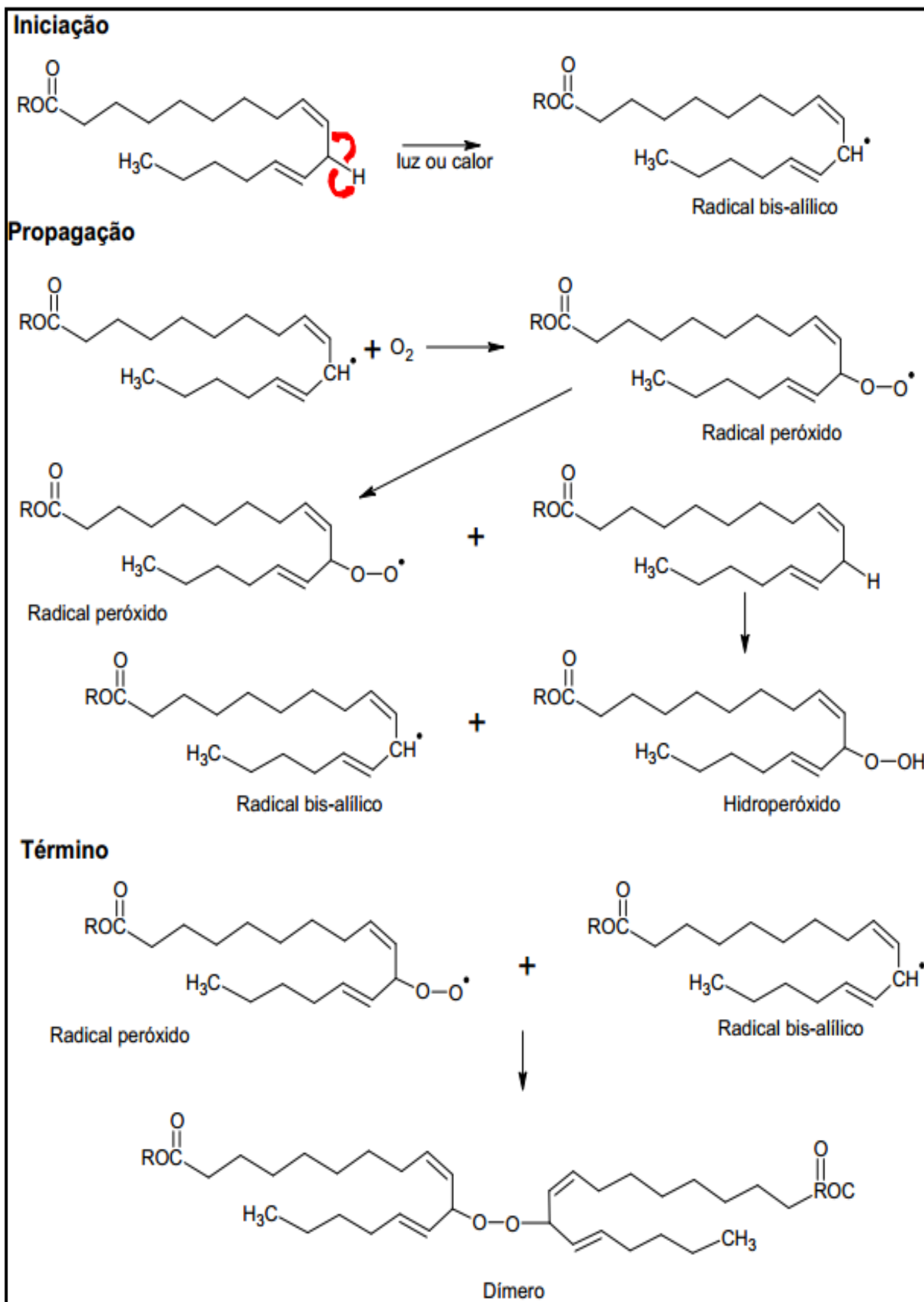


Figura 8 – Esquema de oxidação do ácido linoléico [70].

As metodologias mais citadas na literatura são: Rancimat (esquema representado na Figura 9), PetroOxy, Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Método de Estufa e Active Oxygen Method (AOM), Espectroscopia de Infravermelho e Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC).

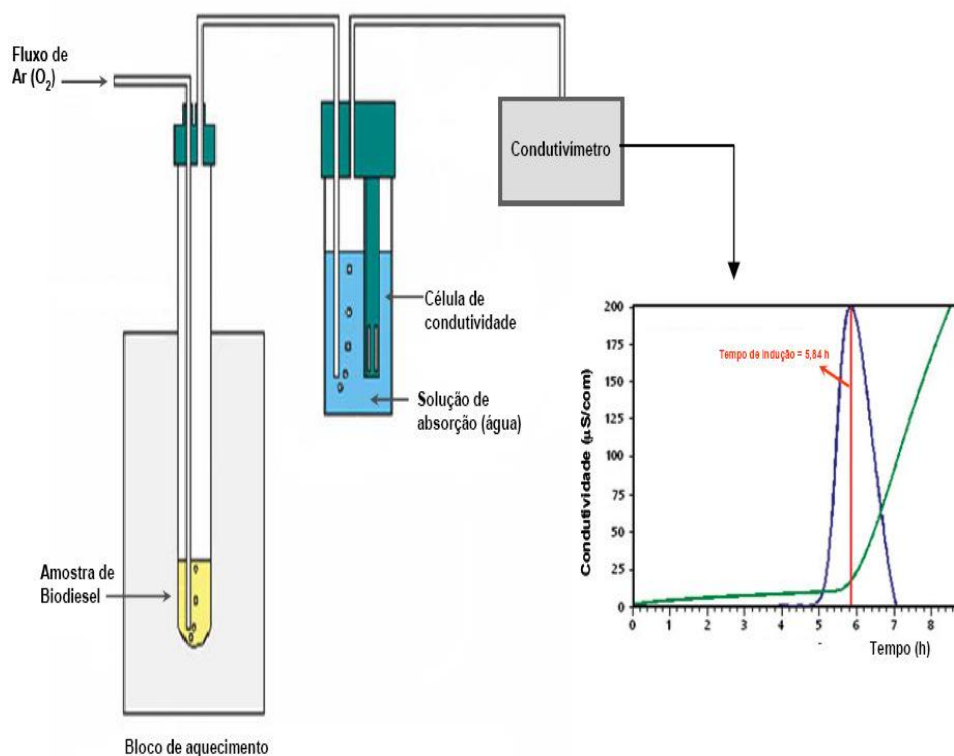


Figura 9 – Esquema de funcionamento do equipamento Rancimat [71].

Neste trabalho fez-se uso do método de Rancimat, o qual encontra-se dentro das especificações regulamentadas pela ANP, descrito na norma EN 14112. Neste método a amostra é mantida em um frasco de reação, a temperatura de 110° C e sob fluxo de ar, ficando exposta à oxidação acelerada por um processo de decomposição térmica. O tempo de indução é determinado pela medida da condutividade da solução aquosa onde ocorre a coleta das espécies voláteis geradas pela decomposição térmica do biodiesel. A avaliação é completamente automática [71].

Para a reversão deste processo de autooxidação é preciso diminuir os fatores que contribuem para o desencadeamento do processo, como por exemplo, contato direto com o oxigênio, incidência de luz e temperatura sobre o produto. Este processo é o mais comum contribuinte para a degradação do biodiesel [72].

A composição de ácidos graxos do biodiesel está relacionada diretamente com a matéria-prima que o mesmo é produzido, logo quanto maior a concentração de ácidos graxos, mais susceptível o biodiesel estará ao processo de autooxidação [73]. Para diminuir e/ou bloquear a formação de radicais faz-se uso de aditivos (antioxidantes) ou misturas binárias e ternárias entre biodieseis produzidos a partir de diferentes oleaginosas.

3.7 Blendas de Biodiesel

O uso de misturas (blendas) entre diferentes óleos para produção de biodiesel, ou blenda entre biodieseis, possibilita avaliar o processo oxidativo. As blendas são efetuadas em várias proporções, e as matérias-primas utilizadas para estas misturas, assim como as que são utilizadas para a produção do biodiesel, apresentam diferentes composição de ácidos graxos. Esse fato possibilita investigar a influência de ácidos insaturados na estabilidade oxidativa.

Sarin e coautores destacaram a diversificação da matéria-prima para a produção do biodiesel. Esta produção deve ser dependente da região onde o mesmo é produzido e consumido. Cada região apresenta diferentes tipos de plantios, diferentes ofertas e demandas de oleaginosas e gorduras animais. O trabalho propõe a possibilidade de melhorar o PI do biodiesel de pinhão-mansão adicionando biodiesel de palma em diferentes proporções. Todas as blendas apresentaram melhoras significativas, no entanto, a mistura mais satisfatória e em conformidade com a norma ASTM D6751 foi de biodieseis de pinhão-mansão e de palma na proporção 40:60 (m/m %) [74].

Em outro trabalho, Sarin e coautores investigaram a eficiência de misturas binárias e ternárias efetuadas a partir dos biodieseis metílicos de pinhão-mansão, pongamia (origem indiana) e palma. Os melhores de valores de PI foram relacionados com o teor de ésteres de ácidos graxos saturados (éster do ácido palmítico dominante nos biodieseis) e insaturados das blendas. Observou-se que a maior quantidade de ácidos graxos insaturados resultou em menores valores de PI, e o inverso ocorreu com o ácido palmítico, com menor a proporção de ácidos graxos insaturados [75].

Chen e coautores propuseram melhora na estabilidade oxidativa utilizando misturas binárias de biodieseis metílicos obtidos a partir de óleos não comestíveis pinhão-mansão e soapnut (origem indiana) e obtiveram resultados satisfatórios. Foram investigadas diferentes proporções das misturas e posteriormente adição de diesel dentro das recomendações com as normas ASTM D6751 e EN 14112 [76].

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este item descreve a metodologia das caracterizações realizadas para a matéria-prima, biodiesel e as misturas realizadas, assim como, o procedimento experimental das técnicas utilizadas neste trabalho. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Biocombustíveis do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (LaBIQUFU) e no laboratório do Núcleo de Pesquisas em Eletroanalítica (NuPE) da mesma instituição.

4.1 Obtenção do Biodiesel e Misturas Binárias (Blendas)

Os biodieseis foram obtidos a partir dos óleos refinados de canola e milho (Sinhá), girassol (Liza), soja (ABC de Minas), algodão (Cargil) e também por óleo residual de cozinha doméstico (cedido por membros do laboratório). A reação de transesterificação possibilitou a produção da mistura de ésteres metílicos à temperatura ambiente (25°C). Para o preparo do alcoóxido foi utilizado metanol (Vetec, 99,8%) e hidróxido de potássio (Vetec).

O biodiesel foi obtido a partir da mistura de 100 g de óleo refinado, bruto ou residual, 30 g de álcool metílico e 1 g de KOH em um erlenmeyer. O alcoóxido foi homogeneizado para posteriormente ser misturado ao óleo sob constante agitação mecânica por 50 minutos (Figura 10).

A partir do processo de decantação (Figura 11) obteve-se a glicerina, subproduto do biodiesel, devidamente separada e armazenada para posterior tratamento. A separação da glicerina ocorreu em média por 30 minutos.

O processo de purificação do biodiesel foi efetuado com sucessivas lavagens de água destilada (Figura 12) a 85°C. A quantidade de água utilizada variou de acordo com a matéria-prima e de acordo com o valor do pH ao final de cada lavagem.

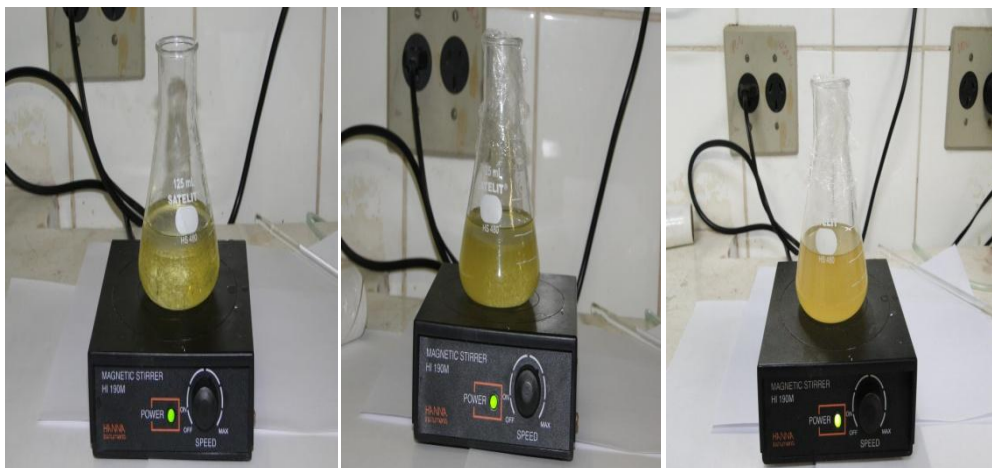


Figura 10 – Processo de produção de biodiesel: agitação mecânica (início, meio e fim da reação de transesterificação).



Figura 11 – Processo de produção de biodiesel: Separação de fases (biodiesel e glicerina).

Quando o pH atingiu valor próximo a 7, cessaram as lavagens. A água e o metanol que restaram no biodiesel foram retirados com o processo de secagem, que consiste em destilar o biodiesel no rotaevaporador à pressão reduzida. O restante da água foi removido com a adição de sulfato de sódio anidro (Merck), seguido de filtração simples.

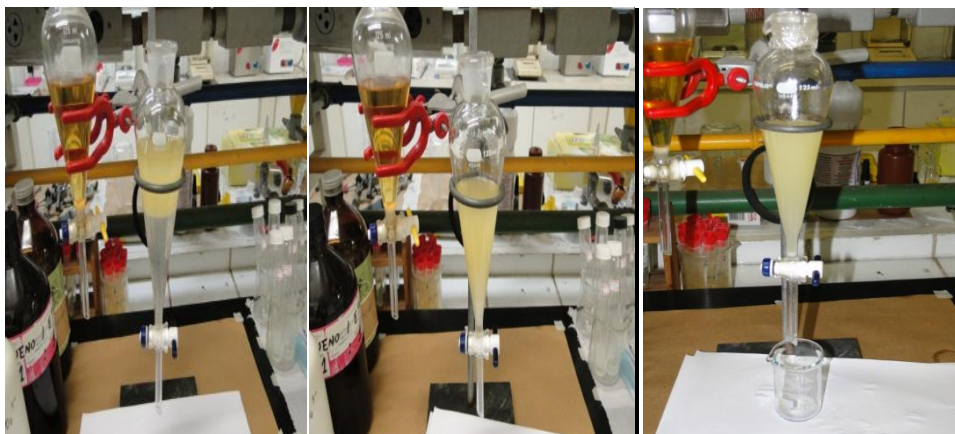


Figura 12 – Purificação do biodiesel: Lavagem do biodiesel com água destilada.

A Figura 13 ilustra o fluxograma geral da produção de biodiesel a partir dos óleos de soja, canola, girassol, milho, algodão e residual, sintetizados pela rota metálica e catálise alcalina.

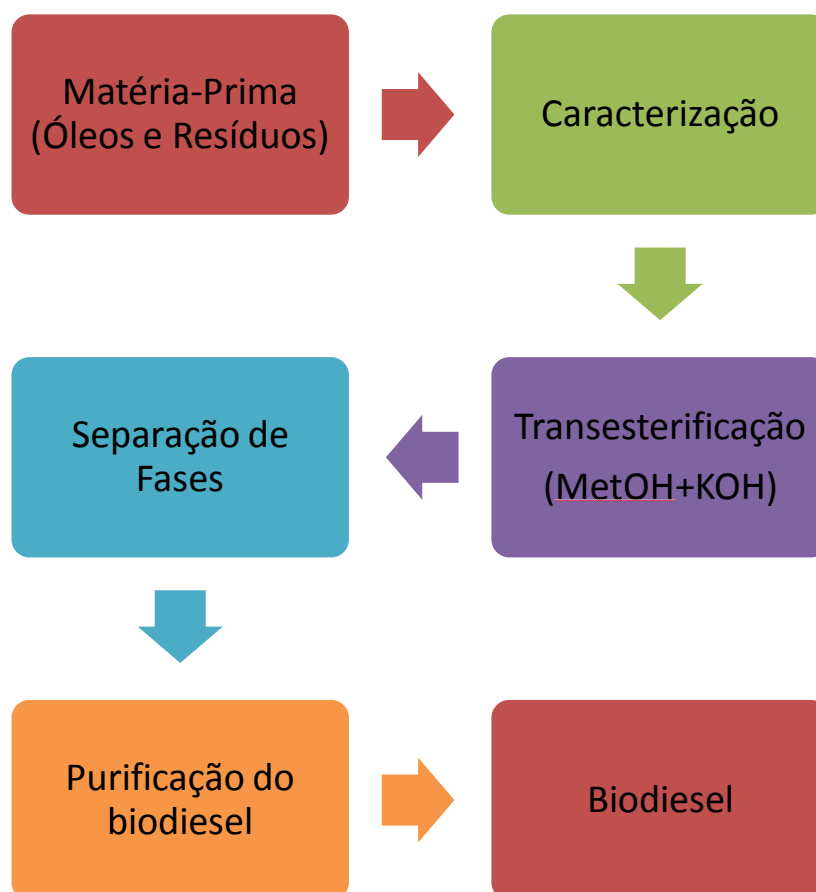


Figura 13 – Fluxograma geral da produção de biodiesel.

As blendas foram preparadas a partir das misturas de biodiesel, em diferentes proporções de 10 a 90 % (m/m) e homogeneizadas com auxílio de agitador magnético durante o tempo de 30 min. Foram realizadas as seguintes misturas binárias: BMS/BMA, BMS/BMC, BMS/BMG, BMS/BMM, BMS/BMR, BMG/BMM e BMG/BMC. As blendas foram armazenadas em média por dois dias em frascos de vidros e após este período as análises foram realizadas.

4.2 Caracterização físico-química dos óleos de soja, canola, girassol, milho, algodão, residual e seus respectivos biodieseis e blendas

Os óleos de soja, canola, girassol, milho, algodão e residual foram analisados segundo as normas American Oil Chemists Society (AOCS). Os biodieseis tiveram suas análises de acordo com as normas indicadas pelo Regulamento Técnico da ANP N° 4/2012 especificado na RANP 14/2012 [21]. A metodologia utilizada para cada parâmetro está descrita abaixo.

4.2.1 Índice de Acidez

O índice de acidez determina a massa de hidróxido de potássio (em miligramas) consumida na neutralização dos ácidos livres presentes em um grama de amostra de óleo. Indica o estado de conservação do biodiesel, óleos e gorduras, isto devido ao rancidez oxidativa que estes compostos sofrem quase sempre acompanhadas pela formação de ácidos graxos [77].

A análise foi realizada de acordo com a NBR 14448, utilizando um titulador automático, Titrino Plus 848 da Metrohm, demonstrado na Figura 14. A solução titulada foi preparada a partir de 5 g da amostra e 30 mL de uma solução 1:1 (v/v) de tolueno:etanol adicionados em um béquer de 100 mL. Sob agitação constante, durante a titulação automática, o valor da massa foi inserido no local determinado pelo software do aparelho.



Figura 14 - Titulador automático Titrino Plus 848-Metrohm

O cálculo do índice de acidez foi baseado na equação 1.

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{v \times f \times 5,61}{P} \quad (1)$$

Em que: f = Fator de correção da amostra de KOH 0,1 mol L⁻¹; v = Volume gasto na titulação (mL); P = Peso da amostra (g); 5,61 = massa referente à solução de KOH 0,1 mol L⁻¹.

4.2.2 Índice de Saponificação

O índice de saponificação é definido como a massa em mg de hidróxido de potássio necessário para saponificar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama da amostra, sendo inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes [49].

Para a determinação do índice seguiu-se a metodologia Ja 8-87 recomendada pela AOCS. A análise foi efetuada em 5 g da amostra de óleo, transferida para um balão de fundo redondo, acrescido de 50 mL de solução alcoólica de KOH 4% m/v, mantendo-a num sistema de refluxo por uma hora. Após o término desse tempo, a mistura foi titulada com uma solução padrão de HCl 0,5 mol L⁻¹. O cálculo para a determinação do índice de saponificação foi baseado na equação 2.

$$\text{Índice de Saponificação} = \frac{26,05 \times f_c \times (B-A)}{P} \quad (2)$$

Em que: f_c =Fator de correção da solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ =1,2026; A=Volume gasto na titulação da amostra; B=Volume gasto na titulação do branco; P=Peso da amostra; 28,06=massa referente à solução de HCl 0,5mol L⁻¹.

4.2.3 Estabilidade Oxidativa

Para a determinação da estabilidade oxidativa dos óleos, biodieseis e misturas binárias, realizaram-se as análises de acordo com o método Rancimat, segundo a norma EN 14112, utilizando o equipamento Rancimat 873 da Metrohm, Figura 15. A quantidade das amostras analisadas foram de 3,0 g, sob aquecimento a uma temperatura de 110° C e fluxo de ar de 10 L h⁻¹. A avaliação das amostras ocorreu de forma automática, e foram finalizadas quando o sinal alcança a totalidade da escala (100 %) o que ocorre próximo a 200 μ S. Os produtos da decomposição são soprados por fluxo de ar dentro de uma célula abastecida com água destilada [21].



Figura 15 - Aparelho Rancimat 873.

4.2.4 Massa Específica

A medida da massa específica foi realizada em um densímetro digital de bancada, equipamento modelo DA-500 da Kyoto, Figura 16, de acordo com a norma ASTM D-4052, no intervalo de temperatura de 10° C a 50° C com intervalos de 5° C.



Figura 16 – Densímetro DA-500, Kyoto.

4.2.5 Viscosidade Cinemática

As análises foram realizadas em um viscosímetro de banho da marca ISL, modelo TVB445, ilustrado na Figura 17, utilizando um capilar do tipo Cannon Fenske, com uma constante igual a $0,03892 \text{ mm}^2/\text{s}$, onde a amostra é injetada e depois irá escorrer pela parte de dentro do capilar, a temperatura de 40° C . Durante a descida, a amostra atinge a temperatura do banho viscosimétrico, composto de uma cuba de vidro com aproximadamente 5 L de óleo de silicone. Ao passar pelo primeiro detector, inicia-se a marcação do tempo. Quando passa pelo segundo detector, o tempo é parado. O tempo entre essas duas marcações permite ao software, calcular a viscosidade usando a constante de tubo, a qual depende do tipo de amostra analisada. Os cálculos para a viscosidade são efetuados de acordo com a equação 3.

$$\textit{Viscosidade Cinemática (V)} = C \times t \text{ (3)}$$

Em que: V = Viscosidade da amostra (mm^2s^{-1}); C = Constante do tubo (mm^2); t= tempo de escoamento entre o primeiro e segundo detector (s).



Figura 17 - Viscosímetro ISL utilizado para análise.

4.2.6 Ponto de Fulgor

A determinação do ponto de fulgor, de acordo com a ASTM D93 [21], foi realizada no equipamento Cleveland de vaso aberto, ilustrado na Figura 18. O funcionamento do aparelho consiste em passar sobre uma cuba contendo a amostra, aproximadamente 75 mL, uma pequena chama em intervalos de tempos diferentes de modo que a chama permaneça sobre a cuba por cerca um segundo. No início da análise aqueceu-se rapidamente a amostra, depois se reduziu o aquecimento a 2 °C por minuto até o ponto de fulgor.



Figura 18 - Equipamento para determinação do ponto de fulgor.

4.2.7 Teor de Água

A determinação do teor de água para o óleo e o biodiesel foi determinada de acordo com o método da ASTM D6304 [21]. Foi utilizado equipamento Karl Fischer Coulométrico

da Metrohm Pensalab, Figura 19. Os resultados foram gerados pelo próprio aparelho baseado na equação 4.

$$\text{Teor de Água } (Ek, F) = \frac{(5,6 \times VKF \times 100)}{m_a} \quad (4)$$

Em que: Ek, F = Equivalente em água do reagente Karl Fischer, em mg/mL; 5,6 = massa de água padronizada para cada 1 mL de reagente Karl Fischer (mg); VKF = volume de reagente de Karl Fischer gasto na titulação (mL); m_a = massa da amostra (g).



Figura 19 - Equipamento Karl Fischer.

4.2.8 Glicerina Livre e Total

As metodologias D6584 e a D6585, segundo a ASTM, propõem a análise de glicerina livre e glicerina total, respectivamente, por cromatografia. Neste trabalho essas análises foram realizadas por método volumétrico de acordo com o proposto por Pisarello em um dos seus trabalhos [78].

Para a determinação da glicerina total foi realizado uma segunda etapa de transesterificação do biodiesel em refluxo, com adições simultâneas de soluções de HCl 5 e 2,5 % (m/m), para extração da glicerina. A análise do teor de glicerina foi realizada na fase aquosa, a qual foi titulada com uma solução de NaOH 2 mol L⁻¹, utilizando como indicador o vermelho de fenol. Posteriormente a amostra foi neutralizada com adição de HCl 5 % (m/m) e submetida à fervura para eliminar o CO₂ presente, e titulada com uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. Após estes procedimentos foram adicionados a amostra NaIO₄ e etileno glicol,

novamente fez-se a titulação com a solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. A porcentagem de glicerina total na amostra foi determinada através dos cálculos realizados a partir da equação 5.

$$\%G_{(Total)} = V_{NaOH} \times N_{NaOH} \times f \times 0,0921 \times (100/80) \times 100/m_{(amostra)} \quad (5)$$

Em que: $\%G_{(Total)}$ = g de glicerina/100 g de amostra; V_{NaOH} = volume (mL) de NaOH na titulação; N_{NaOH} = normalidade de NaOH; f = fator de correção da solução titulante; m = quantidade de amostra pesada (g), $100/80$ = volume do frasco / volume analisado.

Para a determinação da glicerina livre realizou-se o mesmo processo que foi utilizado para a determinação da glicerina total, não sendo necessário neste a segunda etapa de transesterificação. A porcentagem de glicerina livre na amostra foi determinada através dos cálculos realizados a partir da equação 6.

$$\%G_{(Livre)} = V_{NaOH} \times N_{NaOH} \times f \times 0,0921 \times 100/m_{(amostra)} \quad (6)$$

Em que: $\%G_{(Livre)}$ = g de glicerina/100 g de amostra; V_{NaOH} = volume (mL) de NaOH na titulação; N_{NaOH} = normalidade de NaOH; f = fator de correção da solução titulante; m = quantidade de amostra pesada (g).

4.2.9 Índice de Iodo

O regulamento técnico da ANP 4/2012 descreve que o índice de iodo deve acordar com a norma EN 14111. A RANP 14/2012 não propõe a quantidade fixa de iodo na amostra, devendo apenas anotar o valor encontrado. Em geral os valores descritos na literatura variam entre 50 a 150 I₂/100 g da amostra, mas dependendo da amostra analisada pode atingir até 180 I₂/100 g. Esse alto valor se deve a compostos poli-insaturados que favorecem a deteriorização da amostra [79].

O índice de iodo foi determinado de acordo com as normas do Instituto Adolfo Lutz [80]. Para esta determinação 0,25 g de amostra foram transferidas em erlenmeyer de 250 mL e 10 mL de hexano. Adicionou-se 25 mL de solução de Wijs e agitou-se cuidadosamente com movimento de rotação para homogeneizar. Deixou-se em repouso ao abrigo da luz e à temperatura ambiente por 30 minutos. Adicionou-se 10 mL de iodeto de potássio a 15% e 100

mL de água recentemente fervida e fria. Titulou-se com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 mol L^{-1} até o aparecimento de uma coloração amarela. Adicionou-se 1 a 2 mL de solução indicadora de amido 1% e continuou a titulação até o completo desaparecimento da cor azul. Para cálculo do índice de iodo usa-se a equação 6.

$$\text{Índice de Iodo} = \frac{(V_B - V_A) \times M \times 12,89}{P} \quad (6)$$

Em que: M = molaridade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; V_B = mL gasto na titulação do branco; V_A = mL gasto na titulação da amostra; P = quantidade em grama da amostra.

4.2.10 Índice de Peróxido

A análise foi realizada no titulador automático, Titrino plus 848, o mesmo utilizado para a determinação de acidez, no entanto, com diferente solução titulante, tiossulfato de sódio 0,1 mol L^{-1} . A solução titulada foi preparada a partir de 5 g da amostra em um béquer de 100 mL, adicionado 30 mL de uma solução 3:2 (v/v) de ácido acético: clorofórmio, e 0,5 mL da solução saturada de KI. Esta mistura foi colocada em repouso ao abrigo da luz por aproximadamente 1 minuto. Após este período acrescentou-se 30 mL de água e titulou-se. O cálculo do índice de peróxido é baseado na equação 7.

$$\text{Índice de Peróxido} = \frac{(A - B) \times N \times f \times 1000}{P} \quad (7)$$

Em que: A = Volume de tiossulfato de sódio gasto na titulação (mL); B = Volume de tiossulfato de sódio gasto na titulação do branco (mL); N = Normalidade da solução de tiossulfato de sódio; f = Fator de correção da solução de tiossulfato de sódio; P = Peso da amostra (g).

4.2.11 Cromatografia gasosa

Essa técnica foi utilizada para determinar o teor de ésteres no biodiesel. As análises foram realizadas na Faculdade de Engenharia Química/UFU através de um cromatógrafo a

gás 7890A da Agilent Technologies com uma coluna capilar CPWAX 52CB de comprimento 30 m, diâmetro interno 0,25 mm, espessura de filme 0,25 μm , nas seguintes condições: volume de injeção = 0,5 μL , Forno a 175° C, Temperatura do injetor a 250° C, Temperatura do detector FID = 390° C, pressão do hidrogênio = 200 kPa, vazão de 2 mL min⁻¹ e tempo de análise de 20 minutos.

A solução de padrão interno foi preparada a partir do metil heptadecanoato em n-heptano. Para identificação dos picos referentes aos ésteres e posterior quantificação foi utilizado como padrão o FAME mix (C8-C24). Após a obtenção do cromatograma, calculou-se a composição a partir da área de cada um dos respectivos ésteres de ácidos graxos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados obtidos das análises dos óleos de soja, canola, girassol, milho, algodão e residual. Assim como a caracterização físico-química dos biodieseis obtidos pela rota metílica e o estudo das blendas.

5.1 Caracterização dos óleos

Como mencionado anteriormente, a reação de transesterificação pode ser influenciada por inúmeros fatores indesejáveis aos óleos e/ou gorduras. Assim, torna-se necessário a caracterização da matéria-prima para verificar as condições de síntese do biodiesel. De acordo com o resultado obtido é possível identificar o tipo de catálise (ácida ou básica), bem como tipo e quantidade de álcool e catalisador. Na Tabela 10 estão listados os parâmetros utilizados para a caracterização da matéria-prima e os resultados obtidos.

Os óleos e resíduos possuem alto valor de viscosidade, isto devido ao elevado peso molecular e cadeias carbônicas grandes [81]. Assim, todos os óleos refinados e resíduo de óleo analisados neste trabalho apresentaram alto valor para esta propriedade. Os óleos de canola e milho possuem valores de viscosidade próximos, o que poderia indicar composição química semelhante, no entanto, ao verificar os estudos descritos na literatura não foi verificada essa afirmação. Zambiasi et al. [51] mostraram que o óleo de canola possui em sua composição maior quantidade de ácido oléico (C18:1), 62,41 %, já o óleo de milho estudado por Jorge et al. [42] possuiu maior quantidade de ácido linoleico (C18:2), 52,50 %. A análise

da viscosidade em óleos é importante para previsão do tempo reacional para obtenção de biodiesel, pois quanto maior a viscosidade mais tempo se precisa para que a reação de transesterificação ocorra.

Quanto mais alto o valor do índice de saponificação, mais situações indesejáveis podem ocorrer durante e depois do processo de transesterificação, como dificuldades no processo de purificação e baixo rendimento da reação. O maior valor encontrado foi para o óleo residual, o que já era esperado, visto que este óleo possui em sua composição impurezas, além do processo térmico favorecer sua degradação.

Tabela 10 – Parâmetros físico-químicos obtidos para os óleos de soja (OS), canola (OC), girassol (OG), milho (OM), algodão (OA) e residual de fritura (OR).

Propriedades	OA	OC	OG	OM	OS	OR
Viscosidade (mm ² /s)	44,6±0,1	33,2±0,2	35,4±0,5	34,6±0,1	38,6±0,2	43,7±0,1
Índice de Saponificação (g de KOH/100g óleo)	197±3	171±4	191±4	190±3	186±3	199±3
Massa Específica (kg/m ³)	920,1±0,2	910,5±0,1	922,4±0,1	918,5±0,1	915,4±2,6	921,3±0,1
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,51±0,02	0,27±0,01	0,36±0,01	0,23±0,04	0,38±0,06	2,61±0,02
Teor de Água (mg/Kg)	351,3±6,1	611,1±4,1	498,8±5,3	673,6±7,1	455,6±5,3	825,4±3,2
Estabilidade Oxidativa (h)	18,02±0,11	21,62±0,41	3,43±0,32	11,22±0,56	13,15±0,18	4,93±0,05

Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica, maior a massa específica, mas esse valor pode ser diminuído com a quantidade das duplas ligações. Rakopoulos e coautores realizaram estudos referentes à massa específica do óleo (910 Kg m⁻³) e biodiesel (885 Kg m⁻³) de algodão, e compararam ao diesel mineral (840 Kg m⁻³). Foi verificado que o valor de massa específica do óleo apresentou-se bem mais elevado que o do diesel mineral, enquanto que o do biodiesel esteve bem próximo [82].

Todos os óleos passaram por tratamento de secagem na estufa a temperatura de 105° C pelo período de 3 h antes que fosse realizado o processo de transesterificação a fim de se remover. O teor de água encontrado para o óleo residual foi o mais elevado dentre todos os

óleos analisados, o que pode ser melhorado com a secagem na estufa ou filtração com sulfato de sódio anidro.

A estabilidade oxidativa é um parâmetro que se relaciona diretamente a qualidade da amostra. O método utilizado para avaliar esta propriedade em óleos foi o mesmo utilizado para o biodiesel. O processo oxidativo apresenta relação indireta à quantidade de ácidos graxos saturados, ou seja, quanto maior a quantidade de ácidos graxos saturados, maior será a resistência da amostra à rancidez. O item 3.3, demonstra a composição de ésteres de ácidos graxos dos óleos citados na literatura utilizados neste trabalho, os óleos apresentam, em média, as seguintes somatórias de ácidos graxos saturados: OC= 6,94 %; OA=28,04 %; OS=16,62 %; OM=14,90 %; OR=14,80 %; OG=11,03 %.

Observando a quantidade (%) de ácidos graxos saturados e atendendo a afirmação feita acima (quanto maior a quantidade de ácidos graxos saturados, maior o valor da estabilidade oxidativa), tem-se que o maior valor de PI seria do óleo de algodão, o que não é observado, pois o valor maior é do OC. No entanto, os demais óleos acordam com essa afirmativa, pois apresentam valores de estabilidade respectivamente nesta ordem: OA > OS > OM > OR > OG. O valor elevado encontrado para OC pode ser justificado devido à quantidade de antioxidantes que foi adicionado ao óleo. Não foi possível efetuar análise quantitativa deste dado, mas o frasco do OC especifica que contém TBHQ.

5.2 Caracterização físico-química dos biodieseis

A determinação da qualidade do biodiesel é de grande importância para comercialização, armazenamento e transporte. A Tabela 11 lista as propriedades dos biodieseis avaliados por parâmetros propostos pela RANP 14/2012.

Tabela 11 – Caracterização físico-química das amostras BMC, BMG, BMM, BMA, BMA e BMR.

Propriedades	Limites	Método	BMC	BMG	BMM	BMS	BMA	BMR
Ponto de Fulgor (° C)	Min. 100	EN ISO 3679	185±3	192±2	188±4	184±5	166±2	181±3
Viscosidade Cinemática (mm ² /s, a 40°C)	3,0 – 6,0	EN ISO 3104	4,02±0,12	3,84±0,06	3,99±0,03	3,73±0,15	4,46±0,11	4,88±0,21
Massa Específica (Kg/cm ³ , a 20° C)	850-900	EN ISO 3675, EN ISO 12185	882,11±0,25	832,15±0,40	865,17±0,12	871,12±0,20	878,13±0,09	891,14±0,26
Índice de Acidez (mg KOH/g)	Max. 0,5	EN 14104	0,22±0,03	0,16 ±0,03	0,03±0,01	0,11±0,02	0,27±0,06	0,31±0,03
Glicerina Livre (% m/m)	Max. 0,02	EN 14105, EN 14106	0,018±0,004	0,023±0,005	0,008±0,001	0,019±0,002	0,016±0,004	0,002±0,003
Glicerina Total (% m/m)	Max. 0,25	EN 14105	0,23±0,03	0,24±0,01	0,092±0,006	0,203±0,008	0,20±0,01	0,04±0,01
Estabilidade Oxidativa (h, a 110° C)	Min. 6	EN 14112, EN 15751	11,17±0,11	0,88±0,05	6,5±0,3	6,0±0,3	3,6±0,3	2,6±0,3
Teor de Água (ppm)	350	EN ISO 12937	318±3	190±2	172±1	289±2	276±5	333±2
Índice de Peróxido (meq Kg ⁻¹)	–	–	6,1±0,5	14,7±0,5	8,4±0,5	10,3±0,5	11,7±0,8	13,3±0,7

Conforme o proposto nas especificações da RANP 14/2012, o valor mínimo para o ponto de fulgor deve ser de 100° C, sendo dispensada a análise de álcool quando maior que 130° C. Neste caso, todos os biodieseis analisados acordaram com as especificações, apresentando valores superiores a 160 °C.

Após a reação de transesterificação, notou-se que a viscosidade do biodiesel apresentou resultado inferior ao da sua matéria-prima. Essa redução na viscosidade é o principal motivo para se produzir biodiesel. A viscosidade do biodiesel é ligeiramente maior que a do diesel de petróleo. A fim de se obter um produto padronizado a RANP prevê limite de 3,0-6,0 mm²/s. De posse dos resultados encontrados para o BMS, BMC, BMG, BMM, BMA e BMR, todos se enquadraram dentro do limite especificado.

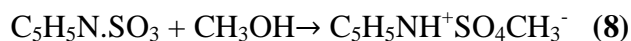
A massa específica do combustível influencia no desempenho do motor de combustão, e na emissão de gases. Os sistemas de injeção de diesel medem o combustível em volume, assim grandes variações na densidade comprometem a potência do motor devido à diferença de massas injetadas [85]. Observando os resultados obtidos para a massa específica, todos os biodieseis se apresentam em conformidade com a RANP 14/2012.

O índice de acidez fornece a porcentagem de ácidos graxos livres na amostra. Segundo a RANP, esse valor deve se apresentar inferior a 0,50 mg KOH/g da amostra [21]. Os resultados obtidos para os biodieseis se encontram dentro dos valores regulamentados.

As propriedades de glicerina livre e total, quando apresentadas com alto nível, indica a capacidade do produto formar depósitos de carbono e obstrução do sistema de injeção do motor. Em ambas as análises, os biodieseis estudados neste trabalho apresentam resultados satisfatórios dentro do especificado na RANP.

A água promove a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, associada à corrosão de tanques e proliferação de microorganismos. A análise deste parâmetro foi realizada pelo aparelho coulométrico de Karl Fisher [86], e todos os biodieseis apresentam resultados inferiores ao proposto pela RANP. A reação que ocorre durante a titulação consiste na oxidação do dióxido de enxofre (SO₂) pelo iodo (I₂) na presença de água (H₂O) e de uma base, no caso piridina (C₅H₅N). A reação está representada na equação 8 [86].





O índice de peróxido não é especificado na RANP 14/2012 para análise em biodieseis, no entanto, este fator pode contribuir na previsão do grau de oxidação da amostra, indicando a etapa inicial de oxidação [67]. Esta propriedade foi avaliada para os biodieseis para posterior correlação com o parâmetro de estabilidade oxidativa, descrita nos próximos itens.

A estabilidade oxidativa é o parâmetro de grande relevância para este trabalho, uma vez que são efetuadas propostas para melhoramento e avaliação desta propriedade. Foi observado que os resultados obtidos indicam que a maioria dos parâmetros se encontram dentro das especificações, exceto os valores de PI das amostras de BMG (0,88 h), BMA (3,6 h) e BMR (2,6 h).

Para complementar o estudo da estabilidade oxidativa, foi avaliado o perfil de cada éster metílico a fim de se verificar sua composição química. Na Tabela 12, estão descritos os resultados obtidos pela técnica de cromatografia gasosa para determinação da composição de ésteres metílicos de cada amostra. Os ácidos graxos predominantes para BMA, BMG, BMM, BMS e BMR são ácido linoleico (57,5 %, 59,1 %, 51,0 %, 53,9 % e 57,6 % respectivamente) e para o BMC ácido oleico (64,1 %).

De acordo com os resultados obtidos para o teor de ésteres de cada biodiesel, todos se apresentaram favoráveis, visto que o proposto na RANP 14/2012 são valores acima de 96,5%. A Tabela 12 lista a porcentagem de cada amostra de ácidos graxos saturados (AGS), monoinsaturados (AGM) com apenas uma ligação dupla, poli-insaturados (AGP) com duas ou mais ligações duplas. A porcentagem de AGP aumenta na seguinte ordem: BMC<BMM<BMS<BMA<BMR<BMG e nesta mesma ordem decresce o valor da estabilidade à oxidação de cada amostra.

A estabilidade oxidativa é um parâmetro de grande importância devido a sua relação direta com o tempo de armazenamento e qualidade do biodiesel. De acordo com a norma ASTM D6751 prevê-se que o PI mínimo para que o biodiesel se encontre dentro das especificações é de 3 h, e para o EN 14112, o PI mínimo é de 6 h [21].

Tabela 12 – Composição dos ésteres metílicos do biodiesel obtido a partir dos óleos de soja, canola, girassol, milho, algodão e residual.

Ácidos Graxos	BMC (% massa)	BMG (% massa)	BMM (% massa)	BMA (% massa)	BMS (% massa)	BMR (% massa)
Láurico (C12:0)	n. d.	0,1±0,1	n. d.	n. d.	n. d.	0,1±0,1
Mirístico (C14:0)	n. d.	0,1±0,1	n. d.	n. d.	0,4±0,2	0,3±0,1
Palmítico (C16:0)	4,9±0,3	5,9±0,1	11,6±0,1	21,4±0,1	10,8±0,3	21,1±0,1
Esteárico (C18:0)	2,5±0,1	2,1±0,1	1,8±0,1	2,4±0,2	3,3±0,3	2,1±0,1
Oléico (C18:1)	64,1±0,2	29,5±0,1	32,9±0,1	16,1±0,1	23,7±0,1	13,7±0,1
Linoléico (C18:2)	17,3±0,3	59,1±0,1	51,0±0,1	57,5±0,1	53,9±0,1	57,6±0,1
Linolênico (C18:3)	8,3±0,3	0,6±0,1	1,1±0,1	0,5±0,1	3,5±0,1	1,6±0,1
Araquídico (C20:0)	0,7±0,1	n. d.	0,3±0,1	n. d.	0,6±0,1	n. d.
Gondoico (C20:1)	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	0,4±0,1	n. d.
Behênico (C22:0)	0,8±0,1	n. d.	n. d.	n. d.	0,7±0,2	0,1±0,1
Teor de Ésteres	98,6±0,1	97,4±0,2	98,7±0,1	97,9±0,2	97,3±0,2	96,6±0,1
Σ AGS	8,9±0,1	8,2±0,1	13,7±0,1	23,8±0,2	15,8±0,1	23,7±0,2
Σ AGM	64,1±0,1	29,5±0,1	32,9±0,1	16,1±0,3	24,1±0,5	13,7±0,2
Σ AGP	25,6±0,1	59,7±0,3	52,1±0,1	58,0±0,3	57,4±0,1	59,2±0,1

n.d.: não detectado.

Yang e coautores mostraram em seu trabalho a relação negativa entre os AGP e PI para os biodieseis de soja, canola e sebo, ou seja, na medida em que se observava maior teor de AGP, menor o valor de PI [87]. Baseado nestas informações é possível prever a ocorrência desta relação para os biodieseis estudados no presente trabalho.

A fim de se obter biodiesel de acordo com as especificações EN 14214, Moser propôs o emprego de misturas binárias, ternárias e quaternárias de biodieseis metílicos (canola, palma, soja e girassol) e obteve sucesso. Propriedades como viscosidade, índice de iodo, ponto de entupimento à frio e estabilidade oxidativa apresentaram resultados satisfatórios para EN 14214 e quando não atendiam o PI mínimo de 6,0 h, atendiam às especificações da ASTM D6751 com mínimo de 3,0 h [20].

Baseados nos estudos relatados da influência das misturas binárias para a melhora da estabilidade oxidativa, foram efetuadas blendas de biodieseis metílicos

obtidos a partir de diferentes oleaginosas e óleo residual de cozinha. A estabilidade oxidativa foi estudada utilizando o método de Rancimat.

5.3 Caracterização físico-química das blendas

Para avaliação das blendas foram determinados os parâmetros relacionados à degradação do biodiesel, como índice de acidez, viscosidade cinemática a 40 °C e estabilidade oxidativa. Foram realizadas blendas com diferentes proporções de biodieseis e realizado o estudo individual de cada parâmetro, verificando se houve alteração e/ou melhora em relação aos biodieseis puros. Esses dados estão descritos nos seguintes tópicos.

5.3.1 Índice de acidez

O índice de acidez contabiliza a quantidade de ácidos graxos existentes no biodiesel. É um fator importante a se determinar visto que ácidos graxos livres favorecem o processo de degradação do combustível e compromete a vida útil do motor causando corrosões, formação de depósitos e incrustações. A acidez não pode ser entendida como uma constante ou característica, pois ela se origina da hidrólise parcial dos triglicerídeos e assim se associa ao grau de degradação, qualidade e armazenamento da matéria-prima [88]. A Tabela 13 lista os resultados do índice de acidez obtidos para as blendas de BMA/BMS; BMC/BMS; BMG/BMS; BMM/BMS e BMR/BMS.

A primeira coluna da tabela representa a proporção de BMS acrescida a outro biodiesel e as demais colunas representam o valor do índice de acidez para a mistura. Todos os valores de IA obtidos se encontram dentro das especificações regulamentadas na RANP 14/2012, tanto para os B100 quanto para as blendas. No entanto, é notado que os valores de IA do BMS variam de acordo com o biodiesel que lhe foi adicionado. A blenda BMM/BMS, dentre todas as outras misturas, apresentou-se mais favorável, pois houve decréscimo ao valor obtido para o BMS puro.

Tabela 13 – Análise do índice de acidez para as misturas de BMA/BMS; BMC/BMS; BMG/BMS; BMM/BMS e BMR/BMS.

Proporção de BMS (%)	BMA (mgKOH/g)	BMC (mgKOH/g)	BMG (mgKOH/g)	BMM (mgKOH/g)	BMR (mgKOH/g)
0	0,27±0,06	0,22±0,03	0,16 ±0,03	0,03±0,02	0,31±0,03
10	0,27±0,05	0,22±0,03	0,15±0,03	0,04±0,01	0,28±0,01
20	0,25±0,04	0,22±0,03	0,15±0,04	0,05±0,02	0,28±0,03
30	0,25±0,02	0,22±0,03	0,15±0,03	0,05±0,02	0,28±0,04
40	0,21±0,01	0,22±0,03	0,14±0,01	0,06±0,02	0,26±0,03
50	0,21±0,04	0,22±0,03	0,14±0,04	0,06±0,02	0,26±0,03
60	0,21±0,01	0,22±0,03	0,14±0,02	0,07±0,03	0,26±0,06
70	0,15±0,05	0,22±0,03	0,14±0,02	0,08±0,02	0,18±0,03
80	0,15±0,07	0,22±0,03	0,12±0,03	0,09±0,02	0,18±0,01
90	0,17±0,01	0,22±0,03	0,12±0,01	0,09±0,02	0,18±0,02
100	0,11±0,02	0,11±0,02	0,11±0,02	0,11±0,02	0,11±0,02

A acidez pode originar a partir do processo de produção ou degradação do biodiesel, assim durante o período de estocagem é importante que ocorra determinação do IA [89]. Os biodieseis obtidos no presente trabalho foram obtidos pela mesma metodologia, mesmo reagente e tempo reacional, mas a partir de diferentes fontes de matéria-prima, o que enfatiza o fato de que cada óleo, gordura ou resíduo possui diferente composição química, que interfere diretamente no processo de produção e degradação.

5.3.2 Viscosidade cinemática a 40 °C

Conhecer essa propriedade físico-química favorece o controle da qualidade do produto, uma vez que a alta viscosidade pode influenciar para que ocorra combustão incompleta do produto e por consequência a emissão de poluente. O valor elevado também é indicativo de processos de polimerização e/ou degradação térmica [90]. A Tabela 14 lista os resultados obtidos para as blendas de BMA/BMS; BMC/BMS; BMG/BMS; BMM/BMS e BMR/BMS.

Assim como para a Tabela 13, a interpretação dos dados da Tabela 14 segue da mesma forma, onde a primeira coluna da tabela representa a proporção de BMS acrescida a outro biodiesel e as demais colunas representam o valor da viscosidade cinemática a 40° C para as misturas. Os resultados obtidos para as blendas e B100 encontram-se dentro dos valores prescritos na RANP 14/2012.

A ordem decrescente do grau de saturação (porcentagem de ésteres de ácidos graxos saturados) para os biodieseis são: BMA (23,8 %) > BMR (23,7 %) > BMS (15,8 %) > BMM (13,7 %) > BMC (8,9 %) > BMG (8,2 %). Para os B100 foram encontradas a seguinte ordem de viscosidade: BMR (4,88 mm²/s) > BMA (4,46 mm²/s) > BMC (4,02 mm²/s) > BMM (3,99 mm²/s) > BMG (3,99 mm²/s) > BMS (3,73 mm²/s).

Tabela 14 – Análise da viscosidade cinemática a 40° C para as misturas de BMA/BMS; BMC/BMS; BMG/BMS; BMM/BMS e BMR/BMS.

Proporção de BMS (%)	BMA (mm ² /s)	BMC (mm ² /s)	BMG (mm ² /s)	BMM (mm ² /s)	BMR (mm ² /s)
0	4,46±0,11	4,02±0,12	3,84±0,06	3,99±0,03	4,88±0,21
10	4,40±0,10	3,95±0,14	3,81±0,02	3,97±0,03	4,83±0,20
20	4,37±0,11	3,92±0,10	3,78±0,03	3,96±0,02	4,79±0,18
30	4,27±0,11	3,87±0,07	3,76±0,03	3,96±0,02	4,68±0,18
40	4,16±0,12	3,83±0,12	3,75±0,03	3,91±0,01	4,47±0,21
50	4,14±0,12	3,78±0,12	3,74±0,03	3,90±0,01	4,33±0,21
60	4,02±0,13	3,76±0,12	3,76±0,04	3,84±0,04	4,28±0,19
70	3,92±0,09	3,75±0,11	3,74±0,04	3,81±0,01	4,14±0,21
80	3,84±0,13	3,75±0,11	3,75±0,04	3,79±0,03	4,06±0,21
90	3,78±0,11	3,75±0,12	3,72±0,03	3,74±0,03	3,98±0,21
100	3,73±0,15	3,73±0,15	3,73±0,15	3,73±0,15	3,73±0,15

Lôbo e coautores propuseram uma discussão referente aos parâmetros de qualidade do biodiesel, na qual destacaram que quanto maior o grau de saturação, maior o valor da viscosidade [63]. A mesma observação não pode ser efetuada para os biodieseis descritos neste trabalho, uma vez que não apresentam a mesma ordem para as duas análises. No entanto, Lôbo e coautores ainda reportaram que a viscosidade também pode ser afetada pela presença de sabões residuais, glicerídeos não reagidos, e produtos da degradação oxidativa. Tais fatores podem ter corroborados para que não houvesse a relação direta entre AGS e viscosidade.

A adição de BMS em todos os biodieseis, mesmo que em pequena quantidade, favoreceu a diminuição da viscosidade para o BMA, BMC, BMG, BMM e BMR sendo este fator positivo para as blendas.

5.3.3 Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa está diretamente relacionada ao índice de acidez, índice de peróxido, densidade, viscosidade dentre outros parâmetros importantes relacionados

à qualidade do combustível [91]. A Tabela 15 lista os resultados obtidos para as blends de BMA/BMS; BMC/BMS; BMG/BMS; BMM/BMS e BMR/BMS.

As misturas binárias apresentaram valores relevantes e melhoras significativas em relação ao biodiesel individual. As misturas BMM/BMS e BMC/BMS foram favoráveis e acordaram com as especificações da ANP, no entanto, a primeira mistura (BMM/BMS) apresenta decréscimo no PI a partir da proporção 30:70 (m/m %) devido ao aumento relativo de AGPs e consequentemente maior probabilidade de ocorrência de oxidações.

Tabela 15 - Análise da estabilidade oxidativa para as misturas de BMA/BMS; BMC/BMS; BMG/BMS; BMM/BMS e BMR/BMS.

Proporção de BMS (%)	BMA (h)	BMC (h)	BMG (h)	BMM (h)	BMR (h)
0	3,6±0,3	11,17±0,11	0,88±0,05	6,5±0,3	2,6±0,3
10	3,63±0,28	9,17±0,32	1,69±0,01	6,41±0,32	3,11±0,12
20	3,97±0,25	8,76±0,31	1,96±0,01	6,33±0,31	3,96±0,11
30	4,39±0,27	8,21±0,31	2,55±0,02	6,22±0,31	4,22±0,11
40	5,01±0,27	7,76±0,28	3,01±0,02	6,17±0,31	4,88±0,11
50	5,13±0,26	7,4±0,26	3,67±0,01	6,09±0,31	5,18±0,11
60	5,35±0,26	6,93±0,26	4,09±0,01	6,01±0,33	5,4±0,12
70	5,41±0,28	6,88±0,28	4,56±0,02	5,85±0,32	5,57±0,11
80	5,66±0,28	6,7±0,28	4,97±0,01	5,78±0,32	5,64±0,11
90	5,79±0,26	6,54±0,28	5,54±0,01	5,92±0,32	5,86±0,11
100	6,0±0,3	6,0±0,3	6,0±0,3	6,0±0,3	6,0±0,3

Para as misturas BMA/BMS, BMG/BMS e BMR/BMS não houve resultados satisfatórios ao proposto pela ANP. No entanto, foi mostrado melhora no PI o que favorece o uso das misturas para otimização deste parâmetro, optando pela diversificação de matérias-primas. A Figura 20 demonstra as diferentes proporções de biodieseis utilizadas e seus respectivos valores de PI.

Para as misturas BMG/BMS a partir da proporção 40:60 (m/m%), para as misturas BMR/BMS a partir da proporção 10:90 (m/m%) e para as misturas BMA/BMS em qualquer proporção, foram obtidos resultados que acordaram com a norma ASTM D6751 (3 h).

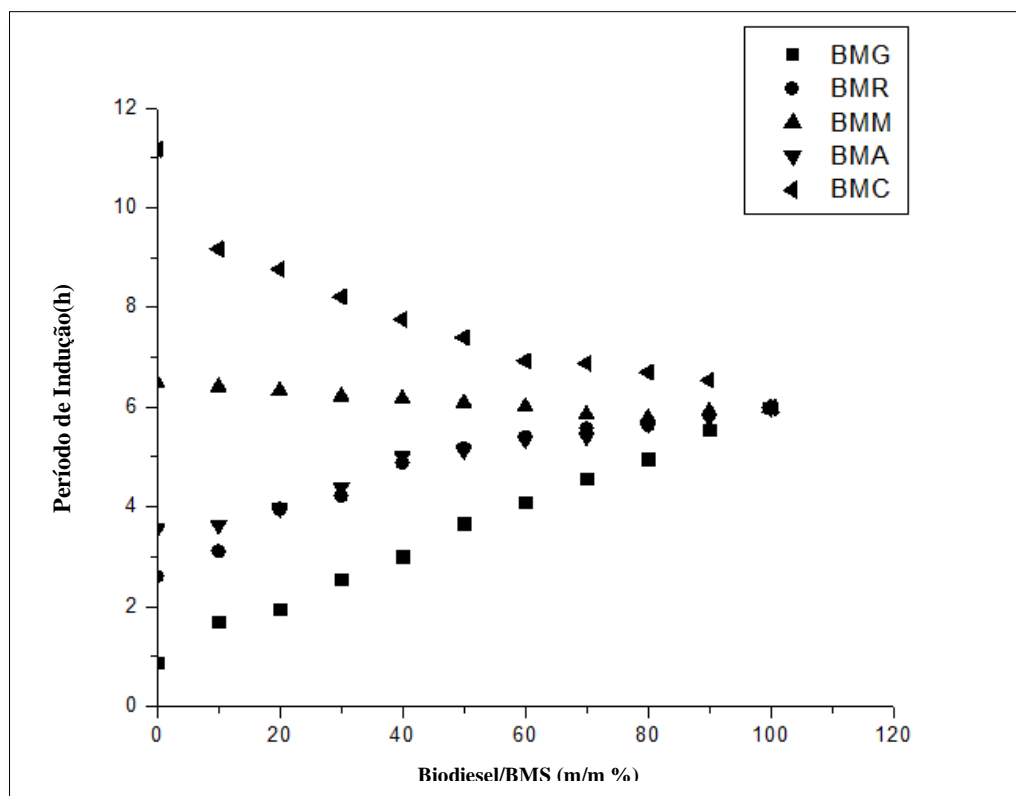


Figura 20 – Comportamento do PI em relação às diferentes proporções de misturas BMA/BMS, BMC/BMS, BMG/BMS, BMM/BMS e BMR/BMS.

Moser apresentou resultados das misturas binárias de ésteres metílicos de *meadowfoam* com soja e de óleo residual de cozinha. Foi observado que quanto maior a porcentagem de ácidos linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3) na composição do biodiesel metílico mais facilmente ocorreu a oxidação do produto, sendo a presença destes ácidos então inversamente proporcionais ao PI. Quando realizada a mistura entre os diferentes biodieseis, foram obtidos resultados superiores ao encontrado para os biodieseis individuais [92].

5.4 Avaliação da estabilidade e índice de peróxido para as blendas de BMS/BMG, BMM/BMG e BMC/BMG.

Neste item foi realizado um estudo de caso para o BMG a fim de se obter melhor valor de PI para este biodiesel. Foram efetuados três tipos de misturas diferentes priorizando o uso dos biodieseis que apresentaram maior valor de PI, com indicativo de maior resistência à oxidação. As misturas analisadas foram BMS/BMG (já demonstrada na Figura 20), BMM/BMG e BMC/BMG.

Para cada mistura binária efetuada houve variação de 10% a 90% do biodiesel adicionado ao BMG, demonstrado na Figura 21. Assim tornou-se possível verificar a proporção satisfatória da mistura para atender ao recomendado pela ASTM D6751 e/ou EN 14214.

O acréscimo de biodieseis no BMG proporcionou considerável retardamento na estabilidade oxidativa e consequentemente aumento no valor do PI. A sua facilidade à auto-oxidação deve-se a maior quantidade de AGPs em sua composição (Tabela 12). A suscetibilidade à oxidação está relacionada diretamente ao número de hidrogênios bis-álílicos não dependendo assim diretamente do número de insaturações. Assim, quanto maior a concentração de AGPIs na amostra, maior facilidade de degradação oxidativa [9].

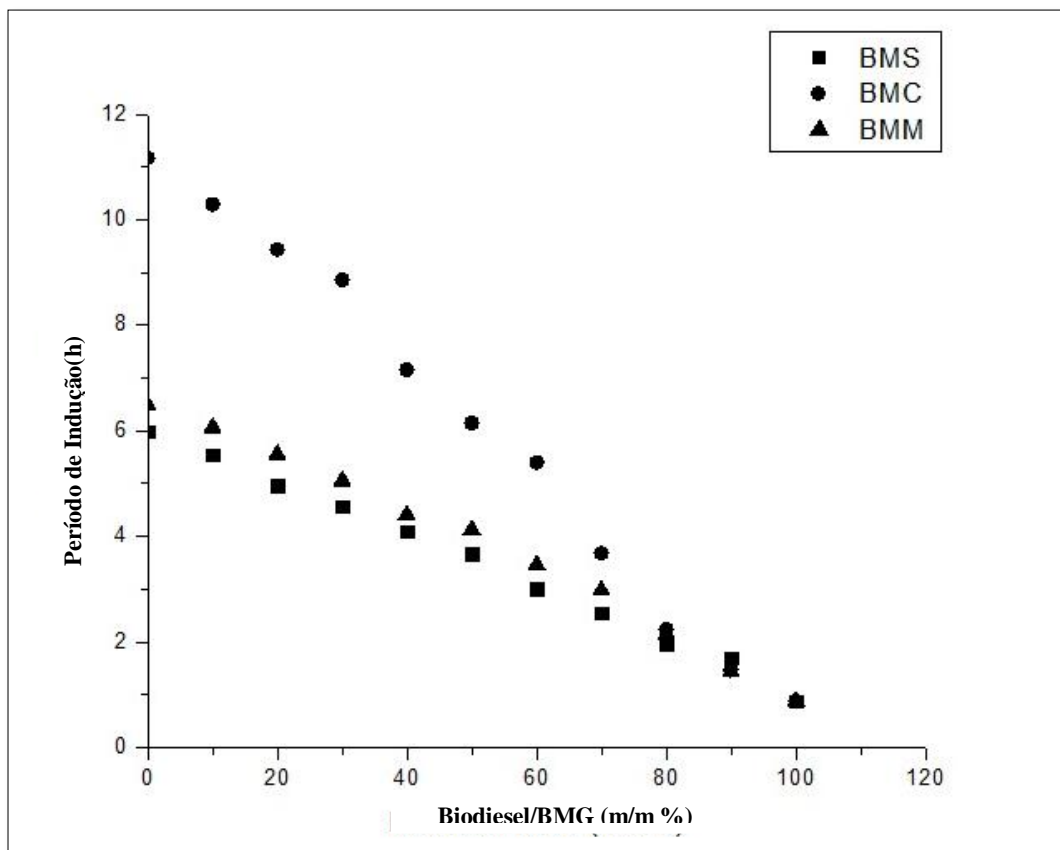


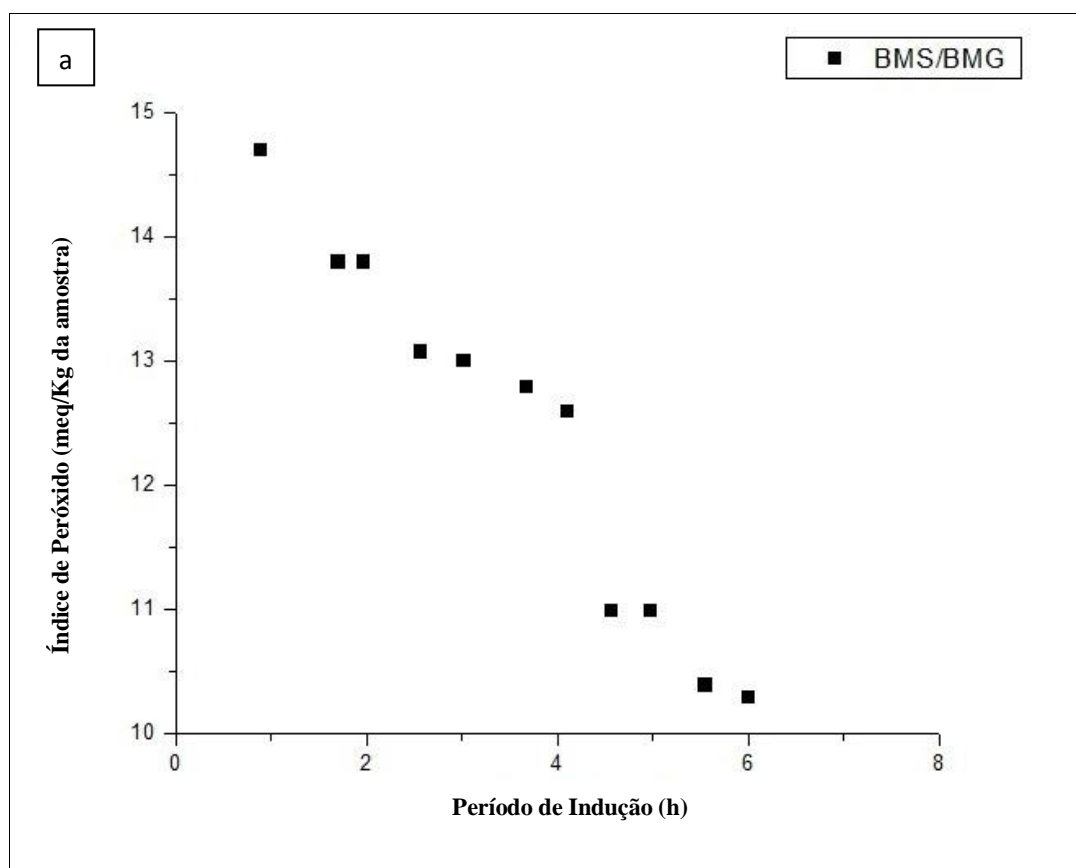
Figura 21 – Comportamento do PI em relação às misturas BMS/BMG, BMC/BMG e BMM/BMS.

As misturas BMM/BMG e BMC/BMG nas proporções 90:10 e 50:50 (m/m %), respectivamente, apresentaram-se de acordo com as especificações propostas pela ANP relacionado ao valor de PI, e para as proporções acima de 30:70 (m/m %) BMC/BMG e para 40:60 (m/m %) BMM/BMG atenderam as especificações para ASTM. A mistura

BMS/BMG acordou com as especificações regulamentadas pela ASTM a partir da proporção 40:60 (m/m %).

Índice de peróxido é um parâmetro intimamente relacionado à estabilidade oxidativa. Quanto maior a concentração de AGPs na amostra, maior o valor obtido para o índice de peróxido [92]. Na Figura 22 foi possível verificar valores obtidos deste parâmetro em relação ao PI de cada mistura efetuada a fim de se melhorar a estabilidade oxidativa de BMG.

A ordem crescente para os valores obtidos para o índice de peróxido de cada biodiesel individual foi BMC<BMM<BMS<BMG. Esta ordem também é observada para a quantidade de AGPs (Tabela 12) na amostra e para os valores de PI obtidos (Tabela 14).



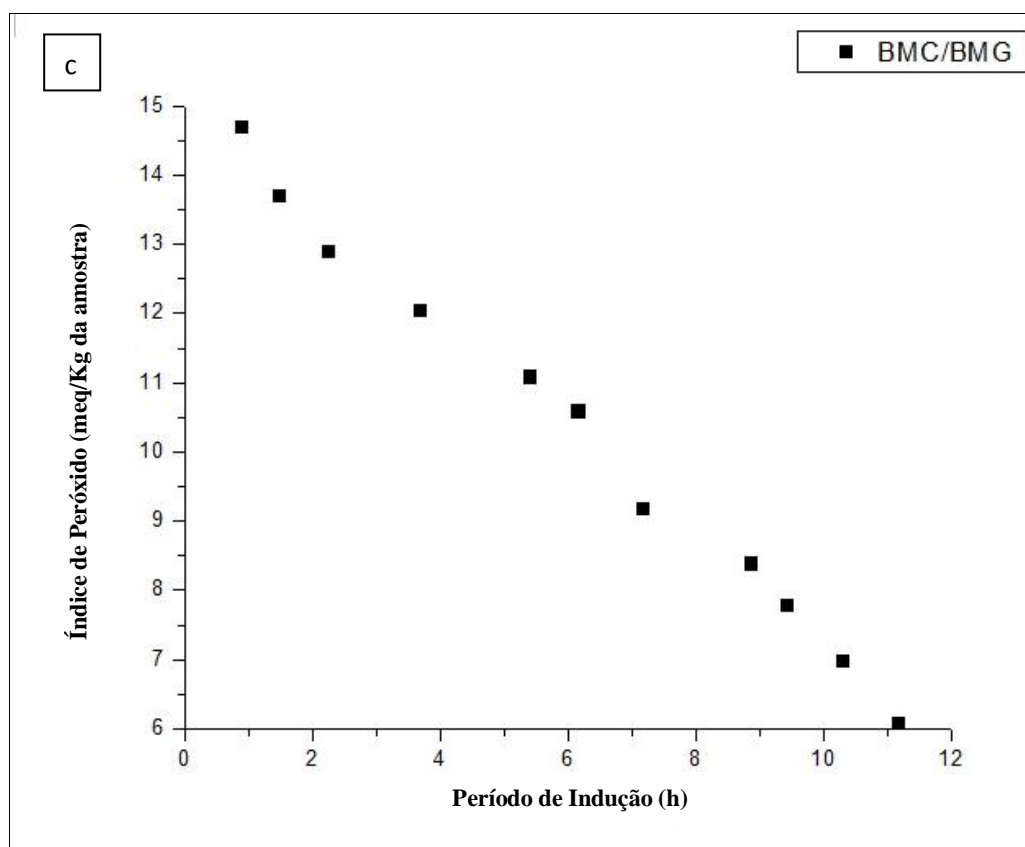
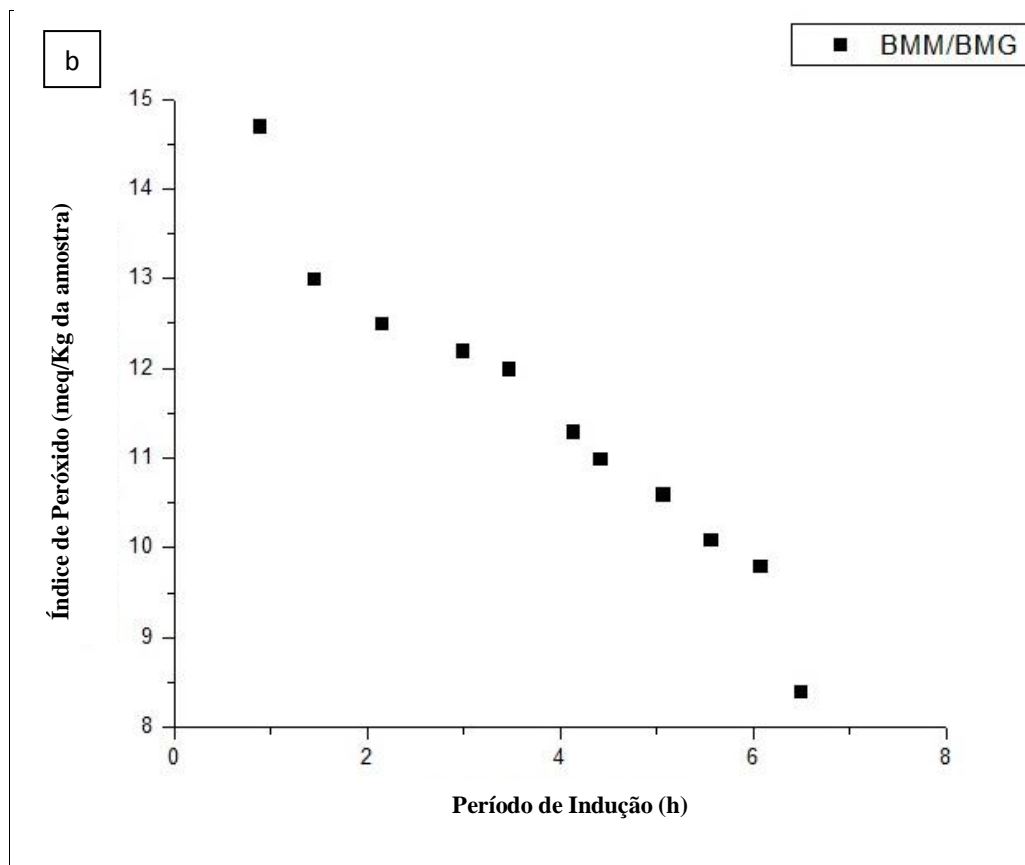


Figura 22 – Comportamento do PI em relação ao índice de peróxido nas misturas a (BMS/BMG), b (BMM/BMG) e c (BMC/BMG).

A ordem crescente para os valores obtidos para o índice de peróxido de cada biodiesel individual foi BMC<BMM<BMS<BMG. Esta ordem também é observada para a quantidade de AGPs (Tabela 12) na amostra e para os valores de PI obtidos (Tabela 14).

O valor de peróxido é utilizado para análise de óleos vegetais e gorduras animais, não é considerado um parâmetro específico para análises de biodieseis, no entanto, baseado nas investigações realizadas por Moser, o qual relaciona o valor de PI ao índice de peróxido para diferentes biodieseis [20], foi possível verificar comportamento análogo ao seu trabalho em relação aos resultados obtidos para as blendas BMS/BMG, BMM/BMG e BMC/BMG.

Foi observado que o valor do peróxido se altera de acordo com a concentração de AGPs, assim como o valor de PI. Quando a amostra apresentou elevada concentração de AGPs, apresentou menor valor de PI e maior valor de peróxido. O mesmo foi observado para as misturas binárias, pois à medida que se aumenta o valor de PI ocorre decréscimo no valor de peróxido. No entanto, o valor do índice de peróxido não é utilizado como propriedade fixa para o tipo de relação com a estabilidade oxidativa. Isto porque, após certo grau de oxidação do biodiesel, ocorre aumento do grau de polimerização dos produtos o que resulta em queda do valor de índice de peróxido, enquanto que o valor de PI continua a decrescer indicando a diminuição da estabilidade do biodiesel.

5.5 Avaliação do índice de iodo para os biodieseis BMS, BMC, BMG e BMM.

Outra propriedade característica a óleos e gorduras, assim como o índice de peróxido, que também pode ser aplicada a biodieseis, mas não é regulamentada para este fim, é o índice de iodo.

Neste item foi efetuada a análise do índice de iodo apenas para os biodieseis BMS, BMC, BMG e BMM a fim de se obter correlação entre o estudo efetuado das blendas entre estes biodieseis para os parâmetros de estabilidade oxidativa e índice de peróxido.

Esta propriedade proporciona uma medida do grau de insaturações nas cadeias de ácidos graxos que constituem os óleos e gorduras e, por conseguinte, neste caso o biodiesel. Considerando que o iodo reage com as duplas e triplas ligações, verifica-se

que quanto maior o grau de insaturação, maior será o valor obtido para o índice de iodo. Logo, um alto valor do índice de iodo, significa um aumento no risco de polimerização do combustível em motores. As reações de polimerização, ciclização e oxidação proporcionam aumento do grau de saturação da amostra causada pelas rupturas das ligações duplas [89, 93, 94].

De acordo com Knothe [89], quanto maior for o índice de iodo de um biodiesel, maior será a tendência de ocorrer polimerização e formação de depósitos de carbono nos motores do ciclo diesel. Na Tabela 16 estão listados os valores de iodo encontrados para os biodieseis BMC, BMG, BMM e BMS.

Tabela 16 – Índice de iodo para as amostras de BMC, BMG, BMM e BMS.

Análise	BMC	BMG	BMM	BMS
Índice de Iodo (mg I₂/100 g da amostra)	110,84	139,6	128,9	132,7

Os resultados obtidos indicaram qualitativamente as insaturações existentes na amostra, logo foi possível prever que o BMC possui menor quantidade de compostos instaurados por apresentar menor valor para o índice de iodo e sua composição química apresentou menor quantidade de AGP. As amostras de biodieseis apresentam a seguinte ordem crescente em relação à quantidade de AGP: BMG (59,7 %) > BMS (57,4 %) > BMM (52,1%) > BMC (25,6 %). Como o índice de iodo é uma propriedade diretamente proporcional às insaturações, esperava-se a mesma ordem para esta análise em relação o teor de AGP's, tal como foi obtido.

A partir do valor do índice de peróxido, índice de iodo e AGP's, seria possível prever que o valor de PI para o BMG seria o menor em relação às quatro amostras (PI de 0,88 h). As análises de índice de peróxido e índice de iodo são características que podem ser determinadas por métodos titulométricos simples, possibilitando identificar qual biodiesel é mais favorável à blenda, uma vez que quanto menor a quantidade de insaturações, maior a probabilidade de o biodiesel apresentar elevada estabilidade oxidativa. A determinação do iodo permitiu prever, de forma qualitativa, o grau de insaturações presentes nas amostras.

6 CONCLUSÕES

O custo da matéria-prima para a produção de biodiesel pode ser diminuído com misturas de diferentes oleaginosas, gordura animal e resíduo de óleos alimentícios. As matérias-primas apresentaram-se aptas para obtenção do biodiesel por meio da transesterificação básica, embora o óleo residual tenha exigido tratamento prévio (filtração simples e secagem na estufa).

Os biodieseis produzidos e caracterizados neste trabalho (BMA, BMC, BMG, BMM, BMS e BMR) apresentaram condições favoráveis para acordarem com as especificações recomendada na RANP 14/2012, no entanto para o parâmetro relacionado à estabilidade oxidativa alguns destes (BMA, BMG, BMM, BMR) não atenderam as regulamentações propostas.

Com intuito de abranger o uso de diferentes matérias-primas para a produção de biodiesel foram efetuadas misturas binárias a fim de se obter PI superior ao encontrado para os biodieseis analisados individualmente. As blendas se apresentaram satisfatórias para análise do índice de acidez e viscosidade cinemática (dois fatores que interferem diretamente na estabilidade oxidativa).

Os BMA, BMC, BMM, BMG e BMR adicionados de BMS obtiveram valores de estabilidade oxidativa melhorados. O BMS contribuiu para melhora do valor de PI de BMA, BMG e BMR e quando adicionado de BMC e BMM, o BMS alcança valores de PI superiores ao seu individual.

O estudo realizado para o BMG permite identificar que dentre as misturas efetuadas (BMS/BMG, BMC/BMG e BMM/BMG) as que apresentam melhores valores de PI são aquelas realizadas com o biodiesel com menor concentração de AGPs e maior concentração de AGMs. Com os dados obtidos é possível relacionar a concentração de AGs com o valor de PI e índice de peróxido, e mostrar melhores resultados obtidos para PI a partir da mistura entre biodieseis derivados de diferentes matérias-primas.

A análise do índice de iodo, relacionado ao peróxido e estabilidade oxidativa mostrou-se favorável, neste trabalho, para as amostras de BMG, BMC, BMM e BMS. A ordem crescente das insaturações acordou com a quantidade de AGP's de cada biodiesel, e também ao valor de PI obtido pelo método Rancimat.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DORIAN, J. P.; FRANSSEN, H. T.; SIMBECK, D. R. Global challenges in energy. **Energy Policy**, v. 34, p. 1984-1996, 2006.
- [2] LUE, Y. F.; YEH, Y. Y.; WU, C. H. The emission characteristics of a small D.I. diesel engine using biodiesel blended fuels. **Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering**, v. 36, p. 845-859, 2001.
- [3] Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/L11097.htm>. Acesso em: 04 mai. 2013.
- [4] GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; Maia, I. S.; Castro, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja- Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v. 30, p. 1369-1373, 2007.
- [5] VARGAS, R. M.; SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.
- [6] DANTAS, M. B.; ALBUQUERQUE, A. R.; BARROS, A. K.; RODRIGUES FILHO, M. G.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; SINFRÔNIO, F. S. M.; ROSENHAIM R.; SOLEDADE, L. E. B.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. **Fuel**, v. 90, p. 773-778, 2011.
- [7] CHEN, Y.H.; CHEN, J. H.; CHANG, C. Y.; CHANG, C. C. Biodiesel production from tung (*Vernicia montana*) oil and its blending properties of different fatty acid compositions. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 9521-9526, 2010.
- [8] ROBEY, W.; SHERMER, W. The damaging effects of oxidation. **Feed Mix**, v. 5, n. 2, p. 22-26, 1994.

- [9] JAIN, S.; SHARMA, M. P. Stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 667-678, 2010.
- [10] KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 669-677, 2007.
- [11] HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 143-169, 2012.
- [12] BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. **Fuel**, v. 86, p. 2596-2602, 2007.
- [13] KARAVALAKIS, G.; STOURNAS, S.; KARONIS, D. Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends. **Fuel**, v. 89, p. 2483-2489, 2010.
- [14] TAN, C. P.; CHE-MAN, Y. B. Recent development in differential scanning calorimetry for assessing oxidative deterioration of vegetable oils. **Trends Food Sci Technol**, v. 13, p. 312-318, 2002.
- [15] FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. Evaluation of oxidation stability of sunflower oil biodiesel with Antioxidants. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 106-111, 2009.
- [16] FERNANDES, D. M.; SERQUEIRA, D. S.; PORTELA, F. M.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; MUNOZ, R. A. A.; HERNANDEZ-TERRONES, M. G. Preparation and characterization of methylic and ethylic biodiesel from cottonseed oil and effect of tertbutylhydroquinone on its oxidative stability. **Fuel**, v. 97, p. 658-661, 2012.
- [17] FREIRE, L. M. S.; FILHO, J. R. C.; MOURA, C. V. R.; SOLEDADE, L. E. B.; STRAGEVITCH, L.; CORDEIRO, A. M. T. M.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Evaluation of the oxidative stability and flow properties of quaternary mixtures of vegetable oils for biodiesel production. **Fuel**, v. 95, p. 126-130, 2012.
- [18] CHEN, Y. U.; CHEN, J. H.; LUO, Y. M.; SHANG, N. C.; CHANG, C. H.; CHANG, C. Y.; CHIANG, P. C.; SHIE, J. L. Property modification of jatropha oil biodiesel by blending with other biodiesels or adding antioxidants. **Energy**, v.36, p. 4415-4421, 2011.

- [19] BHATNAGAR, A. S.; PRASANTH-KUMAR, P. K.; HEMAVATHY, J.; GOPALA-KRISHNA, A. G. Fatty acid composition, oxidative stability, and radical scavenging activity of vegetable oil blends with coconut oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, p. 991–999, 2009.
- [20] MOSER, B. R. Influence of blending canola, palm, soybean, and sunflower oil methyl esters on fuel properties of biodiesel. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 4301–4306, 2008.
- [21] Resolução ANP N° 14, de 11.5.2012- DOU 18.5.2012. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml>. Acesso em: 10 jun. 2013.
- [22] MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel>>. Acesso em 10 jun. 2013.
- [23] KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. Waste cooking oils an economical source for biodiesel: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 2901-2913, 2006.
- [24] COSTA NETO, P. R. et al. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.
- [25] SILVA NETTO, E. F.; LEAL, F. P. S. Biocombustíveis: uma vantagem para o futuro. **Bolsista de Valor**, v. 2, n. 1, p. 11-16, 2012.
- [26] VARATHARAJAN, K.; CHERALATHAN, M. Influence of fuel properties and composition on NOx emissions from biodiesel powered diesel engines: A review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 3702-3710, 2012.
- [27] FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability, **Renewable and Sustainable Energy Review**, v. 15, p. 1314-1324, 2011.

- [28] MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Brasil projeções do agronegócio 2011/2012 a 2021/2022**. Brasília, 2012. Disponível em: <[http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Ministerio/gestao/projecao/Projecoes do Agronegocio Brasil 2011-2012 a 2021-2022 \(2\)\(1\).pdf](http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Ministerio/gestao/projecao/Projecoes%20do%20Agronegocio%20Brasil%202011-2012%20a%202021-2022%20(2)(1).pdf)>. Acesso em: 15 jul. 2013.
- [29] AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Boletim mensal do biodiesel. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=68994&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1388612331478>>. Acesso em: 20 dez. 2013.
- [30] MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248-268, 2006.
- [31] KNOTHE, G.; STEYDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related components. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. **Fuel**, v. 84, n. 9, p. 1059-1065, 2005.
- [32] PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**. Fortaleza: Unigráfica, Brasil, 2003.
- [33] DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.3, p. 466-487, 2005.
- [34] ALMEIDA, A. A. F. **Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicas espectroscópicas**. 2007. 76 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.
- [35] REZENDE, D. R.; SOUZA, L. F.; NUNES, D. E. B. M. R.; ZUPPA, T. O.; ANTONIOSI FILHO, N. R. **Caracterização de ácidos graxos e triacilglicerídeos de óleos vegetais com potencial econômico de produção de biodiesel na Região Centro-Oeste**. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 1, v. 1, 2006, Brasília. Disponível em:

<<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/Publicacoes.html>>. Acesso em: 15 set. 2013.

[36] SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, n. 2, p. 111-133, 2000.

[37] KOBORI, C. N.; JORGE, N. Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 29, p. 1008-1014, 2005.

[38] AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/82d8d2804a9b68849647d64600696f00/RDC_n_270.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 10 set. 2013.

[39] VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. **Ácidos graxos em óleos e gorduras: Identificação e quantificação**. São Paulo: Eduem, 2012.

[40] SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**, v. 38, n. 3, p. 843-851, Santa Maria, 2008.

[41] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS. Arquivos com estatística do Biodiesel. **Biodiesel: matérias-primas para produção-Dezembro 2013**. 2013. Disponível em: <<http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE=>>>. Acesso em 20 dez. 2013.

[42] JORGE, N.; SOARES, B. B. P.; LUNARDI, V. M.; MALACRIDA, C. R. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 947-951, 2005.

[43] GIESE, J. Fats, oils, and fat replacers. **Food Technology**, v. 50, n. 4, p. 77-84, 1996.

[44] REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Revista Analytica**, n. 27, fev./mar. 2007.

- [45] FERNANDES, D. M. **Obtenção e caracterização físico-química dos biodieseis metílico e etílico de algodão (*Gossypium Hirsutum*)**. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.
- [46] CORSINI, M. S.; JORGE, N. Perfil de ácidos graxos e avaliação da alteração em óleos de fritura. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 956-961, 2008.
- [47] SANTOS, A. G. D.; CALDEIRA, V. P. S.; FARIAS, M. F.; ARAÚJO, A. S.; SOUZA, L. D.; BARROS, A. K. Characterization and kinetic study of sunflower oil and biodiesel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, n. 3, p. 747-751, 2011.
- [48] LIMA, A. P. **Transesterificação do óleo de girassol, análise quimiométrica do processo e caracterização das propriedades físico-químicas do produto**. Dissertação (Mestrado em Química) – Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.
- [49] DANTAS, M. B. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho (*Zea mays L.*)**. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.
- [50] ZONIN, V. J.; WINCK, C. A.; SCARTON, L. M.; SILVA, T. N. **Utilização da canola como alternativa na cadeia de suplementos do biodiesel: estudo de caso em duas empresas do RS**. In: Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, 48, 2010, Campo Grande. Disponível em: <<http://www.sober.org.br/palestra/15/1134.pdf>>. Acesso em 11 nov. 2013.
- [51] ZAMBIAZI, R. C.; PRZYBYLSKI, R.; ZAMBIAZI, M.W.; MENDONÇA, C. B. Fatty acid composition of vegetable oils and fats. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, v. 25, n. 1, p. 11-120, jan./jun. 2007.
- [52] MACHADO, E. R.; GARCÍA, M. C. D.; ABRANTES, S. M. P. Palm and soybean oils alterations in the discontinued frying of potatoes. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 4, p. 786-792, out./dez. 2008.

- [53] SILVA, T. A. R. **Transesterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-química e otimização de condições reacionais**. Tese (Doutorado em Química) – Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.
- [54] PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L.L.N.; REZENDE, M.J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: An overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.16, n.6 b, p. 1313-1330, 2005.
- [55] MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista Química Virtual**, v. 5, n. 1, p. 63-73, 2013.
- [56] MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006.
- [57] DEMIRBAS, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and the other methods: a survey. **Energy Conversion and Management**, v. 44, p. 2093-2109, 2003.
- [58] 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**, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.
- [59] BRASILINO, M. G. A. **Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de pinhão-mansão (*Jatropha curcas L.*) e suas misturas ao diesel**. Tese (Doutorado em Química) – Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.
- [60] GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1097-1107, 2005.
- [61] CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S.; WOTHERS, P. **Organic Chemistry**, Oxford university press, New York, 2001.

- [62] KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3439-3443, 2008.
- [63] LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.
- [64] FERNANDO, S.; KARRA, P.; HERNANDEZ, R.; JHA, S. K. Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality. **Energy**, v. 32, n. 5, p. 844-851, 2007.
- [65] DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, p. 466-487, 2005.
- [66] MENEZES, E. W.; SILVA, R.; CATALUÑA, R.; ORTEGA, R. J. C. Effect of ethers and ether/ethanol additives on the physicochemical properties of diesel fuel and on engine tests. **Fuel**, v. 85, n. 5-6, p. 815-822, 2006.
- [67] AOCS - AMERICAN OILS CHEMISTS' SOCIETY. **Method Ja 8-87**. Peroxide value - Acetic acid-Chloroform method. Disponível em: <<http://www.aocs.org/Store/ProductDetail.cfm?ItemNumber=3462>>. Acesso em: 10 dez. 2013.
- [68] RIBEIRO, E. P., SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. São Paulo: Edgard Blücher, Instituto Mauá de Tecnologia, 2004.
- [69] RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.
- [70] FARMER, E. H.; BLOOMFIELD, G. F.; SUNDRALINGAM, A.; SUTTON, D. A. The course and mechanism of autoxidation reactions in olefinic and polyolefinic substances, including rubber. **Transactions of the Faraday Society**, v. 38, p. 348-356, 1942.
- [71] DANTAS, M.B. **Blendas de biodiesel: Propriedades de fluxo, estabilidade térmica e oxidativa e monitoramento durante armazenamento**. Tese (Doutorado em

Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

[72] HUANG, J.; SATHIVEL, S. Thermal and rheological properties and the effects of temperature on the viscosity and oxidation rate of unpurified salmon oil. **Journal of Food Engineering**, v. 89, n. 2, p. 105-111, 2008.

[73] AIDOS, I.; LOURENÇO, S.; VAN DER PADT, A.; LUTEN, J. B.; BOOM, R. M. Stability of crude herring oil produced from fresh by products: influence of temperature during storage. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 9, p. 3314-3320, 2002.

[74] SARIN, R.; SHARMA, M.; SINHARAY, S.; MALHOTRA, R. K. Jatropha-Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia. **Fuel**, v.86, p. 1365-1371, 2007.

[75] SARIN, A.; ARORA, R.; SINGH, N. P.; SARIN, R.; MALHOTRA, R. K. Blends of biodiesels synthesized from non-edible and edible oils: Influence on the OS (oxidation stability). **Energy**, v. 35, p. 3449-3453, 2010.

[76] CHEN, Y. U.; CHIANG, T. H.; CHEN, J. H. An optimum biodiesel combination: Jatropha and soapnut oil biodiesel blends. **Fuel**, v. 92, p. 377-380, 2012.

[77] ALBUQUERQUE, G. A. **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassica napus*)**. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

[78] PISARELLO, M. L.; DALLA COSTA, B. O.; VEIZAGA, N. S.; QUERINI, C. A. Volumetric method for free and total glycerin determination in biodiesel. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 8935-8941, 2010.

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

[80] INSTITUTO ADOLF LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolf Lutz: Métodos químicos e físicos para análise em alimentos**, v. 1, 3. ed. São Paulo: IMESP, 185.

- [81] ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel – diesel fuel blends. **Renewable Energy**, v. 2, p. 01-08, 2008.
- [82] RAKOPOULOS, C. D.; ANTONOPOULOS, K. A.; RAKOPOULOS, D. C. Development and application of multi-zone model for combustion and pollutants formation in direct injection diesel engine running with vegetable oil or its bio-diesel. **Energy Conversion and Management**, v. 48, n. 7, p. 1881-1901, 2007.
- [83] KNOTHE, G. Analyzing Biodiesel: Standards and other methods. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v. 83, n. 10, p. 823-833, 2006.
- [84] IMAHARA, H.; MINAMI, E.; HARI, S.; SAKA, S. Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. **Fuel**, v. 87, n. 1, p. 1-6, 2008.
- [85] BAHADUR, N. P.; BOOCOOCK, D. G. B.; KONAR, S. K. Liquid hydrocarbons from catalytic pyrolysis of sewage sludge lipid and canola oil: Evaluation of fuel properties. **Energy & Fuels**, v. 9, p. 248-256, 1995.
- [86] GODOY, A.T. **Monitoramento dos produtos de oxidação do biodiesel por espectrometria de massas ambiente com ionização sonic-spray (EASI-MS)**. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- [87] YANG, Z.; HOLLEBONE, B. P.; WANG, Z.; YANG, C.; LANDRIAULT, M. Factors affecting oxidation stability of commercially available biodiesel products. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 366-375, 2013.
- [88] 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**, v. 88, n. 4, p. 738-743, 2009.
- [89] KNOTHE, G. Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value? **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 9, p. 847-854, 2002.

- [90] GRABOSKI, M. S.; McCORMICK, R. L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 24, n. 2, p. 125-164, 1998.
- [91] XIN, J.; IMAHARA, H.; SAKA, S. Oxidation stability of biodiesel fuel as prepared by supercritical methanol. **Fuel**, v. 87, n. 10-11, p. 1807-1813, 2008.
- [92] MOSER, B. R. Complementary blending of meadowfoam seed oil methyl esters with biodiesel prepared from soybean and waste cooking oils to enhance fuel properties. **Energy & Environmental Science**, v. 4, p. 2160-2167, 2011.
- [93] LANG, X.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N.; REANEY, M.J.; HERTZ, P.B. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. **Bioresource Technology**, v. 80, p. 53-60, 2001.
- [94] WAGNER, H.; LUTHER, R.; MANG, T. Lubricant base fluids based on renewable raw materials – Their catalytic manufacture and modification. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, n. 1-2, p. 429-442, 2001.