

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO OXIDATIVO DO BIODIESEL DE
SOJA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MARCELO EDUARDO RUSSO

GUARAPUAVA - PR

2013

MARCELO EDUARDO RUSSO

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO OXIDATIVO DO BIODIESEL DE
SOJA**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues
Orientador

GUARAPUAVA-PR
2013

R969e Russo, Marcelo Eduardo
Estudo do comportamento oxidativo do biodiesel de soja / Marcelo
Eduardo Russo. -- Guarapuava, 2013
xiii, 78 f. ; il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste,
Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em
Biocombustíveis, 2013

Orientador: Paulo Rogério Pinto Rodrigues
Banca examinadora: Pedro Augusto Arroyo, Maico Taras da Cunha

Bibliografia

1. Bioenergia. 2. Biocombustíveis. 3. Armazenamento - bioenergia. 4.
Estabilidade oxidativa. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em
Bioenergia.

CDD 662.6

DEDICATÓRIA

*Dedico aos meus pais, Antonio Carlos
e Ana Maria e a minha irmã Camila,
simplesmente por tudo...*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por essa oportunidade única, não só pelo aprendizado científico, mas principalmente pelo aprendizado da vida. Eternamente grato, amo vocês.

A minha irmã, Camila, pelos anos de alegrias, brigas e, acima de tudo, amizade, companheirismo e muito aprendizado. Amo você.

Ao restante da minha família, pelo apoio e incentivo para a realização deste sonho. Muito obrigado Vó Therezinha e Vô Nico, Vó “Lonjô” e Vô Carmo, Tio Cláudio e família e Tio João. Valeu Tio André (atual Tio Marquinho) e Carla, Tia Eva e tio Laranjeira e Lari, Tio Valter e Beatriz, Tio Paulo e tia Leila, Bruno, Carol e Vanessa, Tio Celso e tia Claudia e Cássio.

Ao professor Paulo Rogério Pinto Rodrigues, não pelas orientações nos TCC's ou neste trabalho, nem pelas oportunidades de estágio e todo aprendizado científico adquirido e que ainda vou adquirir com auxílio da excelente base que tive dentro do grupo GPEL, mas sim por duas “conversas” que tive com ele, uma no dia 15 de maio de 2012 e a outra no dia 25 de novembro de 2012, onde aprendi muito e só percebi o quanto muito posteriormente...

A todos os integrantes do grupo GPEL® e da DICAN – UNICENTRO.

E, aos meus amigos, que longe ou perto me incentivaram nesse etapa da minha vida: Aline Barbieri, Aline Viomar, André C. do Amaral, Matheus Meotti, Osmar Junior, Suzane Furini, Camila Kulek, Marcelo Cavassini, Danilo Matioli, Douglas Martens, Fabrício Franciscatto, Guilherme Turcatel, Guilherme Pimpão, Addressa Seca, Prof. Ricardo Celeste, Prof. Vanderlei Lima, Prof. Maico Taras, Prof. Everson, Douglas Kais, Leonardo Lelo, Clayton Popey, Thamires Monteiro, Bianca Vanjura, Guilherme Pavanello, Igor Marcovicz, Ricardo Baldo, Givaldo Junior, Carlão Casado, Charles Junior, Pedro Furumura, Danubia Nogueira, Augusto “Japoneis” (Hoffman incluso) e seu Nelson.

Aos meus amigos “conquistados” durante o mestrado: Marcos Taras, Tio Douglas Aguiar, Ana Carolina Abdala e Karla Blanco, integrantes do BBB – Iapar Londrina.

E, as pessoas que me auxiliaram e me suportaram nesta fase de transição da minha vida: Muito obrigado Luís Cesár Cassol, Rachel Guimarães, Mirian, Thiago, Suelen, Braulio, Minato, Kassiano e Munaro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
1.INTRODUÇÃO.....	10
2.OBJETIVOS	11
3.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
3.1 BIODIESEL – ASPECTOS GERAIS	12
3.2 ESPECIFICAÇÕES	12
3.2.1 Métodos analíticos para avaliação da conformidade do biocombustível	13
3.3 OXIDAÇÃO DO BIODIESEL.....	18
3.4 ANTIOXIDANTES.....	21
3.5 DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA	23
3.6 INFLUÊNCIAS DOS METAIS NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL	24
4.MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1 OBTENÇÃO DO BIODIESEL	26
4.2 CARACTERIZAÇÕES DO BIODIESEL.....	26
4.2.1 Massa específica a 20 °C	26
4.2.2 Teor de ésteres.....	27
4.2.3 Índice de acidez.....	27
4.2.4 Estabilidade à oxidação a 110 °C	27
4.3 DETERMINAÇÃO DOS PERÍODOS DE ESTOCAGEM A 25 °C.....	30
4.3.1 Corpo de prova de aço inoxidável AISI 304 e aço carbono 1008.....	31
4.3.2 Antioxidante TBHQ	31
4.4 CONFIGURAÇÕES DO APARELHO RANCIMAT 873 – METROHM PARA OS ENSAIOS DE ESTABILIDADE OXIDATIVA.....	31

4.5 ESTUDOS CINÉTICOS DOS PRIMEIROS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA	33
5.RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL	35
5.2 ENSAIOS DE ESTABILIDADE OXIDATIVA	37
5.3 EXTRAPOLAÇÃO DOS TEMPOS DE INDUÇÃO	46
5.4 PARÂMETROS CINÉTICOS	52
6. CONCLUSÕES	73
7.SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
8.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
9.ANEXOS	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema geral da autoxidação de ácidos graxos insaturados (Adaptado de RAMALHO et al, 2006 e Saeed e Pullen, 2012).....	19
Figura 2: Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos: (A) BHA, (B) BHT, (C) PG e (D) TBHQ (RAMALHO e JORGE, 2006).....	22
Figura 3: Exemplos de curvas com obtenções do período de indução pelo método manual..	29
Figura 4: Exemplo de curva com obtenção do período de indução pelo método automático.	30
Figura 5: Configuração do aparelho Rancimat 873 para a determinação dos tempos de indução: (A) amostra de biodiesel com e sem TBHQ e (B) amostras do biodiesel com e sem o TBHQ na presença dos corpos de prova metálicos.	32
Figura 6: Gráficos de <i>condutividade x tempo</i> obtido dos ensaios de estabilidade oxidativa para os sistemas B100 (---), AI304 (---) e AC 1008 (---) nas temperaturas de: (A) 90, (B) 100, (C) 110 e (D) 120 °C.....	37
Figura 7: Gráficos de <i>condutividade x tempo</i> obtidos dos ensaios de estabilidade oxidativa para os sistemas 500 ppm TBHQ (---), AI304 (---) e AC 1008 (---) nas temperaturas de: (A) 90, (B) 100, (C) 110 e (D) 120 °C.	40
Figura 8: Gráficos de <i>condutividade x tempo</i> obtidos dos ensaios de estabilidade oxidativa para os sistemas 750 ppm TBHQ (---), AI304 (---) e AC 1008 (---) nas temperaturas de: (A) 90, (B) 100, (C) 110 e (D) 120 °C.	42
Figura 9: Gráficos de <i>condutividade x tempo</i> obtidos dos ensaios de estabilidade oxidativa para os sistemas 1000 ppm TBHQ (---), AI 304 (---) e AC 1008 (---) nas temperaturas de: (A) 90, (B) 100, (C) 110 e (D) 120 °C.	44
Figura 10: Extrapolação da temperatura (°C) em relação ao logaritmo natural do período de indução (h) para os sistemas: (---) B100, (---) AI 304 e (---) AC 1008.....	46
Figura 11: Extrapolação da temperatura (°C) em relação ao logaritmo natural do período de indução (h) para os sistemas: (---) 500 ppm TBHQ, (---) AI 304 e (---) AC 1008.	48
Figura 12: Extrapolação da temperatura (°C) em relação ao logaritmo natural do período de indução (h) para os sistemas: (---) 750 ppm TBHQ, (---) AI 304 e (---) AC 1008.	49
Figura 13: Extrapolação da temperatura (°C) em relação ao logaritmo natural do período de indução (h) para os sistemas: (---) 1000 ppm TBHQ, (---) AI 304 e (---) AC 1008.	51
Figura 14: Gráfico de ordem zero (esquerda) e primeira ordem (direita) e valor de R^2 a temperatura de 110 °C: (A) B100, (B) AI304 e (C) AC 1008.....	53
Figura 15: Gráfico de $\ln k$ vs $1/T$ para obtenção do valor da energia de ativação (E_a) dos	

sistemas: (A) B100, (B) AI 304 e (C) AC 1008.....	56
Figura 16: Gráfico de ordem zero (esquerda) e primeira ordem (direita) e valor de R^2 a temperatura de 110 °C: (A) 500 ppm TBHQ, (B) 500 ppm TBHQ + AI304 e (C) 500 ppm TBHQ + AC 1008.....	59
Figura 17: Gráfico de $\ln k$ vs $1/T$ para obtenção do valor da energia de ativação (E_a) dos sistemas: (A) 500 ppm TBHQ, (B) 500 ppm TBHQ + AI 304 e (C) 500 ppm TBHQ + AC 1008.....	61
Figura 18: Gráfico de ordem zero (esquerda) e primeira ordem (direita) e valor de R^2 a temperatura de 110 °C: (A) 750 ppm TBHQ, (B) 750 ppm TBHQ + AI304 e (C) 750 ppm TBHQ + AC 1008.....	63
Figura 19: Gráfico de $\ln k$ vs $1/T$ para obtenção do valor da energia de ativação (E_a) dos sistemas: (A) 750 ppm TBHQ, (B) 750 ppm TBHQ + AI 304 e (C) 750 ppm TBHQ + AC 1008.....	66
Figura 20: Gráfico de ordem zero (esquerda) e primeira ordem (direita) e valor de R^2 a temperatura de 110 °C: (A) 1000 ppm TBHQ, (B) 1000 ppm TBHQ + AI304 e (C) 1000 ppm TBHQ + AC 1008.....	68
Figura 21: Gráfico de $\ln k$ vs $1/T$ para obtenção do valor da energia de ativação (E_a) dos sistemas: (A) 1000 ppm TBHQ, (B) 1000 ppm TBHQ + AI 304 e (C) 1000 ppm TBHQ + AC 1008.....	71

LISTA DE TABELAS

<u>Tabela 1: Valores obtidos dos ensaios de caracterização do biodiesel produzido: massa específica a 20 °C, teor de éster, índice de acidez e estabilidade à oxidação a 110 °C.....</u>	35
<u>Tabela 2: Percentagem de ésteres metílicos de ácidos graxos do biodiesel de soja comercial produzido.....</u>	36
<u>Tabela 3: Valores médios dos períodos de indução (h) obtidos pelos gráficos de estabilidade oxidativa nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C, para os sistemas B100, AI304 e AC 1008.....</u>	38
<u>Tabela 4: Valores médios dos períodos de indução (h) obtidos pelos gráficos de estabilidade oxidativa nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C para os sistemas 500 ppm TBHQ, AI304 e AC 1008.....</u>	40
<u>Tabela 5: Valores médios dos períodos de indução (h) obtidos pelos gráficos de estabilidade oxidativa nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C para os sistemas 750 ppm TBHQ, AI304 e AC 1008.....</u>	43
<u>Tabela 6: Valores médios dos períodos de indução (h) obtidos pelos gráficos de estabilidade oxidativa nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C para os sistemas 1000 ppm TBHQ, AI304 e AC 1008.....</u>	45
<u>Tabela 7: Tempo de estocagem (dias) a 25 °C do B100, AI 304 e AC 1008 obtidos a partir do gráfico de extrapolação dos tempos de indução.</u>	47
<u>Tabela 8: Tempo de estocagem (dias) a 25 °C do 500 ppm TBHQ, AI 304 e AC 1008 obtidos a partir do gráfico de extrapolação dos tempos de indução.</u>	48
<u>Tabela 9 Tempo de estocagem (dias) a 25 °C do 750 ppm TBHQ, AI 304 e AC 1008 obtidos a partir do gráfico de extrapolação dos tempos de indução.</u>	50
<u>Tabela 10: Tempo de estocagem (dias) a 25 °C do 1000 ppm TBHQ, AI 304 e AC 1008 obtidos a partir do gráfico de extrapolação dos tempos de indução.</u>	51
<u>Tabela 11: Valores do R² para os gráficos de ordem zero (n=0) e primeira ordem (n=1) para os sistemas B100, AI 304 e AC 1008, nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C.</u>	54
<u>Tabela 12: Valores médios das constantes de velocidades ($\mu\text{S}\cdot\text{s}^{-1}$) obtidos a partir dos gráficos de primeira ordem para os sistemas B100, AI 304 e AC 1008, nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C.</u>	55
<u>Tabela 13: Valores da Ea ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) para os sistemas B100, AI 304 e AC 1008.....</u>	57
<u>Tabela 14: Valores do R² para os gráficos de ordem zero (n=0) e primeira ordem (n=1) para os sistemas 500 ppm TBHQ, AI 304 e AC 1008, nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C.</u>	

.....	59
<u>Tabela 15:</u> Valores médios das constantes de velocidades ($\mu\text{S}\cdot\text{s}^{-1}$) obtidos a partir dos gráficos de primeira ordem para os sistemas 500 ppm TBHQ, 500 ppm TBHQ + AI 304 e 500 ppm TBHQ + AC 1008, nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C.....	60
<u>Tabela 16:</u> Valores da E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) para os sistemas 500 ppm TBHQ, 500 ppm TBHQ + AI 304 e 500 ppm TBHQ + AC 1008.....	62
<u>Tabela 17:</u> Valores do R^2 para os gráficos de ordem zero ($n=0$) e primeira ordem ($n=1$) para os sistemas 750 ppm TBHQ, 750 ppm TBHQ + AI 304 e 750 ppm TBHQ + AC 1008, nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C.....	64
<u>Tabela 18:</u> Valores médios das constantes de velocidades ($\mu\text{S}\cdot\text{s}^{-1}$) obtidos a partir dos gráficos de primeira ordem para os sistemas 750 ppm TBHQ, 750 ppm TBHQ + AI 304 e 750 ppm TBHQ + AC 1008, nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C.....	65
<u>Tabela 19:</u> Valores da E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) para os sistemas 750 ppm TBHQ, 750 ppm TBHQ + AI 304 e 750 ppm TBHQ + AC 1008.....	67
<u>Tabela 20:</u> Valores do R^2 para os gráficos de ordem zero ($n=0$) e primeira ordem ($n=1$) para os sistemas 1000 ppm TBHQ, AI 304 e AC 1008, nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C.....	69
<u>Tabela 21:</u> Valores médios das constantes de velocidades ($\mu\text{S}\cdot\text{s}^{-1}$) obtidos a partir dos gráficos de primeira ordem para os sistemas 1000 ppm TBHQ, 1000 ppm TBHQ + AI 304 e 1000 ppm TBHQ + AC 1008, nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C.....	70
<u>Tabela 22:</u> Valores da E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) para os sistemas 1000 ppm TBHQ, 1000 ppm TBHQ + AI 304 e 1000 ppm TBHQ + AC 1008.....	72

RESUMO

RUSSO, M.E. **Estudo do comportamento oxidativo do biodiesel de soja**. 2013.69 p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO. Guarapuava, PR.

As superfícies metálicas em contato com o biodiesel podem catalisar as reações de oxidação do biocombustível, porém ainda não há uma exigência do órgão que regulamenta o controle da qualidade do biodiesel (ANP – Agência Nacional do Petróleo e Gás Natural), quanto aos testes na presença de metais. Este trabalho tem como finalidade, apresentar a influência no teste de estabilidade oxidativa à 110 °C da imersão de chapas de aço inoxidável AISI 304 e aço carbono 1008, na ausência e presença do antioxidante terc-butil-hidroquinona (TBHQ) em biodiesel de soja. A técnica empregada neste estudo é baseada em medidas de condutividade, no aparelho Rancimat 873, Metrohm de acordo com a norma EN 14112. Os resultados mostram uma diminuição de 3,75 horas no período de indução da amostra de biodiesel puro, para 2,62 e 2,61 na presença do aço inoxidável AISI 304 e aço carbono 1008, respectivamente. A quantidade de antioxidante necessária para as amostras na presença das peças metálicas atingirem o valor mínimo do tempo de indução proposto pela ANP foram diferentes: 500 ppm de para a amostra contendo o aço inoxidável, já a amostra contendo aço carbono 1008 necessitou de 750 ppm. Além disto, foi possível determinar o período de estocagem do biocombustível a 25°C, além de obter alguns parâmetros cinéticos desses processos, como a ordem da reação, constante de velocidade e a energia de ativação dos sistemas estudados.

Palavras-Chave: armazenamento, estabilidade oxidativa e biocombustíveis.

ABSTRACT

RUSSO, ME **Study of the behavior of the biodiesel oxidative soy.** 2013 69 p. Dissertation (Master in Bioenergy) State University Midwestern, UNICENTRO. Guarapuava, PR.

Metal surfaces in contact with biodiesel can catalyze the oxidation of biofuel, but there is not a requirement of the body which regulates the quality control of biodiesel (ANP - National Petroleum and Natural Gas), as the tests in the presence metals. This paper aims to present the influence on oxidative stability test to 110 °C immersion of stainless steel plates AISI 304 and AISI 1008 carbon steel in the absence and presence of the antioxidant tert-butyl hydroquinone (TBHQ) in soy biodiesel. The technique used in this study is based on conductivity measurements, the device Rancimat 873, Metrohm according to EN 14112. The results show a decrease of 3.75 hours in the induction of biodiesel sample to 2.62 and 2.61 in the presence of stainless steel AISI 304 and AISI 1008 carbon steel, respectively. The amount of antioxidant necessary for the samples in the presence of metallic reached the minimum value of the induction time have been proposed by different ANP: 500 ppm for the sample containing stainless steel, now containing 1008 carbon steel sample required 750 ppm. Moreover, it was possible to determine the period of storage of biofuel at 25°C, and get some kinetic parameters of these processes, such as order of reaction rate constant and the activation energy of the systems studied.

Keywords: storage, oxidative stability and biofuels.

1 INTRODUÇÃO

O biodiesel é um substituto real do diesel e sua produção e comercialização vem aumentando ao longo dos últimos anos. Todo o biodiesel produzido no Brasil deve estar em conformidade com as especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, para que este seja comercializado.

Dentre as várias metodologias de controle de qualidade exigidas, o ensaio de estabilidade oxidativa vem sendo estudado. Este teste avalia o tempo de estabilidade do biodiesel a oxidação, quando o mesmo é exposto ao ar e a elevadas temperaturas (EN 14112).

Ao contrário dos combustíveis fósseis, que são relativamente inertes e mantêm as suas características essenciais pouco alteradas ao longo da estocagem, o biodiesel degrada mais rapidamente com o tempo. Os principais fatores que aceleram essa degradação são devido à ação do ar, da luz, temperatura, presença de metais catalíticos e umidade. a oxidação decorrente da exposição ao ar atmosférico um dos principais problemas de degradação a que o biodiesel está sujeito (MEHER et al,2006).

Normalmente o biodiesel sem a adição de antioxidantes não se encontra em conformidade com a exigência da ANP para o ensaio de estabilidade à oxidação, que exige tempo de indução de no mínimo de 6 horas (EN 14112). Para inibir ou retardar a oxidação do biodiesel são empregados antioxidantes. Entre os antioxidantes sintéticos mais utilizados se encontra o terc-butil-hidroquinona (TBHQ) (RAMALHO e JORGE, 2006).

Alguns trabalhos são encontrados na literatura cuja abordagem está direcionada para a verificação de quais metais mais interferentes no processo de oxidação dos óleos e gorduras via teste de Rancimat. Porém, poucos são os trabalhos que tem como objetivo averiguar o comportamento oxidativo do biodiesel quando em contato com peças metálicas constituintes dos tanques de armazenamento ou estocagem, como por exemplo, as ligas ferrosas como o aço inoxidável ou aço carbono.

Assim, o ensaio de estabilidade oxidativa necessitaria de uma etapa adicional na sua execução, já que para tornar o ensaio o mais próximo da realidade, faz-se necessário a imersão de uma placa metálica do material ferroso constituinte dos tanques de estocagem e transporte.

Além disso, algumas patentes sugerem o uso do antioxidante TBHQ em certas concentrações, porém este fato pode não condizer com a realidade, já que a atividade inibidora do TBHQ das reações oxidativas é diminuído na presença das ligas metálicas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Verificar a influência no processo oxidativo do biodiesel na presença do aço inoxidável AISI 304 e aço carbono 1008 na presença e ausência do antioxidante TBHQ;

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Propor alterações no procedimento da norma EN 14112 quanto à estabilidade oxidativa do biodiesel.
- Estudar a cinética de oxidação do biodiesel na presença e ausência do antioxidante TBHQ

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 BIODIESEL – ASPECTOS GERAIS

Desde 1º de janeiro de 2010 o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5% de biodiesel, conforme a Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE). Esta resolução aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis (ANP, 2011).

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel no mundo, apresentando uma produção de 170.475 m³ em fevereiro de 2011. Por essas razões, o estabelecimento de padrões de qualidade para o biodiesel é uma das maiores preocupações do governo brasileiro (ANP, 2011).

O padrão de qualidade americano e o estabelecido na União Européia figuram como os mais conhecidos e são, geralmente, usados como referência ou base para outros padrões (KNOTHE, 2005). A especificação brasileira encontra-se a cargo da ANP e é similar à européia e à americana, mas com algumas alterações para atender às características das matérias-primas nacionais.

As caracterizações do biodiesel são feitas de acordo com as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), da “American Society for Testing and Materials” (ASTM), da “International Organization for Standardization” (ISO) e do “Comité Européen de Normalisation” (CEN).

3.2 ESPECIFICAÇÕES

Para garantir a qualidade do biocombustível é necessário estabelecer padrões de qualidade, com o intuito de fixar valores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Também devem ser monitoradas possíveis degradações do biodiesel durante o processo de estocagem ou armazenamento.

A qualidade do biocombustível pode sofrer alterações conforme as estruturas moleculares dos seus ésteres, devido à presença de contaminantes oriundos da matéria prima, do processo de produção ou impregnadas durante a estocagem ou transporte do biodiesel. As estruturas moleculares dos ésteres formadores do biocombustível podem variar tanto no número de átomos de carbono da cadeia carbônica, presença ou não de insaturações ou até mesmo devido à presença de agrupamentos na cadeia (LOBÔ et al, 2009).

Outros contaminantes, como fósforo, enxofre, cálcio e magnésio também podem ser encontrados, dependendo da matéria-prima que este biodiesel foi produzido. A eficiência do processo de produção do biocombustível também está relacionada com a presença de impurezas, como: glicerina livre, glicerídeos não reagidos, sabões, álcool residual, resíduos de catalisadores e água (LOBÔ et al, 2009).

A absorção de umidade e os processos de degradação oxidativa durante o armazenamento e transporte do biodiesel contribuem para a presença de água, peróxidos e ácidos carboxílicos de baixa massa molar no biodiesel que afeta diretamente a qualidade do biocombustível (LOBÔ et al, 2009).

3.1 3.2.1 Métodos analíticos para avaliação da conformidade do biocombustível

A partir dos métodos analíticos aplicados na avaliação da qualidade do biodiesel podem-se obter informações importantes a respeito da seleção da matéria prima, do processo de fabricação e do armazenamento, bem como do desempenho do biodiesel como combustível e da qualidade das suas emissões (LOBÔ et al, 2009)..

Parte dos métodos de análise físico-químicas do biodiesel são métodos clássicos oriundos da análise do diesel mineral. Os demais são métodos analíticos há muito tempo empregados na determinação da qualidade de óleos e gorduras. Pesquisas têm sido continuamente realizadas, na busca de métodos analíticos confiáveis, cada vez mais rápidos e, na medida do possível, de custo cada vez menor (LOBÔ et al, 2009)..

Assim, os métodos analíticos para avaliação da qualidade do biocombustível são separados em quatro grupos.

3.1.1.1 Determinação de contaminantes provenientes da matéria-prima

Neste grupo se enquadram os ensaios de determinação de fósforo, enxofre, corrosividade ao cobre, cálcio e magnésio.

O teor de fósforo no biocombustível é proveniente dos fosfolípidios encontrados tanto nos óleos vegetais como na gordura animal. A determinação do fósforo é realizada via espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado (EN ISO 14107) e o valor máximo permitido é de 10 mg kg^{-1} (MORAIS et al, 2007 e GERPEN, 2005).

O enxofre é conhecido por ser um veneno para os conversores catalíticos. A presença deste contaminante no diesel mineral também está associada à emissão de material particulado, danos à saúde e à corrosão de partes do motor, atribuída aos ácidos formados durante a oxidação do combustível (BRAUN et al, 2003 e SOBOLEV et al, 1966). A norma EN 14214 estabelece o valor máximo de enxofre no biodiesel em 10 mg kg^{-1} , com determinação via espectrometria de fluorescência molecular (método EN ISO 20846) ou por fluorescência de raios X dispersivo em comprimento de onda (método ISO 20884).

O ensaio de corrosividade ao cobre é um parâmetro estabelecido para determinar a capacidade de o biocombustível causar corrosão em peças metálicas, que podem ser do motor ou do tanque de armazenamento. Esta propriedade está associada à presença de ácidos ou de compostos de enxofre. Os valores máximos aceitáveis são grau 1 de corrosão, de acordo com a norma EN 14214, que indica o método ISO 2160 para a realização do ensaio (LOBÔ et al, 2009).

O teor de cálcio e magnésio juntos não deve ultrapassar 5 mg kg^{-1} , de acordo com a RANP 07/2008 e com a norma EN 14214. O método analítico indicado por esses dois padrões de qualidade é o EN 14538, no qual os metais são determinados por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), cujos comprimentos de onda indicados são $422,673 \text{ nm}$ para o cálcio e $279,553 \text{ nm}$ para o magnésio (LOBÔ et al, 2009).

3.2.1.1 Métodos analíticos para avaliação do processo produtivo

Neste grupo se enquadram os ensaios de determinação de contaminação total, glicerina livre e total, resíduo de carbono, teor de éster, ponto de fulgor, metanol e etanol, cinzas sulfatadas, sódio e potássio.

O valor da contaminação total é obtido pela massa dos resíduos insolúveis retidos na filtração do biodiesel é utilizada no cálculo deste parâmetro. A norma EN 14214 e na RANP 07/08 utilizam o mesmo método analítico, ISO 12662. Ambas as normas adotaram o limite máximo 24 mg kg⁻¹ para os resíduos retidos.

A glicerina é um coproduto da reação de transesterificação de óleos e gorduras. A glicerina livre residual pode ser facilmente eliminada através de lavagens do biodiesel. Tanto no Brasil, quanto na Europa e nos Estados Unidos, o teor máximo permitido de glicerina livre no biodiesel é de 0,02%^{massa} e a sua determinação é realizada através dos métodos cromatográficos EN ISO 14105 e EN ISO 14106, estabelecidos pela norma europeia, e o método ASTM D6584, pela norma americana (SCHUCHARDT et al, 2005).

A glicerina combinada, que inclui mono-, di- e triacilglicerídeos, é proveniente da reação incompleta dos glicerídeos, logo, este é um importante parâmetro que pode ser utilizado para avaliar a eficiência da conversão de óleos e gorduras em biodiesel. A glicerina combinada pode ser calculada a partir das concentrações de mono-, di- e triacilglicerídeos, aplicando-se fatores de conversões individuais baseados na massa molar média dos ácidos graxos que participam da composição da matéria prima. Quanto ao teor de glicerina total, a norma brasileira e a europeia estabelecem um limite máximo de 0,25%^{massa}, enquanto nos Estados Unidos o limite é de 0,24%^{massa} (MITTELBAACH et al, 1996).

Com o ensaio de resíduo de carbono é possível avaliar a formação de depósitos nas câmaras de combustão. O método de análise adotado pelas normas brasileira e americana é o ASTM D4530, desde que o ensaio é realizado em 100% da amostra. No método EN ISO 10370 da norma europeia, a análise é realizada nos 10% remanescentes da destilação, que é uma estratégia que pode ser empregada quando os resultados são inferiores a 0,10%. O limite máximo para este parâmetro é de 0,050%^{massa} para a norma ASTM e para a RANP 07/08 e 0,3%^{massa} para a EN 14214 (LOBÔ e FERREIRA, 2009).

O teor de ésteres no biodiesel é um parâmetro previsto nas normas EN 14214 e RANP 07/08, cuja porcentagem mínima exigida de éster é de 96,5%^{massa}. A determinação é realizada pelo método cromatográfico EN ISO 14103. A norma europeia estabelece, ainda, o controle da concentração de ésteres poli-insaturados no biodiesel, devido a sua maior tendência à oxidação, fixando um valor máximo de 12%^{massa} para o linolenato de metila e 1%^{massa} para ésteres metílicos com mais de três insaturações (LOBÔ e FERREIRA, 2009).

O ensaio de ponto de fulgor é de muita importância, já que este indica a temperatura mínima em que é observada a liberação de vapores de um líquido, em quantidade suficiente

para forma uma mistura inflamável com o ar. Para o biodiesel, os valores de ponto de fulgor são, consideravelmente, mais elevados que os valores encontrados para o diesel mineral. Os valores mínimo de ponto de fulgor permitidos para o biodiesel são 120 °C na norma EN 14214 (método analítico EN ISO 3679) e 100 °C na norma da RANP 07/08 (BORSATO et al., 2005).

O teor de álcool também é um parâmetro importante na especificação dos biocombustíveis, já que pode ser utilizado para avaliar o processo de purificação do biodiesel. A concentração de álcool é determinada pelo método cromatográfico EN ISO 14110, indicado pela norma EN 14214, para determinação de metanol no biodiesel, e pela RANP 07/08, para determinação tanto de metanol como de etanol. Na norma EN 14214 é estabelecido o limite máximo de metanol de 0,20% massa. Na RANP 07/08, tanto o teor de metanol como de etanol é fixado em 0,20% massa, no entanto, a determinação de álcool é dispensada no caso de valores de ponto de fulgor superiores a 130 °C.

A concentração de contaminantes inorgânicos no biodiesel pode ser avaliada com base no teor de cinzas sulfatadas. Este método é utilizado para determinação de catalisador residual (Na e K), porém, outros elementos podem estar presentes, como é o caso do fósforo que é proveniente do óleo não degomado. O teor máximo de cinzas sulfatadas em biodiesel é de 0,020% massa estabelecido pela norma EN 14214 (método analítico EN ISO 3987) e pela RANP 07/08 (métodos analíticos ABNT NBR 6294, ASTM D874 e EN ISO 3987).

A determinação de sódio e potássio em biodiesel é realizada por espectrometria de absorção atômica. A norma EN 14214 e a RANP 07/08 utilizam o método EN ISO 14108 para o sódio, cuja leitura é realizada a 589 nm, e EN ISO 14109 para o potássio, a 766,5 nm. O teor máximo permitido nesses padrões de qualidade para a soma das concentrações de sódio e potássio é de 5 mg kg⁻¹.

3.2.1.2 Avaliação das propriedades inerentes às estruturas moleculares

Algumas propriedades do biodiesel estão relacionadas com as estruturas moleculares dos ésteres que este biocombustível é constituído. Assim, parâmetros analíticos foram adotados visando o controle deste feito sobre o desempenho do combustível. Dentre estes estão a massa específica, a viscosidade cinemática, o índice de iodo e número de cetano.

A densidade do biodiesel está relacionada com a sua estrutura molecular. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do éster, maior será a densidade. Porém, o valor da

densidade decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas, como álcool, também influencia na densidade do biodiesel. A norma europeia estabelece valores de densidade entre 860 a 900 kg m⁻³, com determinação por meio dos métodos EN ISO 3675 e EN ISO 12185. Já a RANP 07/08 fixa uma faixa de valores de densidade entre 850 a 900 kg m⁻³.

A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação e tem influência no processo de queima na câmara de combustão do motor. A norma EN 14214 (método analítico EN ISO 3104) estabelece um intervalo aceitável de viscosidade de 3,5 a 5,0 mm²/s. A RANP 07/08, além dos métodos analíticos já citados, recomenda também o método ABNT NBR 10441. A faixa de viscosidade permitida pela RAP 07/08 é de 3,0 a 6,0 mm²/s (KNOTHE, 2005).

O ensaio de índice de iodo é importante para determinar o número de insaturações presentes no biodiesel. Este valor está diretamente relacionado aos valores de densidade, viscosidade e estabilidade oxidativa. O método analítico é o EN ISO 1411. O valor máximo aceito na norma EN 14214 é de 120 g I₂/100 g de biodiesel. A RANP 07/08 solicita o registro do resultado da análise.

O número de cetanos é um indicativo do tempo de atraso na ignição de combustíveis para motores do ciclo diesel. Quanto maior o número de cetanos menor será o tempo de ignição. Na Europa, tanto para o diesel como para o biodiesel, o número de cetanos mínimo é fixado em 51 (método EN ISO 5165). Na norma brasileira não há um valor mínimo estabelecido de número de cetanos para o biodiesel, sendo solicitado o registro do valor medido (LOBÔ e FERREIRA, 2009).

3.2.1.3 Monitoramento da qualidade do biodiesel durante o processo de estocagem

Neste grupo se enquadram os ensaios de índice de acidez, água e sedimentos e estabilidade á oxidação a 110 °C.

O teste de índice de acidez é um parâmetro importante durante o armazenamento do biodiesel, já que a alteração do valor deste teste pode significar a presença de água. O método recomendado pela EN 14214 é o EN 14104, que utiliza uma solução alcoólica de KOH como titulante e fenolftaleína como indicador. A ASTM recomenda o método potenciométrico D 664. Os métodos adotados pela RANP 07/08 são os mesmos indicados pelas normas americana e europeia, além do método de titulação potenciométrica ABNT NBR 14448.

Todas as normas descritas acima estabeleceram limites máximos de acidez de 0,5 mg de KOH/g (ATTADASHI et al, 2011).

A presença de água, além de aumentar a acidez e promover a hidrólise do biodiesel resultando, também está associada à proliferação de micro-organismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos. Apenas a norma ASTM D6751 adotou o método ASTM D2709 para determinação de água e sedimento por centrifugação, estipulando um valor máximo permitido de 0,05%volume. Tanto a RANP 07/08 quanto a norma EN 14214 adotaram o método coloumétrico (Karl Fischer) EN ISO 12937, com maior sensibilidade para determinar o teor de água, fixando a concentração máxima aceitável de água no biodiesel em 500 mg/kg. A norma brasileira também indica o método ASTM D6304.

A estabilidade oxidativa do biodiesel está diretamente relacionada com o grau de insaturação dos alquilésteres presentes, como também, com a posição das duplas ligações na cadeia carbônica. A alta temperatura e a exposição ao ar são fatores importantes que afetam a estabilidade do biodiesel, contudo, esta é significativamente afetada quando estes dois fatores estão presentes ao mesmo tempo (BONDIOLI et al, 2002).

O método Rancimat é aceito como padrão na norma EN 14214 e na RANP 07/08, para análise da estabilidade oxidativa do biodiesel (método EN 14112), com valor mínimo de período de indução de 6 h. Outros métodos também podem ser utilizados para determinar a estabilidade oxidativa do biodiesel, como por exemplo, o acompanhamento por um período de tempo dos valores de viscosidade e o índice de peróxido.

3.3 OXIDAÇÃO DO BIODIESEL

Uma das principais preocupações relacionados ao controle da qualidade do biodiesel é o manutenção e dos parâmetros relacionados a oxidação deste biocombustível. Quando oxidado, o biodiesel pode conduzir à formação de ácidos orgânicos, água, peróxidos e produtos de polimerização, que são responsáveis pelo ataque a peças do motor, reduzindo o seu tempo de vida útil.

Dentre as consequências da oxidação do biodiesel, pode-se destacar o aumento da viscosidade, a elevação da acidez e a produção de compostos poliméricos indesejáveis. Não faltam registros na literatura técnica que relatem as conseqüências da formação de goma nos sistemas de injeção de combustível devido a reações de oxidação (BONDIOLI *et al.*, 2003 e

2004).

Algumas oleaginosas são portadoras de características químicas indesejadas que são incorporadas ao biodiesel durante o seu processo de obtenção. Uma dessas características é o número de insaturações presentes na estrutura dos óleos vegetais (KNOTHE, 2006).

A oxidação é proveniente de sucessivas reações radicalares que ocorrem nessas insaturações dos ésteres das cadeias graxas, em contato com o oxigênio atmosférico, sendo acelerada pela presença de íons metálicos, luz, temperatura, radiação ionizante e outros agentes oxidantes, de modo a formar peróxidos e, conseqüentemente, outros produtos oxidativos (RAMOS et al., 2003).

Nos óleos e gorduras a oxidação acontece por meio da reação em cadeia de radicais livres em três etapas: iniciação, propagação e terminação. Os produtos formados são distinguíveis por suas características organolépticas. O radical livre (R^\bullet) é uma espécie química que apresenta um número ímpar de elétrons, sendo, portanto, altamente reativo e instável.

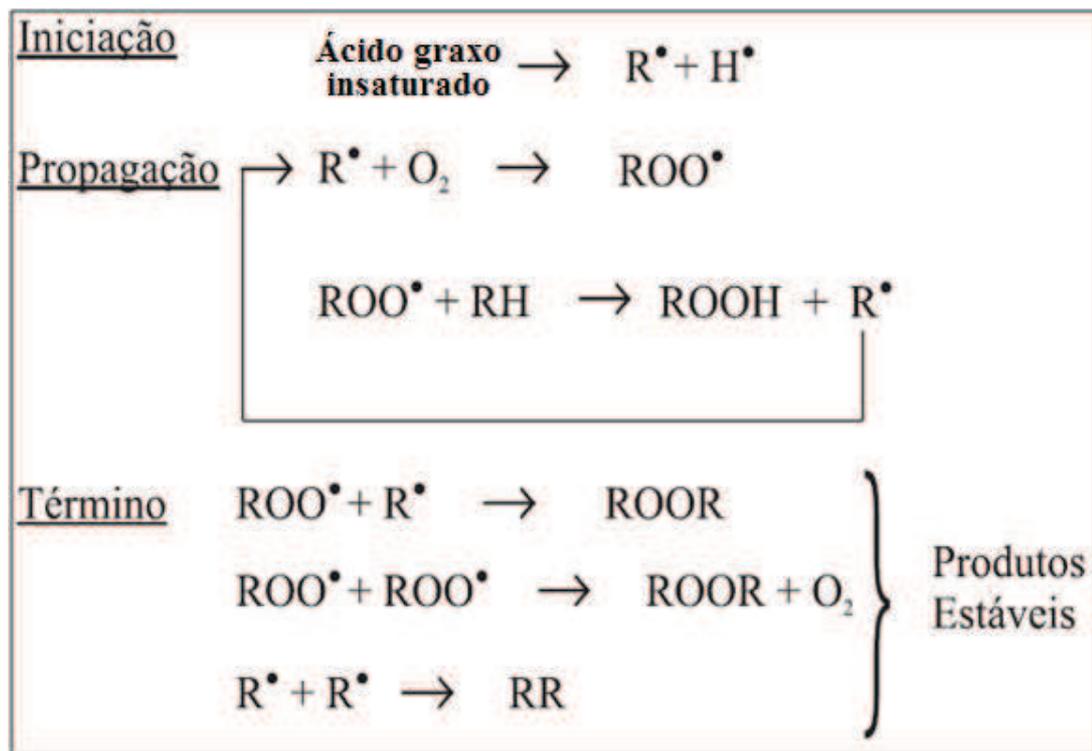


Figura 1: Esquema geral da autoxidação de ácidos graxos insaturados (Adaptado de RAMALHO et al, 2006 e Saeed e Pullen, 2012).

Na fase inicial ou de indução formam-se os radicais livres, não havendo alterações no odor ou sabor do óleo. Ocorre um baixo consumo de oxigênio e baixa formação de

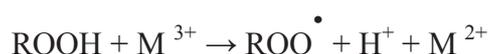
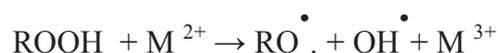
peróxido. A formação do radical livre (R[•]) se dá pela supressão de um átomo de hidrogênio do carbono α -metileno adjacente à dupla ligação alílico do ácido graxo insaturado.

A formação dos primeiros radicais livres pode ser explicada por três fatores:

1. dissociação térmica dos hidroperóxidos presentes como impurezas, representada pela reação



2. decomposição dos hidroperóxidos catalisada pela presença de metais, representada pelas reações



3. foto-oxidação causada pela exposição a luz.

O processo de iniciação é mais provável que seja a reação de hidroperóxidos catalisada por metais, desde que traços de metais funcionam como catalisadores potentes e são muito difíceis de eliminar. A foto-oxidação requer a exposição à luz ultravioleta e a presença de um sensibilizador de luz, e é improvável que seja factor significativo na degradação do biodiesel, uma vez que o combustível é mantido em tanques de combustível opacos (SAEED and PULLEN, 2012).

A segunda etapa da oxidação de óleos e gorduras é a propagação e já apresenta cheiro e sabor desagradáveis que tendem a aumentar rapidamente. A quantidade de peróxidos e de seus produtos de decomposição aumenta rapidamente nesta fase. Esta é a etapa mais importante do processo (BOBBIO e BOBBIO, 2001; OZAWA e GONÇALVES, 2006).

A terceira etapa, ou terminação, caracteriza-se por odor e sabor fortes, alterações da cor, da viscosidade e da composição do óleo e gordura (BOBBIO e BOBBIO, 2001).

Considerando que o biodiesel é derivado do óleo, o seu processo de oxidação ocorrerá de forma semelhante. Os produtos finais são derivados da decomposição dos

hidroperóxidos, que são formados durante a oxidação, gerando aldeídos, ácidos e outros compostos oxigenados como produtos do processo de oxidação em cadeia (FREEDMAN et al., 1989).

3.4 ANTIOXIDANTES

Na tentativa de controlar os processos oxidativos, destaca-se o uso de antioxidantes, substâncias ou mistura de substâncias químicas adicionadas em pequenas proporções a produtos industriais, com o objetivo de conferir funcionalidade, desempenho e requisitos de qualidade.

De forma geral, essas substâncias podem melhorar as propriedades já existentes, suprimir as indesejáveis e/ou introduzir novas. A tecnologia dos aditivos aplica-se a todos os setores industriais: alimentos, fármacos, combustíveis, lubrificantes, produtos petroquímicos, atuando diretamente nas fases de processamento, armazenamento e distribuição no mercado (RODRIGUES FILHO, 2010).

Os óleos vegetais apresentam em sua composição um índice relativamente alto de ácidos graxos insaturados e, por isso, estão sujeitos a um processo acelerado de oxidação. A fim de impedir ou minimizar a formação de compostos como peróxidos, aldeídos, cetonas, dímeros e polímeros, eles são aditivados com antioxidantes sintéticos ou naturais (LITWINIENKO *et al.*, 1999).

Surgiu, então, a necessidade de aplicar antioxidantes sintéticos para aumentar a estabilidade do biocombustível, e, deste modo, manter as suas propriedades por um período maior.

Como o biodiesel apresenta uma estrutura semelhante em ácidos graxos aos óleos vegetais, inicialmente utilizou-se os mesmos antioxidantes provenientes da indústria de óleos no controle do processo oxidativo. Porém, há alguns anos, o mercado tem desenvolvido antioxidantes específicos para biodiesel.

Dentre os diversos antioxidantes sintéticos, os mais utilizados para o aumento da estabilidade do biodiesel são aqueles que apresentam em sua estrutura aminas aromáticas e fenóis, como o 3,5-di-*tert*butil-4-hidroxitolueno (BHT), 2,3-*tert*butil-4-metil-metoxifenol (BHA), 3,4,5-ácido trihidroxibenzóico-propil galato (PG) e *tert*butil-hidroquinona (TBHQ) (METTELBACH e SCHOBER, 2003; SHAHIDI *et al.*, 1992). As suas estruturas podem ser

visualizadas na Figura 2.

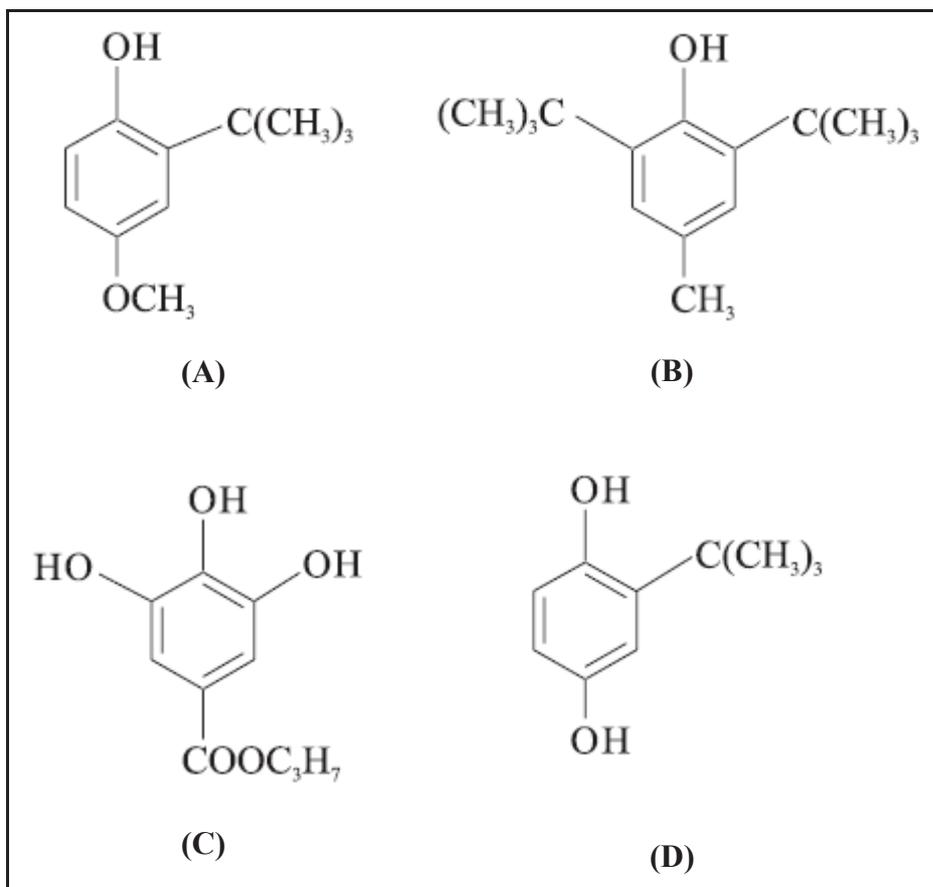


Figura 2: Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos: (A) BHA, (B) BHT, (C) PG e (D) TBHQ (RAMALHO e JORGE, 2006).

O TBHQ é um pó cristalino branco e brilhoso, moderadamente solúvel em óleos e gorduras (MADHAVI et al, 1995). É considerado, em geral, mais eficaz em óleos vegetais que BHA ou BHT; em relação à gordura animal, é tão efetivo quanto o BHA e mais efetivo que o BHT ou o PG (CHAHINE et al, 1974). Este fato é devido a elevada resistência térmica e por proporcionar excelente estabilidade para os produtos acabados (DZIEZAC, 1986).

Estudos toxicológicos têm demonstrado a possibilidade de estes antioxidantes apresentarem efeito carcinogênico em experimentos com animais. A redução do nível de hemoglobina e a hiperplasia de células basais foram atribuídas ao uso de TBHQ. Por estes motivos, o uso deste antioxidante em alimentos é limitado: o TBHQ não é permitido no Canadá e na Comunidade Econômica Européia, já no Brasil o uso destes antioxidantes é controlado pelo Ministério da Saúde que limita 200 mg.kg⁻¹ para BHA e TBHQ e 100 mg.g⁻¹ para BHT como concentrações máximas permitidas (ANVISA, 2000).

Vale ressaltar algumas patentes que propõe métodos de aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel utilizando antioxidantes primários, secundários ou misturas destes numa faixa de concentração entre 10 até 20.000 ppm (m/m) (PI 06012117-5 A2, PI 0601216-7 A2, PI 0618942-3 A2, PI 0620902-5 A2, PI 07080102-3 A2, PI 0710150-3 A2 e PI 0713411-8 A2).

3.5 DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA

Para se avaliar a estabilidade oxidativa ou a sua suscetibilidade à oxidação, o óleo ou gordura é submetido a teste de oxidação acelerada, sob condições padronizadas e um ponto final é escolhido, no qual se observam sinais de deterioração oxidativa (LOBÔ e FERREIRA, 2009). Para se acelerar a oxidação, os testes incluem elevação de temperatura, adição de metais, aumento da pressão de oxigênio, estocagem sob luz e agitação. Porém, o aquecimento é o meio mais utilizado e eficiente.

A ANP especifica a norma EN14112 para a determinação da estabilidade à oxidação do biodiesel. Nesta norma, utiliza-se o equipamento Rancimat, que expressa a estabilidade à oxidação dos ácidos graxos em termos de período de indução (PI) na formação de ácidos orgânicos voláteis resultantes de condições de oxidação aceleradas. No Brasil, o tempo de indução mínimo estipulado pela norma é de 6h.

Neste método, a determinação da estabilidade oxidativa é baseada no aumento da condutividade elétrica. Uma amostra de biodiesel é mantida em um vaso de reação, à temperatura de 110 °C e sob um fluxo de ar constante de 10L/h. Com o processo de oxidação continuada, são formados compostos orgânicos voláteis. Estes compostos são transportados, pelo fluxo de ar, para o interior de uma célula de medição contendo água destilada, onde a presença dos ácidos orgânicos é então detectada pelo aumento da condutividade no sistema. Inicialmente, o aumento da condutividade é lento. A partir de um determinado momento, observa-se um aumento abrupto da condutividade. Este instante é chamado de tempo de indução, que significa o fim da etapa de iniciação e o início da etapa de propagação do processo de oxidação.

3.6 INFLUÊNCIAS DOS METAIS NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL

Sabe-se que contaminantes metálicos reduzem a estabilidade oxidativa de óleos e gorduras.

A influência dos metais cobre, ferro e níquel foi avaliada no ensaio de estabilidade oxidativa de oleato de metila. Dentre os metais utilizados, o cobre apresentou um maior efeito catalítico, seguido de ferro e níquel. Foi ressaltado que o efeito dos metais foi catalítico, pois pequenas e elevadas massas de metal tiveram a mesma influência no teste de estabilidade oxidativa. Entretanto, os valores de tempo de indução dependeram do tamanho das partículas de metal. Quanto menor a granulometria, menor o tempo de indução das amostras (KNOTHE e DUNN, 2003).

Em outro trabalho, foi estudado o efeito dos metais de transição do grupo IV na estabilidade oxidativa do biodiesel. O trabalho visou analisar a redução do tempo de indução, de acordo com o método Rancimat, do biodiesel de soja e de algodão devido à adição de cloretos ou nitratos de vanádio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre e zinco dissolvidos em metanol anidro (SIMON et al, 2007).

Os dados obtidos indicam que todos os metais testados degradaram as amostras de biodiesel, mas a forma de atuação de cada um deles variou muito. O níquel apresentou uma baixa atividade catalítica, pois uma concentração de 100 mg.kg^{-1} desse metal reduziu em 34% o tempo de indução da amostra de biodiesel de soja, enquanto 1 mg.kg^{-1} de cromo reduziu cerca de 83% do tempo de indução desse mesmo biodiesel (SIMON et al, 2007).

Também foi estudado o efeito de antioxidantes e naftenatos de ferro, níquel, manganês, cobalto e cobre na estabilidade oxidativo do biodiesel de pinhão-manso. Os autores avaliaram a efeito de metais sobre o biodiesel puro e na presença do antioxidante 2,6-di-tert-butilhidroxitolueno (BHT) com concentração entre 200 e 1000 ppm. O teor dos metais ferro, níquel, manganês, cobalto e cobre com o biodiesel puro foi entre 0 e 3 ppm e, na presença de antioxidante, 2 mg.kg^{-1} (SARIN et al, 2009).

Os resultados mostraram que todos os metais reduziram a estabilidade do oxidativa do biodiesel e que o cobre apresentou o maior efeito catalítico. De uma forma geral, a partir de 2 mg.kg^{-1} de metal foi atingido um patamar nas curvas de estabilidade para todos os metais. A atividade catalítica dos metais aumentou com a concentração dos mesmos nas soluções até a concentração de 2 mg.kg^{-1} (SARIN et al, 2009).

Os resultados mostraram que houve um aumento da estabilidade oxidativa da amostra com o aumento da concentração de antioxidante. Observando-se a seguinte ordem de atividade: cobre>cobalto>manganês>ferro=níquel (SARIN et al,2009).

Apesar de existir um significativo número de publicações que abordam o efeito de metais na estabilidade oxidativa do biodiesel, raros foram os trabalhos encontrados na literatura técnica que tenha avaliado o comportamento do biodiesel puro, ou na presença de antioxidantes, em contato com corpos de prova de corpos de prova de aços, segundo o método Rancimat (SARIN et al,2009).

Existem trabalhos que tratam o tema, porém utilizaram os metais na forma de pó ou dissolvidos em solventes orgânicos e não como corpos de prova (FURTADO et al, 2010; SIMON et al, 2007). Trabalhos que abordam o tema, porém voltados ao estudo da corrosão provocados por estes metais também estão presentes em número significativo na literatura (MARU et al, 2009; FERNANDES et al, 2012; FAZAL et al, 2011; FAZAL et al, 2012; FAZAL et al, 2013).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 OBTENÇÃO DO BIODIESEL

A matéria prima para a produção do biodiesel foi um óleo de soja comercial.

O biodiesel foi obtido a partir da reação de transesterificação do óleo de soja em metanol na razão molar de 6:1 (SHARMA et al, 2008).

Utilizou-se uma catálise homogênea alcalina com hidróxido de potássio na proporção de 3% (m/m) em relação à quantia de óleo.

Primeiramente, o óleo de soja foi aquecido a uma temperatura de 80 °C e, em outro recipiente, a mistura constituída pelo hidróxido de potássio e o metanol foi aquecida a 40 °C . A mistura constituída pelo álcool e hidróxido de potássio foi transferida ao recipiente com o óleo aquecido e deixou-se reagir por aproximadamente 60 minutos, sob agitação magnética e temperatura de aproximadamente 60 °C.

Logo após o termino da reação de transesterificação, colocou-se a mistura em um funil de decantação por 24 horas para a separação do biodiesel (fase superior) e da glicerina (fase inferior).

Posteriormente, a fase superior foi lavada com água na temperatura de 80 °C (ATADASHI et al, 2011).

4.2 CARACTERIZAÇÕES DO BIODIESEL

O biodiesel produzido foi submetido às análises de massa específica, índice de acidez, ensaio de estabilidade oxidativa a 110 °C e teor de éster.

Todos os ensaios foram realizados no mínimo em duplicata, exceto o teor de éster.

4.1 Massa específica a 20 °C

O ensaio de massa específica a 20 °C foi realizado por meio da imersão de um densímetro de marca Incoterm de faixa de 800 – 900 kg.m⁻³ em uma proveta de 500 mL,

contendo a amostra do biocombustível. O valor encontrado de massa específica é referente à temperatura do ensaio, porém este deve ser corrigido para a temperatura de 20 °C, com o auxílio de uma tabela de conversão, obtendo assim a densidade do combustível a 20 °C (ANP, 2009).

A RANP 07/08 fixa uma faixa de valores de densidade entre 850 a 900 kg m³.

Este método é nomeado como ASTM – D1298 e NBR – 7148 (LÔBO et al, 2009 e ANP, 2009).

4.2 Teor de ésteres

O teor de ésteres metílicos no biodiesel é um parâmetro previsto na norma EN 14214 e na RANP 07/08, cuja porcentagem mínima exigida de éster é de 96,5% (m/m), a ser determinada por cromatografia gasosa.

Foi utilizado o cromatógrafo a gás modelo GC-17A acoplado a espectrômetro de Massa CG/EM, marca Shimadzu modelo QP5000, com coluna DB1 (J&W Scientific) – 100% polimetilsiloxano, com 30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25µm de espessura de filme. As temperaturas do Injetor Split e do detector foram mantidas a 330 °C. A rampa de aquecimento da coluna foi mantida inicialmente a 50 °C por 4 minutos e, na sequência, aquecida a razão de 10 °C/min até 180 °C, mantendo-a nessa temperatura por 2 minutos, a seguir, aquecida a razão de 15 °C/min até 330 °C, permanecendo nessa temperatura por 6 minutos. A vazão do gás de arraste, Hélio (He), foi de 1,5 mL/min e o volume de injeção de 1,0µL com razão de “split” 10. Os dados de espectrometria de massa (EM) foram obtidos com um temperatura de 270 °C, modo “Scan impacto” de elétrons, com intervalo de “Scan” de 45 a 700 m/z e velocidade de 200 uma/s. Os dados foram coletados por meio do Software CLASS-5000 Shimadzu (ANP, 2009).

4.3

4.4 Índice de acidez

O método do ensaio de índice de acidez recomendado pela RANP 07/08 é o mesmo indicado pelas normas americana e europeia, EN 14104, que utiliza uma solução alcoólica de KOH como titulante e fenolftaleína como indicador. O limite máximo estabelecido nesta norma é de 0,5 mg KOH/g (LÔBO et al, 2009).

4.5 Estabilidade à oxidação a 110 °C

O método Rancimat é aceito como padrão na norma EN 14214 e na RANP 07/08, para análise da estabilidade oxidativa do biodiesel (método EN 14112), com valor mínimo de período de indução de 6 h.

Neste método, uma amostra de 3 gramas do biodiesel é mantida em um tubo de reação, a temperatura de 110 °C e sob um fluxo de ar 10 L.h⁻¹. Neste momento começam a se formar os peróxidos, que são os principais produtos formados na primeira etapa de oxidação do biodiesel. Com o processo de oxidação continuada, são formados compostos orgânicos voláteis, dentre estes, ácidos orgânicos de baixa massa molecular. Estes compostos são transportados pelo fluxo de ar para outro recipiente contendo água destilada, onde a presença dos ácidos orgânicos é então detectada pelo aumento da condutividade no sistema. O tempo decorrente até a detecção dos ácidos orgânicos é denominado de período de indução ou tempo de indução (LOBÔ e FERREIRA, 2009).

O tempo de indução pode ser calculado por dois métodos:

- **Método manual:** Consiste em desenhar uma linha tangente ao longo do primeiro aumento moderado da condutividade. Posteriormente, desenhar uma outra linha tangente ao longo da parte superior da parte crescente da curva. O tempo de indução é obtido no ponto de intersecção das duas linhas. Realizar a determinação de novo, se não é possível traçar a tangente ideal.

A figura 3 mostra dois exemplos de curvas que os períodos de indução foram obtidos pelo método manual.

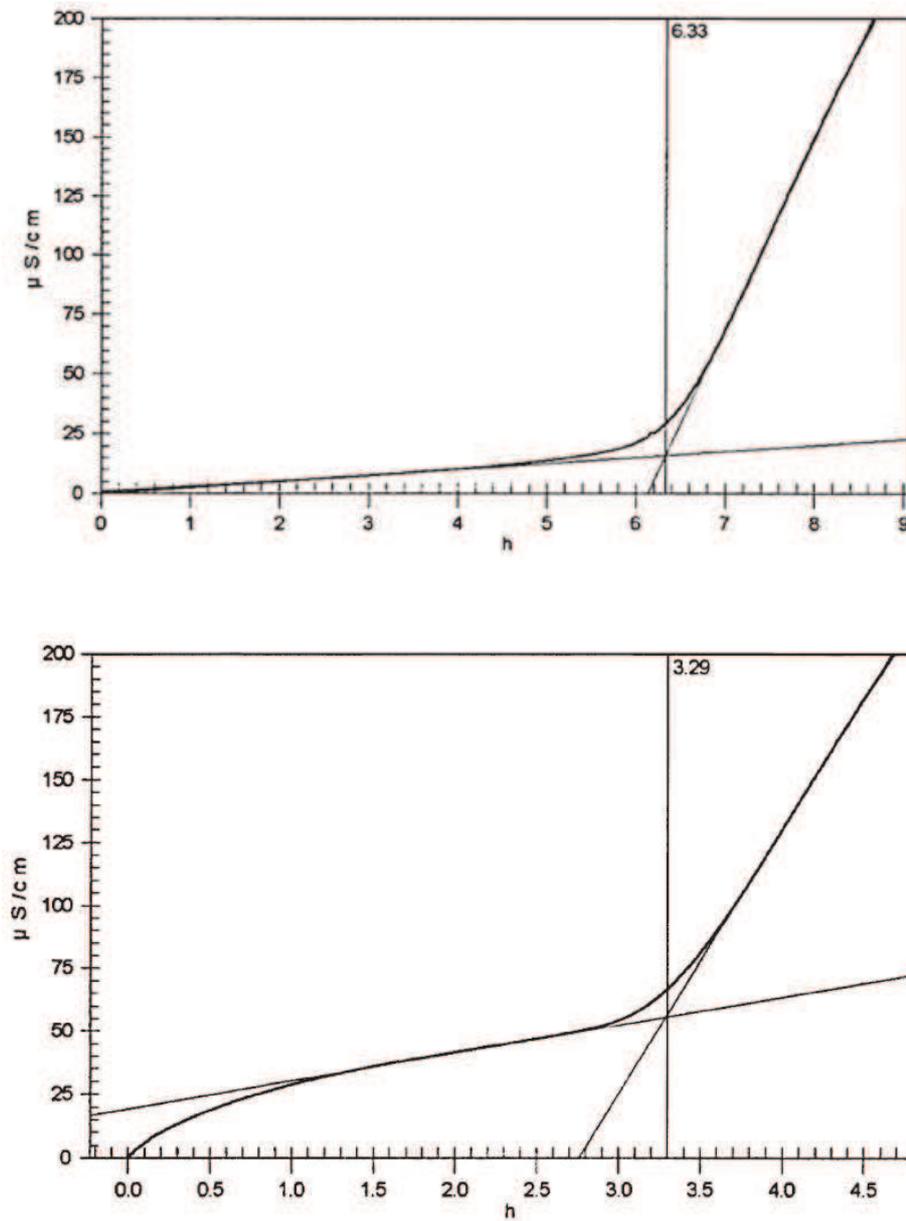


Figura 3: Exemplos de curvas com obtenções do período de indução pelo método manual.

- **Método automático:** O Rancimat 873 permite o cálculo automático do período de indução, utilizando o máximo da segunda derivada para tal determinação.

A figura 4 é mostra um exemplo de curva onde o período de indução foi obtido automaticamente.

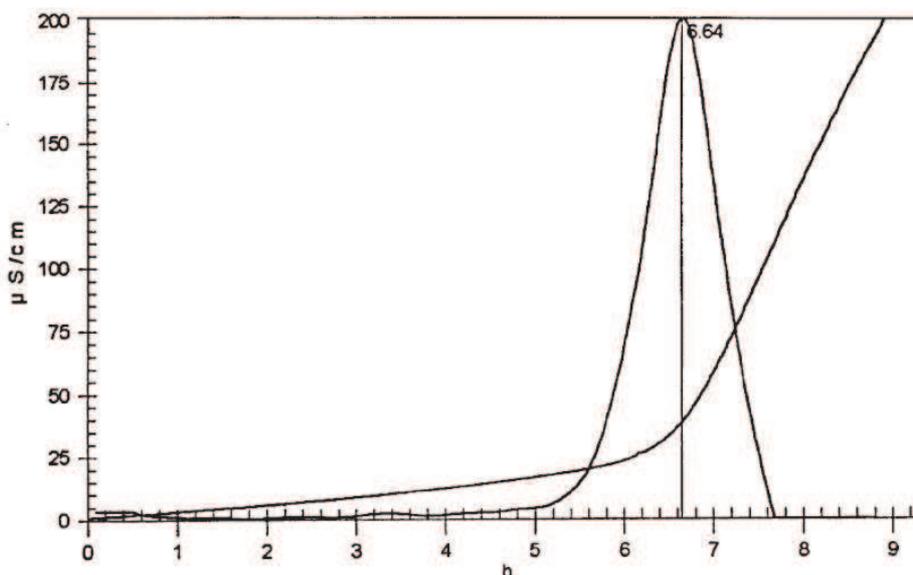


Figura 4: Exemplo de curva com obtenção do período de indução pelo método automático.

4.3 DETERMINAÇÃO DOS PERÍODOS DE ESTOCAGEM A 25 °C.

Para a determinação dos períodos de estocagem foi realizado o teste de estabilidade oxidativa seguindo a norma do método EN 14112, porém os ensaios foram realizados em quatro temperaturas: 90, 100, 110 e 120 °C.

Os sistemas estudados foram:

- Biodiesel puro (B100);
- Biodiesel na presença do antioxidante TBHQ nas concentrações 500, 750 e 1000 ppm (m/m);
- Biodiesel com imersão de corpo de prova de aço inoxidável AISI 304;
- Biodiesel com imersão de corpo de prova de aço carbono 1008;
- Biodiesel na presença do antioxidante TBHQ (concentrações 500, 750 e 1000 ppm (m/m) e imersão de corpo de prova de aço inoxidável AISI 304;
- Biodiesel na presença do antioxidante TBHQ (concentrações 500, 750 e 1000 ppm (m/m) e imersão de corpo de prova de aço carbono 1008.

Os ensaios de estabilidade oxidativa para a determinação do tempo de estocagem foram realizados no mínimo em duplicata.

4.6 Corpo de prova de aço inoxidável AISI 304 e aço carbono 1008

Utilizara-se corpos de prova de aço inoxidável AISI 304 e aço carbono 1008 de área média de $1,5 \text{ cm}^2$. Antes dos testes de estabilidade oxidativa, as amostras de aço foram polidas em lixas de SiC de # 200, 400, 600 e 1200 mesh. Após o polimento, os corpos de prova foram lavados com água destilada e secados com ar frio.

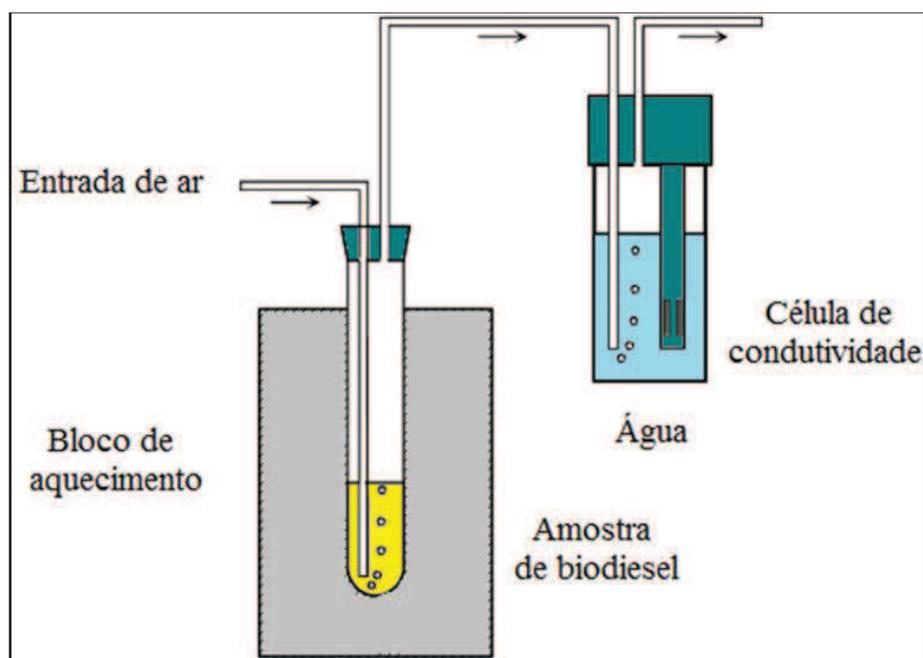
4.7 Antioxidante TBHQ

Foi utilizado o antioxidante terc-butil-hidroquinona (TBHQ), da marca Sigma Aldrich, de pureza igual a 97%.

O antioxidante foi adicionado diretamente ao biodiesel B100 antes da avaliação da estabilidade oxidativa.

4.4 CONFIGURAÇÕES DO APARELHO RANCIMAT 873 – METROHM PARA OS ENSAIOS DE ESTABILIDADE OXIDATIVA

A figura 5 mostra a configuração do aparelho Rancimat 873 para todos sistemas estudados.



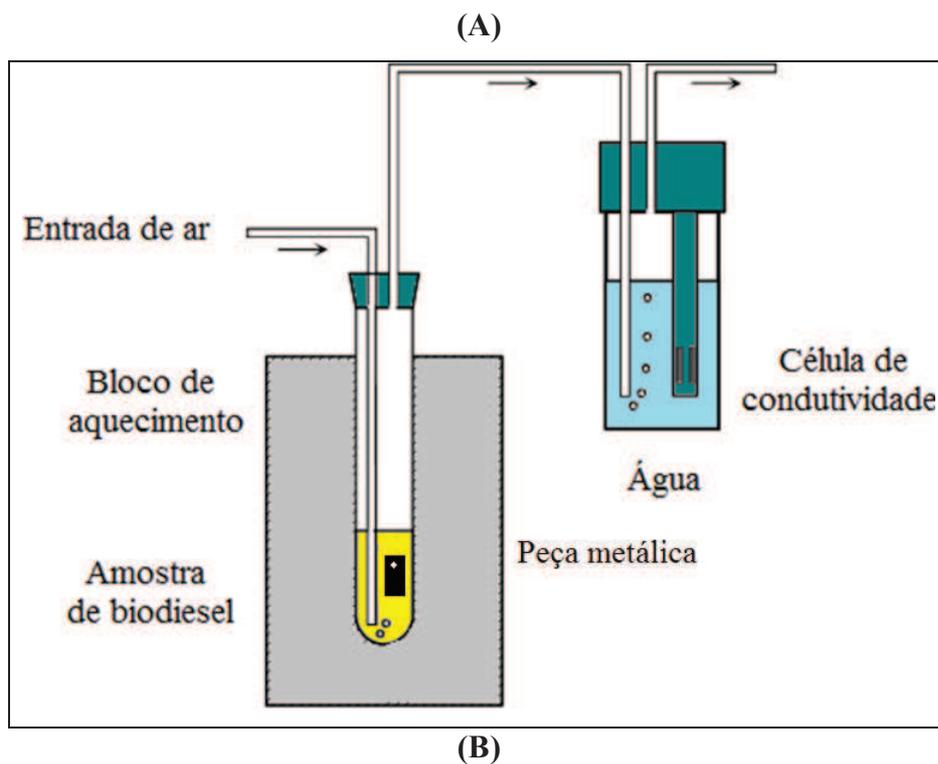


Figura 5: Configuração do aparelho Rancimat 873 para a determinação dos tempos de indução: (A) amostra de biodiesel com e sem TBHQ e (B) amostras do biodiesel com e sem o TBHQ na presença dos corpos de prova metálicos.

4.5 ESTUDOS CINÉTICOS DOS PRIMEIROS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA

A ordem de uma reação química pode ser calculada de acordo com a redução da concentração de um ou mais reagentes ao longo do tempo. Mas, nem sempre é possível mensurar diretamente o valor desta redução.

Assim, adotou-se métodos indiretos de calcular este parâmetro. No caso do presente trabalho, foi utilizada a condutividade, já que os produtos da oxidação do biodiesel aumentam o valor deste parâmetro na cela de condutividade do Rancimat e estes dados são sim mensuráveis, diferentemente da concentração destes ácidos.

A partir destes dados alguns parâmetros cinéticos podem ser obtidos, como a ordem de reação (n), a constante de velocidade da reação para uma determinada temperatura (k) e a energia de ativação da reação (E_a).

Para o cálculo da ordem de reação de oxidação do biodiesel foram construídos os gráficos oriundos das leis da cinética química para as reações de ordem zero e primeira ordem, vide equação 1 e 2.

O termo A é referente a condutividade e A_0 é referente a condutividade inicial.

$$A = A_0 - kt$$

Equação 1- Lei de velocidade para reação de ordem zero.

$$\ln[A] = \ln A_0 - kt$$

Equação 2 - Lei de velocidade para reação de primeira ordem.

Com os valores das constantes de velocidades foi possível encontrar o valor da energia de ativação das reações oxidativas dos sistemas estudados. Para isto, utiliza-se a equação de Arrhenius:

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{R.T}$$

Equação 3: Equação de Arrhenius.

Sendo que:

k = constante de velocidade de primeira ordem para T_1 ($\mu\text{S}\cdot\text{s}^{-1}$);

Ea = Energia de ativação da reação de oxidação do biodiesel ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$);

R = constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

T = Temperatura do condicionamento do sistema (K)

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO BODIESEL

Os resultados dos ensaios da caracterização do biodiesel são apresentados na tabela 1.

Tabela 1: Valores obtidos dos ensaios de caracterização do biodiesel produzido: massa específica a 20 °C, teor de éster, índice de acidez e estabilidade à oxidação a 110 °C.

	Unidade	Limite - ANP 07/2008	Valor obtido

Massa específica a 20 °C	kg m ⁻³	850 - 900	877,0 ± 4,2
Teor de éster	% massa	mínimo 96,5	99,63
Índice de acidez	mg KOH/g	máximo 0,5	0,36 ± 0,1
Estabilidade à oxidação a 110 °C	h	Mínimo 6	3,75 ± 0,07

O valor de massa específica obtido, 877 kg.m⁻³, indica que o biodiesel produzido atende à especificação da ANP para este ensaio.

Valores semelhantes de massa específica para o biodiesel de soja foram encontrados na literatura (BORSATTO et al, 2010 e CANDEIA et al, 2009).

O resultado do ensaio de teor de éster, 99,63 %(m/m), mostra que o biodiesel produzido atende à especificação da ANP para este ensaio.

O resultado obtido para o ensaio de índice de acidez, 0,36 mg KOH/g, indica que o biodiesel produzido esta de acordo com a resolução da ANP para este ensaio.

O índice de acidez está relacionado com a concentração de ácidos graxos livres (LÔBO E FERREIRA, 2009). A presença deste ácidos relaciona-se com o estágio de degradação dos ésteres de ácidos graxos durante a produção do biodiesel.

Valores semelhantes de índice de acidez para o biodiesel de soja foram encontrados na literatura (BORSATTO et al, 2010 e CANDEIA et al, 2009).

O resultado da análise cromatográfica mostrou que o biodiesel de soja comercial produzido consistia basicamente de ésteres metílicos com composição variando do C16 até C18. O teor de éster metílico do ácido graxo C16:0 foi de 12,25% e dos ésteres metílicos dos ácidos graxos C18:0; C18:1 e C18:2 foi de 83,79%. Os ésteres com composição química variando de C20 representaram 0,25% da amostra do biodiesel utilizado, conforme tabela 2.

Tabela 2: Percentagem de ésteres metílicos de ácidos graxos do biodiesel de soja comercial produzido.

Fórmula Molecular	Ácido Graxo	Percentagem (%)
C 16:0	Palmítico	12,25
C 18:0	Esteárico	3,23
C 18:1	Oleico	0,11
C 18:2	Linoleico	83,79
C 20:0	Eicosánoico	0,25

O teor de ésteres metílicos encontrados na amostra do biodiesel somam 99,63% das substâncias presentes no biodiesel. Assim, o biodiesel utilizado se encontra de acordo com a especificação da União Europeia, onde os teores de ácidos graxos livres, álcool, glicerina e água devem ser mínimos de modo que a pureza do biodiesel deve ser maior que 96,5% (LOBÔ et al, 2009).

Dependendo da matéria-prima, o biodiesel pode conter diferentes concentrações de ácidos graxos insaturados em sua composição, os quais são susceptíveis a reações de oxidação aceleradas pela exposição ao oxigênio e altas temperaturas, condições que são pertinentes ao funcionamento do motor. Na amostra do biodiesel estudado, a percentagem de ésteres metílicos insaturados foi de 83,90%, enquanto que a percentagem de ésteres metílicos saturados foi de 15,73%.

O valor do ensaio de estabilidade oxidativa que está apresentado na tabela 3 indica que o biodiesel produzido não atende a especificação da ANP, já que o período de indução obtido para o biodiesel de soja foi de 3,75 horas, valor inferior ao limite de 6 horas designado na resolução da ANP e pela norma europeia EN 14112.

Este fato pode ser explicado pelo elevado teor de ésteres insaturados no biodiesel de soja produzido. É conhecido que a presença de insaturações na cadeia carbônica dos alquilésteres favorece o início das reações de oxidação.

Assim, faz-se necessário a utilização de substâncias antioxidantes que retardam o início das reações de oxidação do biocombustível.

Valores semelhantes do teste de estabilidade oxidativa à 110 °C para o biodiesel de soja foram encontrados na literatura (BORSATTO et al, 2010 e GALLINA, 2012).

3.2 ENSAIOS DE ESTABILIDADE OXIDATIVA

Na figura 6 são apresentadas as curvas dos ensaios de estabilidade oxidativa para a amostras de biodiesel puro e na presença do aço inoxidável 304 e aço carbono 1008 nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C.

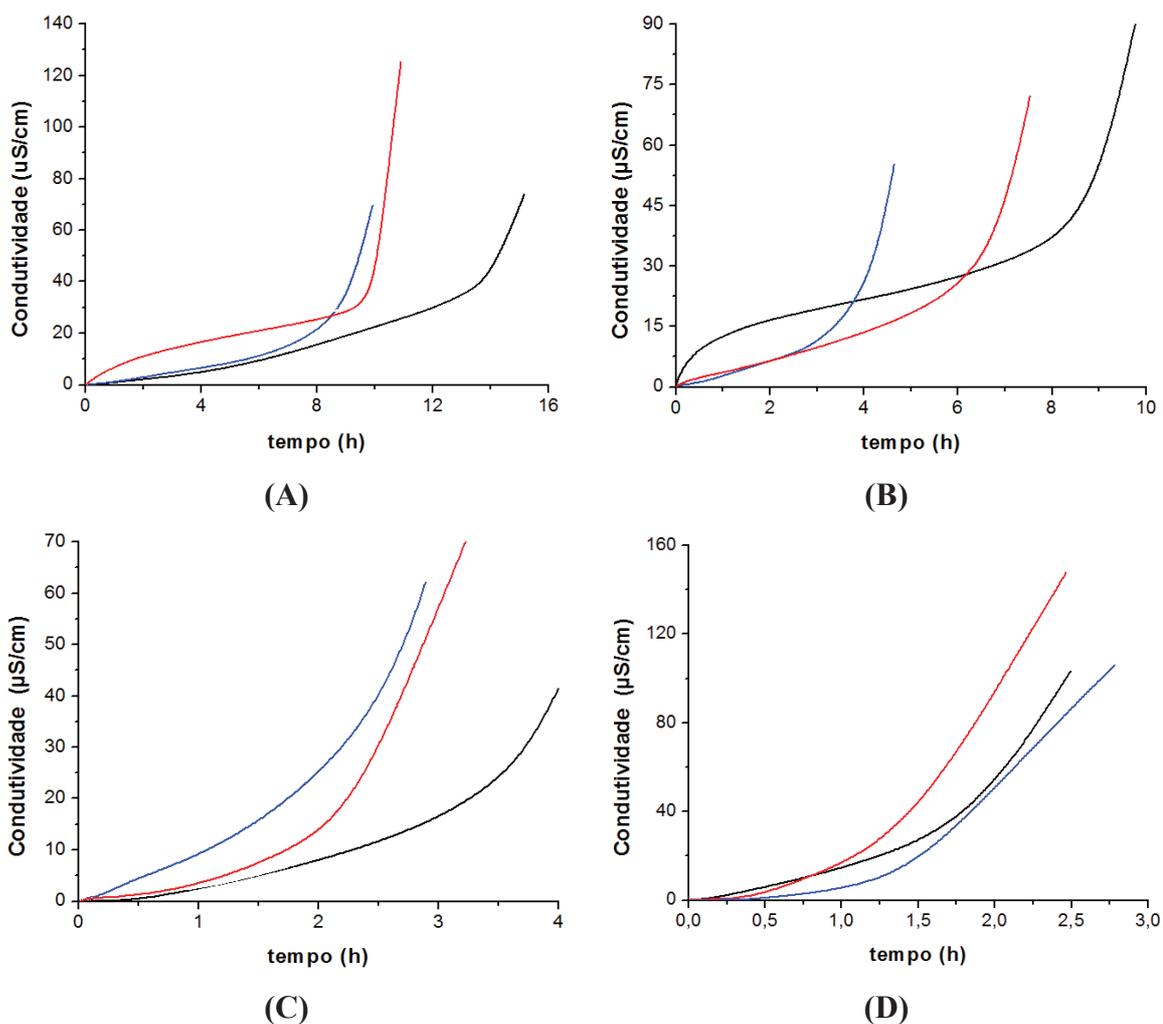


Figura 6: Gráficos de *condutividade x tempo* obtido dos ensaios de estabilidade oxidativa para os sistemas B100 (---), AI304 (---) e AC 1008 (---) nas temperaturas de: (A) 90, (B) 100, (C) 110 e (D) 120 °C.

Pode-se observar o comportamento oxidativo das amostras B100, AI304 e AC 1008 é diferente para cada temperatura estudada. Conforme a temperatura do ensaio aumenta é observado um aumento mais rápido dos valores de condutividade, para todos os sistemas.

A norma EN 14112 indica a realização do ensaio de Rancimat na temperatura de 110°C, porém, pode-se obter os valores de tempo de indução para outras temperaturas.

Na tabela 3 são apresentados os valores médios dos tempos de indução dos ensaios de estabilidade oxidativa para as amostras B100, AI 304 e AC 1008, nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C.

Tabela 3: Valores médios dos períodos de indução (h) obtidos pelos gráficos de estabilidade oxidativa nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C, para os sistemas B100, AI304 e AC 1008.

Temperatura (°C)	Período de indução (h)			
	90	100	110	120
B100	13,86	8,80	3,75	1,78
AI 304	8,61	4,26	2,62	1,31
AC 1008	10,41	6,77	2,61	1,49

Nota-se nos dados apresentados na tabela 3 que o aumento da temperatura do ensaio de estabilidade oxidativa levou a diminuição nos valores de tempo de indução para todos os sistemas do biodiesel puro.

A literatura mostra que um aumento de 10 °C pode resultar numa redução de até 50% no tempo de indução. (ATKINS e PAULA, 2006).

Observa-se também uma diminuição no período de indução, em todas as temperaturas, das amostras em contato com as superfícies metálicas do aço carbono e do aço inoxidável.

O tempo de indução apresentado pelo sistema com o aço inoxidável 304 e aço carbono 1008 foi praticamente o mesmo, 2,62 e 2,61 respectivamente, na temperatura de 110 °C.

Apesar do comportamento catalítico de alguns metais ou ligas metálicas no processo de oxidação do biodiesel já ser mostrado pela literatura, ainda não há uma exigência na norma EN 14112 em realizar o ensaio de Rancimat na presença de metais. Este fato é de grande importância, já que os biocombustíveis são armazenados ou transportados, na sua grande maioria, em recipientes metálicos.

O valor mínimo para o tempo de indução exigido pela ANP para uma amostra de biodiesel puro é de 6 horas na temperatura de 110° C (EN 14112, 2003). Assim, o biodiesel de soja produzido não está de acordo com esta resolução, já que o valor encontrado foi de 3,75.

A diminuição no período de indução dos sistemas contendo as ligas ferrosas pode ser explicado pela presença de ferro, cromo e níquel na composição destas ligas. É conhecido o efeito catalisador das reações oxidativas nos períodos de indução destes metais em amostras

de biodiesel, gordura e óleo, quando comparados com outros metais como manganês, cobalto e vanádio (SARIN et al, 2009 e SIMON et al, 2007).

Além disto, o fato de o biodiesel de soja apresentar um alto teor de ácidos graxos insaturados e a ausência de qualquer antioxidante. Valores similares de tempo de indução à 110 °C para o biodiesel de soja foram encontrados na literatura (GALLINA, 2011; VIOMAR, 2013 e BORSATO et al, 2012).

Comparando-se os valores do período de indução, a 110 °C, da amostra de biodiesel puro com as amostras na presença das ligas metálicas, observa-se uma redução de 30% neste valor.

Na figura 7 são apresentados os gráficos obtidos dos ensaios de Rancimat para 500 ppm TBHQ, nas amostras do biodiesel de soja e na presença do aço inoxidável 304 e aço carbono 1008 nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C.

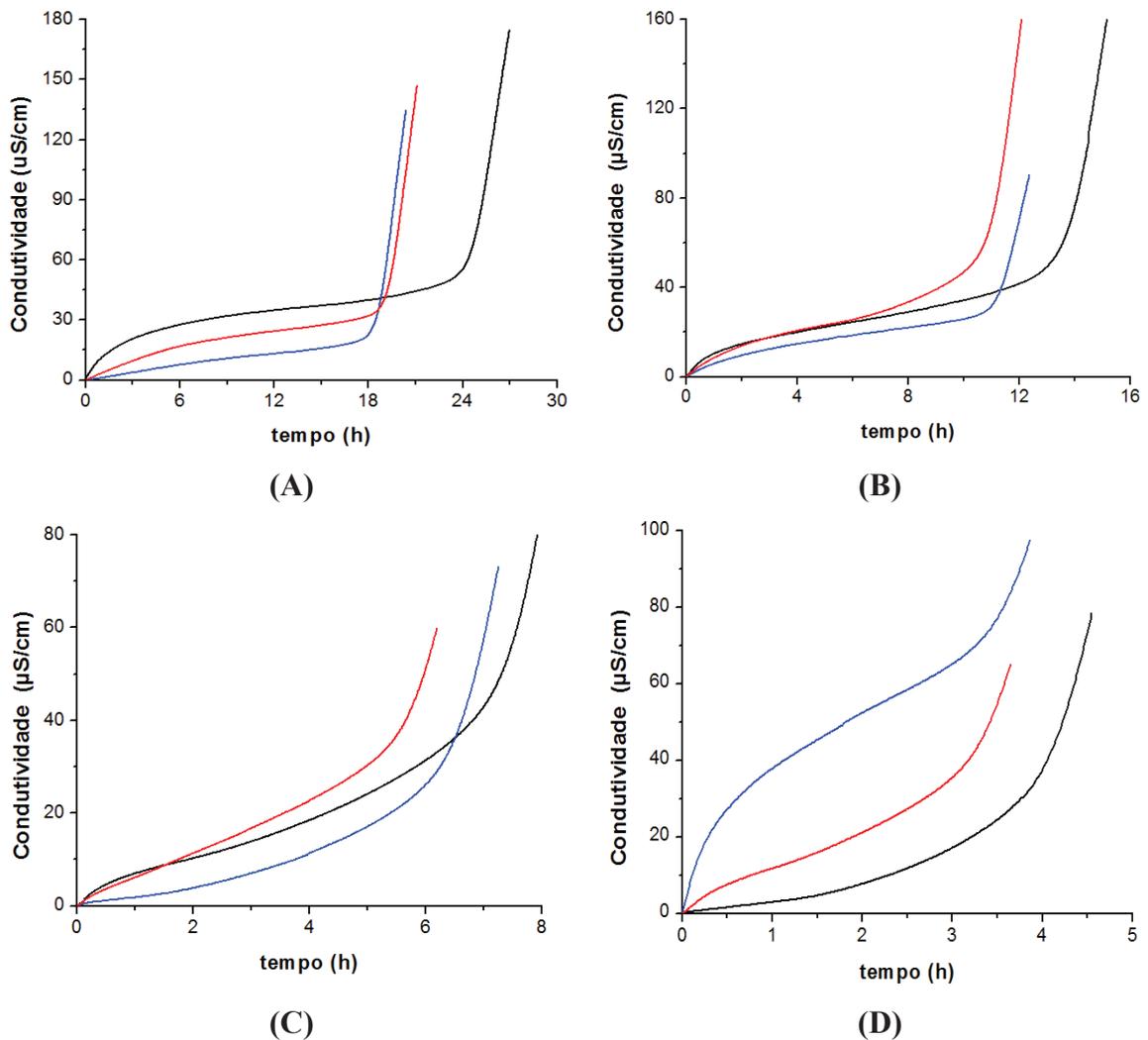


Figura 7: Gráficos de *condutividade x tempo* obtidos dos ensaios de estabilidade oxidativa para os sistemas 500 ppm TBHQ (---), AI304 (---) e AC 1008 (---) nas temperaturas de: (A) 90, (B) 100, (C) 110 e (D) 120 °C.

Pode-se observar o comportamento oxidativo das amostras 500 ppm TBHQ, AI304 e AC1008 são diferentes para cada temperatura estudada. Conforme a temperatura do ensaio aumenta é observado um aumento mais rápido dos valores de condutividade, para todos os sistemas em todas as temperaturas estudadas.

Na tabela 4 são apresentados os valores médios dos períodos de indução dos ensaios de estabilidade oxidativa para as amostras 500 ppm TBHQ, AI304 e AC1008, nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C.

Tabela 4: Valores médios dos períodos de indução (h) obtidos pelos gráficos de estabilidade oxidativa nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C para os sistemas 500 ppm TBHQ, AI304 e AC 1008.

Temperatura (°C)	Período de indução (h)			
	90	100	110	120
500 ppm TBHQ	24,50	13,65	7,38	4,22
AI 304	19,43	11,99	6,54	3,24
AC 1008	18,80	10,95	5,74	3,39

Nota-se que o aumento da temperatura do ensaio de estabilidade oxidativa leva a uma diminuição dos valores de período de indução para todos os sistemas contendo 500 ppm de TBHQ.

Observa-se também uma diminuição em todas as temperaturas no período de indução das amostras em contato com as superfícies metálicas do aço carbono e do aço inoxidável. Além disso, a amostra em contato com o corpo de prova de aço carbono apresentou uma maior redução no tempo de indução quando comparado a amostra em contato com o aço inoxidável, exceto na temperatura de 120 °C.

A adição de 500 ppm do antioxidante TBHQ foi efetiva para o aumento do tempo de indução no três sistemas e em todas as temperaturas.

A quantidade de TBHQ adicionada foi suficiente para as amostras de biodiesel puro e na presença do aço inoxidável atingir o valor mínimo de 6 horas indicado pela norma EN 14112 nos ensaios de estabilidade oxidativa. Os valores dos tempos de indução obtidos foram 7,38 horas para a amostra de biodiesel puro e 6,54 horas para a amostra contendo aço inoxidável.

Já a amostra contendo aço carbono apresentou um valor de tempo de indução de 5,74 h, não atingindo o valor mínimo exigido pela norma. Um dos fatores para este fato pode ser explicado pela ação do TBHQ que pode estabilizar mais eficientemente a ação dos radicais livres presentes na amostra do aço inoxidável e com menor eficácia no aço carbono.

Comparando os ensaios realizados na temperatura de 110 °C, pode-se observar uma diminuição de 11,4 e 22,2 % no tempo de indução das amostras na presença do aço inoxidável e aço carbono respectivamente, em relação à amostra contendo 500 ppm de TBHQ.

Quando a comparação é feita somente entre as amostras de 500 ppm na presença das ligas ferrosas, verifica-se um valor 12,2 % maior da amostra na presença do aço inoxidável em relação a amostra em contato com o aço carbono.

A adição de 500 ppm de TBHQ aumentou em 96,8% o tempo de indução em comparação com a amostra do biodiesel puro.

Já comparando com as amostras contendo as ligas ferrosas, observou-se um aumento de 149,6 para o sistema com aço inoxidável e 119,9% para o sistema com aço carbono em relação as amostras do biodiesel puro na presença das ligas metálicas.

Os gráficos obtidos dos ensaios de Rancimat para 750 ppm TBHQ, nas amostras do biodiesel de soja puro e na presença do aço inoxidável 304 e aço carbono 1008 nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C são apresentados na figura 8.

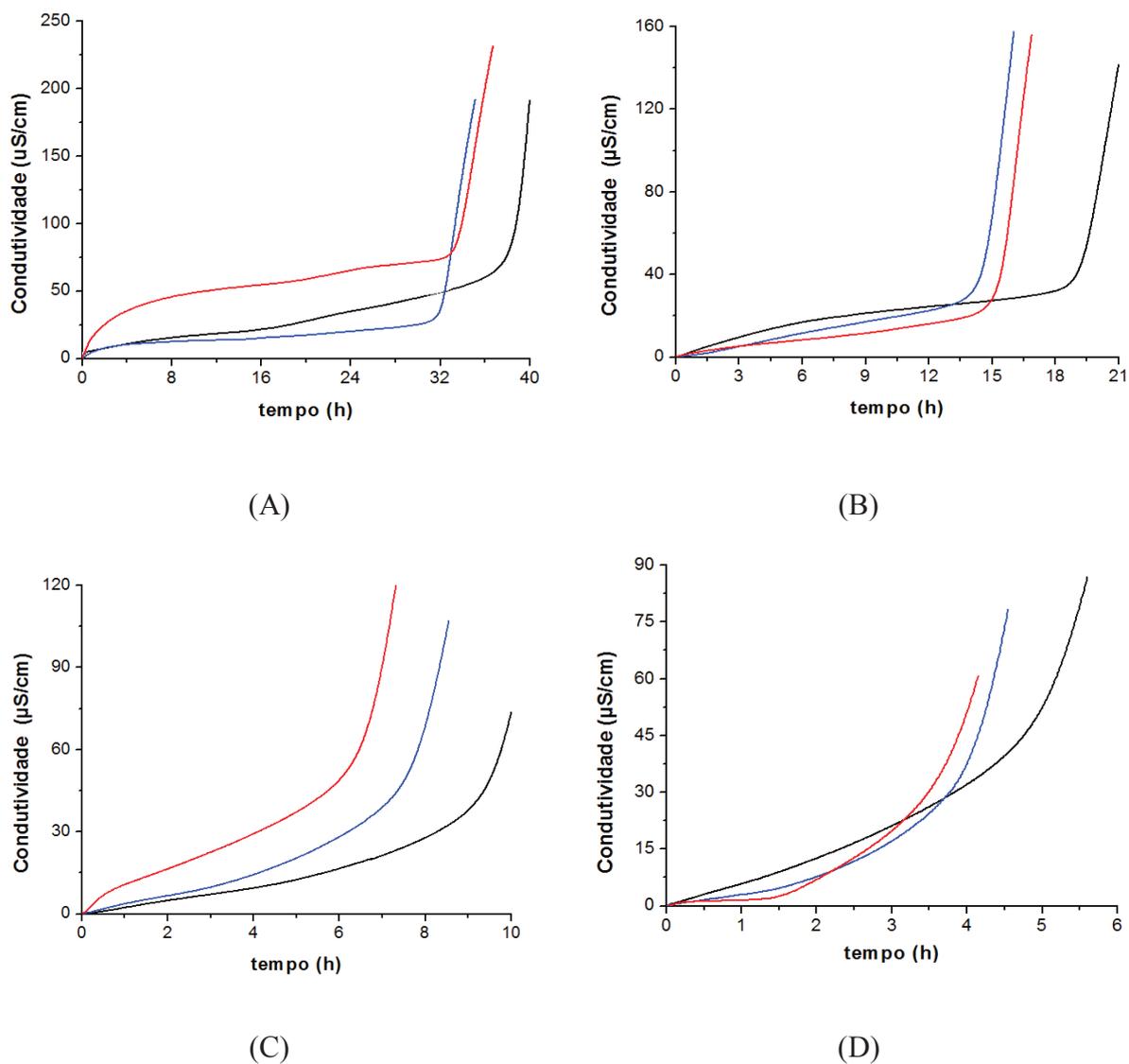


Figura 8: Gráficos de *condutividade x tempo* obtidos dos ensaios de estabilidade oxidativa para os sistemas 750 ppm TBHQ (---), AI304 (---) e AC 1008 (---) nas temperaturas de: (A) 90, (B) 100, (C) 110 e (D) 120 °C.

Observa-se que o comportamento oxidativo das amostras 750 ppm TBHQ, AI304 e AC 1008 são diferentes para cada temperatura estudada. Conforme a temperatura do ensaio aumenta é observado um aumento mais rápido dos valores de condutividade para todos os três sistemas contendo 750 ppm de TBHQ.

Na tabela 5 são apresentados os valores médios dos períodos de indução dos ensaios de estabilidade oxidativa para as amostras 750 ppm TBHQ, AI304 e AC 1008, nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C.

Tabela 5: Valores médios dos períodos de indução (h) obtidos pelos gráficos de estabilidade oxidativa nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C para os sistemas 750 ppm TBHQ, AI304 e AC 1008.

Temperatura (°C)	Período de indução (h)			
	90	100	110	120
750 ppm TBHQ	36,47	18,70	9,73	5,08
AI 304	29,93	14,92	8,06	4,22
AC 1008	32,61	15,08	7,22	4,13

Nota-se que o aumento da temperatura do ensaio de estabilidade oxidativa leva a uma diminuição dos valores de tempo de indução, para todos os sistemas contendo 750 ppm de TBHQ.

Observa-se também uma diminuição no tempo de indução, em todas as temperaturas, das amostras em contato com as superfícies metálicas do aço carbono e do aço inoxidável.

Nota-se que a concentração de 750 ppm do TBHQ é suficiente para que a amostra AC 1008 supere o limite mínimo de 6 horas do período de indução exigido pela norma EN 14112.

A comparação dos ensaios realizados na temperatura de 110 °C mostra uma diminuição de 17,2 e 25,8% no tempo de indução das amostras na presença do aço inoxidável e aço carbono respectivamente, em relação à amostra contendo 750 ppm de TBHQ.

Quando a comparação é feita somente entre as amostras de 750 ppm na presença das ligas ferrosas, verifica-se um valor 10,4 % maior no tempo de indução da amostra na presença do aço inoxidável em relação a amostra em contato com o aço carbono.

A adição de 750 ppm de TBHQ aumentou em 159,4 % o tempo de indução em comparação com a amostra do biodiesel puro e em 31,8% em relação a amostra de biodiesel puro com 500 ppm de TBHQ.

Já comparando com as amostras com 750 ppm de TBHQ e na presença das ligas ferrosas, observou-se um aumento de 23,2 % para o sistema com aço inoxidável e 25,8 % para o sistema com aço carbono em relação as amostras do biodiesel com 500 ppm de TBHQ nas respectivas ligas metálicas.

Na figura 9 são apresentados os gráficos obtidos dos ensaios de Rancimat para 1000 ppm TBHQ, nas amostras do biodiesel de soja na presença do aço inoxidável 304 e aço carbono 1008, nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C.

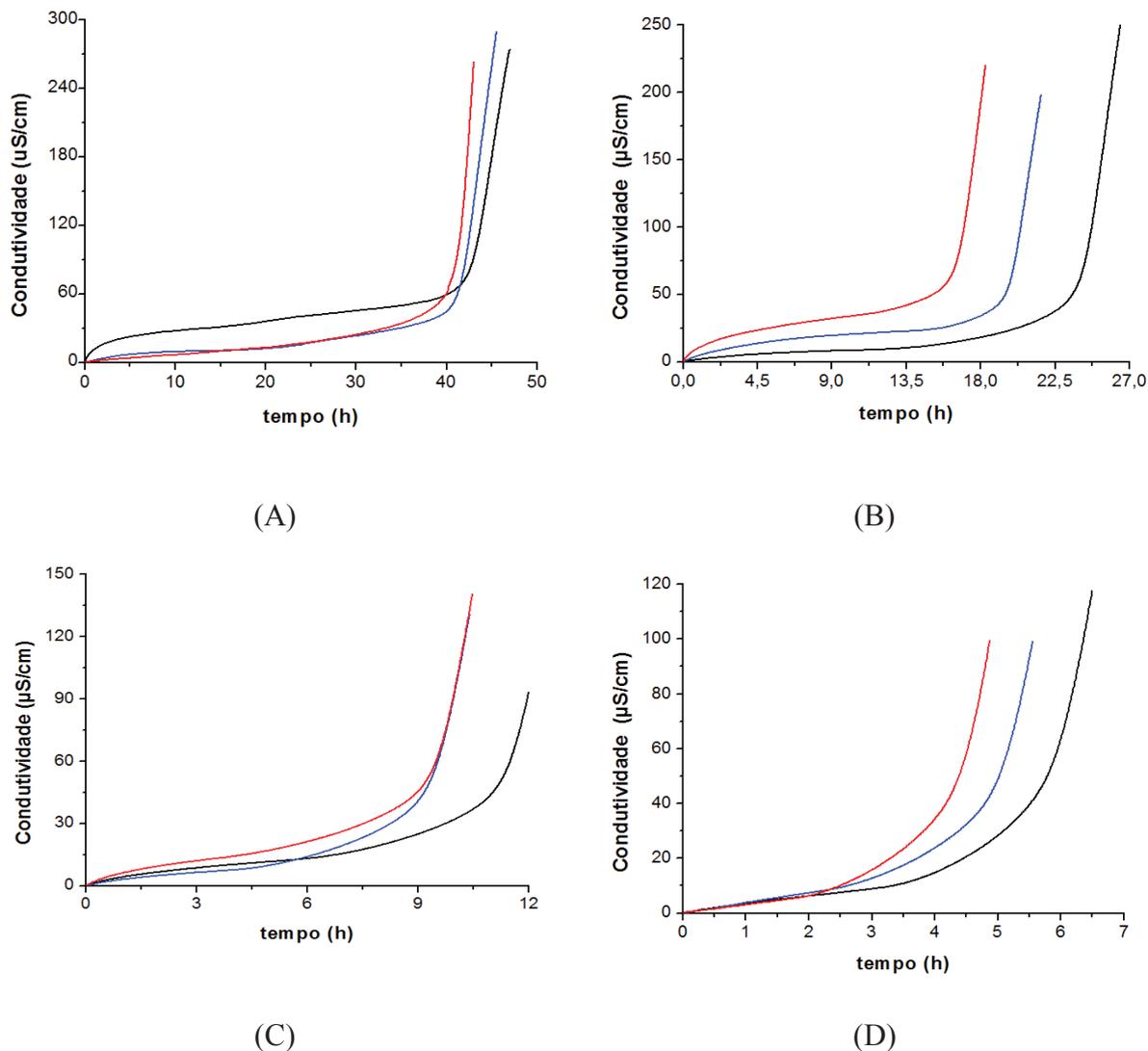


Figura 9: Gráficos de *condutividade x tempo* obtidos dos ensaios de estabilidade oxidativa para os sistemas 1000 ppm TBHQ (---), AI 304 (---) e AC 1008 (---) nas temperaturas de: (A) 90, (B) 100, (C) 110 e (D) 120 °C.

Dos gráficos da figura 9 é possível observar que o comportamento oxidativo das amostras 1000 ppm TBHQ, AI304 e AC 1008 são diferentes para cada temperatura estudada. Conforme a temperatura do ensaio aumenta é observado um aumento mais acentuado dos valores de condutividade.

Na tabela 6 são apresentados os valores médios dos períodos de indução dos ensaios

de estabilidade oxidativa para as amostras 1000 ppm TBHQ, AI304 e AC 1008, nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C.

Tabela 6: Valores médios dos períodos de indução (h) obtidos pelos gráficos de estabilidade oxidativa nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C para os sistemas 1000 ppm TBHQ, AI304 e AC 1008.

Temperatura (°C)	Período de indução (h)			
	90	100	110	120
1000 ppm TBHQ	45,12	24,49	11,87	5,67
AI 304	40,36	20,20	8,54	5,16
AC 1008	35,74	16,62	9,18	4,55

Nota-se que o aumento da temperatura do ensaio de estabilidade oxidativa leva a uma diminuição dos valores de tempo de indução, para todos os sistemas contendo 1000 ppm de TBHQ.

Observa-se também uma diminuição no tempo de indução, em todas as temperaturas, das amostras em contato com as superfícies metálicas do aço carbono e do aço inoxidável.

A adição de 1000 ppm do antioxidante TBHQ manteve-se efetiva para o aumento do tempo de indução, comparado aos valores de período de indução das amostras de biodiesel puro contendo 500 e 750 ppm de TBHQ.

A comparação dos ensaios realizados na temperatura de 110 °C mostra uma diminuição de 22,6 e 28,0% no tempo de indução das amostras na presença do aço carbono e aço inoxidável respectivamente, em relação à amostra de biodiesel puro contendo 1000 ppm de TBHQ.

Quando a comparação é feita somente entre as amostras de 1000 ppm na presença das ligas ferrosas, observa-se um valor 6,97 % maior do tempo de indução da amostra na presença do aço carbono em relação a amostra em contato com o aço inoxidável.

A adição de 1000 ppm de TBHQ aumentou em 216,5% o tempo de indução em comparação com a amostra do biodiesel puro e em 21,9% em relação a amostra com 750 ppm de TBHQ.

Já comparando com as amostras com 1000 ppm de TBHQ e na presença das ligas ferrosas, observou-se um aumento de 5,9 % para o sistema com aço inoxidável e 27,1 % para o sistema com aço carbono em relação as amostras do biodiesel com 750 ppm de TBHQ nas respectivas ligas metálicas

5.3 EXTRAPOLAÇÃO DOS TEMPOS DE INDUÇÃO

A extrapolação dos tempos de indução nas temperaturas estudadas mostra o tempo de armazenamento ou estocagem deste biocombustível em temperatura 25 °C.

A figura 10 mostra o gráfico da extrapolação dos períodos de indução para a amostra de biodiesel puro na ausência e presença das peças metálicas.

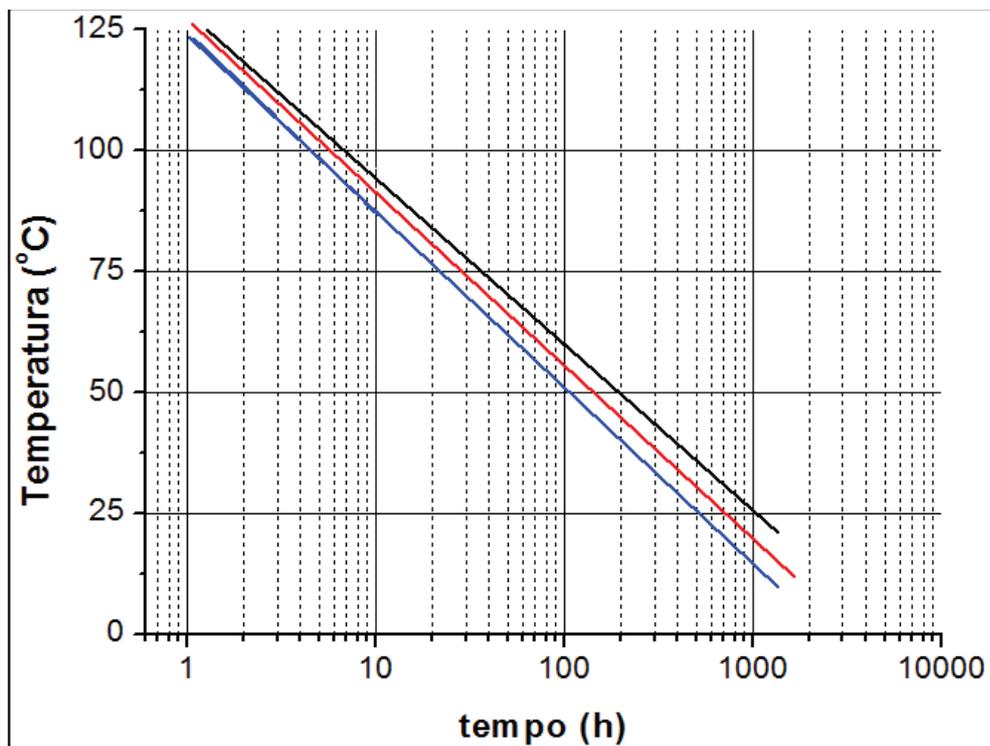


Figura 10: Extrapolação da temperatura (°C) em relação ao logaritmo natural do período de indução (h) para os sistemas: (---) B100, (---) AI 304 e (---) AC 1008.

Assim, pose-se obter os valores do tempo de armazenamento do biodiesel na temperatura de 25 °C. Os valores do tempo de estocagem da amostra de biodiesel puro e do biodiesel na presença das peças metálicas são apresentados na tabela 7.

Tabela 7: Tempo de estocagem (dias) a 25 °C do B100, AI 304 e AC 1008 obtidos a partir do gráfico de extrapolação dos tempos de indução.

	Tempo de estocagem a 25°C (dias)
B100	45
AI 304	32
AC 1008	23

Os dados da tabela 7 apontam para um maior tempo de estocagem da amostra de biodiesel puro em relação às amostras na presença das ligas ferrosas. Foi observada uma diminuição de 28,8% no período de indução da amostra na presença do aço inoxidável em relação ao biodiesel puro e uma diminuição de 48,8% comparada a amostra de biodiesel na presença de aço carbono.

Quando a comparação é feita somente entre as amostras de biodiesel na presença das ligas ferrosas, observa-se um valor 39,1 % maior do tempo de indução da amostra na presença do aço inoxidável em relação a amostra em contato com o aço carbono.

A figura 11 mostra a extrapolação dos períodos de indução para a amostra de biodiesel com 500 ppm de TBHQ na ausência e presença das ligas ferrosas.

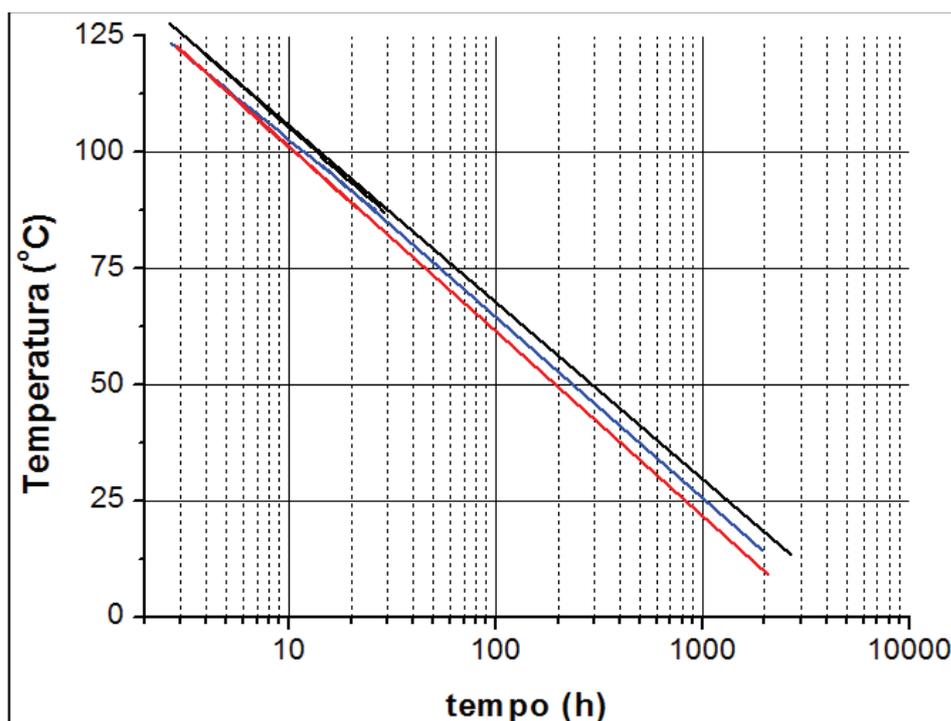


Figura 11: Extrapolação da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) em relação ao logaritmo natural do período de indução (h) para os sistemas: (---) 500 ppm TBHQ, (---) AI 304 e (---) AC 1008.

Os valores do tempo de estocagem da amostra de biodiesel com 500 ppm de TBHQ na presença e ausência das peças metálicas são apresentados na tabela 8.

Tabela 8: Tempo de estocagem (dias) a 25°C do 500 ppm TBHQ, AI 304 e AC 1008 obtidos a partir do gráfico de extrapolação dos tempos de indução.

	Tempo de estocagem a 25°C (dias)
500 ppm TBHQ	55
AI 304	44
AC 1008	35

Os dados da tabela 8 apontam para um maior tempo de estocagem da amostra de biodiesel na presença de 500 ppm de TBHQ e na ausência das ligas ferrosas. Foi observada uma diminuição de 20,0% no período de indução da amostra de biodiesel com 500 ppm de TBHQ na presença do aço inoxidável em relação ao biodiesel puro e uma diminuição de 36,6% comparada a amostra de biodiesel com 500 ppm de TBHQ na presença de aço carbono.

Quando a comparação é feita somente entre as amostras de biodiesel na presença das ligas ferrosas, observa-se um valor 25,7 % maior do tempo de indução da amostra na presença do aço inoxidável em relação a amostra em contato com o aço carbono.

Nos ensaios de estabilidade oxidativa foi comprovado que a concentração de 500 ppm do antioxidante TBHQ atende o valor mínimo de 6 horas no período de indução exigido pela resolução europeia e brasileira para as amostras do biodiesel puro e do biodiesel na presença do aço inoxidável.

Assim, com os dados da extrapolação conclui-se que o tempo de estocagem e/ou armazenamento máximo para estas amostras seria de um pouco mais de um mês. Ou seja, assim que o biodiesel fosse produzido o ciclo de produção, estocagem, venda e uso não poderia ultrapassar o prazo de um mês, já que depois deste prazo este biocombustível perderia suas propriedades de combustível.

A figura 12 mostra a extrapolação dos períodos de indução para a amostra de biodiesel com 750 ppm de TBHQ na ausência e presença das ligas ferrosas.

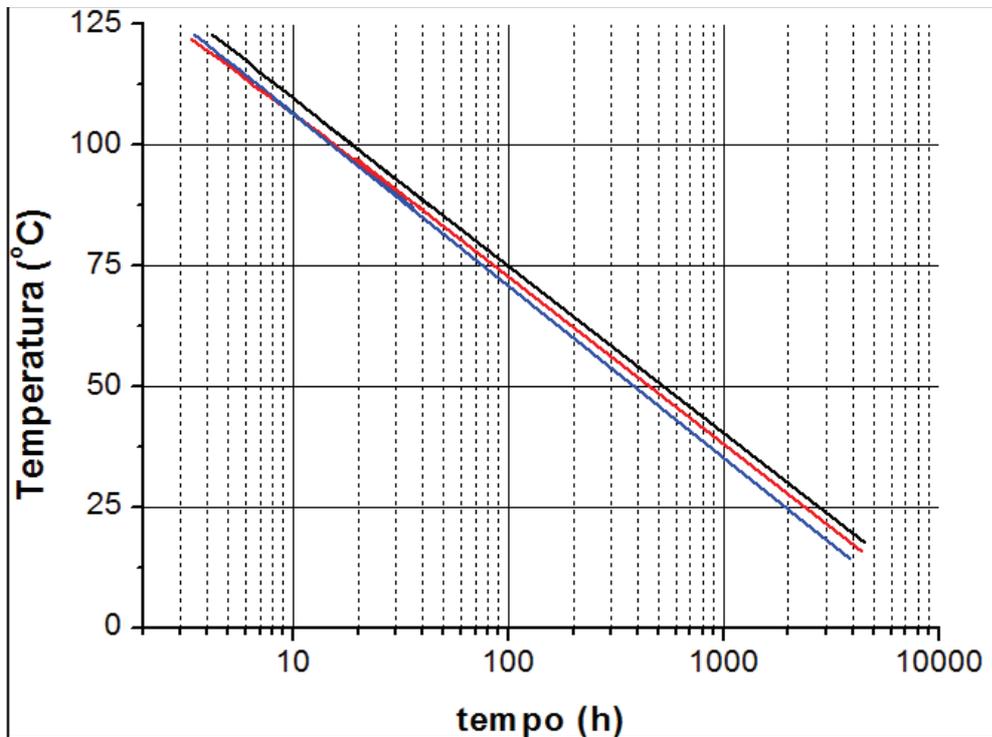


Figura 12: Extrapolação da temperatura (°C) em relação ao logaritmo natural do período de indução (h) para os sistemas: (---) 750 ppm TBHQ, (---) AI 304 e (---) AC 1008.

Os valores do tempo de estocagem da amostra de biodiesel com 750 ppm de TBHQ na presença e ausência das peças metálicas são apresentados na tabela 9.

Tabela 9 Tempo de estocagem (dias) a 25 °C do 750 ppm TBHQ, AI 304 e AC 1008 obtidos a partir do gráfico de extrapolação dos tempos de indução.

	Tempo de estocagem a 25°C (dias)
750 ppm TBHQ	114
AI 304	85
AC 1008	106

Os dados da tabela 9 apontam para um maior tempo de estocagem da amostra de biodiesel na presença de 750 ppm de TBHQ e na ausência das ligas ferrosas. Foi observada uma diminuição de 25,4% no período de indução da amostra de biodiesel com 500 ppm de TBHQ na presença do aço inoxidável em relação ao biodiesel puro e uma diminuição de 3,5% comparada a amostra de biodiesel com 750 ppm de TBHQ na presença de aço carbono.

Quando a comparação é feita somente entre as amostras de biodiesel na presença das ligas ferrosas, observa-se um valor 19,8 % maior do tempo de indução da amostra na presença do aço carbono em relação a amostra em contato com o aço inoxidável.

A figura 13 mostra a extrapolação dos períodos de indução para a amostra de biodiesel com 1000 ppm de TBHQ na ausência e presença das ligas ferrosas.

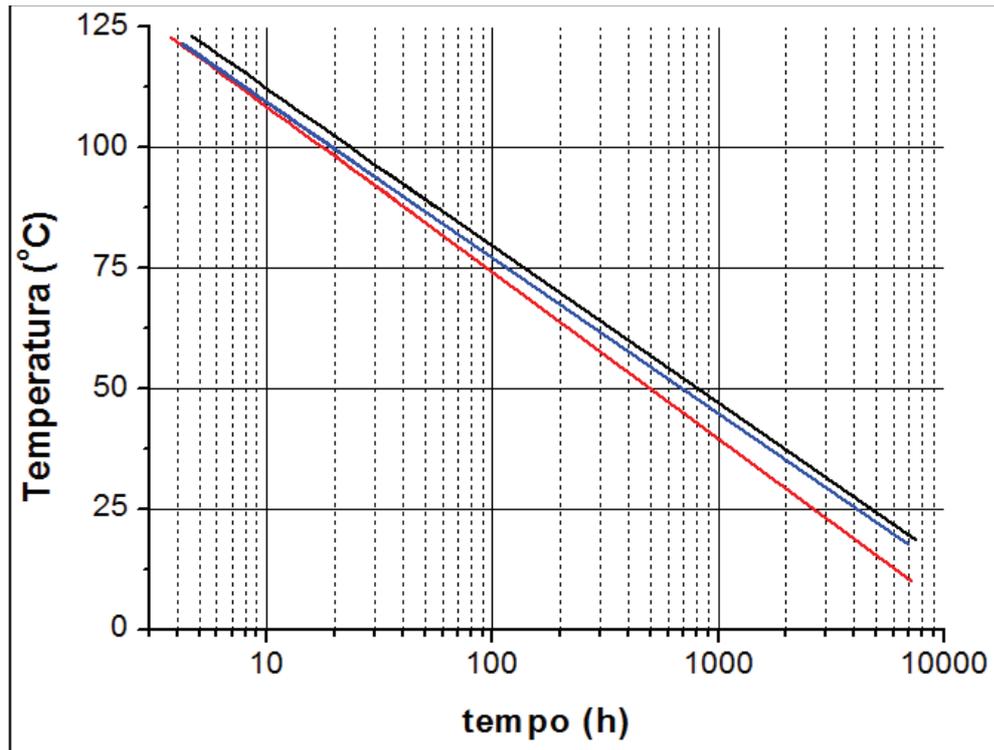


Figura 13: Extrapolação da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) em relação ao logaritmo natural do período de indução (h) para os sistemas: (---) 1000 ppm TBHQ, (---) AI 304 e (---) AC 1008.

Os valores do tempo de estocagem da amostra de biodiesel com 1000 ppm de TBHQ na presença e ausência das peças metálicas são apresentados na tabela 10.

Tabela 10: Tempo de estocagem (dias) a 25°C do 1000 ppm TBHQ, AI 304 e AC 1008 obtidos a partir do gráfico de extrapolação dos tempos de indução.

	Tempo de estocagem a 25°C (dias)
1000 ppm TBHQ	209
AI 304	177
AC 1008	110

Os dados da tabela 10 apontam para um maior tempo de estocagem da amostra de biodiesel na presença de 1000 ppm de TBHQ e na ausência das ligas ferrosas. Foi observada uma diminuição de 14,7% no período de indução da amostra de biodiesel com 750 ppm de TBHQ na presença do aço inoxidável em relação ao biodiesel puro e uma diminuição de 47,3% comparada a amostra de biodiesel com 750 ppm de TBHQ na presença de aço carbono.

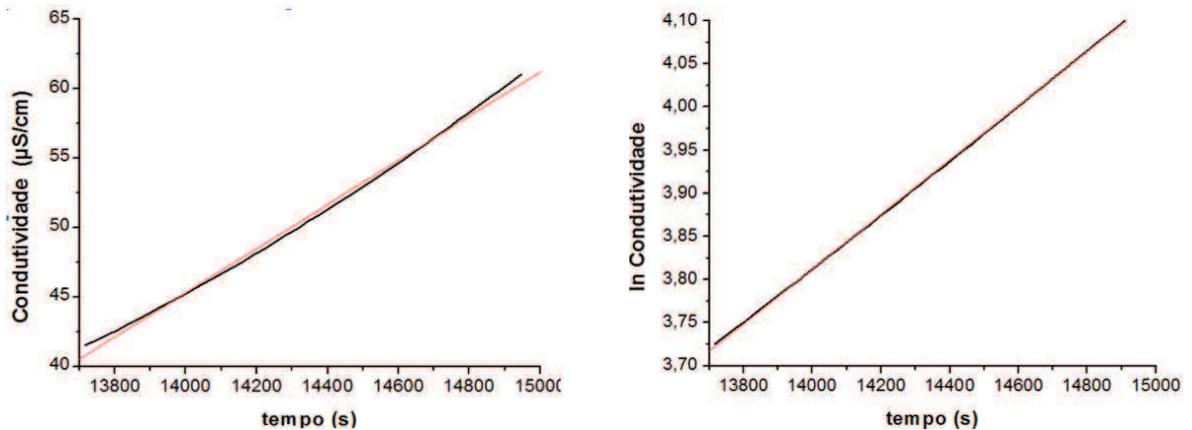
Quando a comparação é feita somente entre as amostras de biodiesel na presença das ligas ferrosas, observa-se um valor 37,8 % maior do tempo de indução da amostra na presença do aço inoxidável em relação a amostra em contato com o aço carbono.

5.4 PARAMÊTROS CINÉTICOS

Os dados utilizados nas equações de ordem zero e primeira ordem são das condutividades e dos respectivos tempos a partir do tempo de indução (já que é daqui em diante que as reações de oxidação se intensificam) até o final do ensaio, onde ocorre um aumento significativo da condutividade.

Assim, o coeficiente de ajuste da reta (R^2) destas duas equações mostram qual a ordem das reações oxidativas do biodiesel.

Na figura 14 são apresentados os gráficos de ordem zero e primeira ordem para os sistemas B100, AI 304 e AC 1008, na temperatura de 110°C.



(A)

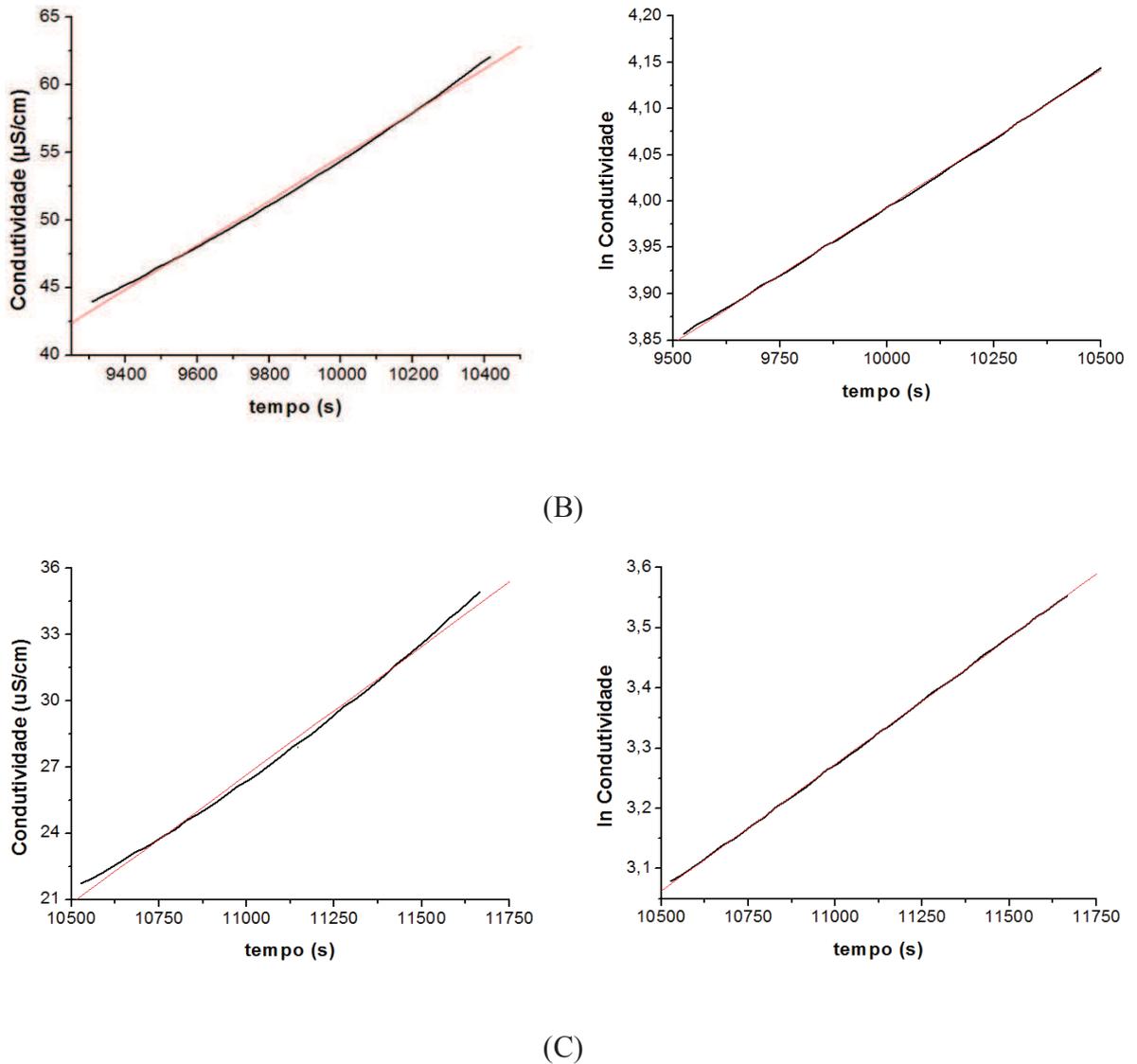


Figura 14: Gráfico de ordem zero (esquerda) e primeira ordem (direita) e valor de R^2 a temperatura de 110 °C: (A) B100, (B) AI304 e (C) AC 1008.

Na tabela 11 são apresentados os valores de R^2 para as temperaturas de 90,100,110 e 120 °C para os sistemas B100, AI 304 e AC 1008.

Tabela 11: Valores do R^2 para os gráficos de ordem zero ($n=0$) e primeira ordem ($n=1$) para os sistemas B100, AI 304 e AC 1008, nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C.

R^2

		B100	AI 304	AC 1008
90	n = 0	0,99783	0,99823	0,99825
	n = 1	0,99992	0,99986	0,99828
100	n = 0	0,99722	0,99837	0,99756
	n = 1	0,99993	0,99996	0,99997
110	n = 0	0,99832	0,99839	0,99764
	n = 1	0,99995	0,99993	0,99995
120	n = 0	0,99871	0,99325	0,99898
	n = 1	0,99914	0,99727	0,98632

A análise dos dados da figura 14 e da tabela 11 indica que a oxidação do B100, AI 304 e AC 1008 segue uma reação de primeira ordem, já que os valores encontrados de R^2 foram maiores quando comparados os valores dos gráficos de primeira ordem.

Vale ressaltar que os gráficos para as demais temperaturas também foram construídos e o mesmo comportamento foi observado (vide tabela 14), porém por motivo de repetição destes gráficos não foram mostrados no texto.

Além do valor do R^2 , o gráfico de primeira ordem fornece também o valor da constante de velocidade (k) da reação, indicado pelo valor do coeficiente angular da reta.

Os valores de k para os sistemas B100, AI 304 e AC 1008 nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C são apresentados na tabela 12.

Tabela 12: Valores médios das constantes de velocidades ($\mu\text{S}\cdot\text{s}^{-1}$) obtidos a partir dos gráficos de primeira ordem para os sistemas B100, AI 304 e AC 1008, nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C.

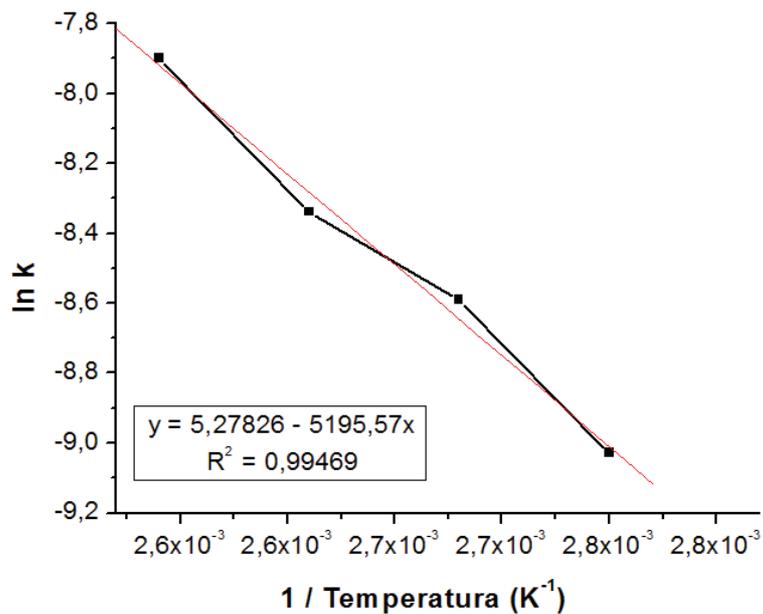
		Constante de velocidade ($10^{-4} \mu\text{S}\cdot\text{s}^{-1}$)			
Temperatura (°C)		90	100	110	120

B100	1,20	1,86	2,39	3,71
AI 304	2,05	2,83	3,04	3,92
AC 1008	2,01	2,27	3,45	3,99

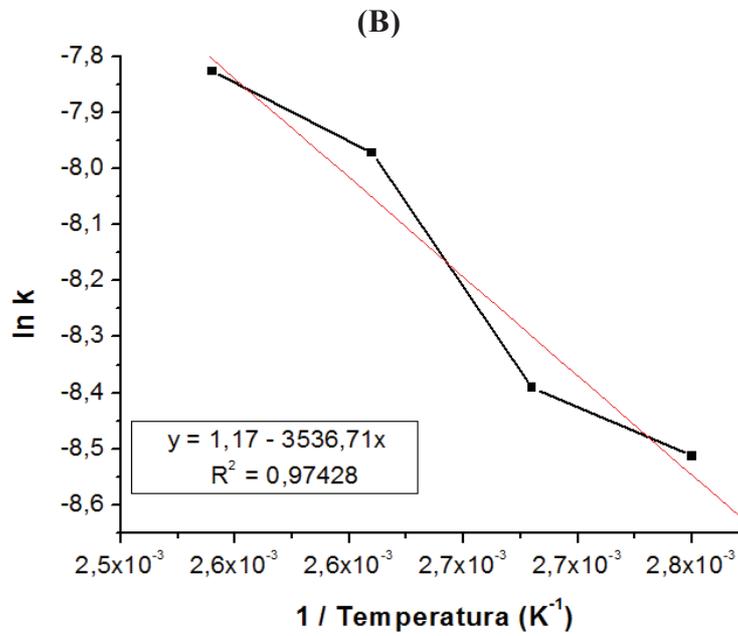
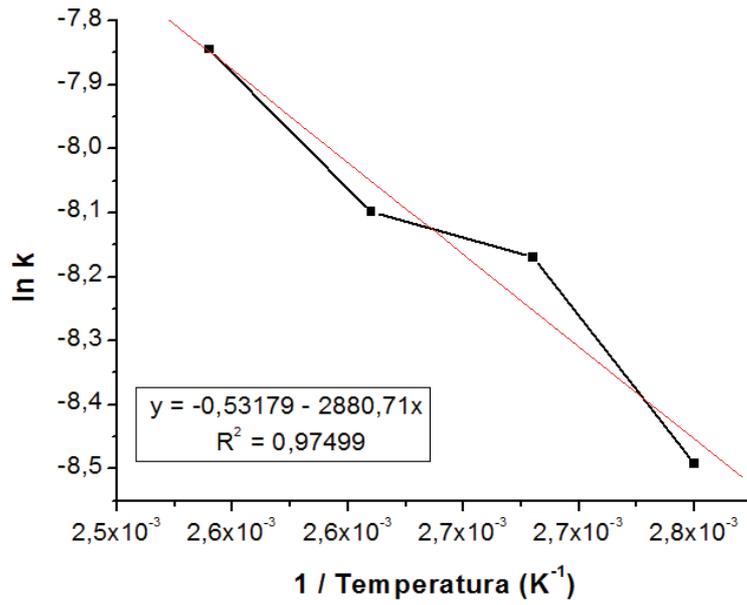
A análise dos dados da tabela 12 mostra um aumento do valor de k com o aumento da temperatura. Como esperado, maiores valores de k foram observados para as amostras AI 304 e AC 1008.

Além disso, o alto coeficiente de correlação linear obtido sugere a aplicação da Equação de Arrhenius para obtenção da energia de ativação.

A Figura 15 mostra a relação entre o logaritmo natural das constantes de velocidade com T^{-1} .



(A)



(C)

Figura 15: Gráfico de $\ln k$ vs $1/T$ para obtenção do valor da energia de ativação (E_a) dos sistemas: (A) B100, (B) AI 304 e (C) AC 1008.

Os valores da E_a para os sistemas B100, AI 304 e AC 1008 estão apresentados na tabela 13.

Tabela 13: Valores da E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) para os sistemas B100, AI 304 e AC 1008.

	Energia de ativação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
B100	43,19
AI 304	23,94
AC 1008	29,40

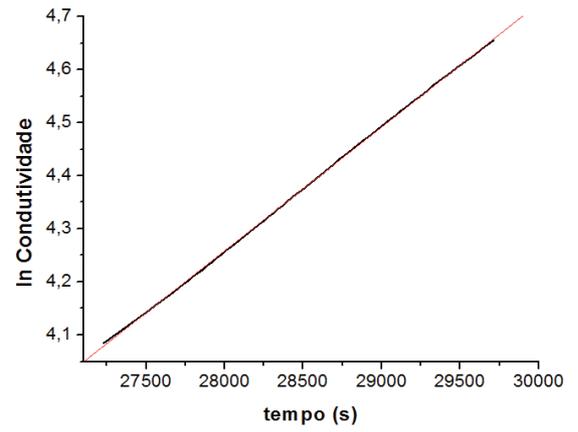
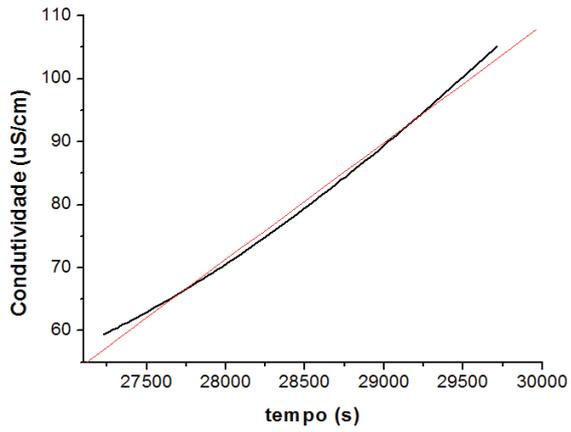
Dos valores da tabela 13 é possível prever que a reação oxidativas do biodiesel na presença dos metais necessitaria de uma menor energia para ocorrer, já que apresentaram menores valores de E_a .

De acordo com Levenspiel, reações com valores variando entre 40 e 400 kJ mol^{-1} são consideradas de baixa e alta energia de ativação, respectivamente (LEVENSPIEL, 1999).

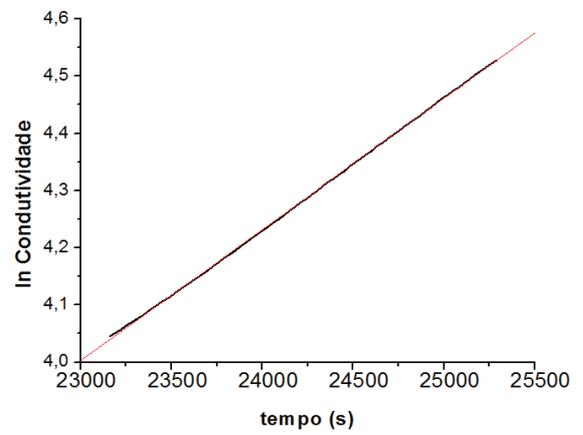
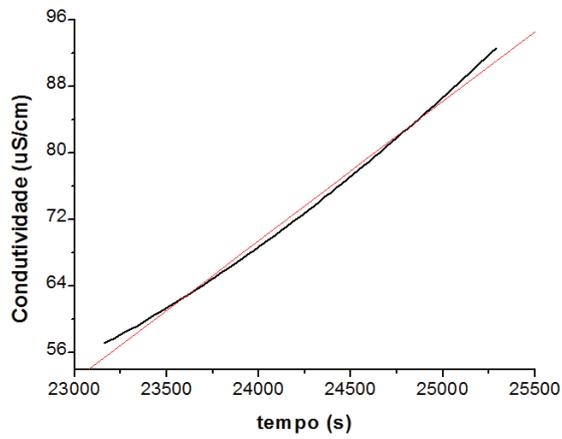
A energia de ativação calculada para o B100 foi $E_a = 43,19 \text{ kJ mol}^{-1}$ e para o ensaio com as peças metálicas foram $E_a = 23,94$ e $E_a = 29,40$, para os sistemas AI 304 e AC 1008 respectivamente.

Estes dados estão em acordo com Borsatto *et al.*, que obtiveram uma energia de ativação de 36,11 kJ mol^{-1} quando estudaram a cinética da reação em biodiesel de óleo de soja (BORSATTO *et al.*, 2012). Outros valores similares de E_a para o biodiesel de soja foram obtidos por Xin, Gallina e Viomar (XIN *et al.*, 2009; GALLINA, 2012 e VIOMAR, 2013).

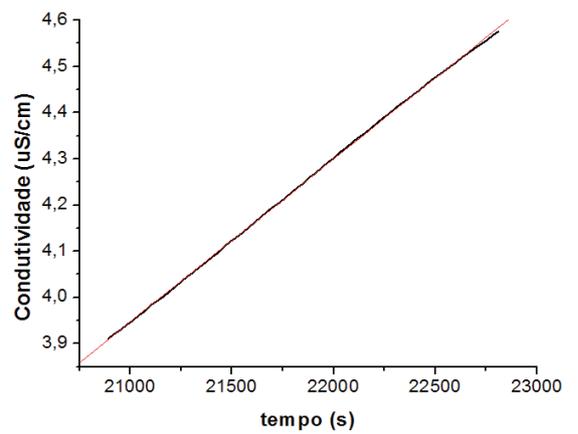
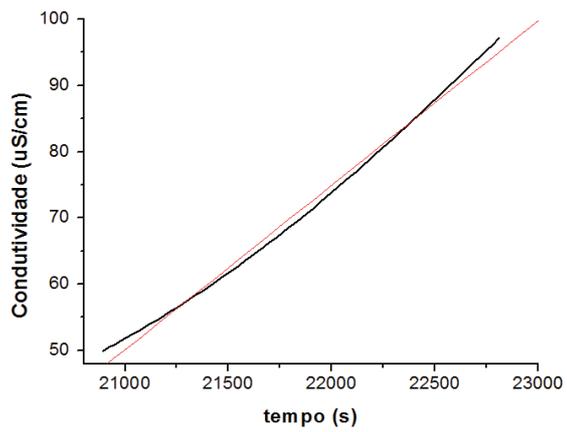
Na figura 16 são apresentados os gráficos de ordem zero e primeira ordem para os sistemas 500 ppm TBHQ, 500 ppm TBHQ + AI 304 e 500 ppm TBHQ + AC 1008, na temperatura de 110°C.



(A)



(B)



(C)

Figura 16: Gráfico de ordem zero (esquerda) e primeira ordem (direita) e valor de R^2 a temperatura de 110 °C: (A) 500 ppm TBHQ, (B) 500 ppm TBHQ + AI304 e (C) 500 ppm TBHQ + AC 1008.

Na tabela 14 são apresentados os valores de R^2 para as temperaturas de 90,100,110 e 120 °C para os sistemas 500 ppm TBHQ, 500 ppm TBHQ + AI 304 e 500 ppm TBHQ + AC.

Tabela 14: Valores do R^2 para os gráficos de ordem zero ($n=0$) e primeira ordem ($n=1$) para os sistemas 500 ppm TBHQ, AI 304 e AC 1008, nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C.

		R^2		
		500 ppm TBHQ	AI 304	AC 1008
90	n = 0	0,9987	0,97322	0,9953
	n = 1	0,99918	0,97873	0,99873
100	n = 0	0,99899	0,99847	0,99838
	n = 1	0,99934	0,99856	0,99931
110	n = 0	0,99704	0,99743	0,99691
	n = 1	0,99995	0,99995	0,99992
120	n = 0	0,99787	0,9974	0,99735
	n = 1	0,99998	0,99905	0,99965

A análise dos dados da figura 16 e da tabela 14 indica que a oxidação dos 500 ppm TBHQ, 500 ppm TBHQ + AI 304 e 500 ppm TBHQ + AC segue uma reação de primeira ordem, já que os valores encontrados de R^2 foram maiores quando comparados os valores dos gráficos de primeira ordem.

Outros autores atribuíram ordem de reação igual a 1 quando estudaram a estabilidade do biodiesel de óleo de girassol contendo diferentes concentrações do antioxidante galato de propila (XIN et al, 2009).

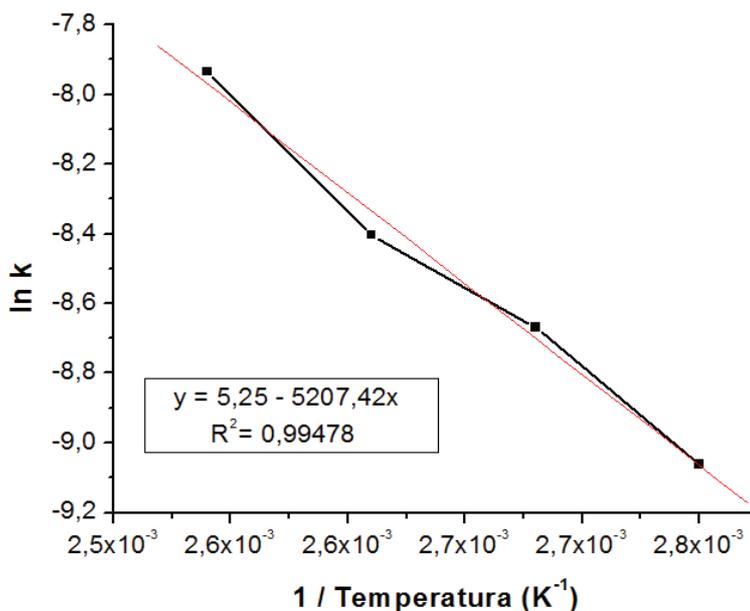
Outros atribuíram a ordem de reação igual a 1 na presença de 0,1% do antioxidante TBHQ e ordem $0 < n < 1$ na amostra controle nos testes de estabilidade oxidativa em estufa, em biodiesel de soja (BORSATTO et al, 2012).

Os valores de k para os sistemas 500 ppm TBHQ, 500 ppm TBHQ + AI 304 e 500 ppm TBHQ + AC 1008 nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C são apresentados na tabela 15.

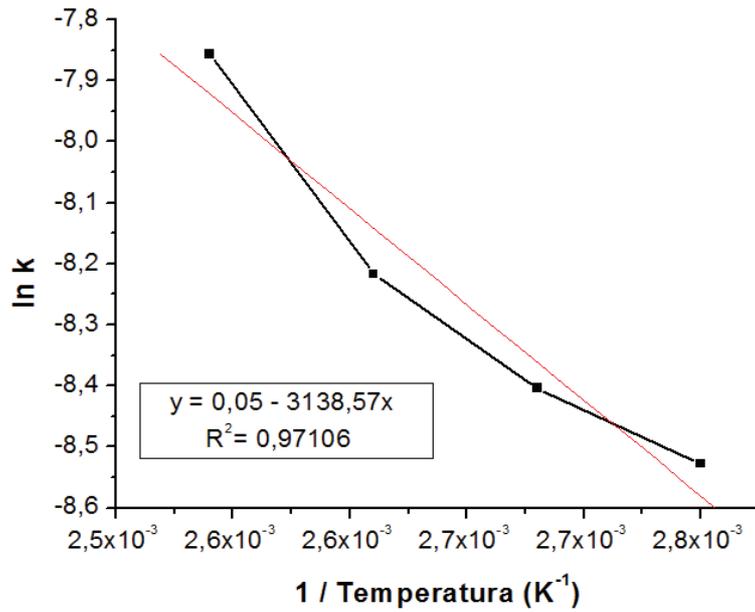
Tabela 15: Valores médios das constantes de velocidades ($\mu\text{S}\cdot\text{s}^{-1}$) obtidos a partir dos gráficos de primeira ordem para os sistemas 500 ppm TBHQ, 500 ppm TBHQ + AI 304 e 500 ppm TBHQ + AC 1008, nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C.

Temperatura (°C)	Constante de velocidade ($10^{-4} \mu\text{S}\cdot\text{s}^{-1}$)			
	90	100	110	120
500 ppm TBHQ	1,18	1,80	2,24	3,68
AI 304	1,98	2,24	2,70	3,87
AC 1008	1,78	2,18	2,81	3,84

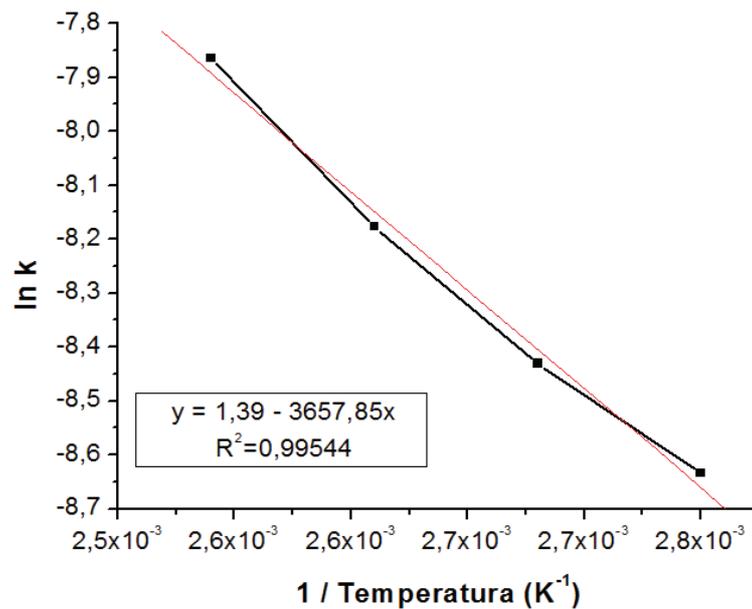
A figura 17 mostra a relação entre o logaritmo natural das constantes de velocidade com T^{-1} .



(A)



(B)



(C)

Figura 17: Gráfico de $\ln k$ vs $1/T$ para obtenção do valor da energia de ativação (E_a) dos sistemas: (A) 500 ppm TBHQ, (B) 500 ppm TBHQ + AI 304 e (C) 500 ppm TBHQ + AC 1008.

Os valores da E_a para os sistemas 500 ppm TBHQ, 500 ppm TBHQ + AI 304 e 500 ppm TBHQ + AC 1008 estão apresentados na tabela 16.

Tabela 16: Valores da E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) para os sistemas 500 ppm TBHQ, 500 ppm TBHQ + AI 304 e 500 ppm TBHQ + AC 1008.

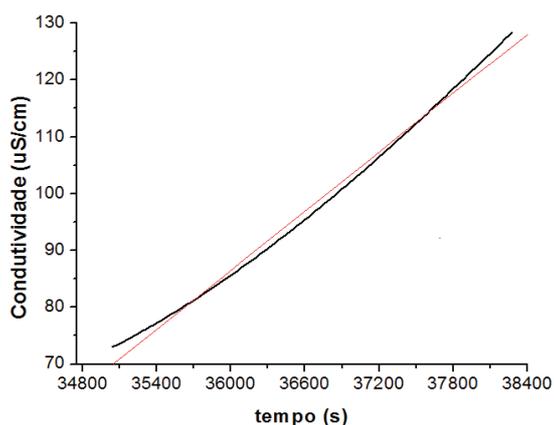
	Energia de ativação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
500 ppm TBHQ	43,30
AI 304	26,09
AC 1008	30,40

Dos valores da tabela 16 é possível prever que a reação oxidativas do biodiesel na presença dos metais necessitaria de uma menor energia para ocorrer, já que apresentaram menores valores de E_a .

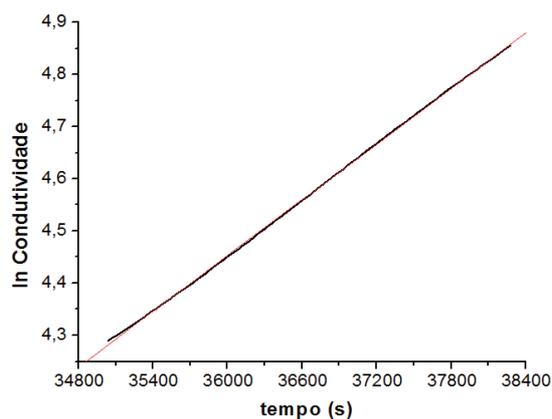
A energia de ativação calculada para o 500 ppm TBHQ foi $E_a = 42,80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e para o ensaio com as peças metálicas foram $E_a = 26,09$ e $E_a = 30,40$, para os sistemas 500 ppm TBHQ + AI 304 e 500 ppm TBHQ + AC 1008 respectivamente.

Os resultados apontam que mesmo na presença do antioxidante, o efeito catalítico dos metais influência no valor da E_a , apresentando uma menor estabilidade química comparado com a amostra contendo somente o antioxidante.

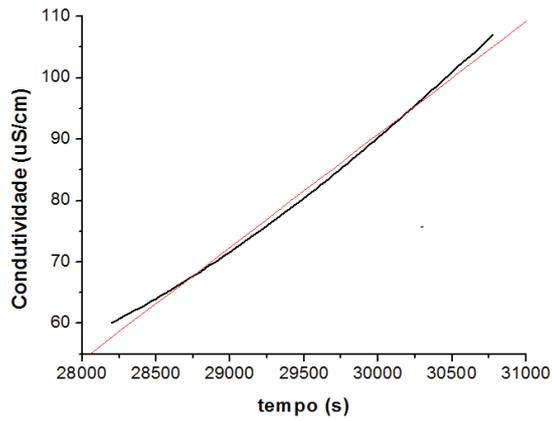
Na figura 18 são apresentados os gráficos de ordem zero e primeira ordem para os sistemas 750 ppm TBHQ, 750 ppm TBHQ + AI 304 e 750 ppm TBHQ + AC 1008, na temperatura de 110°C .



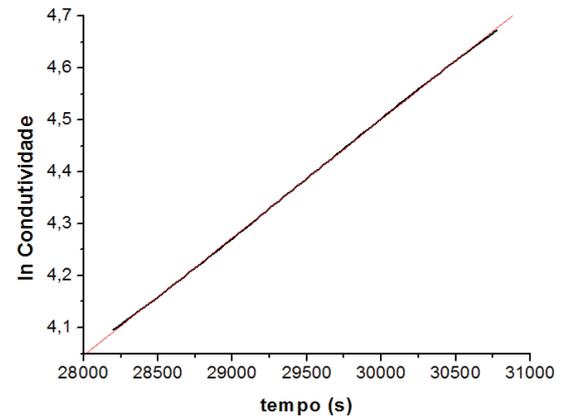
(A)



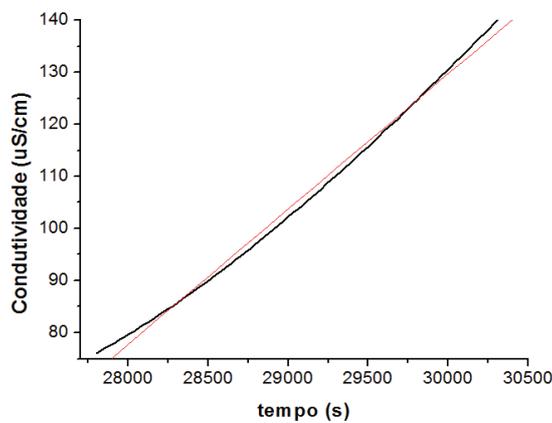
(B)



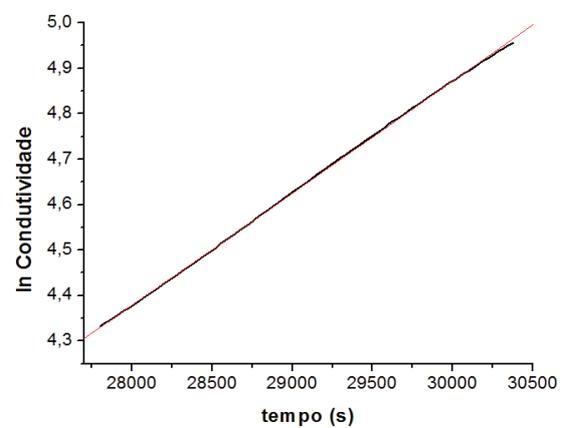
(C)



(D)



(E)



(F)

Figura 18: Gráfico de ordem zero (esquerda) e primeira ordem (direita) e valor de R^2 a temperatura de $110\text{ }^{\circ}\text{C}$: (A) 750 ppm TBHQ, (B) 750 ppm TBHQ + Al304 e (C) 750 ppm TBHQ + AC 1008.

Na tabela 17 são apresentados os valores de R^2 para as temperaturas de $90, 100, 110$ e $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ para os sistemas 750 ppm TBHQ, 750 ppm TBHQ + Al 304 e 750 ppm TBHQ + AC 1008.

Tabela 17: Valores do R^2 para os gráficos de ordem zero ($n=0$) e primeira ordem ($n=1$) para os sistemas 750 ppm TBHQ, 750 ppm TBHQ + AI 304 e 750 ppm TBHQ + AC 1008, nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C.

		R^2		
		750 ppm TBHQ	AI 304	AC 1008
90	n = 0	0,98826	0,99792	0,99450
	n = 1	0,99942	0,99887	0,99508
100	n = 0	0,99785	0,99639	0,98560
	n = 1	0,99808	0,99787	0,98952
110	n = 0	0,99687	0,99726	0,99737
	n = 1	0,99991	0,99995	0,99989
120	n = 0	0,99838	0,99838	0,99903
	n = 1	0,999995	0,99995	0,99995

A análise dos dados da figura 18 e da tabela 17 indica que a oxidação do 750 ppm TBHQ, 750 ppm TBHQ + AI 304 e 750 ppm TBHQ + AC 1008 segue uma reação de primeira ordem, já que os valores encontrados de R^2 foram maiores quando comparados os valores dos gráficos de primeira ordem.

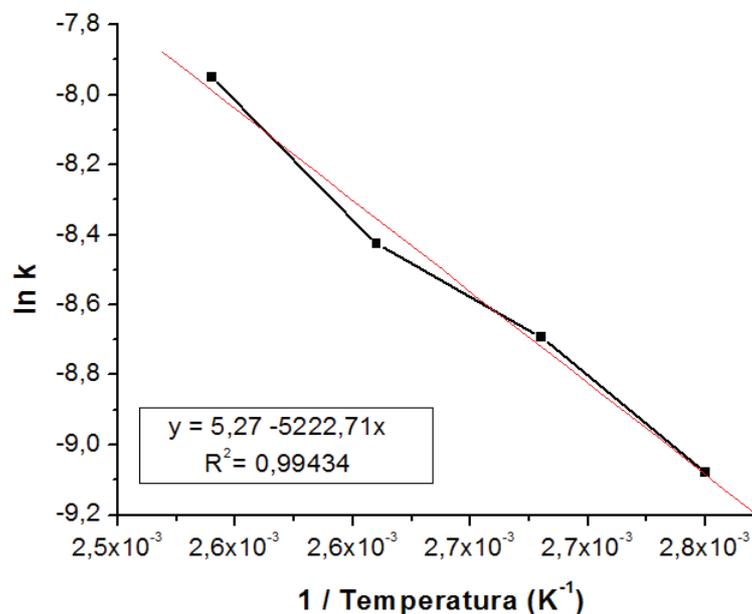
Os valores de k para os sistemas 750 ppm TBHQ, 750 ppm TBHQ + AI 304 e 750 ppm TBHQ + AC 1008 nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C são apresentados na tabela 18.

Tabela 18: Valores médios das constantes de velocidades ($\mu\text{S}\cdot\text{s}^{-1}$) obtidos a partir dos gráficos de primeira ordem para os sistemas 750 ppmTBHQ, 750 ppmTBHQ + AI 304 e 750 ppmTBHQ + AC 1008, nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C.

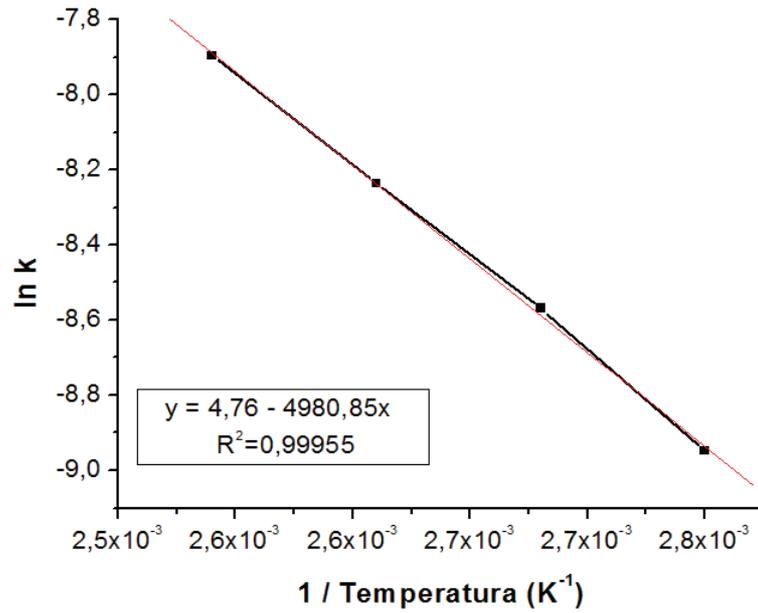
Temperatura (°C)	Constante de velocidade ($10^{-4} \mu\text{S}\cdot\text{s}^{-1}$)			
	90	100	110	120
750 ppm TBHQ	1,14	1,68	2,09	3,53
AI 304	1,35	1,90	2,65	3,72
AC 1008	1,42	1,80	2,75	3,70

A análise dos dados da tabela 18 mostra um aumento do valor de k com o aumento da temperatura. Como esperado, maiores valores de k foram observados para as amostras 750 ppm TBHQ, 750 ppm TBHQ + AI 304 e 750 ppm TBHQ + AC 1008.

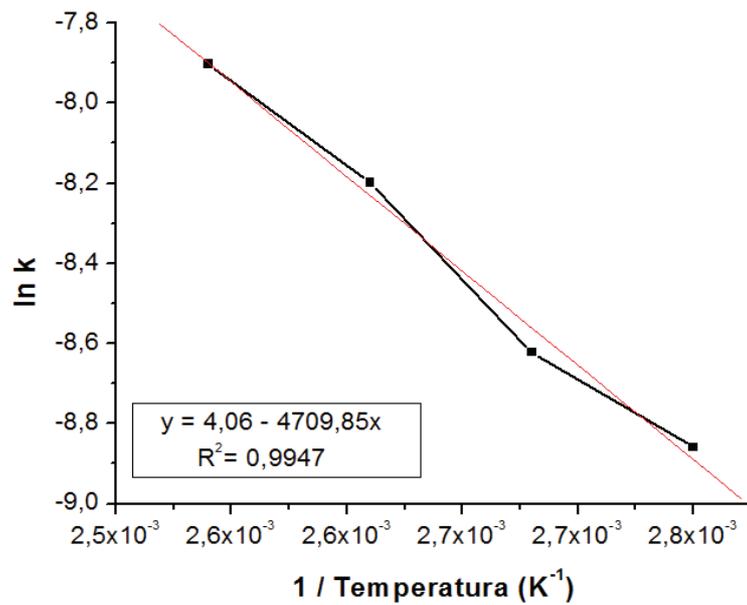
A figura 19 mostram a relação entre o logaritmo natural das constantes de velocidade com T^{-1} .



(A)



(B)



(C)

Figura 19: Gráfico de $\ln k$ vs $1/T$ para obtenção do valor da energia de ativação (E_a) dos sistemas: (A) 750 ppm TBHQ, (B) 750 ppm TBHQ + AI 304 e (C) 750 ppm TBHQ + AC 1008.

Os valores da E_a para os sistemas 750 ppm TBHQ, 750 ppm TBHQ + AI 304 e 750 ppm TBHQ + AC 1008 estão apresentados na tabela 19.

Tabela 19: Valores da E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) para os sistemas 750 ppm TBHQ, 750 ppm TBHQ + AI 304 e 750 ppm TBHQ + AC 1008.

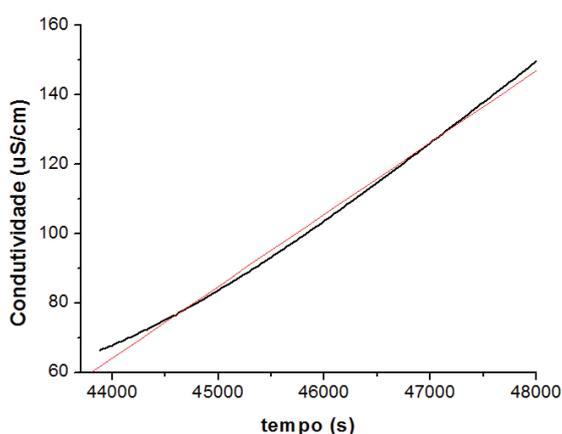
	Energia de ativação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
750 ppm TBHQ	43,40
AI 304	41,41
AC 1008	39,15

Dos valores da tabela 19 é possível prever que a reação oxidativas do biodiesel na presença dos metais necessitaria de uma menor energia para ocorrer, já que apresentaram menores valores de E_a .

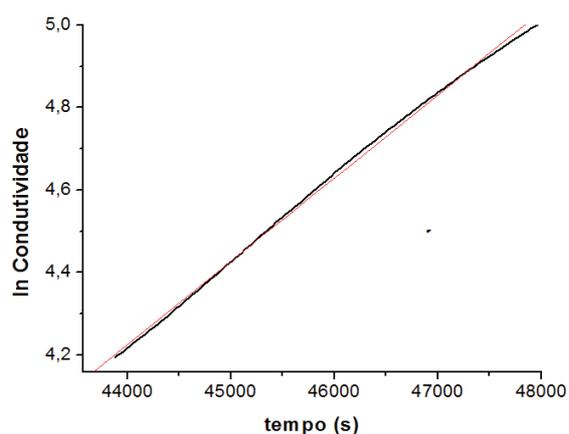
A energia de ativação calculada para o 750 ppm TBHQ foi $E_a = 43,40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e para o ensaio com as peças metálicas foram $E_a = 41,41$ e $E_a = 39,15$ para os sistemas 750 ppm TBHQ + AI 304 e 750 ppm TBHQ + AC 1008 respectivamente.

Os resultados apontam que mesmo na presença do antioxidante, o efeito catalítico dos metais influência no valor da E_a , apresentando uma menor estabilidade química comparado com a amostra contendo somente o antioxidante.

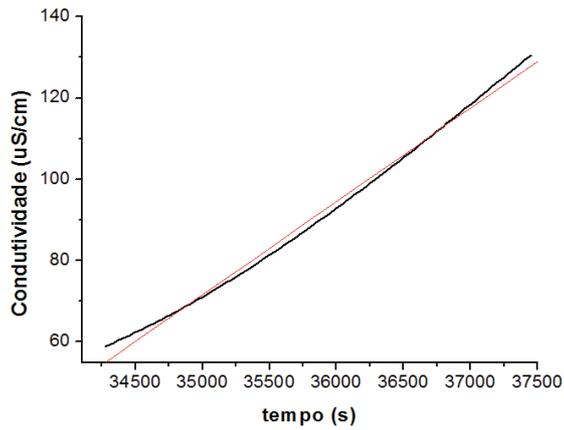
Na figura 20 são apresentados os gráficos de ordem zero e primeira ordem para os sistemas B100, AI 304 e AC 1008, na temperatura de 110°C .



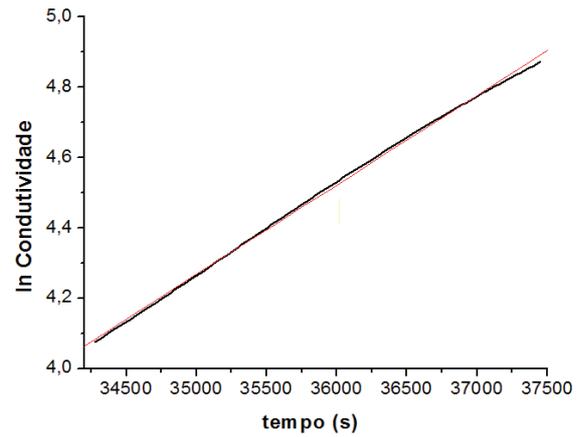
(A)



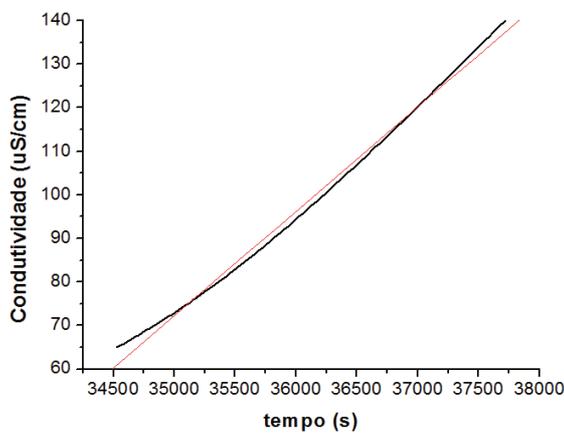
(B)



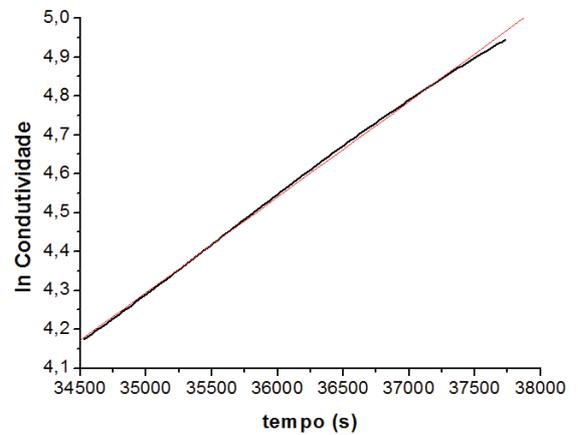
(C)



(D)



(E)



(F)

Figura 20: Gráfico de ordem zero (esquerda) e primeira ordem (direita) e valor de R^2 a temperatura de 110 °C: (A) 1000 ppm TBHQ, (B) 1000 ppm TBHQ + Al304 e (C) 1000 ppm TBHQ + AC 1008.

Na tabela 20 são apresentados os valores de R^2 para as temperaturas de 90,100,110 e 120 °C para os sistemas 1000 ppm TBHQ, 1000 ppm TBHQ + Al 304 e 1000 ppm TBHQ + AC 1008.

Tabela 20: Valores do R^2 para os gráficos de ordem zero ($n=0$) e primeira ordem ($n=1$) para os sistemas 1000 ppm TBHQ, AI 304 e AC 1008, nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C.

		R^2		
		1000 ppm TBHQ	AI 304	AC 1008
90	n = 0	0,9934	0,98884	0,99255
	n = 1	0,99977	0,99942	0,99937
100	n = 0	0,99223	0,99569	0,99802
	n = 1	0,99918	0,99932	0,9988
110	n = 0	0,9976	0,99727	0,99743
	n = 1	0,99917	0,99995	0,9995
120	n = 0	0,99788	0,99742	0,99713
	n = 1	0,99989	0,99997	0,99996

A análise dos dados da figura 20 e da tabela 20 indica que a oxidação do 1000 ppm TBHQ, 1000 ppm TBHQ + AI 304 e 1000 ppm TBHQ + AC 1008 segue uma reação de primeira ordem, já que os valores encontrados de R^2 foram maiores quando comparados os valores dos gráficos de primeira ordem.

Os valores de k para os sistemas 1000 ppm TBHQ, 1000 ppm TBHQ + AI 304 e 1000 ppm TBHQ + AC 1008 nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C são apresentados na tabela 21.

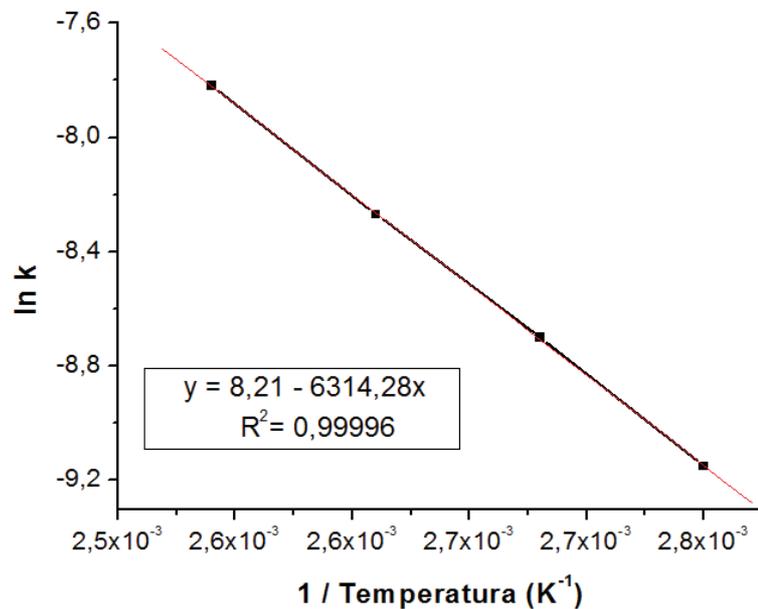
Tabela 21: Valores médios das constantes de velocidades ($\mu\text{S}\cdot\text{s}^{-1}$) obtidos a partir dos gráficos de primeira ordem para os sistemas 1000 ppm TBHQ, 1000 ppm TBHQ + AI 304 e 1000 ppm TBHQ + AC 1008, nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C.

Temperatura (°C)	Constante de velocidade ($10^{-4} \mu\text{S}\cdot\text{s}^{-1}$)			
	90	100	110	120
1000 ppm TBHQ	0,83	1,46	1,94	3,46
AI 304	1,05	1,78	2,59	3,65
AC 1008	1,06	1,66	2,57	4,60

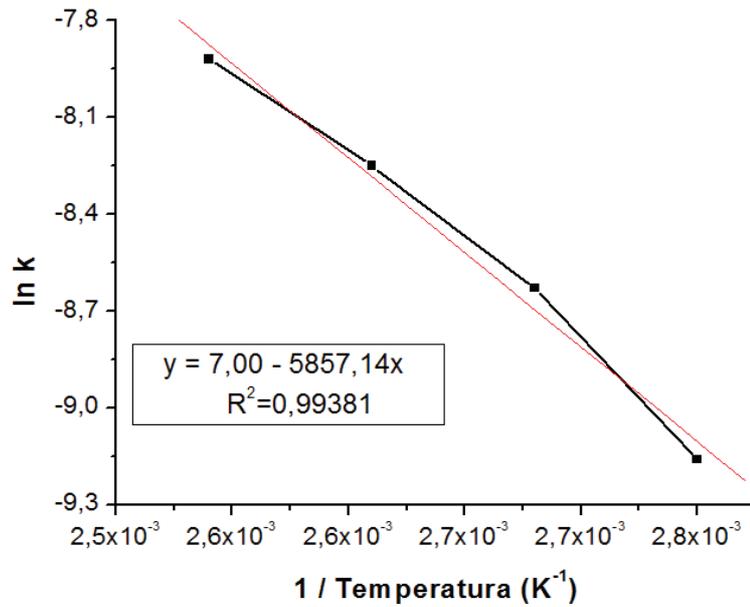
A análise dos dados da tabela 21 mostra um aumento do valor de k com o aumento da temperatura.

Como esperado, maiores valores de k foram observados para as amostras 1000 ppm TBHQ, 1000 ppm TBHQ + AI 304 e 1000 ppm TBHQ + AC 1008.

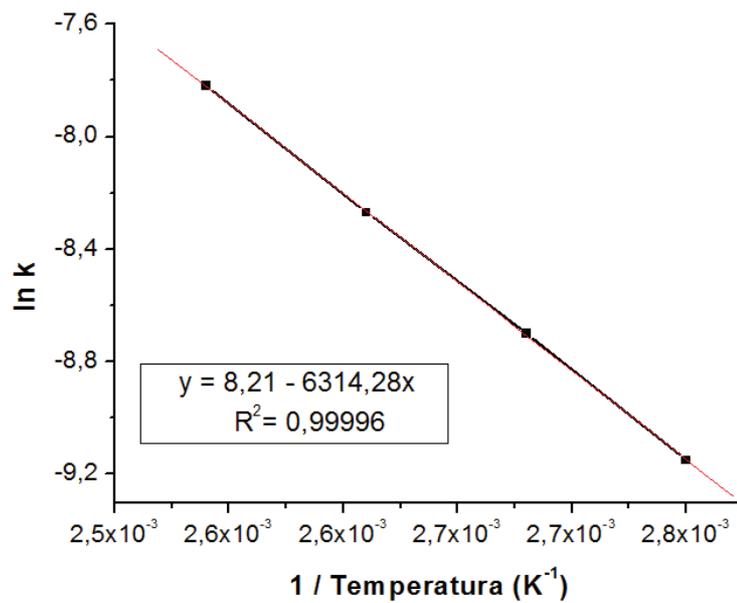
A figura 21 mostram a relação entre o logaritmo natural das constantes de velocidade com T^{-1} .



(A)



(B)



(C)

Figura 21: Gráfico de $\ln k$ vs $1/T$ para obtenção do valor da energia de ativação (E_a) dos sistemas: (A) 1000 ppm TBHQ, (B) 1000 ppm TBHQ + AI 304 e (C) 1000 ppm TBHQ + AC 1008.

Os valores da E_a para os sistemas 1000 ppm TBHQ, 1000 ppm TBHQ + AI 304 e 1000 ppm TBHQ + AC 1008 estão apresentados na tabela 22.

Tabela 22: Valores da E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) para os sistemas 1000 ppm TBHQ, 1000 ppm TBHQ + AI 304 e 1000 ppm TBHQ + AC 1008.

	Energia de ativação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
1000 ppm TBHQ	54,27
AI 304	48,70
AC 1008	52,49

Dos valores da tabela 22 é possível prever que a reação oxidativas do biodiesel na presença dos metais necessitaria de uma menor energia para ocorrer, já que apresentaram menores valores de E_a .

A energia de ativação calculada para o 1000 ppm TBHQ foi $E_a = 43,40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e para o ensaio com as peças metálicas foram $E_a = 41,41$ e $E_a = 39,15$ para os sistemas 1000 ppm TBHQ + AI 304 e 1000 ppm TBHQ + AC 1008 respectivamente.

Os resultados apontam que mesmo na presença do antioxidante, o efeito catalítico dos metais influência no valor da E_a , apresentando uma menor estabilidade química comparado com a amostra contendo somente o antioxidante.

Na literatura foram encontrados valores semelhantes de E_a , igual a $65,08 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $97,02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, quando estudaram a cinética da reação em biodiesel de soja com 0,1% de TBHQ e em biodiesel de óleo de girassol utilizando o galato de propila como antioxidante, respectivamente (BORSATTO et al, 2012 e XIN et al, 2009).

4. CONCLUSÕES

O biodiesel sem antioxidante atende a quase todas as especificações da norma ANP (07/08), com exceção ao ensaio de estabilidade oxidativa (em vidro);

O biodiesel contendo antioxidante [TBHQ] = 500 ppm atende a todas as especificações da norma ANP (07/08), inclusive a estabilidade oxidativa (em vidro);

Os ensaios de estabilidade oxidativa do biodiesel na ausência e presença do TBHQ, contendo materiais ferrosos como o aço inoxidável 304 e o aço carbono 1008 altera o tempo de indução, conseqüentemente necessitando de uma concentração de TBHQ maior do que 500 ppm;

A norma EN 14112 deve ser modificada e não executada somente em vidro, mas sim em presença dos metais, metais estes empregados no armazenamento do biodiesel;

Pode-se empregar a técnica do Rancimat para os estudos cinéticos quanto a estabilidade oxidativa do biodiesel;

A cinética de oxidação do biodiesel, com e sem o TBHQ não sofre mudança na presença ou ausência do metal, referendando a cinética de primeira ordem.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudos sobre a influência no período de indução dos corpos metálicos com diferentes antioxidantes (naturais ou sintéticos) utilizados nos biocombustíveis.

Estudos sobre a relação de outras fontes de matéria-prima na produção do biodiesel com seu respectivo estudo cinético.

Estudos sobre a ocorrência de corrosão dos corpos de provas metálicos na presença dos biocombustíveis.

Estudos sobre a toxicidade das concentrações dos antioxidantes utilizados nos biocombustíveis.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim Mensal do Biodiesel. Referência: Março de 2011.** Rio de Janeiro, RJ, 2011, 9p.
- ATADASHI, I.M, AROUA, M.K, ABDUL, A.R, SULAIMAN, N.M.N. **Applied Energy** v. 88, p. 4239-4251, 2011.
- ATKINS, P., PAULA, J. **Atkins' Physical Chemistry**. 8.ed. Nova York: Oxford Press. 2006.
- BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. São Paulo, Livraria Varela, 2001. 143 p.
- BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; BELLA L.D.; TAGLIABUE, S. Evaluation of Biodiesel Storage Stability Using Reference Methods. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.104, p.777–784, 2002.
- BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; BELLA L.D.; TAGLIABUE, S.; LACOSTE, F.; LAGARDERE, L. Biodiesel Stability Under Commercial Storage Conditions Over One Year. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.105, p.735-741, 2003.
- BORSATO, D.; DALL'ANTONIA ,L.H.; GUEDES , C. L. B.; MAIA , E. C. R.; FREITAS, H.R.; MOREIRA, I.; SPACINO ,K.R. Aplicação do delineamento simplex –centroide no estudo da cinética de oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes . **Química nova**. v. 33, n.8, p.1726-1731, 2010.
- BORSATO, D.; GALÃO, F. O.; MOREIRA, I. **Combustíveis Fósseis: Carvão e Petróleo**. Londrina: Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina, 2005. 169 p.
- BRAUN, S.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M.; QUIM. NOVA **2003**, 27, 472.
- CANDEIA, R.A. **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias**.2008. 132p. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.
- EN 14112, Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). **European Committee for Standardization**. Berlin, 2003.
- FAZAL MA, HASEEB ASMA, MASJUKI HH. Biodiesel feasibility study: an evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 2011;15:1314e24.
- FERNANDES DM et al. Storage stability and corrosive character of stabilised biodiesel exposed to carbon and galvanized steels. **Fuel** (2012),.

FREEDMAN, B. E BAGBY, M. O. Heat of combustion of Fatty Esters and Triglycerides. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, p. 1601-1605, 1989.

FURTADO, S.; DIAS, C.C.; MURTA VALLE, M.L. Influência de Metais e de Antioxidantes na Estabilidade do Biodiesel de Soja. **Revista de Química Industrial**, n.726, p.23-28, 2010.

GALLINA, A.L. **Uma alternativa sustentável para a produção de biodiesel: *Cyperus esculentus***. 109p. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Centro Oeste, Guarapuava, 2011.

GARCIA-MESA, J. A., LUQUE DE CASTRO, M. D. E VARCARCEL, M. Factors affecting the gravimetric determination of the oxidative stability of oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, n.70, p.245-247, 1993.

HASEEB ASMA, MASJUKI HH, ANN LJ, FAZAL MA. Effect of temperature on the corrosion behavior of mild steel upon exposure to palm biodiesel. **Energy**.2011;36:3328–34.

KNOTHE, G. et al. **Manual de Biodiesel**. 1 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. 352p.

KNOTHE, G.; Fuel process. Technol. **2005**, 86, 1059.

LITWINIENKO, G.; KASPRZYSYCKA-GUTTMAN, T.; JAMANEK, D. DSC Study of Antioxidant Properties of Dihydroxyphenols. **Thermochimica Acta**, v.331, p.79-86, 1999.

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.

MARU MM, LUCCHESI MM, LEGNANI C, QUIRINO WG, BALBO A, ARANHA IB, ET AL. ACHETE. Biodiesel compatibility with carbon steel and hdpe parts. **Process Technol** **2009**;90(9):1175–82.

MCCORMICK, R.L.; RATCLIFF, M.M.; LAWRENCE, R. Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. **Fuel processing technology**, v.88, p.651-657, 2007.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N.; Renewable And Sustainable Energy Reviews **2006**, 10, 248.

MITTELBACH, M.; Bioresour. Technol. **1996**, 56, 7.

MORAIS, M. M.; PINTO, L. A. A.; ORTIZ, S. C. A.; CREXI, V. T.; SILVA, R. L.; SILVA, J. D.; Revista Instituto Adolfo Lutz **2001**, 60, 23.

OZAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G. Oxidación lipídica y nuevos métodos analíticos de detección. **Aceites e grasas** , n.2, p. 330-338, 2006.

RAMALHO, V.C.; JORGE, N. Antioxidantes Utilizados em Óleos, Gorduras e Alimentos Gordurosos. **Química Nova**, v. 29, p.755-760, 2006.

RAMOS, L.P. et al. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento**. v. 31, p. 28–37. 2003.

RODRIGUES FILHO, M.G. **Cardanol e Eugenol Modificados – Uso Como Antioxidante no Controle do Processo Oxidativo do Biodiesel de Algodão**. 2010. 121p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

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

SCHUCHARDT, U.; SERCHELLI, R.; VARGAS, R. M.; J. EDGAR, L.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 5353.

SHAHIDI, F.; JANITHA, P.K.; WANASUNDRAN, P.D. Phenolic Antioxidants. **Food Science and Nutrition**, v. 32, p.67-103, 1992.

SHARMA, Y.C, SINGH,B, UPADHYAY,S.N. **Fuel** 87. 2008 p (2355-2373)

SIMON NG, K.Y.; CLARK, B.R.; WANG, A.; SALLEY, S.O. **AIChE Annual Meeting**, Salt Lake City, Novembro de 2007.

SOBOLEV, E. P.; CHURSHUKOV, E. S.; ROZHKOV, I. V.; RUBINSHTEIN, I. A.; *Chem. Technol. Fuels Oils* **1966**, 2, 648.

VAN GERPEN, J.; *Fuel Process. Technol.* **2005**, 86, 1097.

VIOMAR, A. **Estudo das Variáveis da Produção de Biodiesel**. 2013 76 p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO. Guarapuava, PR.

XIN, J.; IMAHARA, H.; SAKA, S. Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant. **Fuel**, v.88, n.2, p.282-286, 2009

8 ANEXOS

Anexo I – Curriculum Vitae – Marcelo Eduardo Russo

Dados Pessoais

Nome: Marcelo Eduardo Russo

Nascimento: 16/05/1988 – Assis/SP – Brasil

Formação Acadêmica/Titulação

2011-2013: Mestrado em Bioenergia. Bolsista Capes.

Universidade Estadual Do Centro-Oeste – UNICENTRO, Guarapuava/PR, Brasil

Título: Estudo do comportamento oxidativo do biodiesel de soja

Orientador: Paulo Rogério Pinto Rodrigues

2011-2012: Graduação em Bacharelado em Química

Universidade Estadual Do Centro-Oeste – UNICENTRO, Guarapuava/PR, Brasil

Título: Determinação do tempo de estocagem do biodiesel de soja na presença do aço inoxidável AISI 304.

Orientador: Paulo Rogério Pinto Rodrigues

2007-2010: Graduação em Licenciatura em Química

Universidade Estadual Do Centro-Oeste – UNICENTRO, Guarapuava/PR, Brasil

Título: Desvendando a eletroquímica.

Orientador: Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Atuação Profissional

1. Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Técnico do Laboratório de Análise de Solos da UTFPR – PB.

Produção em C, T & A

Produção Bibliográfica

Trabalhos completos publicados em anais de eventos

1 - Trabalho apresentado no XI Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável, com o título “Determinação do tempo de estocagem do biodiesel de soja na presença do aço inoxidável AISI 304”, outubro/2012.