Universidade Federal do Rio de Janeiro

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia
de Processos Químicos e Bioquímicos

Escola de Química

Estudo da Influência de Ligas de Aço e Metais na Estabilidade Oxidativa do Biodiesel de Soja

Silmara Furtado da Silva

Orientadora:
Maria Letícia Murta Valle, D.Sc.

Maio de 2011

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE LIGAS DE AÇO E METAIS NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE SOJA

Silmara Furtado da Silva

Dissertação submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovada por:

Eliana Mosse Alhadeff, DSc.

Elizabeth Roditi Lachter, DSc.

Lenise de Vasconcellos Fonseca Gonçalves, DSc

Orientada por:

Maria Letícia Murta Valle, DSc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Maio de 2011

Silva, Silmara Furtado da.

Avaliação do Efeito de Ligas de Aço e Metais na Estabilidade Oxidativa do Biodiesel de Soja/ Silmara Furtado da Silva. Rio de Janeiro, UFRJ/EQ, 2011.
xiv, 117 p., il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – TPQB / Escola de Química, 2011.

Orientadora: Maria Letícia Murta Valle

1. Biodiesel de soja. 2. Antioxidantes. 3. Rancimat. 4. Metais. 5. Estabilidade.

I. Valle, Maria Letícia Murta (orientadora).
II. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – TPQB / Escola de Química.

Dedicatória

Aos meus pais, por tudo o que fizeram por mim.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me amar, estar comigo em todos os instantes e por me presentear com a vida.

Aos meus pais Alfredo e Maria Darcy, pelo eterno e valoroso incentivo ao estudo, pelas orações e por terem se privado do seu tempo comigo para que eu escrevesse esse trabalho.

Ao Leonardo, pela compreensão e apoio em tempo integral.

À Claudia Cristina e Renata, pela amizade, pelo companheirismo, pelos conselhos e pela ajuda na execução do trabalho experimental.

Aos colegas da graduação e da pós-graduação que me ajudaram com conselhos, sugestões, material para o trabalho e formatação do texto, mas, principalmente, pela amizade e pelos momentos de descontração.

À professora Maria Letícia, pelo carinho, dedicação, confiança e por ter me dado a oportunidade de trabalhar novamente em seu laboratório.

Resumo da Dissertação apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE LIGAS DE AÇO E METAIS NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE SOJA

Silmara Furtado da Silva

Maio, 2011

Orientadora: Maria Letícia Murta Valle

A degradação oxidativa do biodiesel depende de diversos fatores, dentre eles, a matéria-prima utilizada, o grau de insaturação e os contaminantes, como os metais. Conseqüentemente, tem-se o aumento da viscosidade e a elevação da acidez, que resulta na produção de gomas e de compostos poliméricos indesejáveis. O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito dos metais cobre, ferro, zinco, manganês, níquel, cobalto e cromo, e ligas metálicas (aços inox – 22 Cr, 316 e 316L – e aços-carbono – N80, P110 e 516) sobre a estabilidade oxidativa de dois biodiesel de soja, puro e em misturas com antioxidantes. Foram utilizados quatro antioxidantes comerciais: A - bifenólico, B - fenólico, C - hidroquinona + ácido cítrico e D - amina+fenol. Os testes de estabilidade à oxidação foram realizados no equipamento RANCIMAT 743 da Metrohm, segundo os procedimentos da norma EN14112. A escolha do antioxidante mais adequado está relacionada à composição química do antioxidante, à origem e ao tipo de biodiesel empregado e às impurezas presentes. Dos metais utilizados, o cobre foi o que provocou um maior decréscimo da estabilidade oxidativa, seguido do ferro e do cromo. Níquel e zinco apresentaram uma baixa atividade catalítica nas soluções. Em relação aos aços, percebe-se que as superfícies metálicas atuaram sobre o biodiesel e que o 316L foi o mais adequado para ambos os biodiesel. Os antioxidantes com estruturas bifenólica e fenólica foram eficientes sobre o contato do biodiesel com as superfícies metálicas. De um modo geral, os antioxidantes comerciais não atuaram de forma efetiva sobre os contaminantes metálicos.

Abstract of Dissertation presented to Escola de Química as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science

STUDY OF INFLUENCE OF ALLOYS AND METALS IN OXIDATIVE STABILITY OF SOYBEAN BIODIESEL

Silmara Furtado da Silva

May, 2011

Advisor: Maria Letícia Murta Valle

The oxidative degradation of biodiesel depends on several factors, among them the feedstock used, the degree of unsaturation and contaminants, like metals. Consequently, there is an increase in viscosity and acidity, which results in the production of gums and polymeric compositions. The objective was to study the effect of copper, iron, zinc, manganese, nickel, cobalt and chromium, and alloys (stainless steels - 22 Cr, 316 and 316 - and carbon steels - N80, P110 and 516) on the oxidative stability of two soybean biodiesel, pure and in mixtures with antioxidants. It was used four commercial antioxidants: A- bisphenolic, B-phenolic, C-hydroquinone+citric acid and D-amine+phenol. Stability tests were performed in the 743 Metrohm Rancimat equipment according to the procedures of the standard EN14112. The choose of the most suitable antioxidant is related to the antioxidant chemical composition, origin and type of biodiesel used and the impurities. Among the used metals, copper was the one that caused a greater decrease in oxidative stability, followed by iron and chromium. Nickel and zinc showed a low catalytic activity in solutions. Compared to steels, it was noticed that the metal surfaces acted on biodiesel and the 316L steel was suitable for both biodiesel. The bisphenolic and phenolic antioxidants structures were effective on the contact of biodiesel with the metal surfaces. In general, the commercial antioxidants did not act effectively on metal contaminants.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS viii

ÍNDICE DE TABELAS xiii

LISTA DE SIGLAS xiv

1. APRESENTAÇÃO DO TEMA 1

1.1. Introdução 1

1.2. Objetivos 3
1.2.1. Objetivo Geral 3
1.2.2. Objetivos Específicos 4

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 5

2.1. Fontes de energia 5

2.2. Óleos Vegetais 8
2.2.1. Considerações iniciais 8
2.2.2. Composição química 11
2.2.3. Uso do Óleo Vegetal como Combustível 14

2.3. Biodiesel 15
2.3.1. Considerações Iniciais 15
2.3.2. Uso e Especificação no Brasil 18
2.3.3. Oxidação 21
2.3.3.1. Mecanismo de Oxidação 22
2.3.3.2. A Abstração de Hidrogênios 25
2.3.3.3. Os Isômeros *cis e trans* 27
2.3.3.4. Produtos da Oxidação 28
2.3.3.5. Medida da Estabilidade à Oxidação 30

2.4. Antioxidantes 34
2.4.1. Considerações Iniciais 34
2.4.2. Antioxidantes Naturais e Sintéticos 34
2.4.3. Modos de Atuação 36
2.4.4. Antioxidantes Fenólicos 39
2.4.5. Antioxidantes amínicos 41

2.5. Metais 45

3. MATERIAIS E MÉTODOS 55

3.1. Materiais 55
3.1.1. Biodiesel 55
3.1.2. Antioxidantes 56
3.1.3. Metais 58
3.1.4. Corpos de prova 59

3.2. Métodos 60
3.2.1. Ensaio de estabilidade à oxidação 60
3.2.2. Preparo das misturas biodiesel/antioxidante 60
3.2.3. Preparo das misturas biodiesel/antioxidante: corpos de prova 61
3.2.4. Preparo das misturas biodiesel/antioxidante: metais 62
3.2.5. Cálculos das variações percentuais 62

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 64

4.1. Atuação dos antioxidantes sobre o biodiesel puro 64

4.2. Resultados com os corpos de prova 66
4.2.1. Biodiesel de soja IVIG 66
4.2.2. Biodiesel de soja Candeias 71
4.2.2.1. Testes sem antioxidantes 71
4.2.2.2. Testes com antioxidantes 72

4.3. Resultados com os metais 76
4.3.1. Biodiesel de soja IVIG 76
4.3.1.1. Testes com os antioxidantes 78
4.3.1.2. Efeito dos metais *versus* antioxidante 82
4.3.2. Biodiesel de soja Candeias 87
4.3.2.1. Testes com/sem os antioxidantes 87
4.3.2.2. Efeito dos metais *versus* antioxidantes 92

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES 101

5.1. Conclusões 101
5.1.1. Biodiesel IVIG 101
5.1.2. Biodiesel Candeias 102
5.1.3. Conclusões gerais 103

5.2. Sugestões 104

6. REFERÊNCIAS 105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Diversidade de matérias-primas por região. 10

Figura 2.2. A soja. 11

Figura 2.3. Molécula de um triglicerídeo. 12

Figura 2.4. Depósitos de óleo bruto de girassol no motor. 15

Figura 2.5. Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel. 16

Figura 2.6. Reação de transesterificação. 17

Figura 2.7. Mecanismo em etapas da reação de transesterificação. 18

Figura 2.8. Configurações das ligações duplas no ácido linolênico. 22

Figura 2.9. Etapas das reações de peroxidação. 24

Figura 2.10. Possíveis posições do radical livre. 26

Figura 2.11. A formação dos isômeros *cis-trans*. 27

Figura 2.12. Ordem de estabilidade para diferentes isômeros de alquenos. 28

Figura 2.13. Etapas de reações da polimerização vinílica. 30

Figura 2.14. Oxidação de ésteres na posição alílica e possíveis produtos obtidos. 30

Figura 2.15. Ilustração do ensaio de estabilidade à oxidação. 33

Figura 2.16. Gráfico gerado pelo *software* Rancimat, indicando o tempo de indução automático da amostra de biodiesel. 33

Figura 2.17. A estrutura dos tocoferóis. 35

Figura 2.18. Estrutura fenólica de alguns antioxidantes sintéticos. 36

Figura 2.19. Ciclo de autoxidação e mecanismos de ação antioxidante. 36

Figura 2.20. Estrutura do fenol e alguns dos substituintes R com os quais ele é produzido. 39

Figura 2.21. Antioxidante primário: o peróxido reativo induz à formação do radical fenoxi estável. 39

Figura 2.22. Mecanismo de atuação de um fenol impedido na desativação de radicais livres. 40

Figura 2.23. Ação estabilizante das aminas secundárias aromáticas em polímeros saturados. 42

Figura 2.24. Mecanismo proposto por Dweik e Scott para o processo de estabilização com aminas secundárias aromáticas em polímeros insaturados. 43

Figura 2.25. Efeito dos metais na estabilidade oxidativa da gordura de porco. 47

Figura 2.26. Efeito de metais no tempo de indução de amostras de biodiesel de soja e de algodão. 50

Figura 2.27. Influência da contaminação metálica na estabilidade oxidativa. 51

Figura 2.28. Influência da concentração de antioxidante na estabilidade oxidativa de formulações contaminadas com 2 mg/Kg de metais… 52

Figura 2.29. Efeito sinérgico da concentração de antioxidante e desativador de metal (5 mg/Kg) na estabilidade oxidativa de formulações contaminadas com 2 mg/Kg de metal. 53

Figura 2.30. Efeito sinérgico da concentração de antioxidante e desativador de metal (20 mg/Kg) na estabilidade oxidativa de formulações contaminadas com 2 mg/Kg de metal. 53

Figura 3.1. 2,2’-metileno-bis (4-metil-6-tert-butil fenol)..... 56

Figura 3.2. 2,6-di-tert-butil, 4-metil fenol 57

Figura 3.3. 2-tert-butilhidroquinona..... 57

Figura 3.4. N,N’-di-sec-butil-p-fenilenodiamina..... 58

Figura 3.5. Corpos de prova de aço. 59

Figura 3.6. Rancimat modelo 743, da Metrohm. 60

Figura 3.7. Célula de oxidação com corpo de prova de aço. 61

Figura 4.2. Aumento percentual do TI do biodiesel de soja Candeias na presença de antioxidantes. 65

Figura 4.3. Redução percentual do TI na presença dos corpos de prova: biodiesel IVIG com o antioxidante A. 67

Figura 4.4. Redução percentual do TI na presença dos corpos de prova: biodiesel IVIG com o antioxidante B. 68

Figura 4.5. Redução percentual do TI na presença dos corpos de prova: biodiesel IVIG com o antioxidante C. 68

Figura 4.6. Redução percentual do TI na presença dos corpos de prova: biodiesel IVIG com o antioxidante D. 69

Figura 4.7. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG na presença de corpos de prova de aço inox. 69

Figura 4.8. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG na presença de corpos de prova de aço carbono. 70

Figura 4.9. Redução percentual do TI na presença dos corpos de prova: biodiesel Candeias sem antioxidantes. 72

Figura 4.10. Redução percentual do TI na presença dos corpos de prova: biodiesel Candeias com o antioxidante A. 73

Figura 4.11. Redução percentual do TI na presença dos corpos de prova: biodiesel Candeias com o antioxidante B. 73

Figura 4.12. Redução percentual do TI na presença dos corpos de prova: biodiesel Candeias com o antioxidante C. 73

Figura 4.13. Redução percentual do TI na presença dos corpos de prova: biodiesel Candeias com o antioxidante D. 74

Figura 4.14. Redução percentual do TI do biodiesel Candeias na presença de corpos de prova de aço inox. 75

Figura 4.15. Redução percentual do TI do biodiesel Candeias na presença de corpos de prova de aço carbono. 76

Figura 4.16. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG: metais/antioxidante A. 78

Figura 4.17. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG: metais/antioxidante B. 79

Figura 4.18. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG: metais/antioxidante C. 79

Figura 4.19. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG: metais/antioxidante D. 80

Figura 4.20. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG na presença de antioxidantes e 1 mg/Kg de metais. 80

Figura 4.21. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG na presença de antioxidantes e 10 mg/Kg de metais. 81

Figura 4.22. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG na presença de antioxidantes e ferro. 82

Figura 4.23. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG na presença de antioxidantes e cromo. 83

Figura 4.24. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG na presença de antioxidantes e níquel. 84

Figura 4.25. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG na presença de antioxidantes e cobre. 85

Figura 4.26. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG na presença de antioxidantes e zinco. 85

Figura 4.27. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG na presença de antioxidantes e manganês. 86

Figura 4.28. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG na presença de antioxidantes e cobalto. 86

Figura 4.29. Redução percentual do TI na presença de metais: biodiesel Candeias sem antioxidantes. 87

Figura 4.30.Redução percentual do TI na presença de metais: biodiesel Candeias com antioxidante A. 88

Figura 4.31.Redução percentual do TI na presença de metais: biodiesel Candeias com antioxidante B. 89

Figura 4.32.Redução percentual do TI na presença de metais:biodiesel Candeias com antioxidante C. 89

Figura 4.33.Redução percentual do TI na presença de metais:biodiesel Candeias com antioxidante D. 90

Figura 4.34. Redução percentual do TI do biodiesel Candeias na presença de antioxidantes e 1 mg/Kg de metais. 90

Figura 4.35. Redução percentual do TI do biodiesel Candeias na presença de antioxidantes e 10 mg/Kg de metais. 91

Figura 4.36. Redução percentual do TI do biodiesel Candeias na presença de antioxidantes e ferro..... 93

Figura 4.37. Redução percentual do TI do biodiesel Candeias na presença de antioxidantes e cromo. 93

Figura 4.38. Redução percentual do TI do biodiesel Candeias na presença de antioxidantes e níquel. 94

Figura 4.39. Redução percentual do TI do biodiesel Candeias na presença de antioxidantes e cobre. 94

Figura 4.40. Redução percentual do TI do biodiesel Candeias na presença de antioxidantes e zinco..... 95

Figura 4.41. Redução percentual do TI do biodiesel Candeias na presença de antioxidantes e manganês. 96

Figura 4.42. Redução percentual do TI do biodiesel Candeias na presença de antioxidantes e cobalto. 96

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Produtividade média e o teor médio em óleo 10

Tabela 2.2. Composição de ácidos graxos do óleo de soja 13

Tabela 2.3. Especificação do biodiesel..... 20

Tabela 2.4. Energias de ligação de algumas ligações químicas mais freqüentes em biodiesel e seus produtos de oxidação 44

Tabela 2.5. Valores OSI de 5g de oleato de metila a 90ºC na presença de metais..... 48

Tabela 3.1. Propriedades dos biodiesel IVIG e Candeias..... 55

Tabela 3.2. Composição química dos aços (%p/p) [(1)] 59

Tabela 4.1. Resultados obtidos no ensaio de estabilidade à oxidação com os biodiesel IVIG e Candeias..... 65

Tabela 4.2. Dados obtidos do ensaio de estabilidade oxidativa com biodiesel de soja IVIG na presença de corpos de prova e antioxidantes 67

Tabela 4.3.Resultados obtidos do ensaio de estabilidade oxidativa com biodiesel de soja Candeias puro na presença de corpos de prova. 71

Tabela 4.4. Dados obtidos do ensaio de estabilidade oxidativa com biodiesel de soja Candeias na presença de corpos de prova e antioxidantes 72

Tabela 4.5. Dados de TI obtidos do ensaio de estabilidade oxidativa com biodiesel de soja IVIG na presença de metais e antioxidantes - ND indica que o valor não foi detectado 77

Tabela 4.6. Dados de TI obtidos do ensaio de estabilidade oxidativa com biodiesel de soja Candeias na presença de metais, com ou sem antioxidantes 92

LISTA DE SIGLAS

ABNT	**Associação Brasileira de Normas Técnicas**
ANP	**Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**
AOCS	**American Oil Chemists' Society**
ASTM	**American Society for Testing and Materials**
BHA	**2,3-tert-4-metil-metoxifenol**
BHT	**3,5-di-tertbutil-4-hidroxitolueno**
BIOSTAB	**Biodiesel Stability**
EPE	**Empresa de Pesquisa Energética**
CEN	**Comité Européen de Normalisation**
CNPE	**Conselho Nacional de Política Energética**
DOU	**Diário Oficial da União**
EDTA	**Ácido etileno diamino tetra acético**
FAME	**Fatty Acid Methyl Esters**
ISO	**International Organization for Standardization**
IVIG	**Instituto Virtual Internacional de Mudanças Globais**
MAPA	**Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**
OSI	**Oil Stability Index**
PG	**3,4,5-ácido trihidroxibenzóico-propil galato**
PRÓ-ÁLCOOL	**Programa Nacional do Álcool**
PRÓ-ÓLEO	**Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Carburantes**
SIN	**Sistema Interligado Nacional**
TBHQ	**Tert-butil-hidroquinona**

1. APRESENTAÇÃO DO TEMA

1.1. Introdução

Há algumas décadas, o mundo tem buscado um desenvolvimento sustentável, ambientalmente correto, socialmente justo e economicamente viável. No entanto, a maior parte de toda a energia mundialmente consumida provém do petróleo, do carvão e do gás natural, que são fontes limitadas e com previsão de esgotamento em um futuro próximo (GOMES, 2009). Na tentativa de superar o desafio de atender à crescente demanda por energia, de forma sustentável e com o menor impacto ao ambiente, existe uma crescente motivação para o desenvolvimento de tecnologias que permitam utilizar fontes renováveis de energia e possam substituir os combustíveis fósseis, mesmo que parcialmente. É nesse contexto que os biocombustíveis têm despertado mais interesse e suas pesquisas vêm se aprofundando sobremaneira.

Estudos realizados por Pryde em 1983 mostraram que os triglicerídeos de óleos vegetais e gorduras animais seriam uma alternativa promissora. Entretanto, os principais inconvenientes para o seu uso direto como combustíveis eram a alta viscosidade, as baixas volatilidade e capacidade de lubrificação, a polimerização durante a estocagem e a quantidade significativa de resíduos de carbono após a combustão. Por essa razão, o desenvolvimento de derivados de óleos vegetais e gorduras animais mais similares às características dos derivados de petróleo tem sido amplamente estudado (FUKUDA *et al.*, 2001). Para se tornar compatível com os motores a diesel, o óleo vegetal (ou a gordura animal) precisa passar por uma reação de transesterificação para se obter o biodiesel.

O emprego do biodiesel tem crescido no mundo inteiro, uma vez que a cadeia de produção deste biocombustível apresenta um potencial promissor em vários setores, como o social, o ambiental e o tecnológico (SRISVASTAVA *et al.*, 2000). Além disso, possui características que o tornam uma alternativa interessante aos combustíveis

fósseis, dentre elas, a redução da emissão de CO_2, SO_X e hidrocarbonetos aromáticos durante o processo de combustão, embora seja observado um aumento de NO_X, se comparado ao óleo diesel (ABREU *et al.*, 2004).

Dezenas de espécies vegetais brasileiras podem ser usadas na produção do biodiesel, dentre elas a soja, o dendê, o girassol, o babaçu, o amendoim e a mamona. No Brasil, o biodiesel deve atender à especificação estabelecida pela Resolução ANP nº07/2008 (ANP, 2011 (a)).

O biodiesel tende a sofrer alterações nas suas propriedades ao longo do tempo porque está sujeito a reações de natureza hidrolítica, microbiológica e oxidativa com o meio ambiente. Tais alterações se caracterizam por processos de degradação que podem ser acelerados pela exposição ao ar, à umidade, à luz, ao calor ou a ambientes contaminados por microrganismos. Esses processos dependem dos seguintes fatores: natureza do óleo vegetal ou gordura animal utilizados na sua produção; grau de insaturação dos ésteres graxos que compõem o biodiesel; processo de produção utilizado para a sua síntese; umidade; temperatura; luminosidade e presença de antioxidantes intrínsecos ou sintéticos.

Dentre as implicações negativas da oxidação do biodiesel, pode-se destacar o aumento da viscosidade devido à formação de compostos poliméricos indesejáveis, e a elevação da acidez resultante da formação de ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas de cadeia curta.

A estabilidade à oxidação é, portanto, um parâmetro relevante para a análise da qualidade do biodiesel. Baseia-se na metodologia de ensaio acelerado de oxidação originalmente proposta por Hardorn e Zurcher em 1974, também conhecida como método Rancimat. Por este método, estabelecido pela Resolução ANP, é possível avaliar os diferentes tipos de óleos vegetais e biodiesel quanto a alterações na composição e à eficiência da adição de antioxidantes e ao efeito de contaminantes (CAVALCANTI *et al.*, 2006).

Dentre os principais fatores que aceleram a perda de estabilidade do biodiesel, estão os metais. Estes metais estão presentes nos tanques de estocagem que

podem ser de aço inox ou aço-carbono. A sua atuação se dá pelo contato direto do combustível com a superfície do tanque ou pela presença de sedimentos metálicos na massa líquida. Estes últimos são provenientes do processo de oxidação das paredes do tanque, da unidade de produção do biodiesel ou da etapa de transporte e manipulação do produto.

Dependendo da sua concentração e das condições adversas a que os tanques são submetidos, os sedimentos metálicos podem acelerar significativamente a degradação do biodiesel da mesma forma que a composição dos aços utilizados na construção dos reservatórios. Os fatores que contribuem ainda mais para este processo são a contaminação por água, a formação de microrganismos e a temperatura de estocagem. Por isso, antioxidantes são adicionados para minimizar os efeitos sinérgicos e negativos destes fatores.

É crescente o interesse em estudos envolvendo os fatores que influenciam a oxidação do biodiesel e a formulação de antioxidantes específicos para este combustível. Estes estudos requerem o conhecimento do mecanismo de atuação de diferentes metais e da interação biodiesel/antioxidante/metal. Como resultado, poderão ser propostas melhorias no revestimento dos tanques de armazenagem, o que acarretará economia na sua manutenção e na preservação da qualidade do combustível.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo Geral

Avaliar o efeito de metais sobre a estabilidade oxidativa de dois tipos de biodiesel metílico de soja, na presença ou não de antioxidantes, utilizando a metodologia estabelecida pela norma EN14112. Os metais estão sob a forma de sais dos íons metálicos e de ligas de aço.

Os contaminantes metálicos estudados são sete metais de transição componentes de ligas de aço (ferro, cromo, cobalto, níquel, manganês e cobre) e o zinco, presente

nos processos de galvanização. As ligas metálicas foram os aços-carbono (516, N80 e P110) e os aços inox (316L, 316 e 22Cr).

1.2.2. Objetivos Específicos

- Correlacionar o efeito da composição química dos antioxidantes com a sua atuação sobre o tempo de indução do biodiesel.
- Avaliar o efeito de metais de transição e ligas metálicas na estabilidade oxidativa do biodiesel.
- Estudar a influência da composição do biodiesel na atuação dos antioxidantes, com e sem a presença de metais.
- Selecionar os antioxidantes e os aços mais adequados ao uso com o biodiesel.
- Correlacionar a estabilidade oxidativa do biodiesel com o teor de contaminantes metálicos.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Fontes de energia

O Brasil encontra-se em um período de desenvolvimento econômico e de produção de energia. Em 2006, o país inverteu a balança de importação de petróleo e hoje tem a possibilidade de se tornar um grande produtor de petróleo e gás natural com atuação internacional.

Segundo dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), as reservas provadas em todas as bacias brasileiras (marítimas e terrestres) alcançaram 13.986 bilhões de barris em 2010, onde 93,5% se localiza no mar (campos *offshore*), e os 6,5% restantes localizados em campos terrestres. Em relação ao gás natural, cerca de 81,8% das reservas brasileiras se localizam em campos *offshore* e 18,2% em campos terrestres.

O carvão mineral foi o primeiro combustível fóssil a ser utilizado em larga escala e ainda ocupa uma posição de destaque no cenário mundial (SILVA e ZHU, 2009). A sua utilização no Brasil restringe-se ao uso do carvão metalúrgico, importado em sua totalidade e utilizado predominantemente do setor siderúrgico (VICHI e MANSOR, 2009).

O gás natural não teve muita importância na matriz energética nacional até o ano de 1990. Esse cenário começou a mudar devido às descobertas de gás na bacia de Campos e ao racionamento de energia elétrica, que impulsionaram a importância do gás natural na matriz energética. As reservas de gás natural brasileiras saltaram de 220 bilhões de m^3 em 1996 para aproximadamente 417 bilhões de m^3 em 2010, representando um aumento de 41%, segundo dados da ANP (BRONZATTI e NETO, 2008; ANP, 2010 (a)).

Atualmente, o Brasil é o terceiro maior produtor de energia hidráulica do mundo, ficando atrás apenas da China e do Canadá. Entre 1975 e 2005, a potência

instalada evoluiu de 13.724 MW para quase 69.000 MW (BRONZATTI e NETO, 2008). Sua participação na matriz energética brasileira corresponde a 76,9% da eletricidade gerada (EPE, 2010).

O uso de energia nuclear no Brasil iniciou-se com a entrada em operação da usina Angra 1, com potência instalada de 657MW. A usina Angra 2, com 1350MW, iniciou plenamente as atividades no ano de 2000 com um fator de disponibilidade de 60%. De acordo com o Balanço Energético Nacional de 2010, a energia nuclear representa 2,5% da oferta de eletricidade no ano de 2009 (EPE, 2010; BRONZATTI e NETO, 2008).

A energia solar é o tipo de energia primária mais abundante para o nosso planeta. No Brasil, a capacidade instalada está estimada entre 12 e 15 MW igualmente divididos entre sistemas de telecomunicações e sistemas rurais remotos (HOTZA e COSTA, 2008).

A energia eólica também apresenta um grande potencial. No Brasil, o potencial eólico é de 143 GW, dos quais 30 GW poderiam ser efetivamente transformados em projetos em médio prazo (SANTOS, 2010).

O principal produto derivado do petróleo consumido no Brasil é o óleo diesel. Este combustível apresentou um consumo em torno de 49 milhões de m^3 cúbicos em 2010 (ANP, 2010 (b)). É utilizado em motores de combustão interna e inigção por compressão, empregados nas mais diversas aplicações: automóveis, ônibus, caminhões, locomotivas, máquinas de grande porte e navios (GALVÃO, 2007). Por não ser renovável e ecologicamente correto, o seu uso contínuo pode gerar futuras crises energéticas e agravar ainda mais os problemas ambientais existentes. Na queima destes combustíveis, são emitidos poluentes, tais como dióxido e monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e compostos sulfurados, todos esses diretamente associados às causas do efeito estufa e da chuva ácida (ALTIPARMAK *et al.*, 2007).

Medidas preventivas têm sido elaboradas desde a década de 1990 a fim de amenizar os efeitos causados por essas emissões. Dentre as existentes, pode-se

citar o cumprimento do Protocolo de Kyoto e a intensificação do uso de energias renováveis na matriz energética.

O Protocolo de Kyoto foi estabelecido em 1997 em Kyoto, no Japão, e assinado por 84 países. Trata-se de um acordo internacional para reduzir as emissões de gases-estufa dos países industrializados e para garantir um modelo de desenvolvimento limpo aos países em desenvolvimento.

O documento prevê que, entre 2008 e 2012, os países desenvolvidos reduzam suas emissões em 5,2% em relações aos níveis medidos em 1990 (COPELAND e TAYLOS, 2005). Além disso, impõe níveis diferenciados de reduções para 38 países, considerados os principais emissores de gases-estufa. Para os países da União Européia, foi estabelecida a redução de 8% com relação às emissões de gases em 1990; para os Estados Unidos, a diminuição prevista foi de 7% e, para o Japão, de 6% (EDERINGTON *et al.*, 2005; CAPLAN *et al.*, 2003). O Brasil ocupa a 17ª posição na lista, apesar de estar entre os vinte maiores poluidores. A sua emissão *per capita* é de 0,48 toneladas anuais.

Além da redução das emissões de gases, o protocolo de Kyoto estabelece outras medidas, como o estímulo à substituição do uso dos derivados de petróleo pela energia elétrica e gás natural.

Tendo em vista os problemas causados pelo uso abusivo e exclusivo de energias fósseis, despertou-se para a necessidade de desenvolver energias alternativas sustentáveis que causem menor impacto ambiental.

Uma das energias renováveis que tem sido enfoque de muitos estudos é a biomassa, destacando-se os biocombustíveis. Eles podem ser definidos como combustíveis renováveis derivados de matéria-prima biológica, que inclui o etanol, o biodiesel e o biogás (metanol).

O etanol é o biocombustível mais utilizado atualmente e possui a produção que mais cresce no mundo. Os maiores produtores mundiais são os Estados Unidos, o Brasil e a China. É produzido a partir da cana-de-açúcar (Brasil) e do milho (Estados

Unidos), embora possam ser usados outros insumos, como cereais e resíduos da agricultura.

A produção de biodiesel utiliza óleos vegetais e gorduras animais como matérias-primas. A Lei nº 11.097 determina que todo óleo diesel vendido no Brasil deve ser constituído pela mistura de óleo diesel/biodiesel, combustível comercial composto de (100-X)% em volume de óleo diesel e X% em volume de biodiesel, que deverá atender à regulamentação vigente. Atualmente, é adicionado biodiesel ao óleo diesel na proporção de 5% em volume. O Brasil ocupa uma posição favorável diante dessa realidade devido à sua extensão territorial com potencial agrícola para produção de oleaginosas, bem como para a criação de animais e, conseqüentemente, a produção de sebo (SANTOS, 2010).

2.2. Óleos Vegetais

2.2.1. Considerações iniciais

A idéia de utilizar óleos vegetais como matéria-prima para combustíveis surgiu em 1985. Rudolf Diesel inventou um motor de injeção direta que funcionava à base de uma variedade de óleos vegetais. Em 1900, o mesmo Diesel apresentou um protótipo de motor na Exposição Universal de Paris, o qual foi acionado com óleo de amendoim. Além deste, foi usado também óleo cru (petróleo filtrado) e óleo de peixe como combustível (GOMES, 2009).

Na década de 1930, o governo francês incentivava as experiências com o óleo de amendoim, visando conquistar a independência energética, pois esta cultura era muito difundida em suas colônias na África.

Durante a 2ª Guerra Mundial, houve uma limitação das rotas de abastecimento, fato que causou uma escassez de combustíveis e estimulou pesquisas na área com o intuito de descobrir e desenvolver novos substitutos para o petróleo. O combustível de origem vegetal foi extensamente utilizado em países como China, Índia e Bélgica. Em 1941 e 1942, havia uma linha de ônibus entre Bruxelas e Louvain que utilizava

combustível obtido a partir do óleo de palma (KNOTHE, 2001). Contudo, motores com combustíveis alternativos aos derivados de petróleo praticamente desapareceram do mercado automotivo e ferroviário após o fim da 2ª Guerra. A importação a preço acessível de petróleo do Oriente Médio e de seus derivados que, possuem viscosidade menor que a dos óleos vegetais, fortaleceram essa opção. Tal fato inibiu o pleno desenvolvimento de quaisquer outras tecnologias até a crise do petróleo, na década de 1970 (SILVA, 2008).

Em resposta ao desabastecimento de petróleo ocorrido nas décadas de 1970 e 1980, o governo brasileiro criou o Programa Nacional do Álcool (PRO-ÁLCOOL) (GOLDEMBERG *et al.*, 2004) e o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Carburantes (PRO-ÓLEO). Previa-se a regulamentação de uma mistura de 30% de óleo vegetal, ou algum derivado, no óleo diesel e uma substituição integral a longo prazo. No escopo deste programa de governo, foi proposta, como alternativa tecnológica, a transesterificação ou alcoólise de diversos óleos ou gorduras oriundos da atividade agrícola e do setor extrativista (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007).

O Brasil possui características favoráveis ao cultivo de variadas culturas com potencial para produção de biocombustível devido às suas extensão territorial e localização geográfica. A Figura 2.1 mostra as principais oleaginosas utilizadas na produção de biocombustível por região brasileira.

No norte, o dendê se apresenta como uma opção, pois existe mais de 50 milhões de hectares de áreas desmatadas, grande parte das quais com aptidão para o seu plantio. Além disto, a região norte propicia o aproveitamento de espécies, como a palma e o babaçu, e permite a recuperação de áreas degradadas, a integração lavoura-pecuária-floresta, a geração de energia elétrica em áreas remotas e de difícil acesso (o caso da Amazônia), e a produção de energia para barcos e embarcações.

Nas regiões centro-oeste, sudeste e sul do Brasil, as principais oleaginosas cultivadas são a soja, o girassol, o algodão e a canola. Apresentam características favoráveis ao seu aproveitamento, como a integração lavoura-pecuária (ABREU *et al.*, 2010).

Fonte: ABREU *et al.*, 2010

Figura 2.1. Diversidade de matérias-primas por região.

A Tabela 2.1 indica a produtividade média e o teor médio de óleo das principais oleaginosas disponíveis no Brasil.

Tabela 2.1. Produtividade média e o teor médio em óleo

Cultura	Produtividade média de grãos (kg/ha)	Teor médio de óleo (%)
Soja	2800	20
Dendê	15000	26
Girassol	1800	45
Amendoim	2400	45
Canola	1500	38
Algodão	1900	19
Mamona	1000	48
Pinhão-Manso	5000	38

Fonte: Adaptado de MAPA, 2007

A soja (Figura 2.2) é uma oleaginosa originária do sudeste asiático e cultivada na China, Japão e Coréia. Ingressou na América do Norte, na América do Sul e em quase todos os países da Europa e da África durante a 1ª Guerra Mundial. Ao lado do arroz, do milho e do trigo, é uma das principais lavouras do planeta.

Fonte: Agrocim

Figura 2.2. A soja.

No Brasil, o cultivo da soja começou em 1908 pelos imigrantes japoneses no estado de São Paulo. Com o crescente interesse da indústria de óleo e a demanda do mercado internacional, passou a ser cultivada no Rio Grande do Sul. É um dos principais produtos agrícolas do Brasil, possuindo um papel expressivo na área social. A sua importância econômica é determinada pelo seu elevado potencial produtivo, sua característica agronômica favorável e por sua composição química (SOARES, 2004).

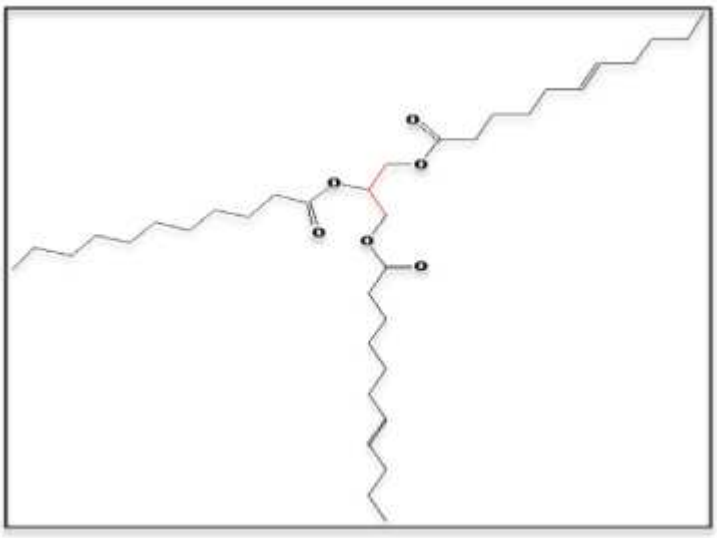
A motivação para o uso da soja é o valor de seus subprodutos (farelo e proteínas de soja). O farelo de soja e as proteínas possuem valor de mercado superior ao do óleo de soja. Com isso, o óleo de soja tornou-se o subproduto do farelo e das proteínas. (FURIGO JÚNIOR *et al.*, 2007).

2.2.2. Composição química

A qualidade do biodiesel produzido depende da composição química dos óleos utilizados. Essa composição varia de acordo com a origem do óleo vegetal, com o tipo de oleaginosa e seus tratos culturais, condições de clima e adubação, além de outros fatores.

Basicamente, existem duas grandes classes de componentes nos óleos vegetais: os triglicerídeos e os não-glicerídeos. Os triglicerídeos podem ser formados por três ácidos graxos iguais ou diferentes, que podem ser saturados ou insaturados, sendo os últimos mais reativos devido às duplas ligações. As demais substâncias

presentes nos óleos vegetais são constituídas por uma mistura de mono e diglicerídeos, ácidos graxos livres, glicolipídios, fosfolipídios e esteróis (ABREU *et al.*, 2010). A Figura 2.3 mostra a estrutura química de um triglicerídeo.



Fonte: ABREU *et al.*, 2010

Figura 2.3. Molécula de um triglicerídeo.
Em vermelho, o esqueleto básico de glicerol e as três cadeias de ácidos graxos.

A seguir, tem-se um resumo das principais características dos componentes mais significativos.

- Ácidos graxos

Estão presentes em proporções que variam entre menos de 1% e até aproximadamente 30% (m/v) do óleo bruto. São compostos formados por uma cadeia carbônica de onde deriva a propriedade lipossolúvel e por um grupo carboxila terminal que provoca propriedades ácidas.

Os ácidos graxos mais conhecidos são aqueles com comprimento de cadeia entre 12 e 22 átomos de carbono. Os mesmos reagem com as bases iônicas formando sabões, sendo este um inconveniente para a produção de biodiesel (SILVA, 2006). São classificados em saturados, monoinsaturados e polinsaturados. Essa diferença de tamanho, grau e posição da insaturação na molécula confere propriedades físicas e químicas distintas dos óleos vegetais (BELITZ e GROSCH, 1997).

A Tabela 2.2 apresenta a composição percentual dos ácidos graxos, em % peso/peso, do óleo de soja, onde a estrutura de um ácido graxo está indicada por uma notação simplificada. Escreve-se o número de átomos de carbono seguido de dois pontos e, depois, um número que indica quantas insaturações estão presentes na molécula.

Tabela 2.2. Composição de ácidos graxos do óleo de soja

Ácidos graxos	Concentração (%)
Láurico, C12:0	ND - 0,1
Mirístico, C14:0	ND - 0,2
Palmítico, C16:0	8,0 - 13,5
Palmitoléico, C16:1	ND - 0,2
Esteárico, C18:0	2,0 - 5,4
Oléico, C18:1	17,0 - 30,0
Linoléico, C18:2	48,0 - 59,0
Linolênico, C18:3	4,5 - 11,0
Araquídico, C20:0	0,1 - 0,6
Gadoléico, C20:1	ND - 0,5
Behênico, C22:0	ND - 0,7
Erúcico, C22:1	ND - 0,3
Lignocérico, C24:0	ND - 0,5

ND: Não-detectável

Fonte: Adaptado de CODEX-STAN 210, 2005

Vê-se, a partir da Tabela 2.2, que os ácidos esteárico, linolênico, palmítico, oléico e linoléico são predominantes no óleo de soja.

- Componentes minoritários

Além dos ácidos graxos, existem componentes não-glicerídicos, tais como: fitoesteróis, ceras, hidrocarbonetos, carotenóides (β- caroteno), tocoferóis e fosfatídeos. Dentre estes, merecem destaque os tocoferóis e os fosfatídeos.

Os tocoferóis são antioxidantes naturais que conferem maior estabilidade oxidativa aos óleos brutos. No entanto, durante as etapas de refino, especialmente na neutralização e na clarificação, há uma perda desses agentes e os óleos vegetais passam a apresentar menor estabilidade à oxidação. Esta tendência, que afeta a vida útil do óleo para fins alimentícios, também pode ser transferida para o éster

obtido via transesterificação, constituindo-se em problema crítico para a viabilidade técnica do biodiesel.

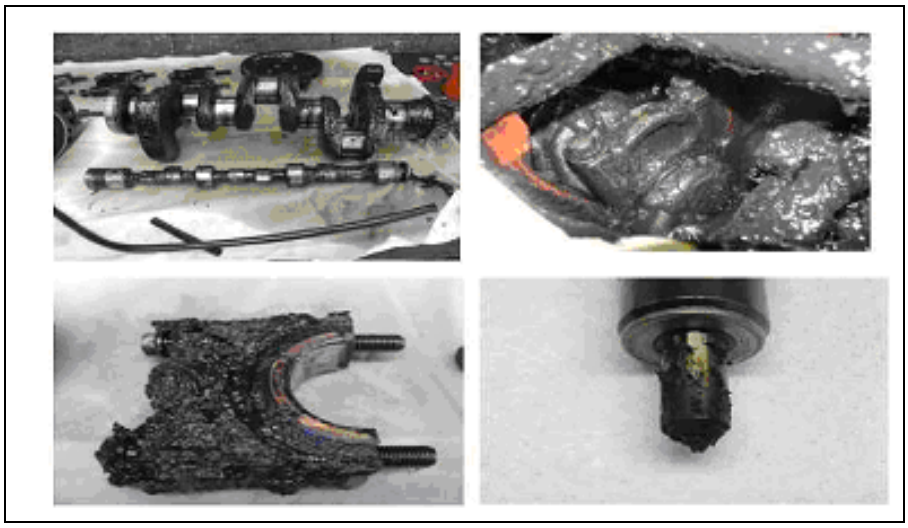
Os fosfatídeos são moléculas de glicerol esterificadas com ácidos graxos e ácido fosfórico. No óleo de soja bruto, esses componentes são representados por lecitinas, cefalinas e pelo fosfatidil-inositol, que correspondem, em média, a 2,1% de sua composição química (MORETTO e FETT, 1998).

2.2.3. Uso do Óleo Vegetal como Combustível

A justificativa para o uso de óleos vegetais como combustível é atribuída ao fato destes serem produtos naturais, renováveis, biodegradáveis e com elevado valor energético. Além disto, são isentos de enxofre e aromáticos. (FANGRUI e HANNA, 1999).

Apesar de ser favorável, do ponto de vista energético, a utilização direta de óleos vegetais em motores a diesel acarreta problemas. Alguns óleos apresentam propriedades inadequadas como biocombustível, impedindo seu uso direto em motores do ciclo diesel, tais como o alto índice de iodo e a viscosidade muito alta. Por exemplo, o óleo de mamona é muito viscoso (~239 mm^2/s) e os seus ésteres graxos possuem viscosidade (~14 mm^2/s) superior aos limites estabelecidos pela especificação do motor (2,0 – 5,0 mm^2/s) (SAAD *et al.*, 2006).

Estudos realizados com diversos óleos vegetais mostraram que a sua combustão direta conduz a uma série de problemas: carbonização na câmara de injeção, resistência à ejeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do cárter, contaminação do óleo lubrificante, entre outros. As causas destes problemas foram atribuídas à oxidação dos triglicerídeos, que conduz à formação de depósitos (goma). A Figura 2.4 mostra algumas conseqüências do acúmulo de produtos de oxidação de óleo de girassol em motor diesel.



Fonte: IAPAR, 2005

Figura 2.4. Depósitos de óleo bruto de girassol no motor.

Desta forma, várias metodologias têm sido utilizadas no sentido de corrigir ou aproximar as propriedades do óleo vegetal em relação às do diesel. Em meados da década de 1970, surgiram as primeiras propostas de modificação de óleos vegetais pelo processo químico de transesterificação dos óleos vegetais e/ou gorduras animais a ésteres graxos (biodiesel) (KNOTHE e STEIDLEY, 2005).

2.3. Biodiesel

2.3.1. Considerações Iniciais

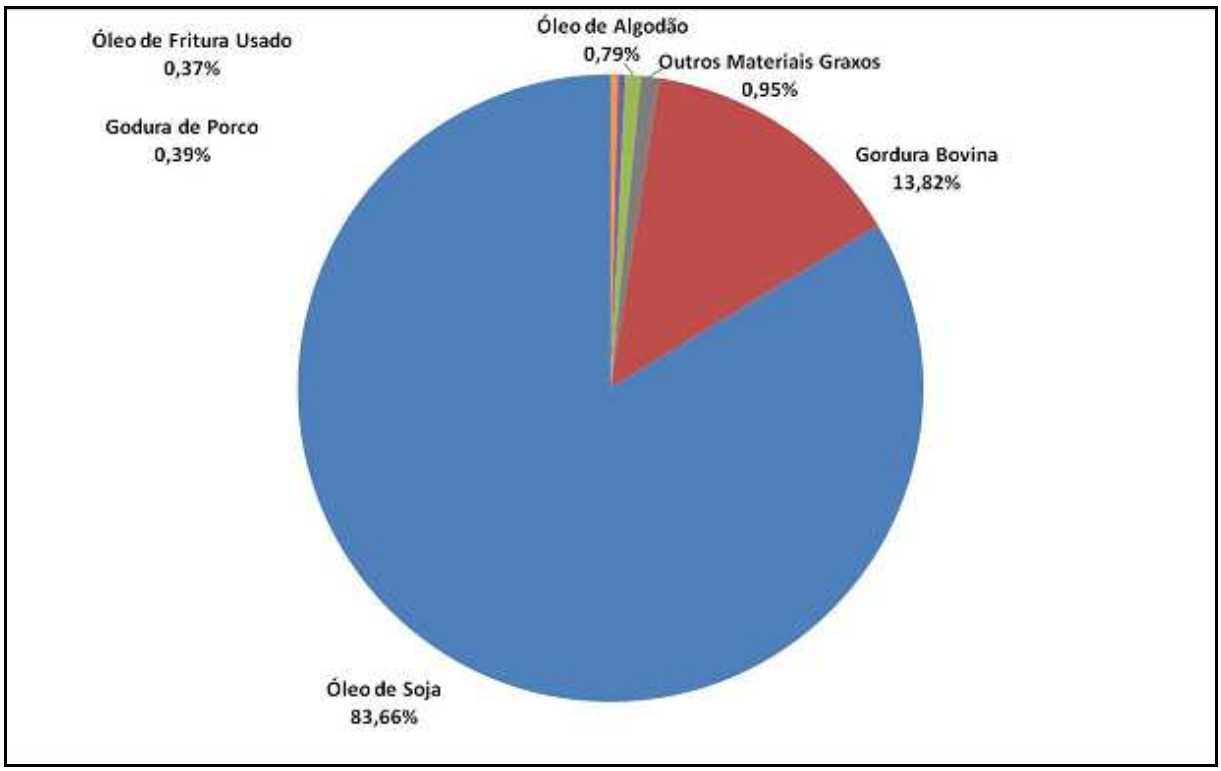
A ANP, pela lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, definiu o biodiesel como:

> Biocombustível derivado da biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente um combustível fóssil.

O grande mercado energético brasileiro e mundial poderá dar sustentação a um imenso programa de geração de emprego e renda a partir da produção do biodiesel. Estudos desenvolvidos pelos Ministérios do Desenvolvimento Agrário, da Agricultura,

Pecuária e Abastecimento, da Integração Nacional e das Cidades mostram que a cada 1% de substituição de óleo diesel por biodiesel, produzido com a participação da agricultura familiar, podem ser gerados cerca de 45 mil empregos no campo (POUSA *et al.*, 2007).

Dentre as principais matérias-primas utilizadas para a produção do biodiesel brasileiro, a soja se destaca como principal produto, contribuindo com cerca de 84% do óleo produzido. Essa cultura tem uma cadeia produtiva organizada e está no limite da fronteira tecnológica mundial. Hoje, o Brasil é o segundo maior produtor mundial dessa oleaginosa (ANP, 2011 (b)). A Figura 2.5 apresenta os percentuais de matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel referentes ao ano de 2010 e a Tabela 2.3 indica a produtividade média e o teor médio de óleo das principais oleaginosas disponíveis no Brasil.

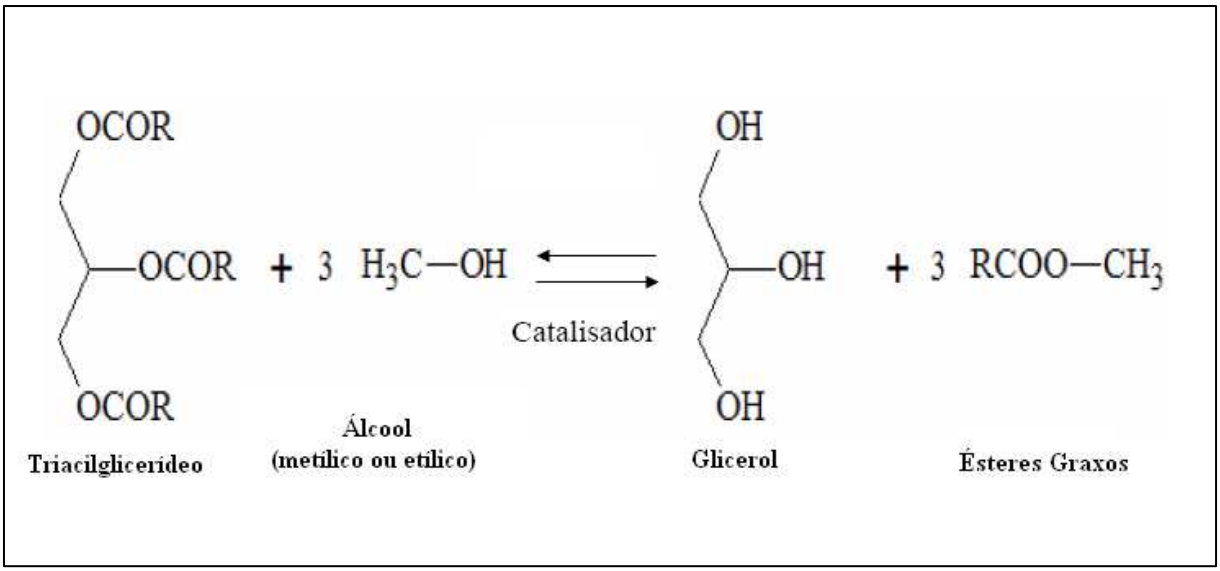


Fonte: ANP, 2011(b)

Figura 2.5. Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel.

Existem vários processos de produção do biodiesel. Atualmente, a transesterificação é o método mais utilizado em todo o mundo. Dessa reação obtém-se uma mistura de

ésteres alquílicos de ácidos graxos, denominada biodiesel, e glicerol, conforme ilustra a Figura 2.6 (TAPANES *et al.*, 2008; SUAREZ *et al.*, 2007).



Fonte: Adaptado de Knothe *et al.*, 2006

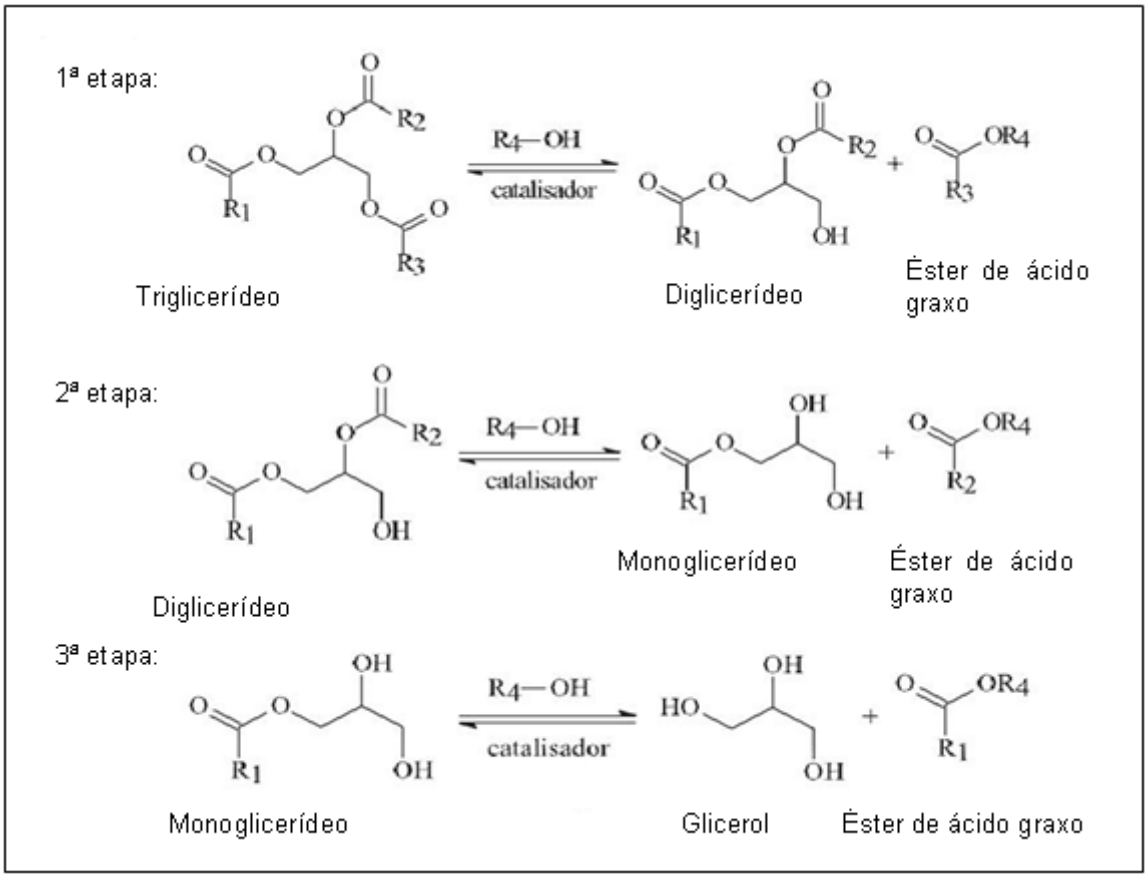
Figura 2.6. Reação de transesterificação.

R é uma cadeia carbônica de qualquer ácido graxo.

Nesta reação é promovida a quebra da molécula do triglicerídeo por uma seqüência de três reações reversíveis e consecutivas, onde os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários. O mecanismo reacional está apresentado na Figura 2.7.

Vê-se que, inicialmente, a molécula de triacilglicerídeo é convertida em diglicerídeo, depois em monoglicerídeo e, por último, em glicerol, produzindo um mol de éster a cada etapa reacional. A glicerina é considerada um sub-produto (CANDEIA, 2008; SUAREZ *et al.*, 2007).

A transesterificação de óleos e gorduras pode ser afetada por vários fatores. Os mais importantes são: presença de ácidos graxos livres, umidade, tipo de álcool utilizado, razão molar álcool/óleo, concentração e tipo de catalisador, tempo e temperatura de reação (DEMIRBAS, 2008).



Fonte: Adaptado de SUAREZ *et al.*, 2007

Figura 2.7. Mecanismo em etapas da reação de transesterificação.

2.3.2. Uso e Especificação no Brasil

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), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009. 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 (a)).

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel no mundo, apresentando uma produção de 170.475 m^3 em fevereiro desse ano. Por essas

razões, o estabelecimento de padrões de qualidade para o biodiesel é uma das maiores preocupações do governo brasileiro (ANP, 2011 (b)).

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 flexibilizações 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). As especificações para o biodiesel B100 (Resolução nº04 da ANP, de 02/02/2010) comercializado em território nacional para uso automotivo na proporção de 5% em volume ao óleo diesel encontram-se na Tabela 2.3 (ANP, 2011 (c)).

Diante de todos estes parâmetros, uma das grandes preocupações é com a estabilidade oxidativa. 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.

Tabela 2.3. Especificação do biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20º C	kg/m³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40ºC	mm²/s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	ºC	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 ºC, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	ºC	19 (7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (8)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 15771	6584 (8) -	EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 -	6584 (8)	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (5)	% massa	Anotar	15342 15344	6584 (8)	- - EN 14105 (8)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (5)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110ºC, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (8)

(1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.

Fonte: Resolução ANP Nº 4/2010 – DOU 03.02.2010 (ANP, 2011 (c))

2.3.3. Oxidação

Com a elevação da demanda pelo biodiesel e da sua capacidade de produção, crescente atenção tem sido dada aos efeitos causados pela oxidação, durante o armazenamento, na qualidade do biodiesel combustível.

Durante a sua estocagem, o biodiesel se degrada. Esta degradação acarreta alterações nas suas propriedades ao longo do tempo devido a reações de natureza hidrolítica, microbiológica e oxidativa. Tais alterações são aceleradas pela exposição ao ar, umidade, metais, luz, calor e a ambientes contaminados por microrganismos.

Dentre as implicações negativas 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).

Na maioria desses óleos, as insaturações apresentam uma configuração metilênica interrompida (COWAN, 1979; FORMO *et al*., 1979), conforme a apresentada na Figura 2.8 para o ácido linolênico. Contudo, o arranjo conjugado das ligações duplas é o mais termodinamicamente estável devido à estabilização parcial provocada pela deslocalização dos elétrons da ligação π (CAREY, 1987).

O rearranjo espontâneo da configuração metilênica interrompida para a configuração conjugada não ocorre em temperaturas baixas devido à alta energia de ativação associada à quebra e reestruturação das ligações π (COWAN, 1954).

Fonte: Adaptado de COWAN, 1979; FORMO *et al*., 1979

Figura 2.8. Configurações das ligações duplas no ácido linolênico.

2.3.3.1. Mecanismo de Oxidação

O mecanismo da oxidação das cadeias hidrocarbônicas dos óleos vegetais está bem estabelecido na literatura desde meados da década de cinqüenta. Porém, trata-se de um item bastante pesquisado pela comunidade científica devido aos diversos fatores e suas combinações que aceleram a oxidação do biodiesel, assim como o aprimoramento das técnicas de detecção dos produtos formados.

A química de degradação do biodiesel é a mesma que a do óleo vegetal do qual ele procede, pois as insaturações presentes nos óleos não são alteradas durante a reação de transesterificação. É um processo complexo e que depende da natureza dos óleos vegetais utilizados na sua produção, da configuração da(s) ligação (ões) dupla(s), da proporção dos ésteres que o compõem, umidade, da temperatura, do tempo de estocagem e da presença de antioxidantes (naturais ou sintéticos) (SwRI, 2005).

As reações de oxidações do biodiesel podem ser de natureza hidrolítica ou oxidativa:

- *Degradação hidrolítica*:

A degradação hidrolítica pode ser de caráter enzimático ou não-enzimático. A degradação enzimática ocorre ou pela ação de lipases presentes nas sementes de oleaginosas ou pela ação microbiana (processos fermentativos), que hidrolisam os óleos vegetais e produzem ácidos graxos livres. A condição ótima de ação está situada em torno de pH 7 e 37ºC, sendo que os substratos de origem vegetal têm melhor atuação em meios ligeiramente ácidos (MORETTO e FETT, 1998).

A degradação hidrolítica não-enzimática se dá na presença de água e sua ocorrência depende, principalmente, das condições de processamento e/ou estocagem do combustível. A contaminação do biodiesel com glicerol, mono e diacilglicerídeos (intermediários da reação de transesterificação) tem sido considerada uma das principais causas da ocorrência deste tipo de degradação, pois formam emulsões com a água (KNOTHE *et al.*, 2005).

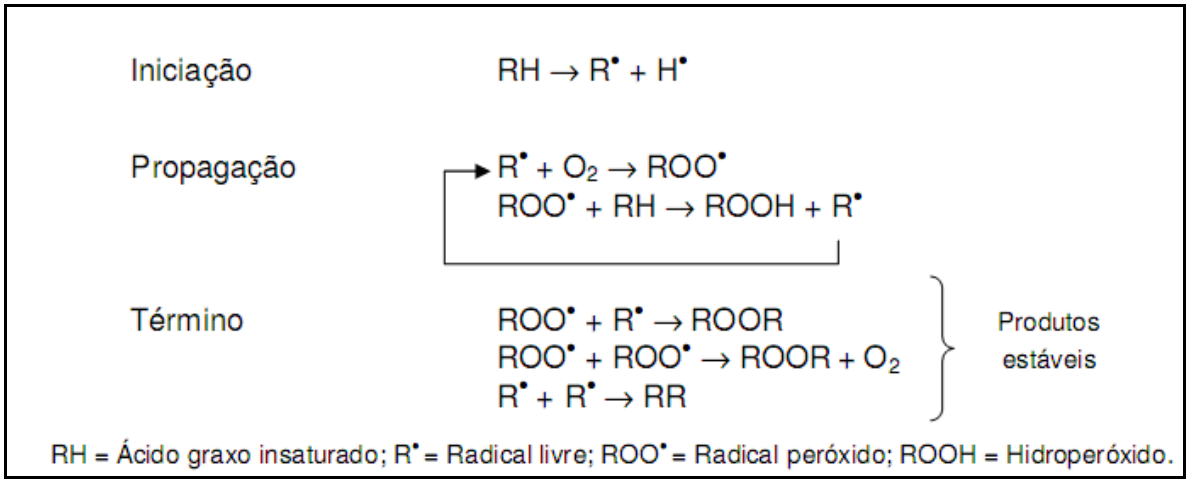
- *Degradação oxidativa:*

Está diretamente relacionada à disponibilidade de ar e à presença de compostos insaturados, sendo que o desencadeamento desse processo pode ocorrer via fotoxidação ou autoxidação.

O mecanismo de fotoxidacão de compostos insaturados é promovido pela radiação ultravioleta em presença de fotossensibilizadores (como a clorofila, a mioglobina ou a riboflavina). Estes absorvem a energia de comprimento de onda na faixa do visível e a transferem para o oxigênio triplete ($^3O_2$), gerando o estado singlete ($^1O_2$) (BERGER e HAMILTON, 1998). Nesse mecanismo, a molécula de oxigênio apresenta-se no estado triplete fundamental, onde dois de seus elétrons de maior energia tem spins paralelos em orbitais moleculares diferentes (espécie paramagnética). Quando este estado recebe energia da radiação ultravioleta, na presença de fotossensibilizadores, há formação de oxigênio singlete altamente reativo. A sua maior reatividade deve-se aos dois elétrons de forma antiparalela no mesmo orbital molecular (espécie diamagnética). Esse oxigênio é mais eletrofílico que o oxigênio triplete e reage cerca de 1.500 vezes mais rápido com os ácidos

graxos insaturados (GORDON, 2001). Os produtos de degradação obtidos são diferentes para cada tipo de oxigênio.

A autoxidação é o principal mecanismo de oxidação de óleos. Trata-se de uma reação em cadeia que envolve o oxigênio triplete. A seqüência de reações inter-relacionadas para explicar este mecanismo foi proposta por Farme e colaboradores em 1942. Na Figura 2.9 encontra-se esquematizada uma adaptação da seqüência de reações sugerida por esses pesquisadores.



Fonte: Adaptado de FORMO *et al*., 1979

Figura 2.9. Etapas das reações de peroxidação.

Como pode ser observado, trata-se de uma reação em cadeia constituída por três etapas distintas: iniciação, propagação e terminação.

Iniciação – ocorre a formação dos radicais livres do éster graxo devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico na molécula do ácido graxo (TOLEDO *et al*., 1985). Essa remoção ocorre por meio de agentes iniciadores, tais como: temperatura (caso ela seja uma das variáveis do processo), radiação UV, os peróxidos presentes no meio reacional ou metais, por exemplo (SwRI, 2005). A natureza exata da etapa de iniciação não é inteiramente compreendida, embora seja conhecido que essa etapa é favorecida por radicais, como aqueles produzidos pela decomposição, catalisada por metais, dos hidroperóxidos pré-formados. Os hidroperóxidos estão presentes freqüentemente em óleos e gorduras cujas condições de estocagem e manuseio não

são adequados. Esses hidroperóxidos formados são alílicos à insaturação olefínica e instáveis, transformando-se rapidamente em outros compostos (GUNSTONE, 1984).

Propagação – os radicais livres formados (R●) são suscetíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, sendo convertidos em radicais peróxidos (ROO●). O radical peróxido reage com o éster graxo, formando os hidroperóxidos (ROOH). Deste modo, formam-se os produtos primários da oxidação (peróxidos e hidroperóxidos), cujas estruturas dependem da natureza dos ésteres graxos presentes. A entalpia dessa etapa da reação é relativamente baixa, se comparada com a da iniciação. Logo, as reações são mais rápidas porque a abstração do hidrogênio do éster graxo pelo radical peróxido ocorre preferencialmente em carbonos onde a energia de dissociação das ligações é baixa. Esses carbonos ocupam uma posição dialílica, isto é, aquela referente ao grupo metileno entre dois grupos alquenos do éster graxo poliinsaturado (GORDON, 2001). Os radicais livres formados atuam como propagadores da reação, resultando em um processo autocatalítico (TOLEDO *et al.*, 1985).

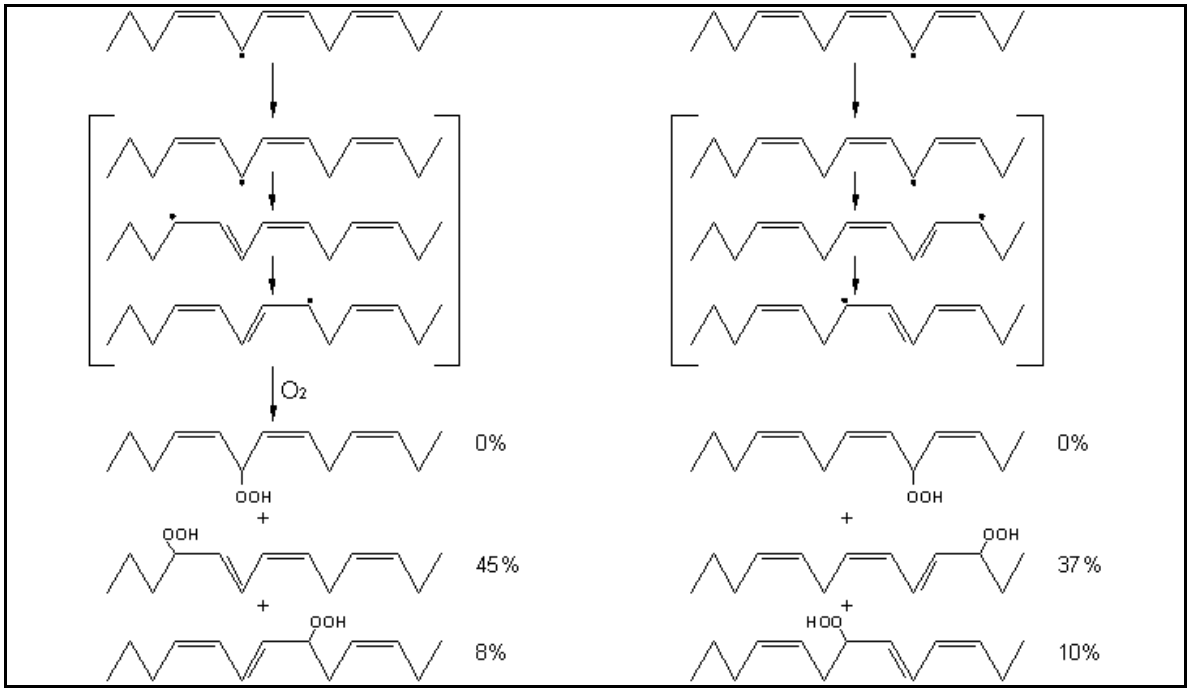
Término – dois radicais combinam-se, originando produtos estáveis advindos da cisão e do rearranjo dos radicais livres ou dos hidroperóxidos (SILVA *et al.*, 1999). Inicialmente, os hidroperóxidos formados durante a oxidação geram aldeídos, ácidos carboxílicos de cadeia curta e outros compostos oxigenados como produtos do processo de oxidação em cadeia (FREEDMAN *et al.*, 1989). Entretanto, as duplas ligações também podem ser orientadas a reações de polimerização que originam produtos de maior massa molar e, eventualmente, a um aumento da viscosidade do biodiesel. Isto pode ocasionar a formação de espécies insolúveis que poderão entupir linhas e bombas de combustível (GALVÃO, 2007).

2.3.3.2. A Abstração de Hidrogênios

Os hidrogênios ligados a carbonos alílicos a insaturações são mais facilmente abstraídos que os hidrogênios ligados a carbonos não-alílicos ou a carbonos pertencentes à ligação dupla. A estabilidade da ressonância do sistema π de elétrons da insaturação torna o hidrogênio do carbono alílico propriamente mais positivo e, portanto, mais fácil de ser abstraído quando na presença de agentes

iniciadores da oxidação. Carbonos alílicos a duas insaturações são extremamente suscetíveis à abstração de hidrogênios (COSGROVE *et al.*, 1987; KNOTHE e DUNN, 2003).

A Figura 2.10 mostra as posições do radical livre nos dois carbonos mais suscetíveis à ocorrência da reação, os radicais livres formados e os hidroperóxidos resultantes, utilizando como substrato uma cadeia alifática contendo o mesmo número de insaturações que o ácido linolênico (18:3).



Fonte: COSGROVE *et al.*, 1987; KNOTHE e DUNN, 2003

Figura 2.10. Possíveis posições do radical livre.

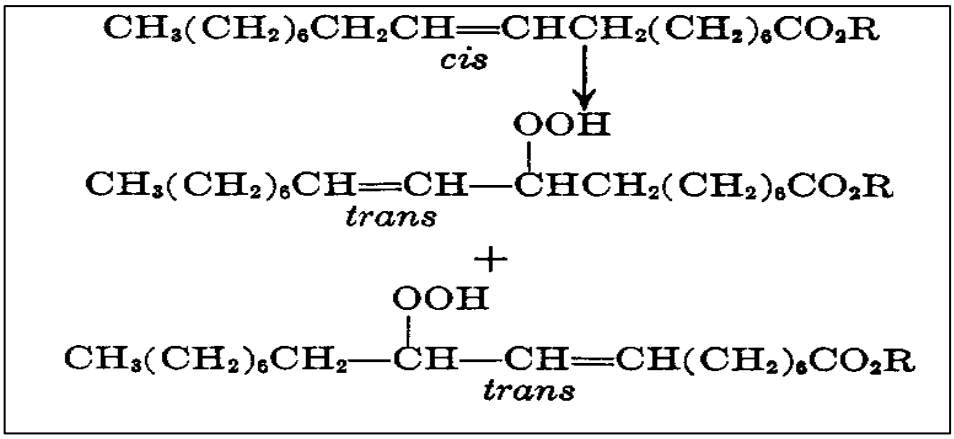
Pode-se observar que os hidroperóxidos resultantes mantêm o mesmo número de ligações duplas que a cadeia do ácido graxo original. Contudo, dois terços do total dos possíveis hidroperóxidos contêm polinsaturações que não são totalmente metilênicas-interrompidas, isto é, apresentam um dieno conjugado na sua estrutura. Os dienos conjugados concentram a carga negativa em torno das suas ligações π e o hidrogênio do carbono alílico ao dieno fica mais positivo e suscetível à abstração. É exatamente nessa posição que o hidroperóxido forma-se preferencialmente. O mesmo acontece quando o ácido linoléico (18:2) é oxidado (GUNSTONE, 1984).

A taxa de oxidação dos ácidos graxos polinsaturados e puros, como medida do consumo de oxigênio em sistemas fechados, é proporcional ao número de carbonos bialílicos presentes (COSGROVE *et al.*, 1987). Quando o teor dos ácidos linoléico (18:2) e linolênico (18:3) no biodiesel aumenta, a estabilidade à oxidação diminui. Se o biodiesel for modificado quimicamente para reduzir a sua poliinsaturação - utilizando métodos como a hidrogenação, por exemplo -, a estabilidade à oxidação aumenta (NEFF *et al.*, 1993).

2.3.3.3. Os Isômeros *cis e trans*

Viu-se que o número e a posição das insaturações presentes em uma molécula de biodiesel afetam a sua taxa de oxidação. Entretanto, a geometria dessas insaturações também influi em seu processo de degradação. Entende-se por geometria as configurações *cis* e *trans* das insaturações.

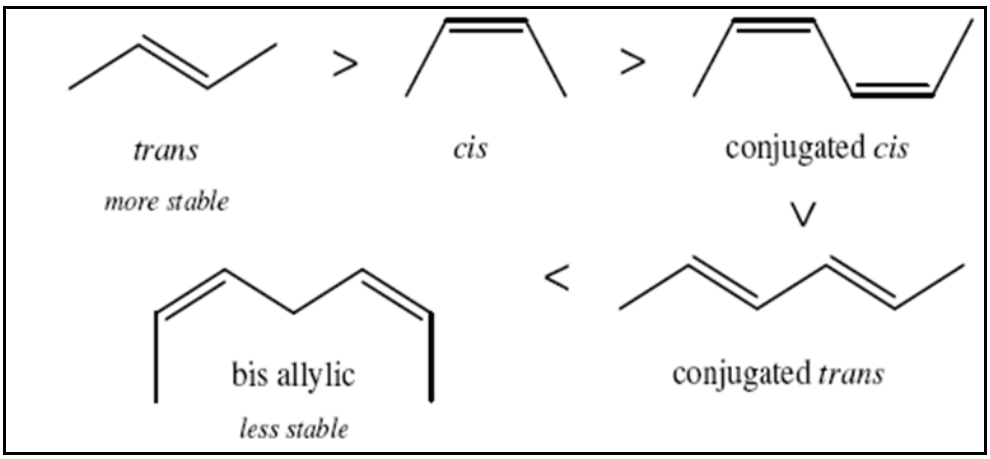
Como a reação de oxidação consiste na abstração do hidrogênio do grupo metilênico ativado seguida da formação de peróxido, pode-se esperar um equilíbrio das formas *cis-cis* e *cis-trans* na mistura, pois existem, para cada insaturação, duas posições para a formação dos peróxidos. Isso explica a instabilidade dos hidroperóxidos quando isolados de uma mistura reacional: são revertidos para uma mistura de dois hidroperóxidos (WEXLER, 1964). Na Figura 2.11, estão indicados os possíveis hidroperóxidos formados quando uma olefina *cis-cis* é transformada em uma *cis-trans.*



Fonte: WEXLER, 1964

Figura 2.11. A formação dos isômeros *cis-trans*.

É importante ressaltar que, enquanto uma única insaturação *trans* é mais estável que uma insaturação *cis*, as insaturações *trans* conjugadas são mais sensíveis à oxidação que as insaturações *cis*. A Figura 2.12 indica a ordem de estabilidade dediferentes geometrias e posições das insaturações.



Fonte: BERTHIAUME e TREMBLAY, 2006

Figura 2.12. Ordem de estabilidade para diferentes isômeros de alquenos.

2.3.3.4. Produtos da Oxidação

Foi visto que, no decorrer do processo de oxidação do biodiesel, a concentração de hidroperóxidos aumenta. Estudos têm mostrado que, ao longo desse processo, a concentração de hidroperóxidos pode se desenvolver de duas maneiras: a sua concentração pode aumentar, atingir um patamar e se manter em um estado estacionário; ou a sua concentração aumenta, atinge um pico e, então, decresce (PASCHKE e WHEELER, 1944; DU PLESSIS *et al.*, 1985; BONDIOLI *et al.,* 2003).

As razões pelas quais esses dois comportamentos existem não estão esclarecidas. Contudo, fatores como a disponibilidade de oxigênio, a temperatura, a pré-oxidação da amostra e a presença de metais que catalisam a decomposição dos hidroperóxidos podem explicá-lo. Se não houver oxigênio suficiente, a formação dos hidroperóxidos pode ser retardada ou, até mesmo, interrompida. No caso de interrupção, a etapa seguinte de reação é a decomposição dos hidroperóxidos formados. Esse comportamento tende a causar um pico na concentração de hidroperóxidos, seguido do seu decréscimo. Similarmente, em altas temperaturas ou

na presença de metais que decompõem hidroperóxidos - como o cobre e o ferro -, a taxa de decomposição de hidroperóxidos aumenta rapidamente, atinge um pico e, em seguida, observa-se um rápido decréscimo da sua concentração (PASCHKE e WHEELER, 1944).

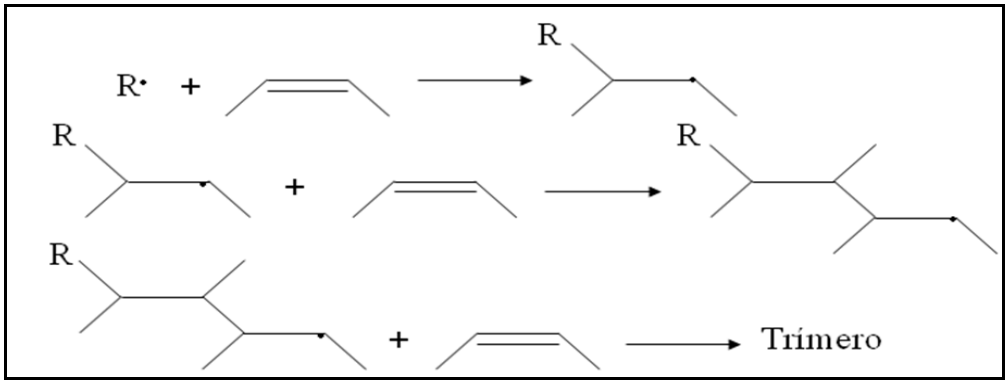
Os hidroperóxidos se decompõem para formar, principalmente, aldeídos como hexenal (ANDERSON e LINGNERT, 1998), heptenal, propanal, hexanal e 2,4-heptadienal (NEFF *et al.,* 1994), assim como pentano, álcoois alifáticos, ácido fórmico e formiatos de alquila (DE MAN *et al.*, 1987).

Após a sua decomposição, ocorre uma ligação entre as cadeias de ácidos graxos e posterior formação de espécies de alta massa molecular. A polimerização vinílica tem sido proposta como um mecanismo por meio do qual oligômeros de elevada massa molecular de óleos ou ésteres graxos podem ser formados.

Na presença de oxigênio, cadeias de ácidos graxos são ligadas entre si por ligações do tipo C-O-C e C-C. Quando a decomposição do hidroperóxido ocorre sob uma atmosfera inerte ou sob temperaturas elevadas, as ligações do tipo C-C são observadas nos polímeros resultantes. No mecanismo de polimerização vinílica, mostrado na Figura 2.13, um radical carbônico livre ataca diretamente um carbono olefínico para criar uma ligação C-C e outro radical livre. O radical carbônico pode abstrair um hidrogênio de outra molécula ou continuar o processo, sendo adicionado a outro carbono olefínico de um óleo ou éster graxo. Estas etapas de reação não ultrapassam a formação de trímeros e tetrâmeros (FORMO *et al*., 1979).

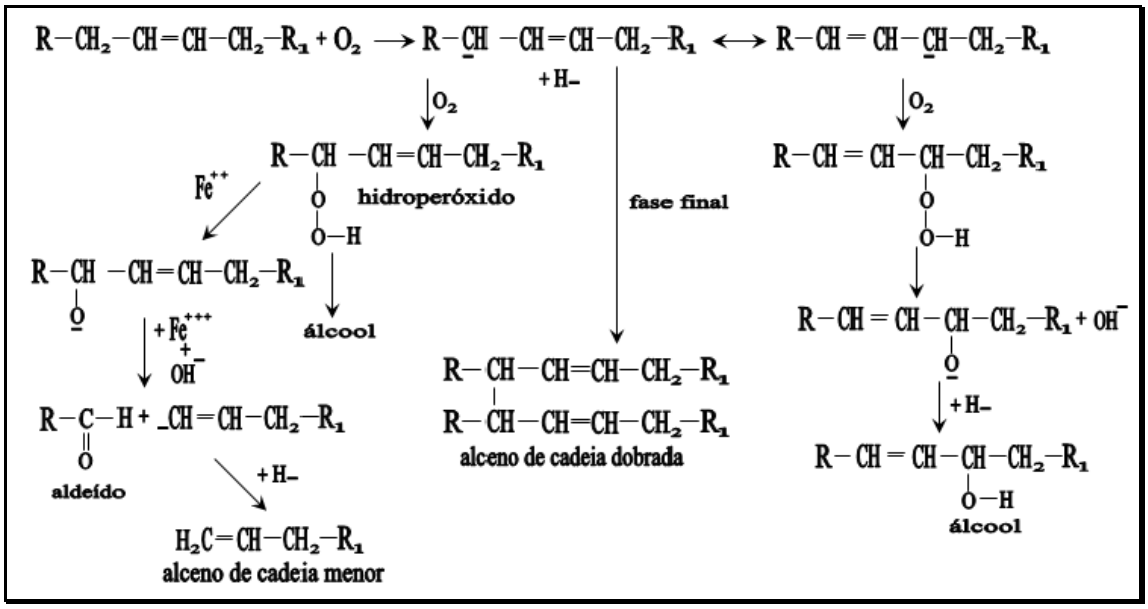
Para evitar a autoxidação do biodiesel, é necessário diminuir a incidência de todos os fatores que a favorecem, ou seja, as fontes de energia (temperatura e luz), responsáveis pelo desencadeamento do processo de formação de radicais livres, a presença de metais no óleo, bem como o contato com oxigênio. A Figura 2.14 mostra os possíveis produtos de oxidação formados devido à presença de alguns agentes, como metais, oxigênio ou meio ácido.

Além disto, também é possível bloquear a formação de radicais livres por meio de substâncias antioxidantes, as quais, em pequenas quantidades, atuam no processo de oxidação (COSGROVE et al, 1987).



Fonte: Adaptado de FORMO *et al.*, 1979

Figura 2.13. Etapas de reações da polimerização vinílica.



Fonte: Adaptado de KOCHHAR e GERTZ, 2004

Figura 2.14. Oxidação de ésteres na posição alílica e possíveis produtos obtidos.

2.3.3.5. Medida da Estabilidade à Oxidação

Existem duas possibilidades de medida de estabilidade à oxidação: aplicação dos métodos tradicionais do óleo diesel ou dos métodos padrões de análise de óleos e gorduras.

Algumas referências citam que os métodos ASTM tradicionais aplicados à estabilidade à estocagem do diesel podem ser usados na avaliação do biodiesel e as suas misturas. Entretanto, estes testes só podem ser empregados após algumas modificações.

Embora Stavinoha *et al*. (1998, 1999, 2000) recomendem os métodos modificados baseados nas normas ASTM D2274 (Oxidation Stability of Distillate Fuel Oil (Accelerated Method), D4625 (Diesel Storage Stability at 43℃) ou ASTM D6468 (High Temperature Stability of Distillate Fuels) para aplicação ao biodiesel, o método D2274 mostrou pouca precisão ao correlacionar dados industriais (MONYEM *et al.*, 2000; GILES, 2003; WESTBROOK, 2003). Segundo Bondioli *et al*. (2002), ambos os métodos D2274 e D6468 não são adequados ao biodiesel.

Dentre os três métodos sugeridos, o D4625 apresenta uma melhor correlação com o comportamento do biodiesel e ainda é utilizado na avaliação da estabilidade à estocagem deste produto (WESTBROOK, 2003; GILES, 2003). Este método, porém, requer longos períodos de teste impedindo-o de ser adaptado a um rápido monitoramento da estocagem do combustível (MONYEM *et al.*, 2000; STAVINOHA *et al.*, 2000; BONDIOLI *et al.*, 2002).

Considerando que os métodos tradicionais do óleo diesel não são viáveis, os métodos padrões para óleos e gorduras têm sido os mais utilizados. Viu-se que, pelo fato da química de degradação do biodiesel ser a mesma que a do óleo graxo do qual ele é derivado, o mecanismo de oxidação do biodiesel envolve apenas o ataque do oxigênio à cadeia hidrocarbônica. Além disso, as insaturações não sofrem alterações durante a reação de transesterificação. Por isso, o que se aplica a óleos vegetais e gorduras é, também, aplicado ao biodiesel. Dentre os métodos existentes, o mais usado para biodiesel é aquele que se baseia no parâmetro Oil Stability Index (OSI), segundo a norma da American Oil Chemists' Society (AOCS) e o método Cd12b-92 (VERLEYEN *et al*., 2005).

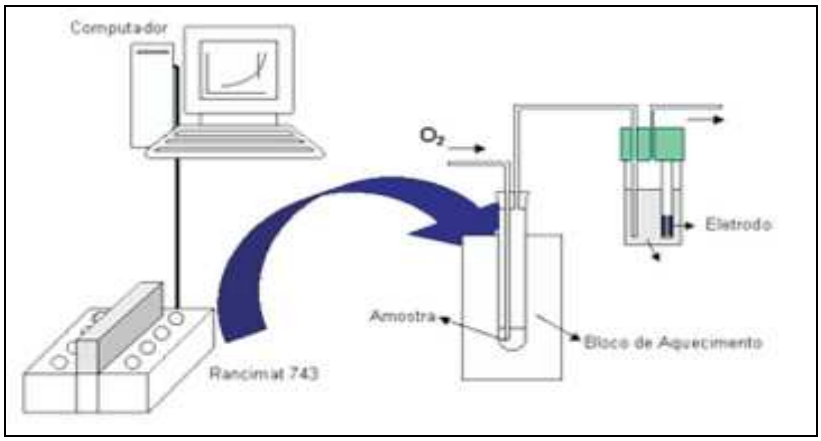
A análise do OSI pode ser feita pelo Rancimat ou em outro instrumento de determinação da estabilidade oxidativa. O projeto Biodiesel Stability (BIOSTAB) estabeleceu as bases do método EN14112: Fat and Oil Derivatives – Fatty Acid

Methyl Esters (FAME) – Determination of Oxidation Stability (Accelerated Oxidation Test). Esse método é equivalente ao padrão AOCS Cd 12b-92 (PRANKL, 2002 e 2005). Em 2006, o método EN14112 foi incorporado à norma ASTM D6751 para a especificação do biodiesel nos EUA, onde o valor mínimo para o OSI é de 3h (BONDIOLI *et al.*, 2002; LACOSTE *et al.*, 2003).

A ANP especifica a norma EN14112 (ver o item 2.3.2, Tabela 2.3) para a determinação da estabilidade à oxidação do biodiesel. Nesta norma, utiliza-se o equipamento Rancimat, cujo princípio foi originalmente desenvolvido por Hadorn e Zurcher (1974). Expressa a estabilidade à oxidação dos ácidos graxos em termos de período (ou tempo) de indução 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 ºC 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. Para uma melhor compreensão do método, a Figura 2.15 mostra uma ilustração do ensaio de estabilidade descrito.

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.



Fonte: DE MAN e DE MAN, 1984

Figura 2.15. Ilustração do ensaio de estabilidade à oxidação.

Para calcular o tempo de indução a partir da curva de condutividade elétrica (µs) *versus* tempo, constroem-se duas tangentes, uma inclinada e a outra nivelada à curva, que se interceptam num ponto que corresponde, na escala de tempo, ao tempo de indução (Figura 2.16).

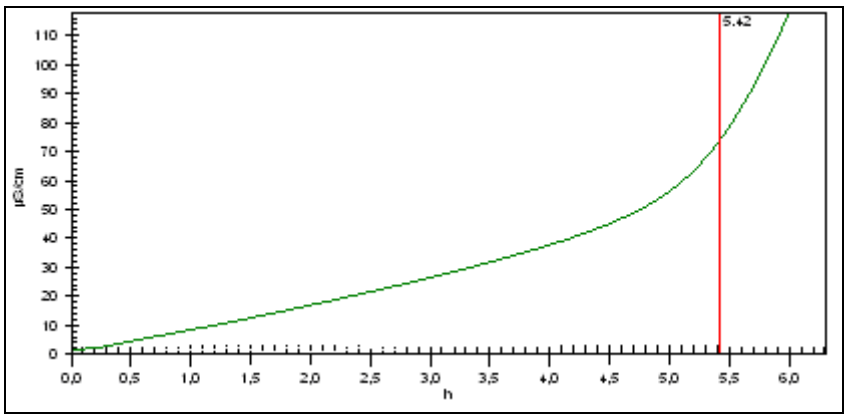


Figura 2.16. Gráfico gerado pelo *software* Rancimat, indicando o tempo de indução automático da amostra de biodiesel.

Abaixo deste ponto, praticamente, não existe formação de compostos secundários de oxidação, enquanto que acima do mesmo ocorre rápido aumento da taxa de oxidação, do índice de peróxido, da absorção de oxigênio e de formação de voláteis (ANTONIASSI, 2001).

2.4. Antioxidantes

2.4.1. Considerações Iniciais

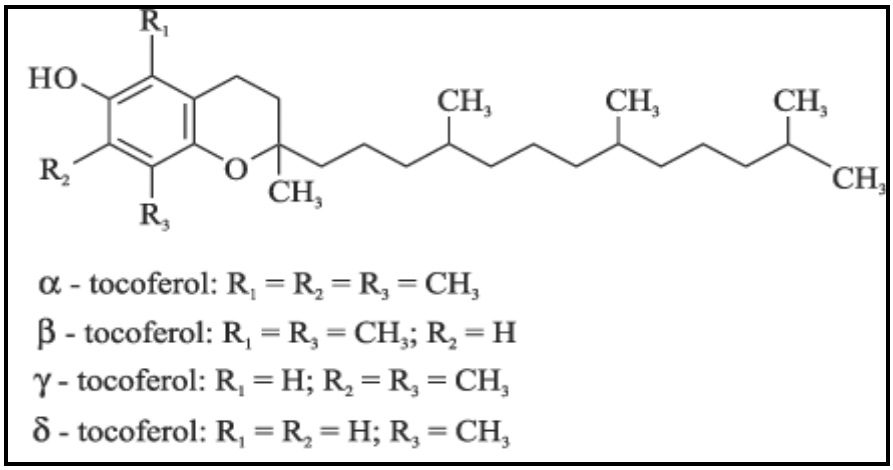
Na tentativa de controlar os processos oxidativos, destaca-se o uso de antioxidantes, substâncias ou mistura de substâncias químicas adicionadas em pequenas proporções a produtos industriais, com o objetivo de conferir funcionalidade, desempenho e requisitos de qualidade. De forma geral, essas substâncias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

2.4.2. Antioxidantes Naturais e Sintéticos

Os óleos vegetais usualmente contêm antioxidantes de ocorrência natural, como os tocoferóis, flavonóides e carotenóides.

O tocoferol, por ser um dos melhores antioxidantes naturais, é amplamente utilizado como um inibidor de oxidação de óleos e gorduras. Estão presentes de forma natural na maioria dos óleos vegetais, em alguns tipos de pescado e, atualmente, são sintetizados. Existem quatro tipos segundo a localização dos grupos metila no anel: α, β, γ e δ (Figura 2.17). A atividade antioxidante dos tocoferóis deve-se, principalmente, à capacidade de doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres, interrompendo a propagação em cadeia (GALVÃO, 2007).

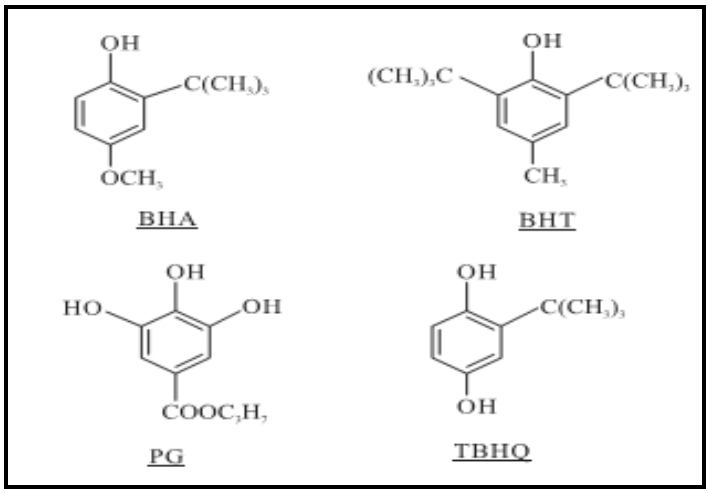


Fonte: Galvão, 2007

Figura 2.17. A estrutura dos tocoferóis.

Alguns processos de produção de óleos vegetais incluem uma etapa de destilação para sua purificação. O biodiesel obtido a partir destes óleos normalmente possui pouco ou nada de antioxidantes naturais, tornando-se menos estável (McCORMICK *et al.*, 2007). 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-tertbutil-4-hidroxitolueno (BHT), 2,3-tertbutil-4-metil-metoxifenol (BHA), 3,4,5-ácido trihidroxibenzóico-propil galato (PG) e tertbutil-hidroquinona (TBHQ) (METTELBACH e SCHOBER, 2003; SHAHIDI *et al.*, 1992). As suas estruturas podem ser visualizadas na Figura 2.18.

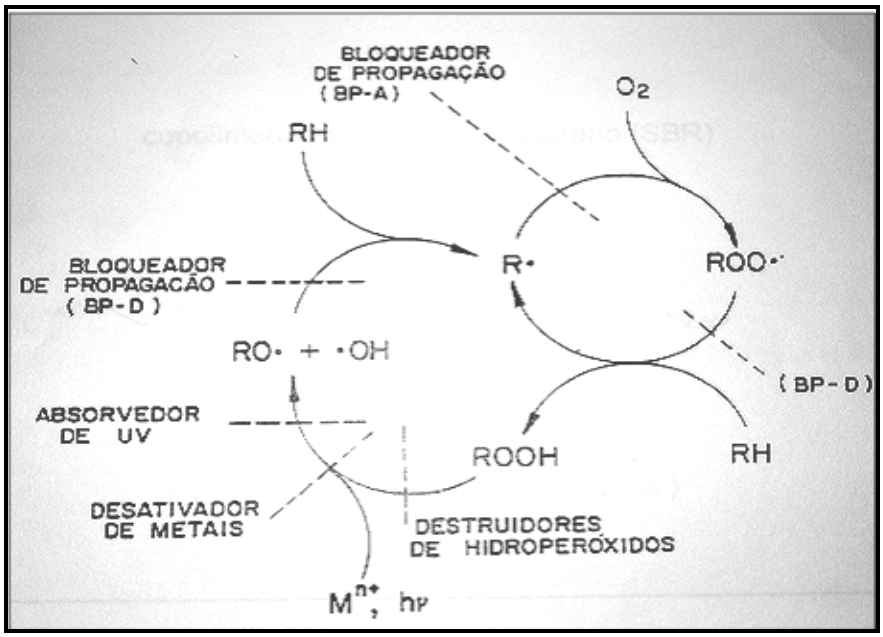


Fonte: RAMALHO e JORGE, 2006

Figura 2.18. Estrutura fenólica de alguns antioxidantes sintéticos.

2.4.3. Modos de Atuação

Os antioxidantes têm diferentes modos de atuação quando colocados na presença de biodiesel: podem bloquear a etapa de propagação, destruir os hidroperóxidos, absorver luz ultravioleta ou minimizar o efeito da ação de metais (quelantes de metais), conforme ilustrado na Figura 2.19.



Fonte: CIBA – GEIGY QUÍMICA S.A., 1991

Figura 2.19. Ciclo de autoxidação e mecanismos de ação antioxidante.

Independentemente do modo de atuação, o que se observa é o aumento do tempo de indução do biodiesel na presença de antioxidantes. Em todos os casos, eles interrompem a seqüência de propagação, aumentando o tempo da etapa de terminação (GUNSTONE, 1984).

De um modo geral, os antioxidantes existentes no mercado são misturas de um antioxidante primário com um secundário. Considerando o radical proveniente da insaturação no biodiesel, R●, a atuação de um antioxidante primário XH se passa segundo as seguintes reações:

$$\mathbf{R\bullet + XH \rightarrow R'H + X\bullet}$$
$$\mathbf{ROO\bullet + XH \rightarrow ROOH + X\bullet}$$

Nestas reações, **R●** e **ROO●** representam os radicais alquila e peroxila, respectivamente oriundos da cadeia de biodiesel. O antioxidante possui um hidrogênio que pode ser captado por estes radicais livres, que são desativados e geram um radical livre **X●**, localizado na molécula do antioxidante. Este radical **X●** é pouco reativo e apresenta um forte impedimento estérico, predominante em antioxidantes fenólicos, o qual reduz a acidez do grupamento -OH. Assim, dificulta-se a aproximação de outros átomos, moléculas ou radicais livres a este ponto da molécula. As reações de estabilização competem com as reações de propagação, mostradas na seqüência de reações abaixo:

$$\mathbf{R\bullet + R'H \rightarrow RH + R'\bullet}$$
$$\mathbf{ROO\bullet + RH \rightarrow ROOH + R\bullet}$$

onde **R'H** é a cadeia hidrocarbônica de biodiesel gerada após a atuação do antioxidante na forma radicalar na etapa de iniciação e **R'●** é o radical alquila do biodiesel formado na etapa de propagação devido à atuação do radical **R●.**

Conforme discutido no item 2.3.3, a oxidação do biodiesel está relacionada à formação de radicais livres, que reagem com o oxigênio atmosférico e formam os hidroperóxidos. Os antioxidantes que atuam diretamente na desativação de radicais livres são chamados de antioxidantes primários e os que atuam na desativação ou

decomposição de hidroperóxidos são chamados de antioxidantes secundários (DE PAOLI, 2008).

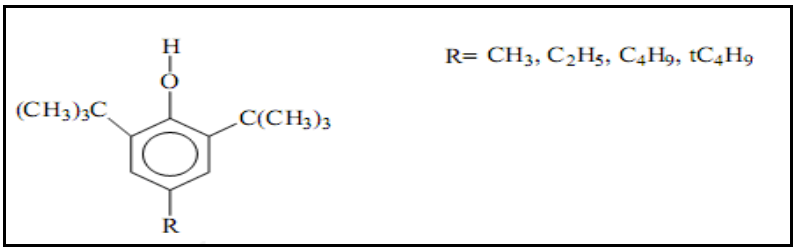
Os antioxidantes primários, também chamados de bloqueadores, são, em geral, compostos fenólicos e aminas que atuam interrompendo a cadeia da reação pela doação de elétrons ou hidrogênio aos radicais livres. Esses radicais são convertidos em produtos termodinamicamente estáveis e/ou reagem com outros radicais livres, formando complexos que podem reagir com outro radical livre (SHAHIDI et al., 1992).

Os antioxidantes secundários contribuem para retardar a autoxidação por mecanismos de ação diferentes dos antioxidantes primários. Nesta categoria, encontram-se (POKORNÝ, 2007):

- *Agentes quelantes (ou desativadores de metais)*: complexam íons metálicos, principalmente cobre e ferro, que catalisam a oxidação do biodiesel. Um par de elétrons não compartilhado na sua estrutura molecular promove ação de complexação. Os mais comuns são ácido cítrico e seus sais, fosfatos e sais de ácido etileno diamino tetra acético (EDTA).
- *Removedores de oxigênio*: capturam o oxigênio presente no sistema reacional por meio de reações químicas estáveis, impedindo a atuação de peróxidos e hidroperóxidos como propagadores da autoxidação. Ácido ascórbico e palmitato de ascorbila são os melhores exemplos deste grupo.
- *Compostos que decompõem os hidroperóxidos*: formam produtos finais estáveis, como a goma (polímero) em determinadas condições.
- *Compostos que regeneram os antioxidantes primários*: como o ácido ascórbico, que regenera o α-tocoferol.
- *Sinergistas*: são substâncias com pouca ou nenhuma atividade antioxidante. Podem aumentar a atividade dos antioxidantes primários quando usados em combinação adequada com eles, sendo o ácido cítrico o mais conhecido. Alguns antioxidantes primários, quando usados em combinação, podem atuar sinergisticamente.

2.4.4. Antioxidantes Fenólicos

Os antioxidantes primários mais comuns são aqueles derivados do fenol e que possuem substituintes nas posições 2 e 6 (*orto* em relação à hidroxila) ou diferentes substituintes na posição *para* do anel aromático. Os substituintes nas posições 2 e 6 podem ser grupos *tert*-butila, que protegem o radical fenoxila. Estes antioxidantes são comumente chamados de "fenóis impedidos" e existem no mercado com substituintes diversificados na posição *para* em relação à hidroxila, como exemplificado na Figura 2.20 (DE PAOLI, 2008).

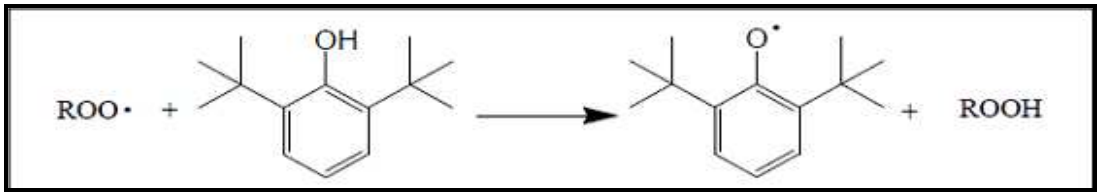


Fonte: Adaptado de DE PAOLI, 2008

Figura 2.20. Estrutura do fenol e alguns dos substituintes R com os quais ele é produzido.

Os radicais R exemplificados na Figura 2.20 são alguns que compõem a estrutura de antioxidantes sintéticos já existentes. Geralmente são radicais de cadeia curta, pois o biodiesel apresenta uma carbonila em sua estrutura, o que confere uma certa polaridade à molécula. Além disso, como a concentração de antioxidante empregada é pequena, os problemas relacionados à solubilidade entre essas duas substâncias são menores.

O mecanismo de ação dos antioxidantes fenólicos primários encontra-se, de uma forma simplificada, na Figura 2.21.

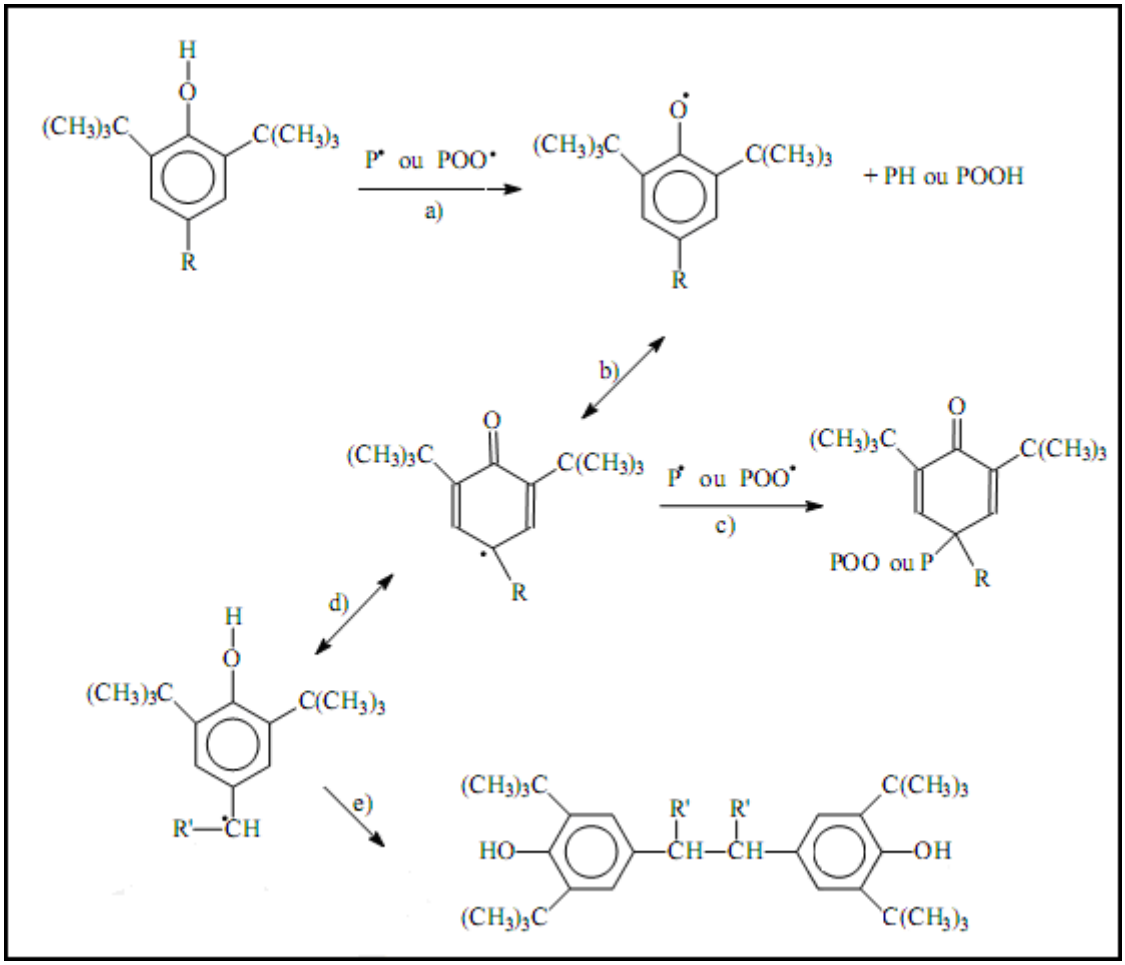


Fonte: FRANKEL, 1980

Figura 2.21. Antioxidante primário: o peróxido reativo induz à formação do radical fenoxi estável.

A etapa chave da reação de estabilização por fenóis é a desativação dos radicais alquila e peroxila por meio da doação do hidrogênio do grupo hidroxila e posterior formação do radical fenoxila. A presença dos grupos *tert*-butila ($C(CH_3)_3$) nas posições *orto* em relação ao radical hidroxila garante a sua estabilidade por impedimento estérico. Por isso, eles receberam a denominação genérica de "fenóis impedidos" ("*hindered phenols*") (WALSH, 1992).

Na literatura, existem muitas propostas do mecanismo de atuação destes fenóis com impedimento estérico. Todas as existentes resultaram da análise de compostos poliméricos, pois ainda não existem mecanismos específicos para óleos vegetais ou biodiesel (WALSH, 1992). Na Figura 2.22 encontra-se o mecanismo de atuação proposto para um di-*tert*-butilfenol.



Fonte: SCOTT e YUSOFF, 1980

Figura 2.22. Mecanismo de atuação de um fenol impedido na desativação de radicais livres. P representa uma molécula de polímero.

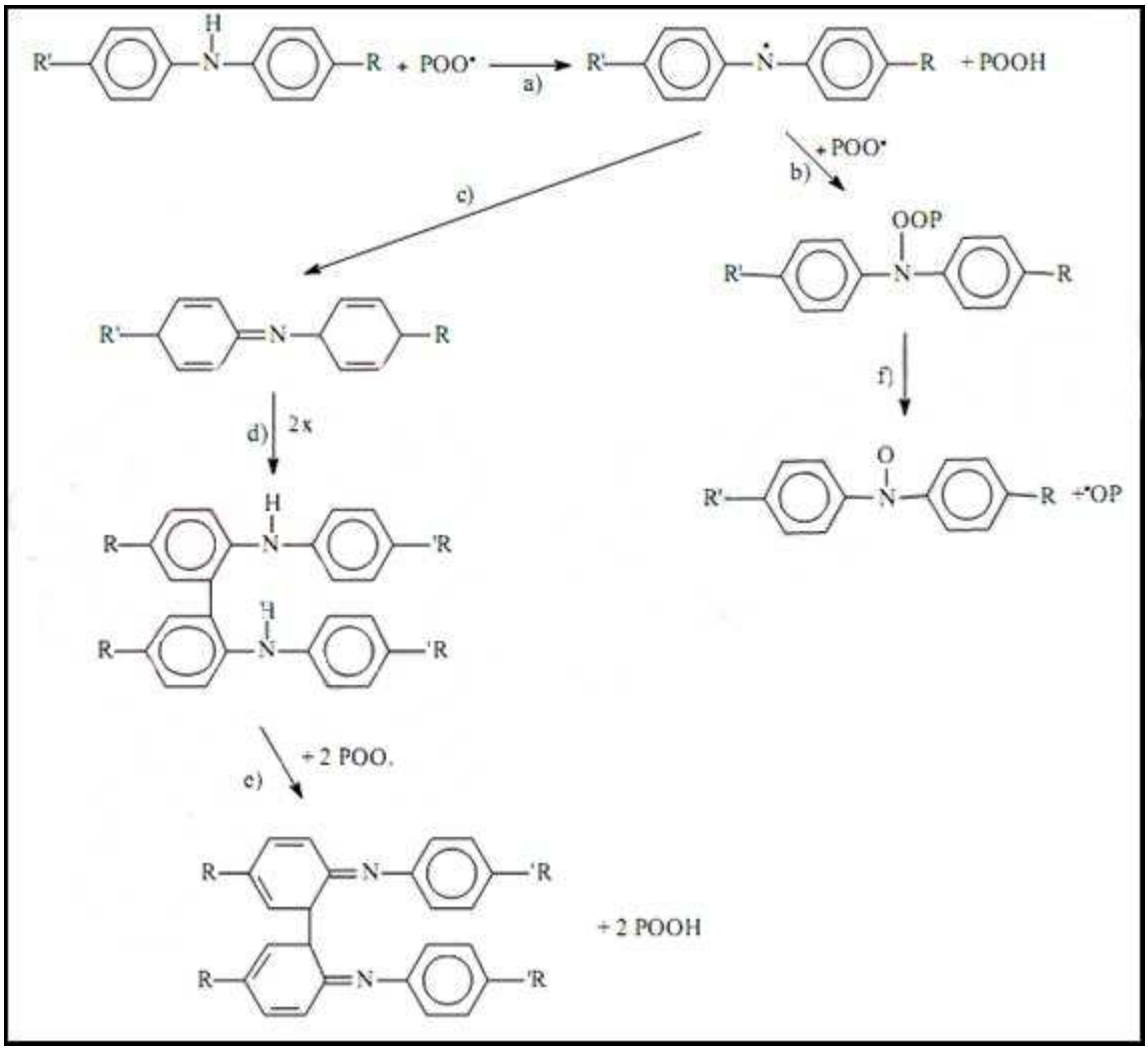
Neste mecanismo, os radicais livres alquila ou peroxila, são desativados ao retirar o hidrogênio do grupo hidroxila do fenol (etapa a). O radical fenólico é estabilizado pela presença dos grupos *tert*-butila e pela ressonância com o anel aromático. Quando o elétron desemparelhado migra para a posição *para* do anel, há formação de uma quinona (etapa b). Existe a possibilidade de ocorrer a desativação de outro radical livre da cadeia do polímero pela incorporação da molécula do antioxidante (etapa c).

Quando o radical do anel quinona reage com um radical alquila ou peroxila derivado do biodiesel, ele se incorpora à essa estrutura e é desativado (etapa c ou d). Se isso não ocorrer, os dois radicais livres se condensam e formam um dímero (etapa e). Dímeros são formados quando a concentração de antioxidante na massa de polímero for suficientemente alta para que ocorra a condensação dos dois radicais livres que o originam (SCOTT e YUSOFF, 1980). Como foi dito anteriormente, esse mecanismo é proposto para polímeros, onde a concentração de antioxidante situa-se entre 1 e 4%, muito acima da geralmente utilizada em biodiesel. Portanto, essa etapa não deve acontecer em misturas de biodiesel com antioxidantes.

2.4.5. Antioxidantes amínicos

Outra classe de estabilizantes primários que atua na desativação de radicais livres são as aminas aromáticas secundárias ou p-fenileno-diaminas. Caracterizam-se por apresentar um menor impedimento estérico e nenhum efeito de estabilização do radical livre causado pelo anel aromático (DE PAOLI, 2008).

O estudo do mecanismo de ação das aminas secundárias em cadeias insaturadas pode ser encontrado em vários trabalhos. O mecanismo proposto para a ação supressora de radicais livres em poliolefinas saturadas (como o polietileno, por exemplo) é mostrado na Figura 2.23. Apesar de ser detalhado para poliolefinas, esse mecanismo pode ser aplicado, sem restrição, ao biodiesel e a óleos vegetais. Conforme explicado no item 2.3.3.1, o ataque de radicais livres ocorre na cadeia graxa do biodiesel.



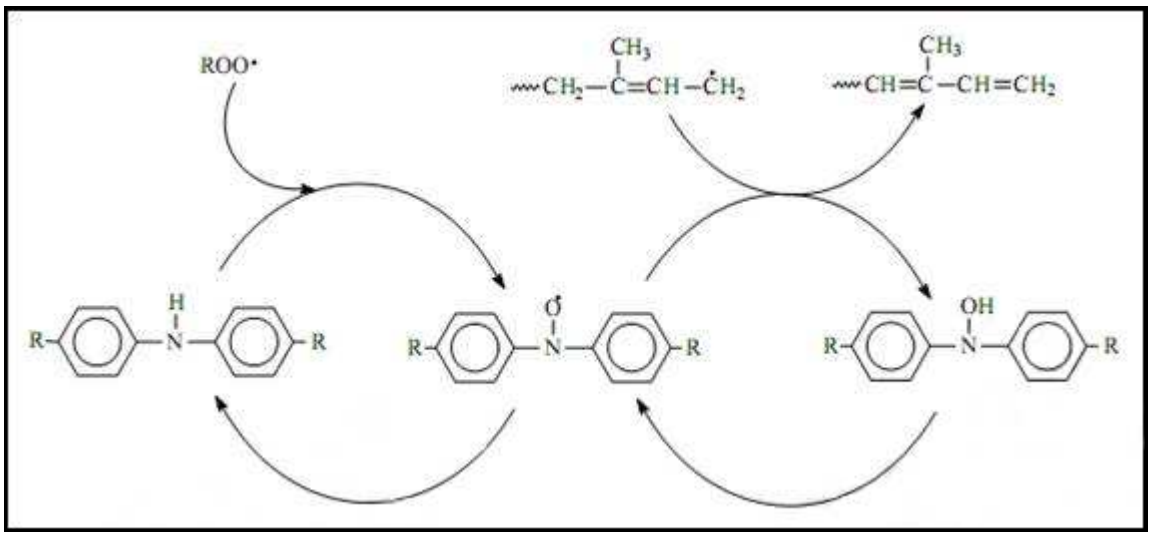
POOH - hidroperóxido; POO●- peróxido; ●OP - radical livre

Fonte: SCHWARZENBACH *et al*., 2001

Figura 2.23. Ação estabilizante das aminas secundárias aromáticas em polímeros saturados. P representa uma macromolécula.

Nesta proposta, cada mol de antioxidante desativa dois mols de radicais livres peroxila ou alquila (etapas a e b). Na etapa b, o mesmo antioxidante se incorpora à cadeia graxa no sítio onde havia se formado o radical livre. Havendo concentração ou difusão suficiente de antioxidante, pode ocorrer a dimerização seguida da regeneração da função amina (etapa d). Esse dímero pode desativar mais dois radicais livres sem se incorporar à cadeia polimérica (etapa e). A etapa c indica a interação entre duas moléculas de antioxidante. Esta etapa é pouco provável quando biodiesel é utilizado porque, nesse caso, a concentração de antioxidantes é baixa (inferior a 0,1%).

Quando o substituinte possui a função amina secundária, espera-se que esta atue também da mesma forma, desativando mais radicais livres. A ligação N-O-O-P, formada na etapa b, pode se romper termicamente, gerando o radical nitroxila e um macroradical alcoxila (etapa f). Este radical nitroxila pode atuar no ciclo auto-catalítico de estabilização mostrado na Figura 2.24.



Fonte: DWEIK e SCOTT, 1984

Figura 2.24. Mecanismo proposto por Dweik e Scott para o processo de estabilização com aminas secundárias aromáticas em polímeros insaturados.

Dweik e Scott (1984) propuseram um mecanismo onde o estabilizante é regenerado em um ciclo auto-catalítico que implica na formação intermediária de um radical nitroxila. Esses aditivos são muito ativos na estabilização de cadeias insaturadas e a sua atividade é reduzida significativamente quando ocorre a sua perda por evaporação.

Nos mecanismos de desativação de radicais livres mostrados nas Figuras 2.22 e 2.23, sempre ocorre a formação de grupos hidroperóxido ligados à cadeia graxa, representados por POOH. A energia da ligação O-O dos hidroperóxidos é muito baixa (138 $kJ*mol^{-1}$), se comparada a das outras ligações presentes na mesma molécula. A Tabela 2.4 mostra as possíveis ligações químicas presentes em uma molécula de biodiesel e em seus produtos de degradação, e suas respectivas energias.

Tabela 2.4. Energias de ligação de algumas ligações químicas mais freqüentes em biodiesel e seus produtos de oxidação

Tipo de ligação	Energia de ligação (kJ*mol-1)
C-H primário	432
C-H secundário	410
C-H terciário	390
C-H aromático	460
C-C	348
C=C	612
C-O	419
O-CO	461
C=O aldeído	742
C=O cetona	746
C=O éster	750
C=O amida	750
O-O	138
O-H	465

Fonte: Adaptado de Michigan State University

Pelo fato da energia de ligação O-O ser muito mais baixa que as demais, poderá ocorrer uma quebra homolítica, conforme a reação a seguir. Haverá formação de novos radicais livres que poderão causar cisão de cadeia ou reticulação.

$$\mathbf{POOH \rightarrow PO\bullet + \bullet OH}$$

Os radicais formados, PO● e ●OH, irão atuar novamente na etapa de propagação. Podem reagir com átomos de hidrogênio, principalmente aqueles ligados a carbonos terciários, gerando novos macrorradicais alquílicos. Para evitar essa etapa, usa-se um antioxidante secundário, o qual transforma o hidroperóxido em produtos não-radicalares, menos reativos e termicamente mais estáveis. O antioxidante secundário deverá competir com a reação de decomposição térmica do hidroperóxido, mostrada anteriormente (DE PAOLI, 2008).

Durante o processo, o estabilizante secundário é oxidado em uma reação estequiométrica que reduz o hidroperóxido à álcool, que é uma espécie estável. São também chamados de substâncias sinérgicas, pois incrementam a ação dos antioxidantes primários. A reação genérica está esquematizada a seguir, onde P representa a macromolécula e YH o estabilizante secundário.

$$POOH + YH \rightarrow Y{=}O + POH$$

De modo geral, é mais eficiente associar um estabilizante primário e um secundário na formulação dos antioxidantes. Assim, existe no mercado um extenso número de combinações de estabilizantes primários e secundários, muitas vezes contendo dois estabilizantes primários diferentes, um de alta e outro de baixa massa molar, em proporções variadas. Quando o efeito dos dois estabilizantes combinados é maior que a adição dos dois efeitos em separado, se diz que há um efeito sinérgico (DE PAOLI, 2008).

2.5. Metais

É sabido que contaminantes metálicos reduzem a estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. Entre 1905 e 1921, um extenso número de publicações abordou o efeito de metais de transição na degradação de produtos lácteos.

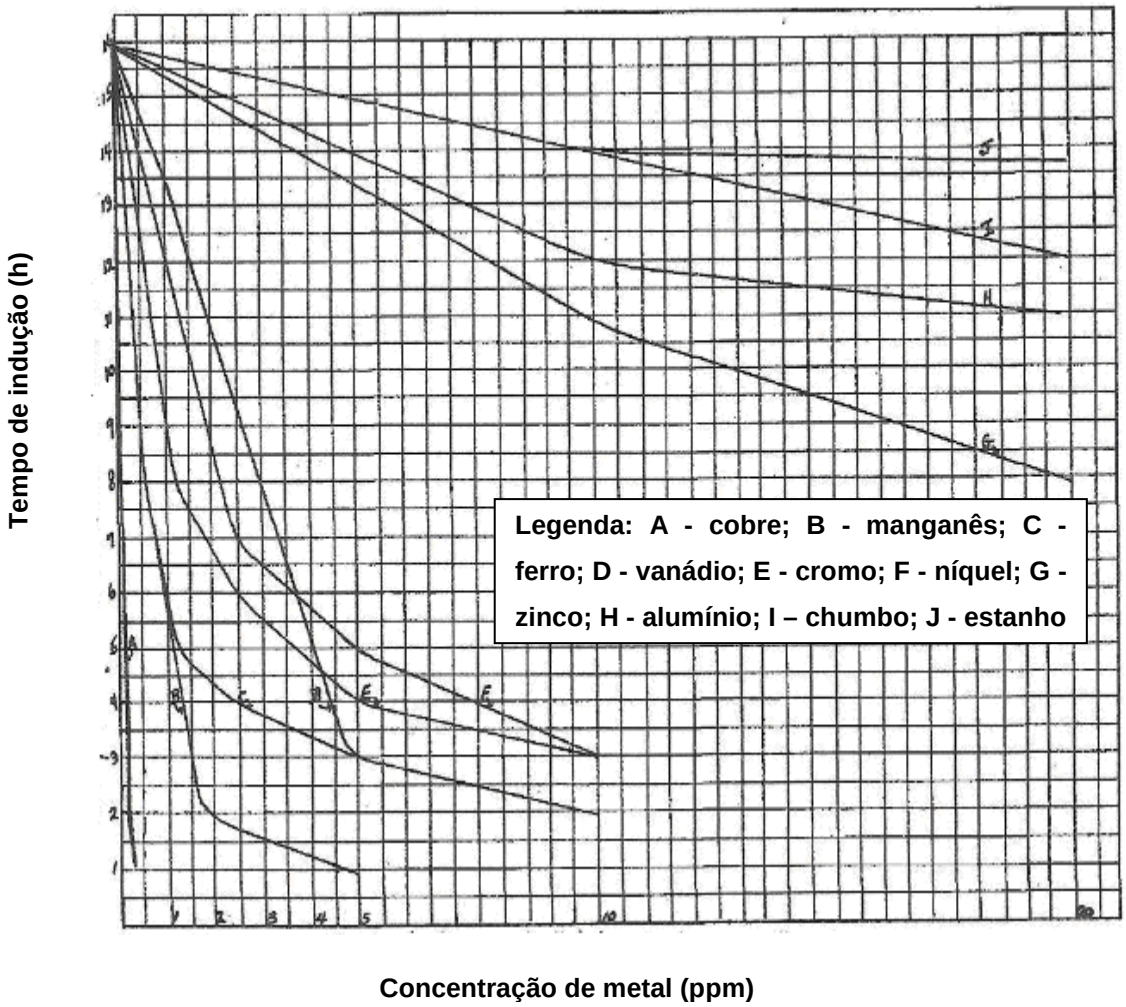
Em 1922, um estudo pioneiro sobre a estabilidade à oxidação de óleos e gorduras foi publicado por Emery e Henley. Os autores observaram que muitos relatos que avaliaram o tipo de vaso ou tanque mais adequado à estocagem de óleos e gorduras baseavam-se em análises sensoriais do produto oxidado. Afirmaram que a detecção do estágio de degradação de uma amostra não deveria basear-se somente em análises olfativas de material degradado. Por isso, acrescentaram o teste de Kreis assim que o odor proveniente da oxidação dos óleos e gorduras era percebido. Trata-se de um método colorimétrico que se baseia na reação, em meio ácido, de floroglucinol com epoxialdeídos ou os seus acetais. A intensidade da cor desenvolvida é proporcional à rancidez da amostra; quanto mais vermelha, pior o estado de oxidação da amostra. Este teste indica a ocorrência de oxidação lipídica (EMERY e HENLEY, 1922).

Os autores observaram um aumento da taxa de degradação das amostras de óleo de milho e de algodão e gordura de porco na presença de lâminas de cobre, estanho, chumbo, ferro e alumínio.

Os resultados mostraram que os óleos não se oxidaram tão rapidamente quanto a gordura de porco. Além disso, a adição de metais, em ambos os óleos, não apresentou o mesmo desencadeamento do processo de oxidação. No óleo de algodão, os testes de Kreis indicaram que as placas de ferro, chumbo e cobre ativaram, mais significativamente, o processo de degradação das amostras do que no óleo de milho. Notou-se que, em ambos os óleos, que o contato com o cobre acelerou mais o processo de degradação, se comparado os outros metais. As amostras com estanho e alumínio foram as que menos se oxidaram. Em contrapartida, todas as amostras de gordura em contato com metais foram degradadas.

Em 1933, King e colaboradores estudaram o efeito de metais, dissolvidos ou não, em gordura. Os autores desenvolveram um método de análise que consistia na aeração, sob taxa uniforme, de uma massa de óleo ou gordura aquecida a 208ºF até que o ponto de rancidez (ou tempo de indução) fosse atingido (KING *et al*., 1933).

Foi verificado o comportamento da estabilidade oxidativa de uma amostra de 20 mL de gordura de porco em contato com metais. Os metais foram introduzidos na forma de estearatos de cobre, ferro, manganês, vanádio, níquel, alumínio, chumbo, zinco, estanho e cromo dissolvidos em clorofórmio. As concentrações dos metais avaliados variaram entre 0 e 40 mg/Kg. Alguns resultados obtidos encontram-se nas Figuras 2.25 e mostram que os metais manganês, ferro, vanádio, cromo, níquel e cobre são os mais ativos na redução do tempo de indução. O zinco, o alumínio, o chumbo e o estanho são menos atuantes. Sua atividade não é estabilizada no intervalo de concentrações estudado.



Fonte: Adaptado de KING *et al.*, 1933

Figura 2.25. Efeito dos metais na estabilidade oxidativa da gordura de porco.

Em uma segunda fase, foi avaliado o efeito de superfícies na forma de lâminas de cobre, chumbo, zinco, estanho, ferro e alumínio em 20 mL.

Os resultados obtidos indicam que os metais, sob a forma de lâminas, têm um efeito catalítico na oxidação de gorduras. Em linhas gerais, foi observado que o cobre é o mais reativo em ambos os casos. Entretanto, há variação na ordem de atuação dos metais em função da forma de sua superfície. Assim, para os metais na forma de sais, o decréscimo de atividade apresentou a seguinte ordem: cobre>ferro>zinco>alumínio>chumbo>estanho, enquanto que, para as lâminas, a seqüência foi a seguinte: cobre>chumbo>zinco>estanho>ferro>alumínio. Observa-se que o cobre é o mais ativo, independente da forma em que se apresenta.

Um trabalho publicado por Knothe e Dunn em 2003 (KNOTHE e DUNN, 2003) avaliou a influência de cobre, ferro e níquel puros e com diferentes granulometrias na estabilidade oxidativa de oleato de metila. As determinações de tempo de indução foram realizadas conforme o método AOCS OSI Method Cd 12b-92. Este método baseia-se na determinação da condutividade elétrica dos produtos voláteis de degradação. Os dados obtidos para cada granulometria e massa de metal utilizadas encontram-se na Tabela 2.5.

Tabela 2.5. Valores OSI de 5g de oleato de metila a 90ºC na presença de metais

Metal	Forma	Quantidade (mg)	OSI (h)
nenhum			10,70
Cu	150 mesh	10	5,55
Cu	150 mesh	20	5,60
Cu	1 micron	1	4,25
Cu	1 micron	10	3,85
Cu	1 micron	20	3,90
Fe	limalhas	10	5,55
Fe	limalhas	20	5,55
Fe	<10 micron	1	8,20
Fe	<10 micron	10	9,75
Fe	<10 micron	20	8,90
Ni	3 micron	10	5,60
Ni	3 micron	20	5,60
Ni	submicron	1	11,40
Ni	submicron	10	8,90
Ni	submicron	20	8,80

Fonte: Adaptado de KNOTHE e DUNN, 2003

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 OSI. Entretanto, os valores de OSI dependeram do tamanho das partículas de metal. Quanto menor a granulometria, menor o tempo de indução das amostras.

Em 2007, Simon Ng e colaboradores (SIMON NG *et al.*, 2007) apresentaram um trabalho sobre o efeito dos metais de transição do grupo IV na estabilidade oxidativa do biodiesel na *AIChE Annual Meeting*. O trabalho visou analisar a redução do tempo de indução, de acordo com o método Rancimat, do biodiesel de soja e de

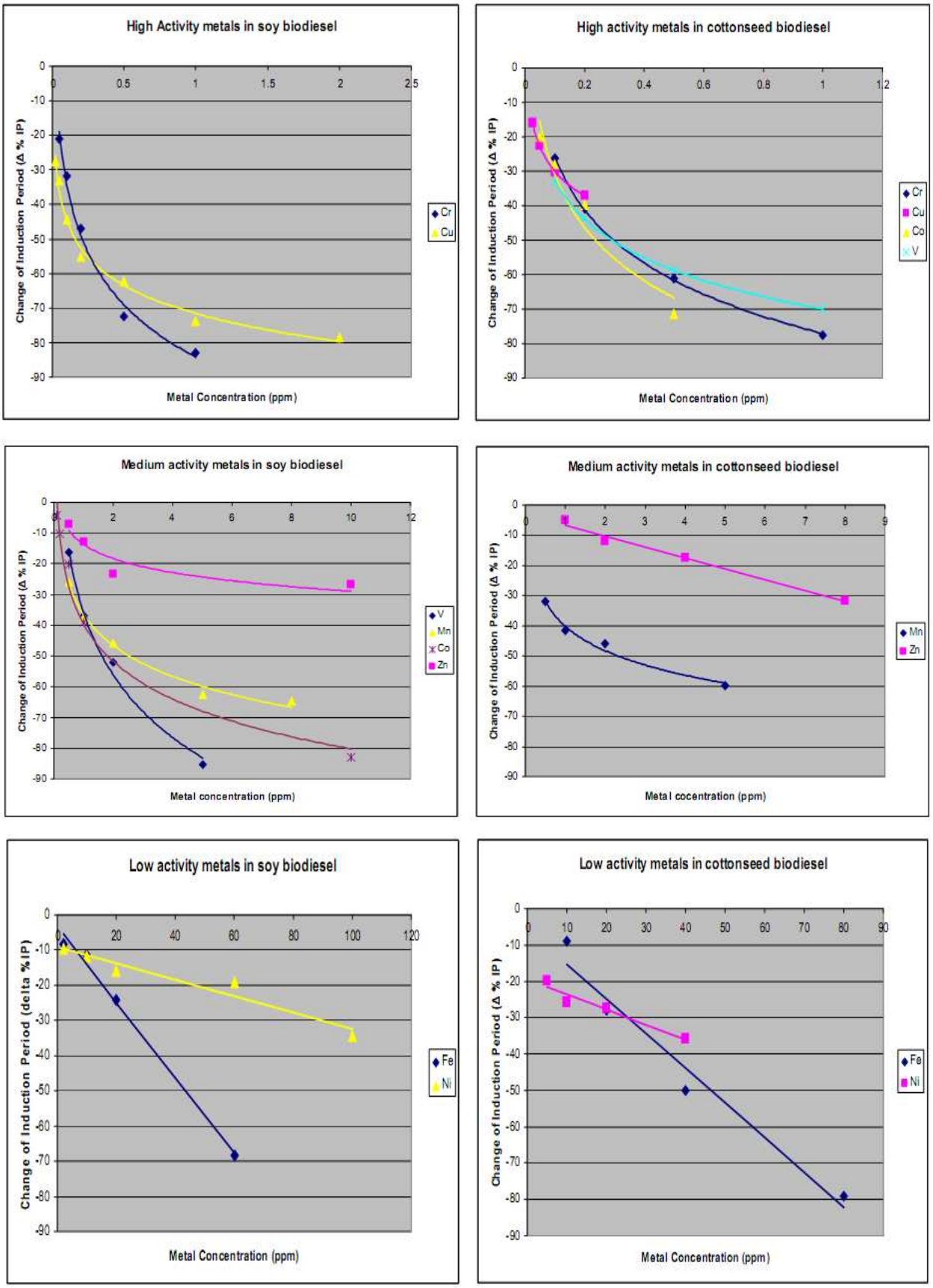
algodão devido à adição de cloretos ou nitratos de vanádio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre e zinco dissolvidos em metanol anidro. A Figura 2.26 mostra os gráficos obtidos pelos pesquisadores.

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 desse metal reduziu em 34% o tempo de indução da amostra de biodiesel de soja, enquanto 1 mg/Kg de cromo reduziu cerca de 83% do tempo de indução desse mesmo bidiesel.

A diferença quanto ao tipo de matéria-prima foi visível quando o vanádio foi utilizado. Ele apresentou menor atividade em biodiesel de soja do que em biodiesel de algodão. Este resultado pode ser explicado pelo diferentes antioxidantes presentes nos óleos das matérias-primas e que interagem com os metais avaliados.

Os autores sugeriram que a atividade catalítica dos metais poderia ser dividida em três intervalos de concentrações: dos metais mais ativos que reduzem substancialmente o tempo de indução das amostras nas concentrações de 2 mg/Kg; dos metais com baixa atividade (níquel e ferro), que mostram uma relação aproximadamente linear entre concentração e variação percentual do tempo de indução (Δ%IP); e dos metais com atividade (cromo e cobre), que mostram claramente uma relação não-linear.

Concluiu-se que todos os metais testados apresentaram atividade catalítica e que essa atividade varia com a concentração de metais e do tipo de matéria-prima utilizada. Ambas as matérias-primas foram igualmente suscetíveis à oxidação devido à presença de metais.

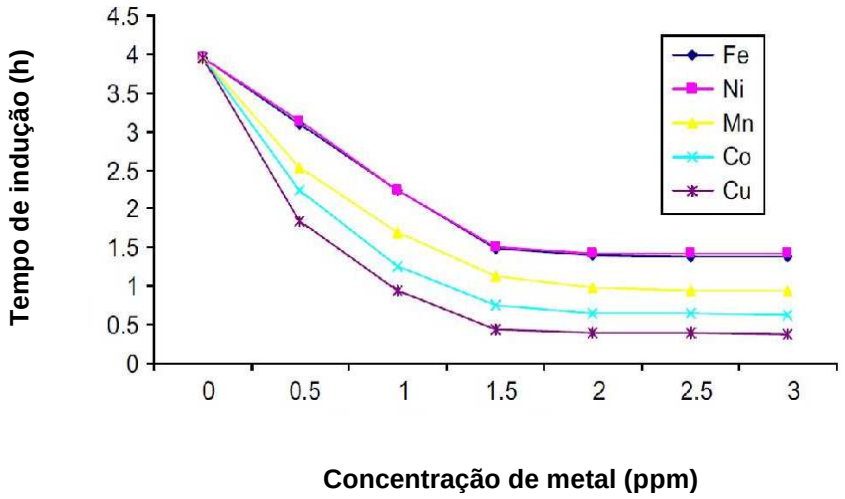


Fonte: SIMON NG *et al.*, 2007

Figura 2.26. Efeito de metais no tempo de indução de amostras de biodiesel de soja e de algodão.

Em 2009, Sarin e colaboradores (SARIN *et al.*, 2009) estudaram 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-butil-hidroxi tolueno 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.

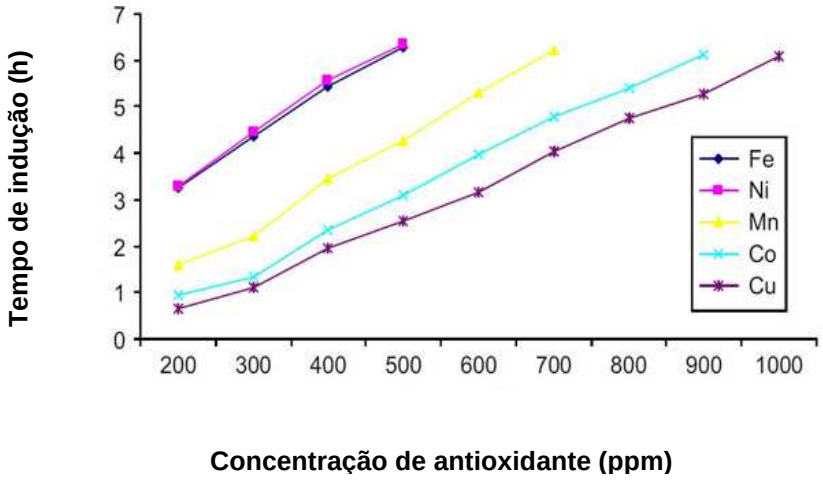
Os experimentos consistiram na observação da atuação de naftenatos dos metais de transição, a diferentes concentrações, na estabilidade do biodiesel puro. O comportamento de cada metal pode ser visto na Figura 2.27.



Fonte: Adaptado de Sarin *et al.*, 2009

Figura 2.27. Influência da contaminação metálica na estabilidade oxidativa.

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 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 2mg/Kg. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 2.28.

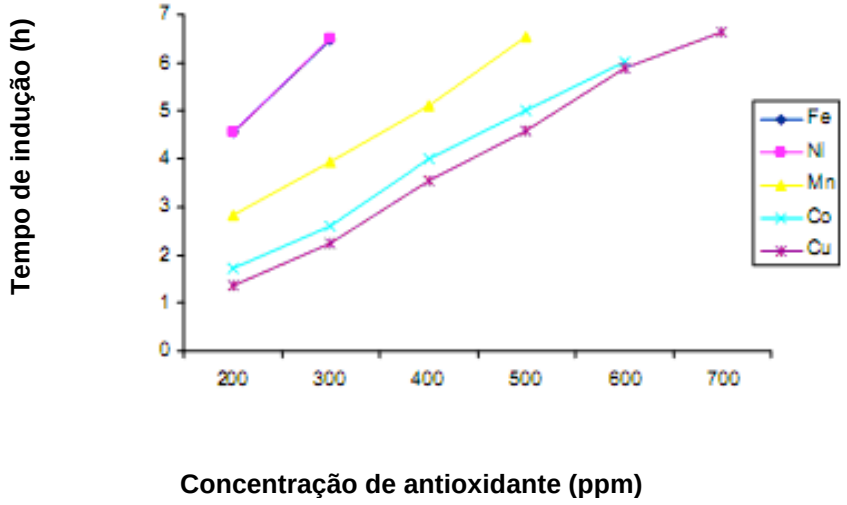


Fonte: Adaptado de Sarin *et al.*, 2009

Figura 2.28. Influência da concentração de antioxidante na estabilidade oxidativa de formulações contaminadas com 2 mg/Kg de metais.

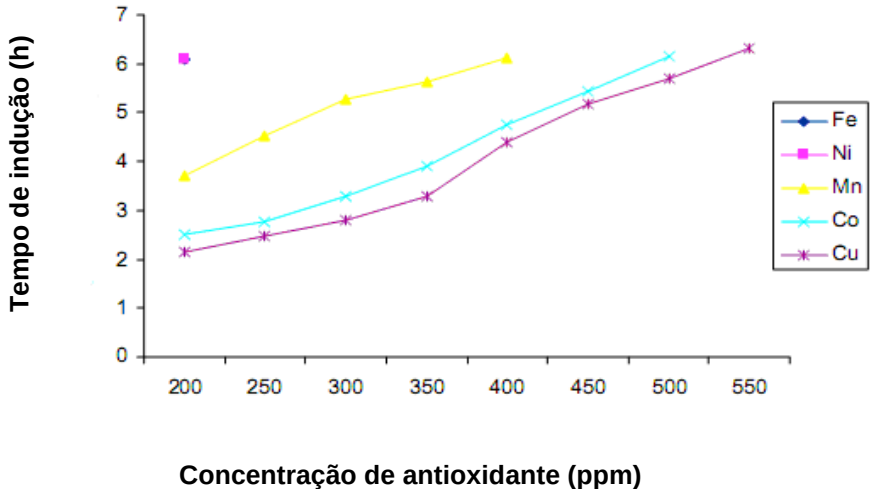
Os resultados mostraram que houve um aumento da estabilidade oxidativa da amostra com o aumento da concentração de antioxidante. Observando-se a seguinte ordem de atividade: cobre>cobalto>manganês>ferro=níquel.

Em 2010, os mesmos autores (SARIN *et al.*, 2010) utilizaram o mesmo sistema, porém adicionando 5, 10, 15 e 20 mg/Kg de desativador de metal às misturas de biodiesel com 2 mg/Kg de metais em um intervalo de 200 a 700 mg/Kg de antioxidante. O desativador de metais utilizado foi o N,N'-disalicilideno-1,2- propano diamina. As Figuras 2.29 a 2.30 mostram o comportamento das curvas obtidas para duas concentrações de desativador de metal.



Fonte: Adaptado de Sarin *et al.*, 2010

Figura 2.29. Efeito sinérgico da concentração de antioxidante e desativador de metal (5 mg/Kg) na estabilidade oxidativa de formulações contaminadas com 2 mg/Kg de metal.



Fonte: Adaptado de Sarin *et al.*, 2010

Figura 2.30. Efeito sinérgico da concentração de antioxidante e desativador de metal (20 mg/Kg) na estabilidade oxidativa de formulações contaminadas com 2 mg/Kg de metal.

Os autores observaram que a adição de concentrações maiores de desativador de metal reduzia a concentração necessária de antioxidante para atingir a especificação da norma EN14112. Porém, a ordem de atividade dos metais foi mantida.

Apesar de existir um significativo número de publicações que abordam o efeito de metais na estabilidade oxidativa do biodiesel, não foi encontrado na literatura técnica mais que um trabalho que tenha avaliado o comportamento do biodiesel puro, ou na presença de antioxidantes, em contato com corpos de prova de aços-carbono ou inox, segundo o método Rancimat. O que existe é um número extenso de trabalhos que abordam a tendência à corrosão de corpos de prova que utilizam o biodiesel como meio.

Em 2010, Furtado e colaboradores (FURTADO *et al.*, 2010) avaliaram o efeito de contaminates metálicos sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja na presença de antioxidantes, com e sem desativador de metais, utilizando o método Rancimat. Foram utilizados metais de transição em pó (cobre, ferro e zinco) e corpos de prova de aço (N80, P110, 316L, 13 Cr e 22Cr). O antioxidante A continha, como desativador de metais, uma amina aromática e o B, o 2,6-di-tertbutil fenol. Em todos os testes foram utilizados 2000 ppm de antioxidante.

Os autores verificaram que o contato do biodiesel com metais na forma pura, ou em ligas metálicas, tende a reduzir a sua estabilidade oxidativa. Dos metais puros avaliados, o cobre foi o que provocou um maior decréscimo na estabilidade do biodiesel, seguido do ferro e do zinco.

A utilização de antioxidantes e do desativador de metais aumenta a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja quando na presença dos metais. Esse efeito foi mais pronunciado para o ferro, porém, em nenhuma das situações avaliadas a atuação dos aditivos foi suficiente para neutralizar o efeito negativo destes metais sobre a estabilidade do biodiesel.

Em relação aos aços avaliados, percebe-se que o cromo atua de forma significativa na redução do tempo de indução do biodiesel de soja, sugerindo que os aços mais adequados para serem usados nos tanques de armazenamento e processos de produção são os aços-carbono. Mesmo na presença dos antioxidantes, houve uma redução significativa no tempo de indução dos aços avaliados, sendo que o P110 foi o que se mostrou mais adequado ao uso em contato com biodiesel de soja.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

3.1.1. Biodiesel

Foram utilizados dois biodiesel metílicos. Ambos foram produzidos a partir de óleo de soja e obtidos pela reação de transesterificação.

Um biodiesel foi produzido na planta piloto do Instituto Virtual Internacional de Mudanças Globais (IVIG/COPPE/UFRJ), usando óleo de soja refinado adquirido no mercado. O outro foi fornecido pela usina de biodiesel da Petrobras localizada em Candeias, Bahia. Durante o seu transporte até a UFRJ, as bombonas foram acondicionadas em gelo seco para que não houvesse uma pré-oxidação. Ambas as amostras de biodiesel foram acondicionadas em bombonas plásticas de 5 litros e mantidas congeladas em *freezer*.

Algumas propriedades dos biodiesel usados nos testes encontram-se na Tabela 3.1. Estas foram determinadas segundo as normas mencionadas na Tabela 2.3.

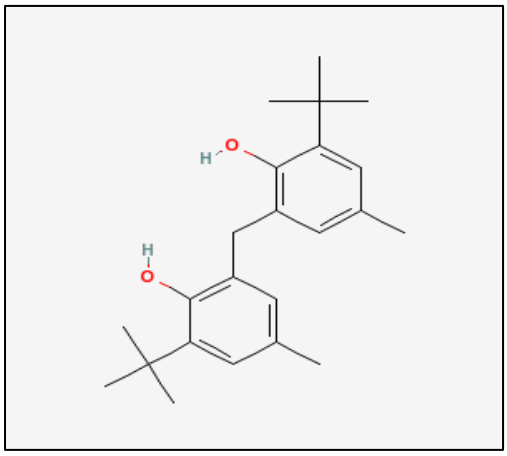
Tabela 3.1. Propriedades dos biodiesel IVIG e Candeias

Propriedades	Biodiesel		
	IVIG	Candeias	Especificação
Estabilidade à oxidação (h)	0,17	4,96	6
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,28	0,4	0,5
Ponto de entupimento de filtro a frio (ºC)	-4	-7	19
Teor de metanol/etanol (% massa)	0,1	0,02	0,2

3.1.2. Antioxidantes

Com o intuito de aumentar a estabilidade oxidativa dos biodiesel de soja, foram usados quatro antioxidantes comerciais específicos para biodiesel. Esses antioxidantes, cuja composição é mostrada a seguir, são misturas de substâncias cujos percentuais em peso se encontram entre parênteses. Seus nomes comerciais foram substituídos por siglas.

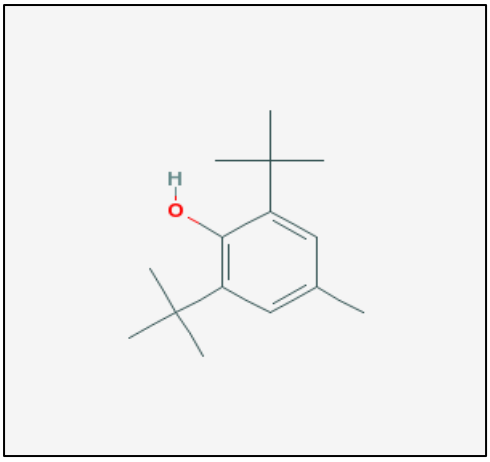
- Antioxidante A - bifenólico
  - 2,2'-metileno-bis (4-metil-6-tert-butil fenol) (97%) (Figura 3.1)
  - Estado físico: sólido
  - Ponto de fusão: 123 – 125℃



Fonte: Pubchem

Figura 3.1. 2,2'-metileno-bis (4-metil-6-tert-butil fenol)

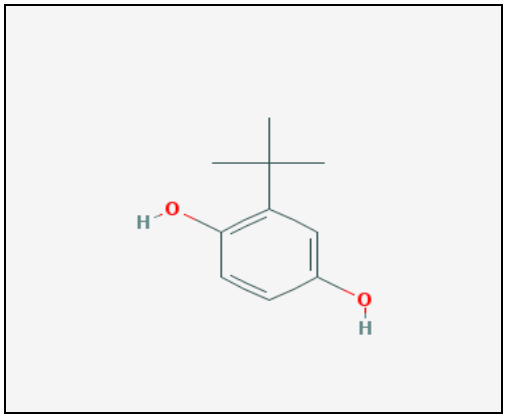
- Antioxidante B - fenólico
  - 2,6-di-tert-butil fenol (50%) (Figura 3.2)
  - Fenol (< 1%)
  - 2-tert-butil fenol (<10%)
  - 4-tert-butil fenol (< 10%)
  - 2,4-di-tert- butil fenol (2%)
  - 2,4,6-tri-tert- butil fenol (< 20%)
  - Estado físico: líquido
  - Ponto de ebulição: 265℃



Fonte: Pubchem

Figura 3.2. 2,6-di-tert-butil, 4-metil fenol

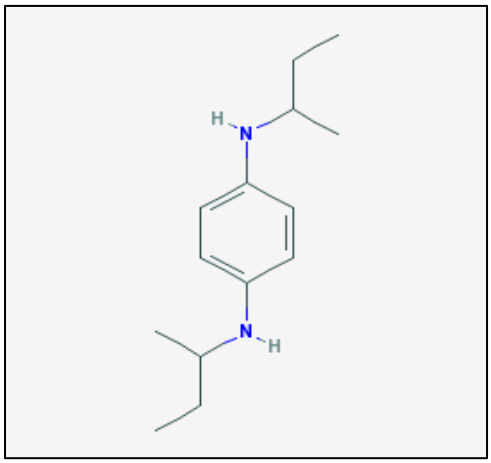
- Antioxidante C – hidroquinona + ácido cítrico
  - 2-tert-butilhidroquinona (>20%) (Figura 3.3)
  - Ácido cítrico (<5%)
  - Acetato de butila (<30%)
  - Dietileno Glicol Monobutil Éter (>30%)
  - Modificadores/Aditivos (<10%)
  - Estado físico: líquido
  - Ponto de ebulição: 174,6ºC



Fonte: Pubchem

Figura 3.3. 2-tert-butilhidroquinona

- Antioxidante D – amina+fenol
    - ❖ N,N'-di-sec-butil-p-fenilenodiamina– (60- 40%) (Figura 3.4)
    - ❖ 2,6 di tert-butilfenol (<40%)
    - ❖ 2,4,6 tri tert-butilfenol (<10%)
    - ❖ 2 tert-butilfenol (<10%)
    - ❖ Fenol (<1%)
    - ❖ Xileno (<5%)
    - ❖ Estado físico: líquido
    - ❖ Ponto de ebulição: 159℃



Fonte: Pubchem

Figura 3.4. N,N'-di-sec-butil-p-fenilenodiamina

3.1.3. Metais

Os seguintes sais foram adquiridos da firma Vetec Química Fina:

- Acetato de cobalto II P.A. tetrahidratado – Código 418
- Acetato de cobre II P.A. monohidratado – Código 419
- Acetato de manganês II P.A. tetrahidratado – Código 421
- Acetato de níquel P.A. tetrahidratado – Código 611
- Acetato de zinco P.A. dihidratado – Código 425
- Cloreto de cromo III (ICO) hexahidratado puríssimo – Código 563
- Cloreto de ferro III (ICO) hexahidratado P.A. – Código 342

Todos estes sais foram utilizados como recebidos e nenhuma informação pôde ser obtida quanto à granulometria dos mesmos.

3.1.4. Corpos de prova

Foram utilizados os aços-carbono 516, P110 e N80 e os inoxidáveis 316, 316L e 22Cr. Eles estavam em forma de corpos de prova e possuem dimensões de 20 mm x 9 mm x 5 mm e um orifício de diâmetro igual a 3 mm (Figura 3.5). Sua composição química encontra-se detalhada na Tabela 3.2.

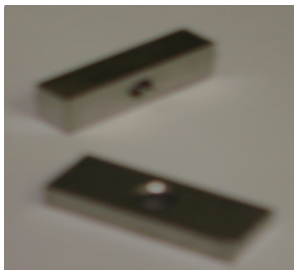


Figura 3.5. Corpos de prova de aço.

Tabela 3.2. Composição química dos aços (%p/p) [(1)]

Aços	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Mo	Fe
P110	0,13	0,67	0,001	*	*	*	*	1	*	97,77
N80	0,028	1,48	0,015	0,015	0,17	*	*	0,2	0,1	97,87
316	0,08	2	0,045	0,03	1	*	12	16-18	2,5	69,42
316L	0,03	2	0,045	0,03	1	*	12	16-18	2,5	69,42
22Cr	0,024	1,16	0,027	0,003	0,63	0,075	4,84	23,91	3,02	60
516	0,19	0,57	0,006	0,01	0,22	*	*	*	*	99

[(1)] Classificação API

C-carbono **Mn**-manganês **P**-fósforo **S**-enxofre **Si**-silício **Cu**-cobre **Ni**-níquel **Cr**-cromo **Mo**-molibdênio **Fe-**ferro

Fonte: MatWeb

Esses corpos de prova foram produzidos a partir de chapas comerciais e não sofreram nenhum tratamento químico adicional, a não ser a retirada de resíduos orgânicos da superfície com o uso de solvente.

A limpeza dos corpos de prova baseou-se no procedimento descrito na norma ASTM D130 para ensaios de corrosividade ao cobre. Neste ensaio, o corpo de prova é

imerso em uma solução de n-heptano, atritado com *carburundum* em pó disperso em feltro e novamente imerso em n-heptano.

3.2. Métodos

3.2.1. Ensaio de estabilidade à oxidação

Os ensaios de estabilidade foram realizados de acordo com os procedimentos da norma EN14112 e utilizou-se o equipamento Rancimat modelo 743, da Metrohm (Figura 3.6).

Uma amostra de 3g ± 0,010g foi envelhecida a 110ºC devido à passagem de uma corrente de ar de fluxo constante e igual a 10L/h.

As determinações de tempo de indução foram realizadas em duplicada e adotou-se o limite de 25% da dispersão dos valores como critério de aceitação.

Figura 3.6. Rancimat modelo 743, da Metrohm.

3.2.2. Preparo das misturas biodiesel/antioxidante

Foram preparados 80g de mistura de biodiesel com 2000 mg/Kg de antioxidante, armazenados em vidro âmbar e colocados em *freezer*. Para cada teste, eram utilizados 10g de mistura original. Esta massa (10g) é suficiente para o teste em

duplicata no Rancimat (6g). As amostras foram preparadas e avaliadas logo em seguida.

Geralmente, são utilizadas concentrações de antioxidante no intervalo entre 100 e 1000 mg/Kg. Entretanto, em função dos objetivos do trabalho, optou-se por utilizar um teor mais elevado de antioxidante.

Os antioxidantes testados foram escolhidos com base em informações presentes na literatura técnica.

3.2.3. Preparo das misturas biodiesel/antioxidante: corpos de prova

Nos testes com os corpos de prova, a mistura biodiesel/antioxidante era adicionada à célula de oxidação após a inserção do corpo de prova. A quantidade de biodiesel era obtida por pesagem em uma balança analítica Sartorius, modelo TE214S de quatro casas decimais.

A área de contato entre os corpos de prova e a massa de biodiesel (com ou sem antioxidante) foi de 179 mm^2/g de biodiesel. A Figura 3.7 mostra a disposição de um corpo de prova na célula de oxidação.

Figura 3.7. Célula de oxidação com corpo de prova de aço.

3.2.4. Preparo das misturas biodiesel/antioxidante: metais

Inicialmente, era preparada uma solução 0,1% em peso do íon metálico com metanol anidro (VETEC – Código 102). A partir dessa solução eram preparadas as misturas com o biodiesel. Como o tempo de preparo das misturas era muito baixo (cerca de 1 a 2 minutos), considerou-se não haver perdas em decorrência da volatilidade do metanol. Estas misturas, cerca de 10g, eram preparadas em frasco âmbar e o seu uso era imediato.

A escolha dos metais ferro, cobre, cromo, cobalto, zinco, níquel e manganês e das concentrações de 0.5, 1, 3, 5, 7.5 e 10 mg/Kg baseou-se nos resultados apresentados por King e colaboradores em 1933 e Simon Ng e colaboradores em 2007. A fim de se trabalhar com baixas concentrações de metais nas amostras de biodiesel com/sem antioxidantes, os sais foram dissolvidos em metanol anidro, procedimento adotado por Simon Ng e colaboradores em 2007.

Cabe ressaltar que, para o biodiesel de soja Candeias, foram preparadas formulações somente com 1, 5 e 10 mg/Kg de metais. Durante a tomada de dados com o biodiesel IVIG, percebeu-se que não seria necessária a construção de uma curva com muitos pontos para se fazer uma estimativa do comportamento de cada mistura.

A etapa seguinte consistiu na análise das misturas biodiesel Candeias/ metais. O biodiesel IVIG não foi analisado nessa condição porque o seu tempo de indução inicial foi muito baixo. Seguiu-se o mesmo raciocínio que as misturas de biodiesel Candeias/antioxidantes/metais, pois foram feitas contaminações com somente 1,5 e 10 mg/Kg de metais.

3.2.5. Cálculos das variações percentuais

A análise está baseada na variação percentual do tempo de indução, média de, no mínimo, duas determinações. Os cálculos foram feitos conforme as equações e nomenclaturas seguintes:

TI – tempo de indução médio

Bo – biodiesel puro

BA – mistura biodiesel+antioxidante

Bo:cp – biodiesel puro+corpo de prova

BA:cp – biodiesel+antioxidante+corpo de prova

Bo:m – biodiesel puro+metal

BA:m – biodiesel+antioxidante+metal

- A atuação de cada antioxidante baseou-se na análise dos cálculos do aumento percentual do TI do biodiesel puro.

$$\Delta\%TI = 100 * \frac{TI\ BA - TI\ Bo}{TI\ Bo}$$

- A atuação de cada corpo de prova foi analisada de acordo com o módulo da redução percentual do TI do biodiesel. Nessa etapa, os cálculos obedeceram as seguintes equações:

$$|\Delta\%TI| = 100 * \frac{TI\ Bo - TI\ Bo:cp}{TI\ Bo}$$: biodiesel sem antioxidante

$$|\Delta\%TI| = 100 * \frac{TI\ BA - TI\ BA:cp}{TI\ BA}$$: biodiesel com antioxidante

- Por fim, da mesma maneira que os corpos de prova, o módulo da redução percentual devido à atuação dos metais sobre as formulações foi calculado em duas situações:

$$|\Delta\%TI| = 100 * \frac{TI\ Bo - TI\ Bo:m}{TI\ Bo}$$: biodiesel sem antioxidante

$$|\Delta\%TI| = 100 * \frac{TI\ BA - TI\ BA:m}{TI\ BA}$$: biodiesel com antioxidante

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados obtidos nos ensaios de estabilidade à oxidação.

Inicialmente, serão avaliados os resultados obtidos com os dois biodiesel (IVIG e Candeias) puro e com antioxidantes. No item seguinte, estão os resultados obtidos com o biodiesel IVIG e Candeias na presença de corpos de prova, com e sem antioxidantes. Finalmente, tem-se os resultados de cada biodiesel na presença de metais, com e sem antioxidantes.

Os testes com o biodiesel de soja IVIG foram realizados na presença de antioxidantes em função do seu baixo TI inicial e, com o biodiesel de soja Candeias, foram preparadas formulações somente com 1, 5 e 10 mg/Kg de metais. Durante a tomada de dados com o biodiesel IVIG, percebeu-se que não seria necessária a construção de uma curva com muitos pontos para se fazer uma estimativa do comportamento de cada mistura.

Os dados apresentados nas tabelas são os valores médios do tempo de indução. Os resultados obtidos serão avaliados em função das variações percentuais, segundo as relações mostradas no item 3.2.5.

4.1. Atuação dos antioxidantes sobre o biodiesel puro

Inicialmente, foi comparado o desempenho de cada antioxidante na estabilidade oxidativa dos biodiesel avaliados. A Tabela 4.1 apresenta os valores médios de tempo de indução obtidos e as Figuras 4.1 e 4.2 mostram o comportamento dos biodiesel de soja IVIG e Candeias, respectivamente.

Tabela 4.1. Resultados obtidos no ensaio de estabilidade à oxidação com os biodiesel IVIG e Candeias

Amostra	TI (h)	
	Candeias	IVIG
Bo	4,96	0,17
BA - A	11,30	3,17
BA - B	6,84	3,39
BA - C	13,80	5,06
BA - D	10,08	10,82

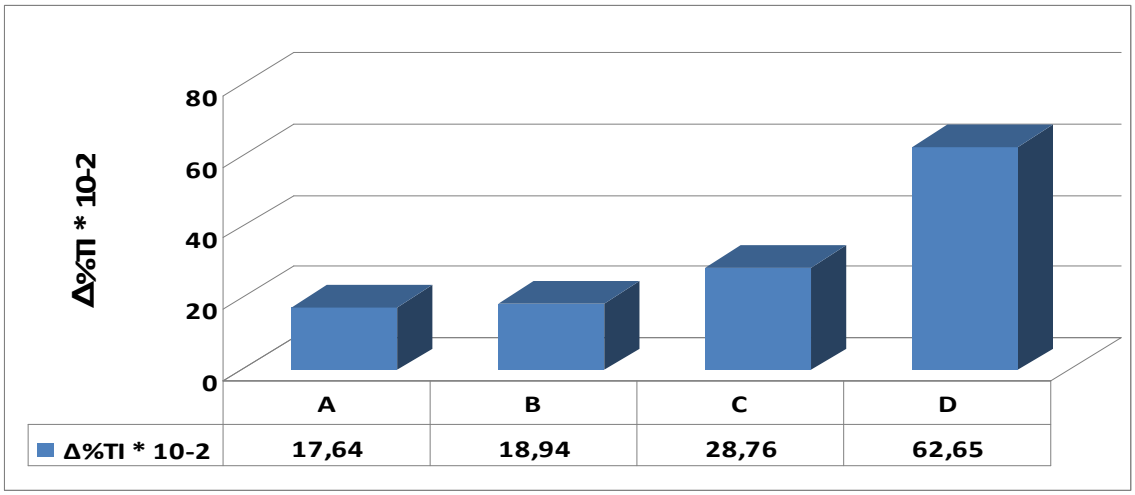


Figura 4 .1. Aumento percentual do TI do biodiesel de soja IVIG na presença de antioxidantes.

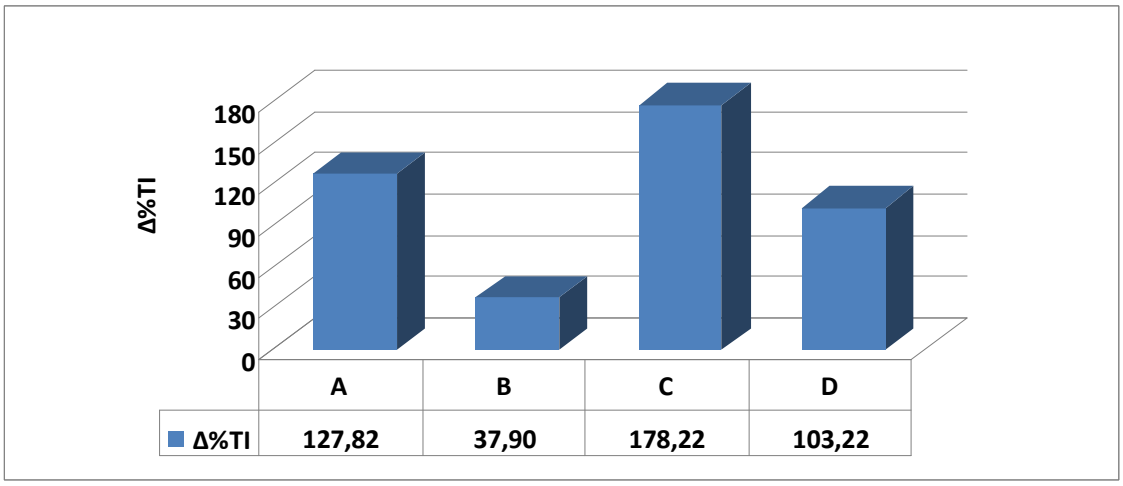


Figura 4.2. Aumento percentual do TI do biodiesel de soja Candeias na presença de antioxidantes.

Analisando os resultados, observa-se que a adição dos antioxidantes foi efetiva, pois aumentou o tempo de indução do biodiesel original. O biodiesel Candeias apresentou maiores variações no TI, se comparado ao biodiesel IVIG. Dentre os antioxidantes avaliados, o C foi o que mais atuou no biodiesel Candeias, enquanto o desempenho do D foi maior no biodiesel IVIG.

Os dados indicam que não há equivalência entre o aumento percentual do tempo de indução de cada biodiesel com o antioxidante avaliado. A ordem de eficiência de cada antioxidante para o biodiesel de soja Candeias foi: C>A>D>B. Entretanto, para o biodiesel IVIG tem-se a seguinte ordem de aumento do tempo de indução: D>C>B>A.

Com base nos resultados obtidos, pode-se dizer que a atuação de cada antioxidante é função da composição química do biodiesel, assim como da estrutura química do princípio ativo de cada antioxidante utilizado.

4.2. Resultados com os corpos de prova

4.2.1. Biodiesel de soja IVIG

Neste item será analisado o comportamento do TI devido na presença de corpos de prova em formulações de biodiesel de soja IVIG com antioxidantes. Os resultados obtidos encontram-se nas Figuras 4.3 a 4.6. Os valores de TI obtidos estão na Tabela 4.2.

Os resultados obtidos são função da natureza do antioxidante e do tipo de aço. Em nenhum dos casos, foi possível fazer uma correspondência entre antioxidante/aço inox ou aço carbono.

O antioxidante D foi o que mais aumentou a estabilidade oxidativa do biodiesel (ver Figura 4.1), mas, quando na presença de aços, as amostras tiveram um elevado percentual de degradação. Observou-se variações significativas no TI para todas as formulações, exceto para os aços 316L e 516 na presença dos antioxidantes A e B.

Tabela 4.2. Dados obtidos do ensaio de estabilidade oxidativa com biodiesel de soja IVIG na presença de corpos de prova e antioxidantes

Amostra	TI (h)			
	A	B	C	D
BA	3,17	3,39	5,06	10,82
BA:cp - 316	2,18	1,86	1,89	3,34
BA:cp - 316L	3,17	3,33	1,81	3,02
BA:cp - 516	3,16	3,38	1,74	2,88
BA:cp - N80	2,21	1,79	1,87	3,28
BA:cp - 22Cr	2,21	1,78	2,01	3,13
BA:cp - P110	2,23	1,88	1,85	3,35

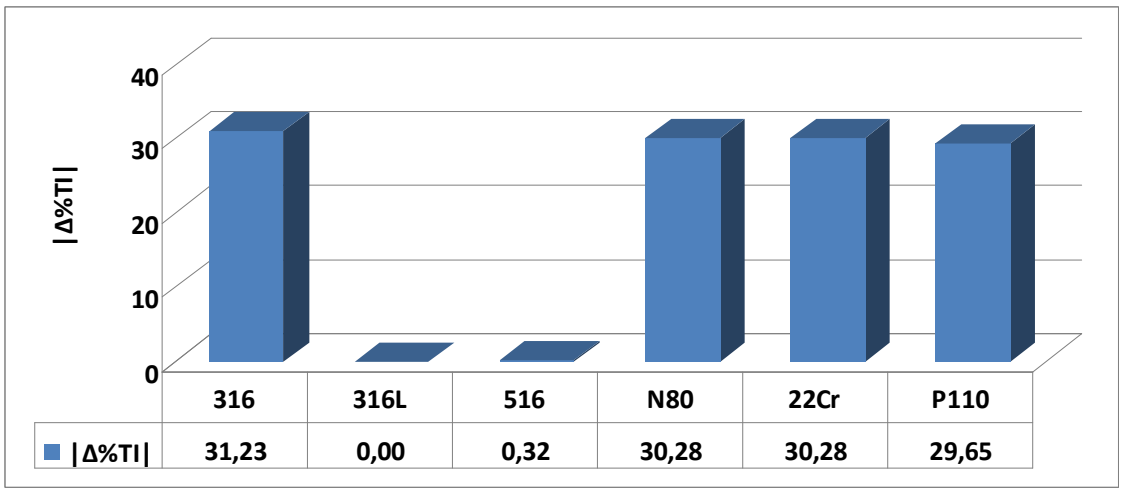


Figura 4.3. Redução percentual do TI na presença dos corpos de prova: biodiesel IVIG com o antioxidante A.

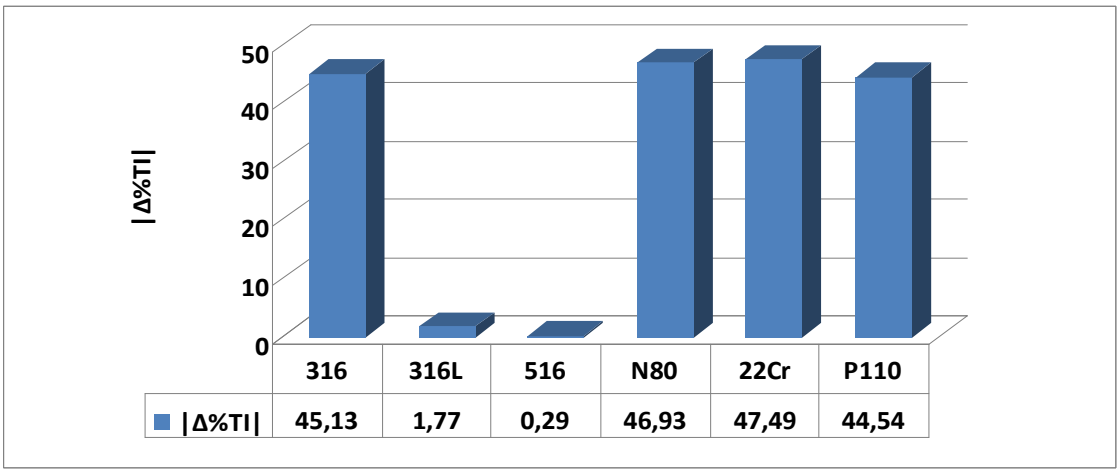


Figura 4.4. Redução percentual do TI na presença dos corpos de prova: biodiesel IVIG com o antioxidante B.

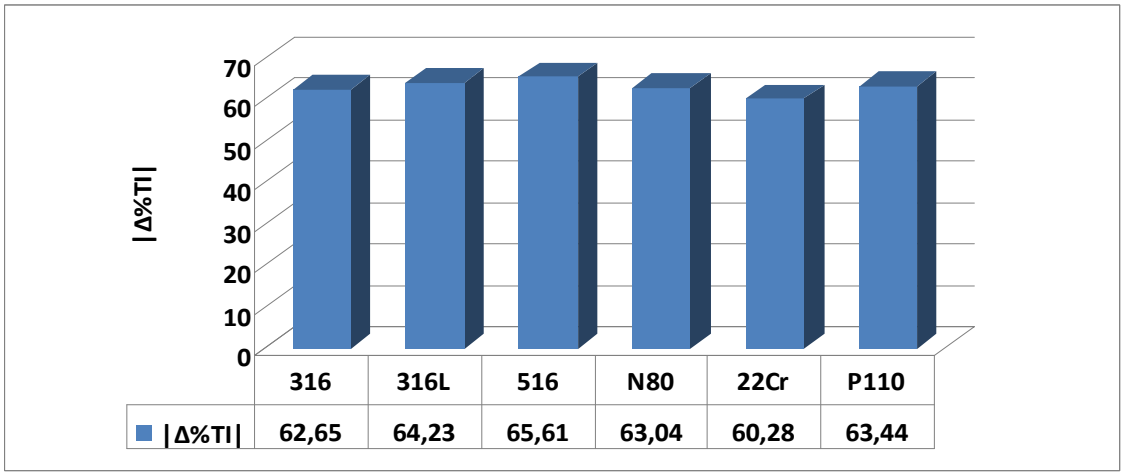


Figura 4.5. Redução percentual do TI na presença dos corpos de prova: biodiesel IVIG com o antioxidante C.

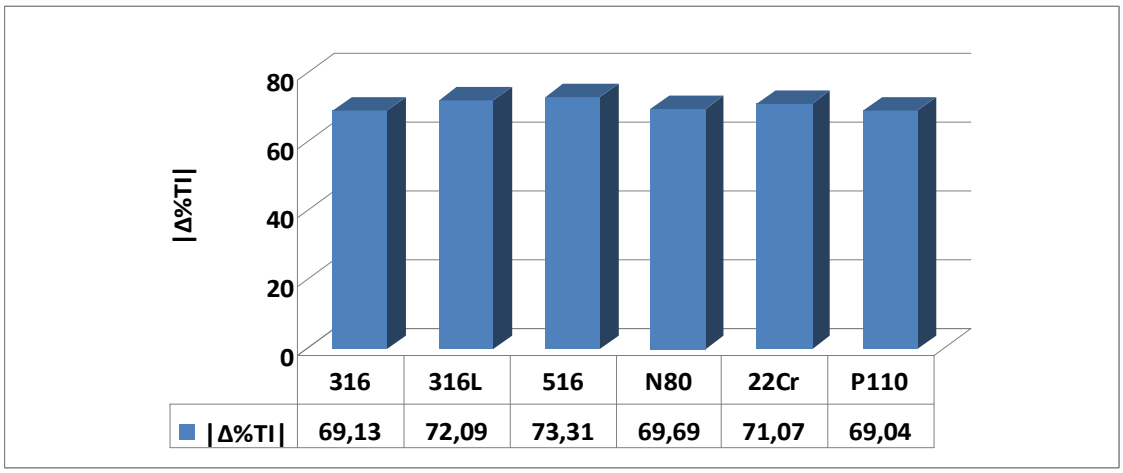
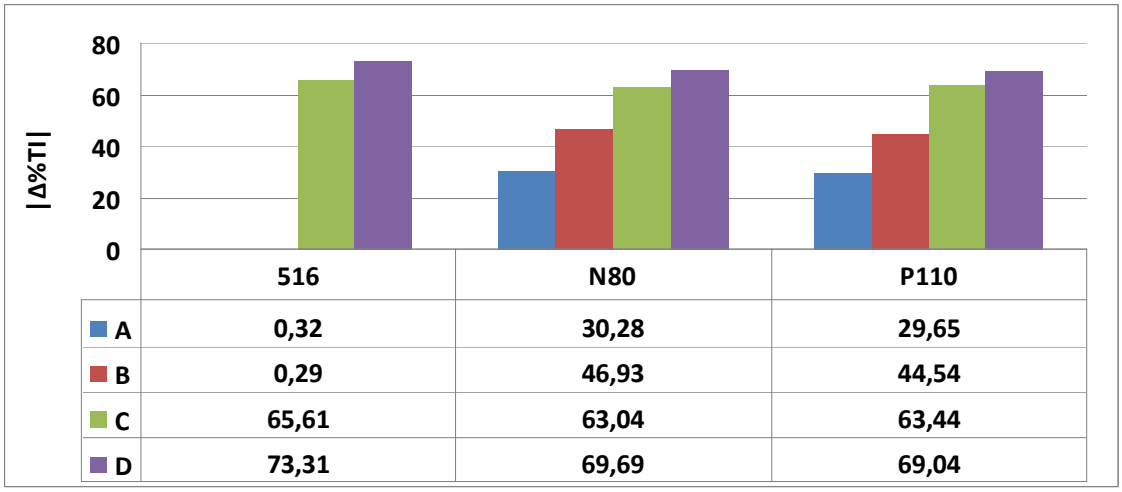


Figura 4.6. Redução percentual do TI na presença dos corpos de prova: biodiesel IVIG com o antioxidante D.

Para uma melhor compreensão entre a atuação dos diferentes aços sobre o TI das misturas biodiesel/antioxidante, os dados obtidos foram agrupados por tipo de aço. Os resultados estão apresentados nas Figuras 4.7 e 4.8.

Figura 4.7. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG na presença de corpos de prova de aço inox.



	516	N80	P110
A	0,32	30,28	29,65
B	0,29	46,93	44,54
C	65,61	63,04	63,44
D	73,31	69,69	69,04

Figura 4.8. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG na presença de corpos de prova de aço carbono.

Os resultados encontrados com os aços inox sinalizam que, na presença do aço 316L, a mistura inicial de biodiesel com o antioxidante A manteve o tempo de indução da mistura original e a formulação com o antioxidante B reduziu somente em 1,77% a sua estabilidade. Estes resultados indicam que os antioxidantes A e B são os mais adequados para o aço 316L.

De modo geral, dentre os antioxidantes utilizados, o A foi o menos influenciado pelo contato com os aços. Por outro lado, as misturas com antioxidante D foram as mais degradadas quando na presença dos aços.

O aço 516 foi o que menos reduziu a média de tempo de indução do biodiesel em mistura com os antioxidantes A e B, respectivamente em 0,32 e 0,29%. Os outros aços também apresentaram variações menores do TI com estes mesmos antioxidantes. Entretanto, em formulações com o antioxidante D, foram obtidas as maiores reduções de TI.

O comportamento dos aços N80 e P110 foi semelhante e todos os antioxidantes atuaram da mesma forma nos dois aços, independentemente da composição química do aço.

Pode-se afirmar que as misturas com os antioxidantes C e D são menos resistentes a todos os aços avaliados, enquanto o antioxidante mais imune aos aços foi o A. Os resultados apontam para uma melhor compatibilidade dos aços 316L e 516 com os antioxidantes A e B.

4.2.2. Biodiesel de soja Candeias

4.2.2.1. Testes sem antioxidantes

A Figura 4.9 ilustra a redução percentual do TI do biodiesel de soja Candeias puro devido à presença de corpos de prova e a Tabela 4.3 mostra os valores de TI médio obtidos para cada aço.

Todos os corpos de prova promoveram a redução do tempo de indução da amostra de biodiesel puro e essa variação situou-se na faixa de 18 a aproximadamente 35%.

Uma observação mais minuciosa destes resultados mostra que a atuação dos aços pode ser dividida em três grupos. O primeiro grupo engloba os aços 516, N80 e 22Cr. O segundo, composto pelos aços 316 e P110, apresenta uma atuação intermediária. Por fim, o uso do aço inox 316L resultou em uma menor redução percentual da estabilidade oxidativa do biodiesel puro.

Tabela 4.3.Resultados obtidos do ensaio de estabilidade oxidativa com biodiesel de soja Candeias puro na presença de corpos de prova

Amostra	TI (h)
Bo	**4,96**
B:cp - 316	**4,06**
B:cp - 316L	**3,5**
B:cp - 516	**3,28**
B:cp - N80	**3,35**
B:cp - 22Cr	**3,23**
B:cp - P110	**3,52**

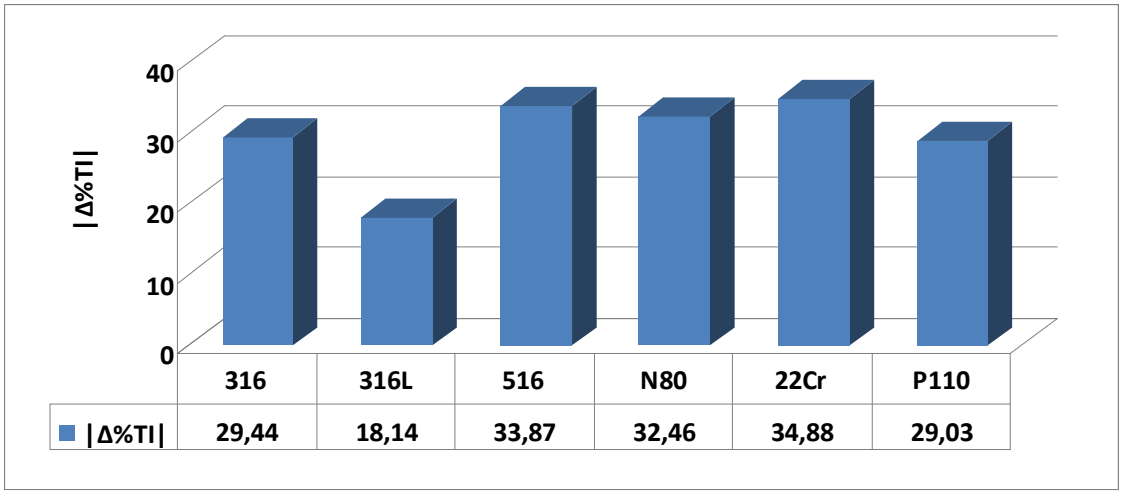


Figura 4.9. Redução percentual do TI na presença dos corpos de prova: biodiesel Candeias sem antioxidantes.

4.2.2.2. Testes com antioxidantes

Os resultados obtidos das formulações biodiesel Candeias/antioxidantes com corpos de prova estão mostrados nas Figuras 4.10 a 4.13. A Tabela 4.4 apresenta os valores de TI obtidos.

Tabela 4.4. Dados obtidos do ensaio de estabilidade oxidativa com biodiesel de soja Candeias na presença de corpos de prova e antioxidantes

Amostra	TI (h)			
	A	B	C	D
BA	11,30	6,84	13,80	10,08
BA:cp - 316	9,35	3,73	9,90	7,84
BA:cp - 316L	9,66	5,89	13,79	10,03
BA:cp - 516	5,79	5,89	13,39	9,07
BA:cp - N80	8,44	6,09	9,82	7,31
BA:cp - 22Cr	9,39	2,12	9,96	7,74
BA:cp - P110	8,47	5,65	9,96	8,80

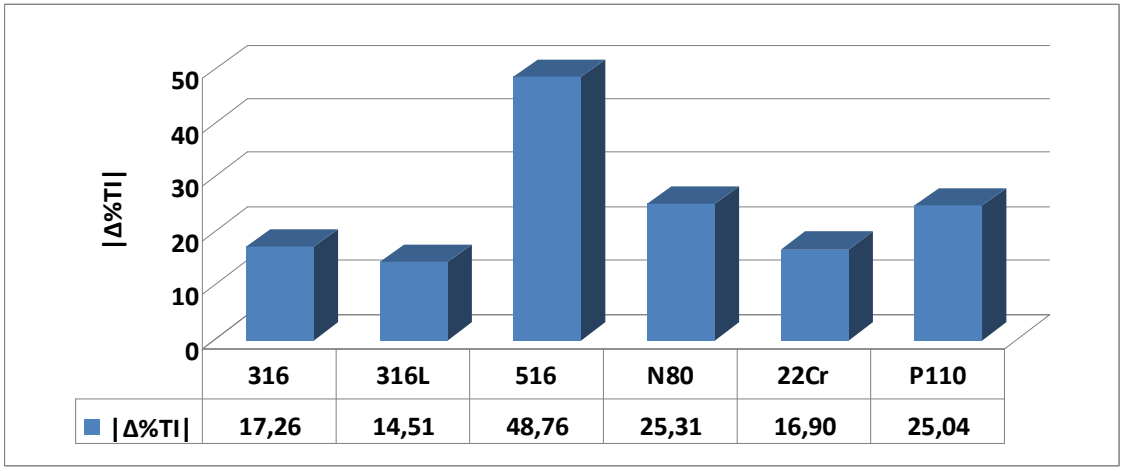


Figura 4.10. Redução percentual do TI na presença dos corpos de prova: biodiesel Candeias com o antioxidante A.

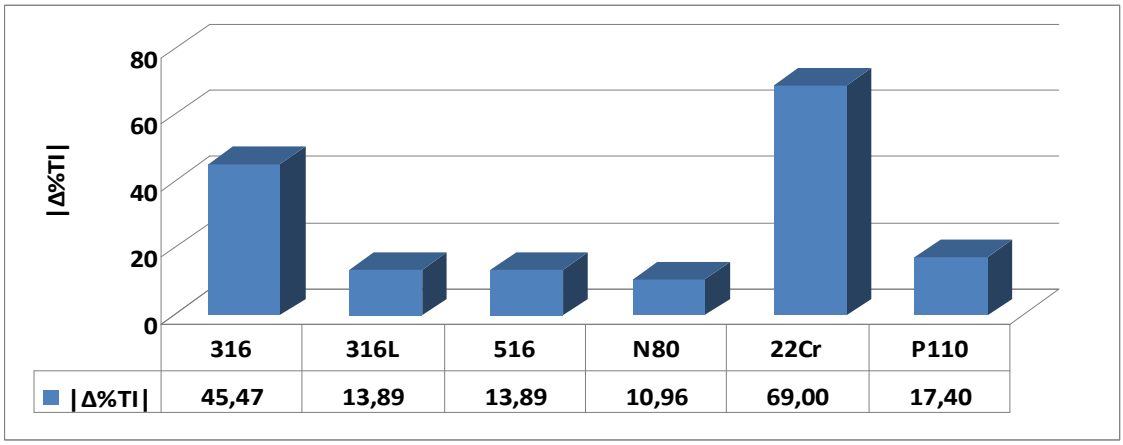


Figura 4.11. Redução percentual do TI na presença dos corpos de prova: biodiesel Candeias com o antioxidante B.

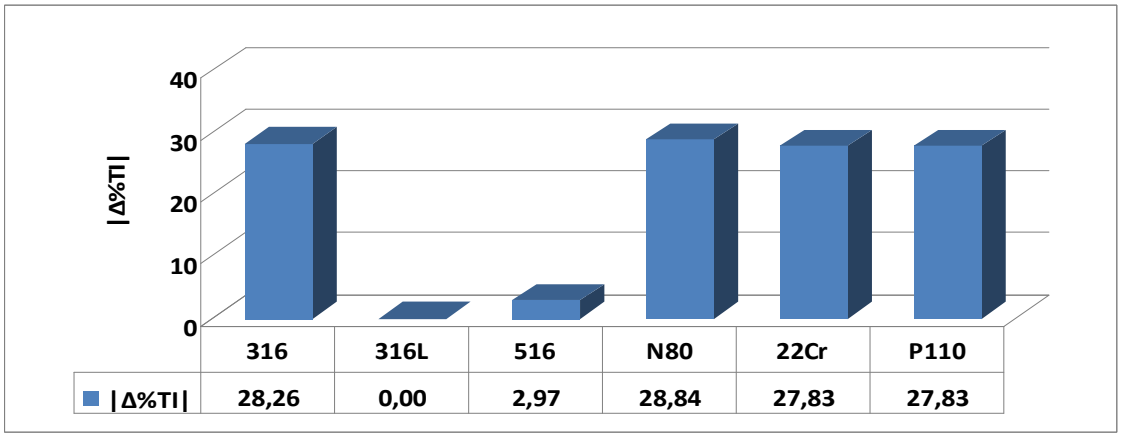


Figura 4.12. Redução percentual do TI na presença dos corpos de prova: biodiesel Candeias com o antioxidante C.

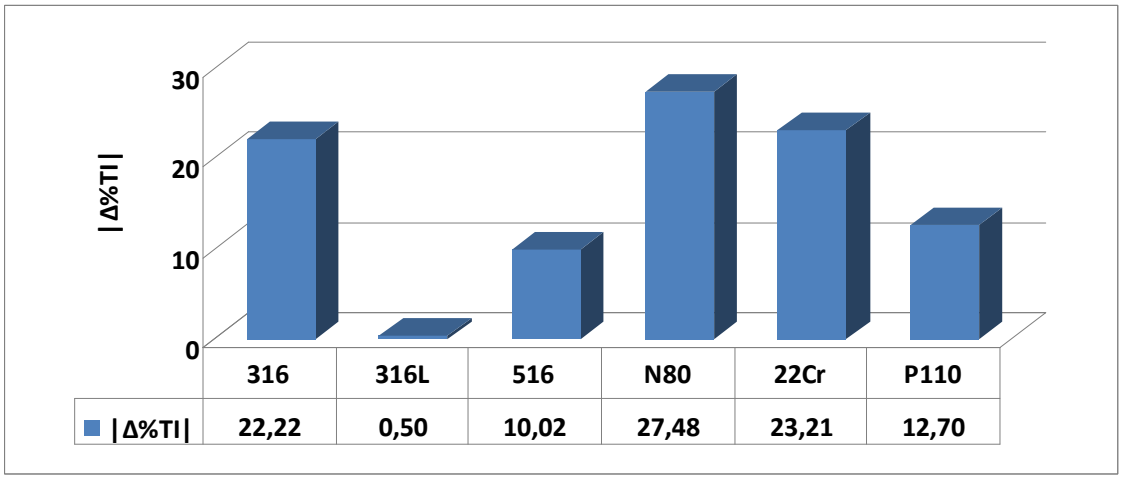


Figura 4.13. Redução percentual do TI na presença dos corpos de prova: biodiesel Candeias com o antioxidante D.

Pode-se observar que o aço carbono 516 possui um alto potencial de atuação na oxidação da mistura biodiesel/antioxidante A, enquanto o aço inox 316L apresentou um efeito menor sobre a mesma amostra. Além disso, nota-se que os aços carbono N80 e P110 reduziram o TI em proporções bem próximas.

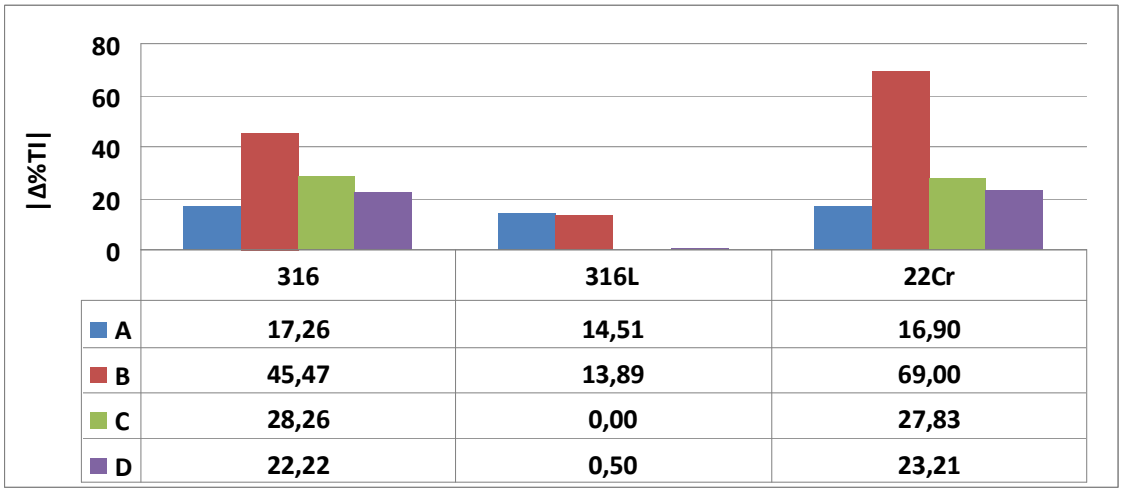
Os aços inox 22Cr e 316 foram os que mais aceleraram a oxidação da mistura biodiesel/antioxidante B. Por outro lado, presença do aço carbono N80 resultou em uma menor variação percentual de oxidação da amostra analisada.

Observa-se, na Figura 4.12, que os aços carbono N80 e P110 e os aços inox 316 e 22Cr induziram a uma maior degradação da mistura biodiesel/antioxidante em proporções similares. Nota-se que o aço inox 316L manteve o TI da mistura original de biodiesel/antioxidante e o aço carbono 516 pouco influenciou na oxidação da amostra.

Os resultados apresentados na Figura 4.13 indicam uma maior degradação da amostra biodiesel/antioxidante D devido à presença do aço carbono N80 e dos aços inox 316 e 22Cr. Não houve variação do TI quando o aço 316L foi utilizado.

A atuação de cada antioxidante depende do tipo de aço utilizado. O antioxidante D pode ser considerado o mais adequado ao biodiesel quando em contato com aos aços utilizados, pois foi apresentou uma menor variação percentual em média do TI na presença de aços. Dentre os aços avaliados, o 316L pode ser considerado o mais adequado porque foi o que menos acelerou a oxidação das amostras de biodiesel (Figura 4.9) e o que, de uma forma geral, obteve melhor resposta na presença de todos os antioxidantes.

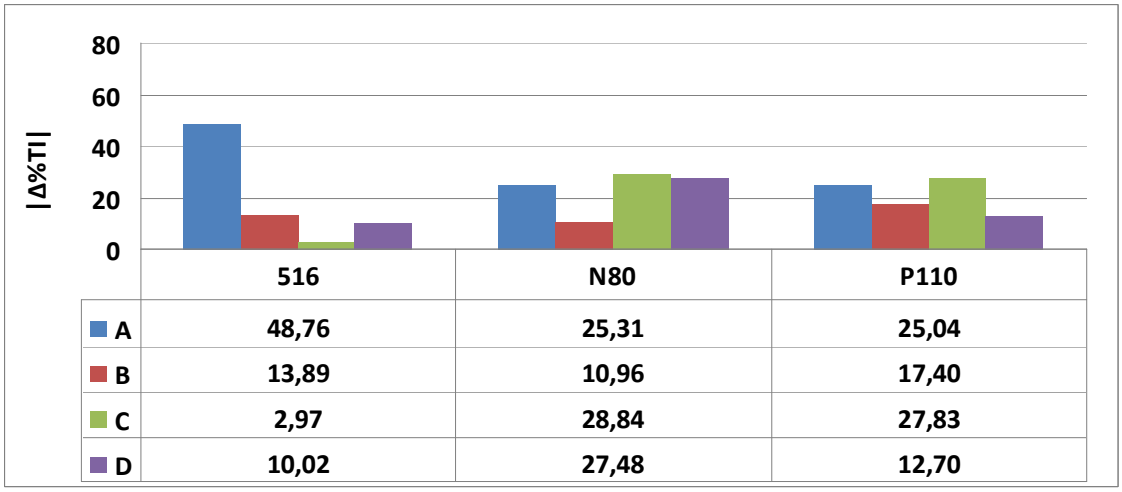
Não é possível fazer uma separação entre as formas de atuação por grupos de aços. Contudo, para uma melhor compreensão da atuação de cada corpo de prova sobre o TI das misturas biodiesel Candeias/antioxidantes, as Figuras 4.14 e 4.15 mostram os resultados obtidos e agrupados desta forma.



	316	316L	22Cr
A	17,26	14,51	16,90
B	45,47	13,89	69,00
C	28,26	0,00	27,83
D	22,22	0,50	23,21

Figura 4.14. Redução percentual do TI do biodiesel Candeias na presença de corpos de prova de aço inox.

É interessante observar que, embora a composição dos aços 316 e 316L difiram apenas quanto ao percentual de carbono, o seu comportamento é muito distinto, exceto para o antioxidante A. Por outro lado, a presença de um maior teor de cromo no aço 22Cr aparenta não afetar a atuação dos antioxidantes A, C e D quando comparado com o aço 316.



	516	N80	P110
A	48,76	25,31	25,04
B	13,89	10,96	17,40
C	2,97	28,84	27,83
D	10,02	27,48	12,70

Figura 4.15. Redução percentual do TI do biodiesel Candeias na presença de corpos de prova de aço carbono.

De forma geral, os antioxidantes são mais resistentes e atuantes na preservação da estabilidade do biodiesel na presença de corpos de prova. Observando-se os resultados das Figuras 4.9 e 4.15, pode-se afirmar que existe uma maior interação antioxidante/superfície metálica para os aços carbono, se comparados aos aços inox (exceto o aço 316L na presença dos antioxidantes C e D).

4.3. Resultados com os metais

4.3.1. Biodiesel de soja IVIG

O comportamento dos metais de transição em formulações de biodiesel de soja IVIG com os antioxidantes A, B, C e D pode ser observado nas Figuras 4.16 a 4.19 e os valores médios de TI encontram-se na Tabela 4.5.

A atuação de cada metal foi analisada pelo módulo da redução percentual do TI das misturas biodiesel/antioxidante, conforme descrito no item 3.2.3. No item 4.3.1.2, estes mesmos resultados estão apresentados de outra forma para permitir que o efeito dos antioxidantes possa ser avaliado em relação a cada metal individualmente.

Tabela 4.5. Dados de TI obtidos do ensaio de estabilidade oxidativa com biodiesel de soja IVIG na presença de metais e antioxidantes - ND indica que o valor não foi detectado

Antioxidante A							
Concentração (mg/Kg)	**Fe**	**Cr**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Mn**	**Co**
0	**3,17**	**3,17**	**3,17**	**3,17**	**3,17**	**3,17**	**3,17**
0,5	**2,48**	**2,85**	**3,09**	**1,22**	**1,83**	**1,82**	**1,77**
1	**2,02**	**2,65**	**3,00**	**1,01**	**1,46**	**1,76**	**1,72**
3	**1,39**	**2,55**	**2,97**	**0,81**	**1,07**	**1,46**	**1,61**
5	**1,29**	**1,72**	**2,58**	**0,76**	**1,05**	**0,97**	**ND**
7,5	**0,63**	**0,91**	**2,21**	**0,73**	**0,96**	**0,73**	**ND**
10	**0,53**	**0,67**	**1,94**	**0,66**	**0,92**	**0,72**	**ND**
Antioxidante B							
Concentração (mg/Kg)	**Fe**	**Cr**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Mn**	**Co**
0	**3,39**	**3,39**	**3,39**	**3,39**	**3,39**	**3,39**	**3,39**
0,5	**2,26**	**3,10**	**2,86**	**1,46**	**2,00**	**1,75**	**1,77**
1	**1,96**	**2,96**	**1,52**	**1,19**	**1,76**	**1,72**	**1,72**
3	**0,95**	**2,68**	**1,44**	**0,78**	**1,67**	**1,49**	**1,61**
5	**0,85**	**1,30**	**1,36**	**0,69**	**1,65**	**1,11**	**0,79**
7,5	**0,67**	**0,64**	**1,35**	**0,58**	**1,65**	**0,97**	**0,86**
10	**0,64**	**0,15**	**1,17**	**0,54**	**1,59**	**0,76**	**ND**
Antioxidante C							
Concentração (mg/Kg)	**Fe**	**Cr**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Mn**	**Co**
0	**5,06**	**5,06**	**5,06**	**5,06**	**5,06**	**5,06**	**5,06**
0,5	**2,91**	**3,43**	**3,67**	**2,33**	**2,29**	**1,85**	**2,01**
1	**2,34**	**3,30**	**3,68**	**1,54**	**2,23**	**1,72**	**1,85**
3	**1,63**	**2,52**	**3,59**	**1,06**	**2,30**	**1,69**	**1,30**
5	**1,07**	**1,58**	**3,43**	**0,71**	**2,25**	**1,70**	**0,85**
7,5	**0,83**	**1,13**	**3,29**	**0,62**	**1,76**	**1,25**	**0,45**
10	**0,80**	**0,17**	**2,67**	**0,54**	**0,75**	**0,95**	**1,08**
Antioxidante D							
Concentração (mg/Kg)	**Fe**	**Cr**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Mn**	**Co**
0	**10,82**	**10,82**	**10,82**	**10,82**	**10,82**	**10,82**	**10,82**
0,5	**5,66**	**6,57**	**6,58**	**2,70**	**3,45**	**3,47**	**1,12**
1	**5,42**	**5,58**	**5,54**	**1,65**	**3,45**	**3,20**	**0,68**
3	**2,79**	**5,11**	**5,10**	**0,69**	**3,41**	**1,69**	**0,67**
5	**1,41**	**2,41**	**5,04**	**0,69**	**2,86**	**0,78**	**ND**
7,5	**0,66**	**1,94**	**4,75**	**0,63**	**2,81**	**0,73**	**ND**
10	**0,46**	**0,83**	**4,63**	**0,53**	**2,80**	**0,71**	**ND**

4.3.1.1. Testes com os antioxidantes

Os gráficos obtidos mostram que todos os metais, nas condições avaliadas, reduzem o TI e essa variação é função do metal e da concentração do íon. De um modo geral, os metais reduziram até cerca de 95% do TI da amostra biodiesel/antioxidante.

Os resultados mostram que a variação do TI é função do metal e do antioxidante. Na maior parte das situações avaliadas, essa variação foi mais significativa para concentrações entre 0 e 0,5 mg/Kg de metal. Este efeito é mais pronunciado para cobre, ferro, manganês e zinco, onde a variação do TI é mais rápida e o valor máximo de desativação é atingido.

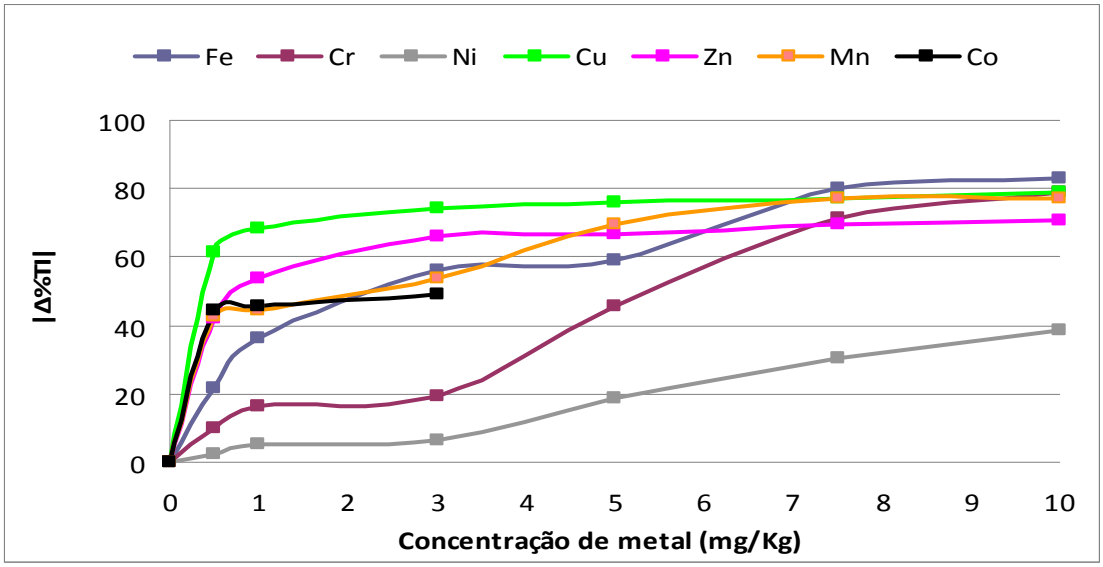


Figura 4.16. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG: metais/antioxidante A.

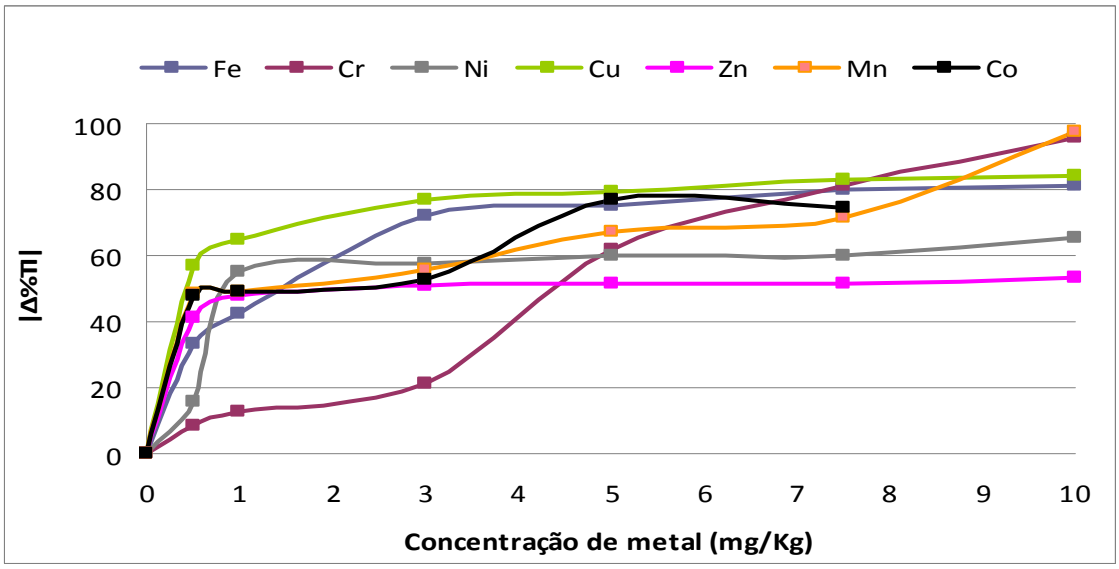


Figura 4.17. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG: metais/antioxidante B.

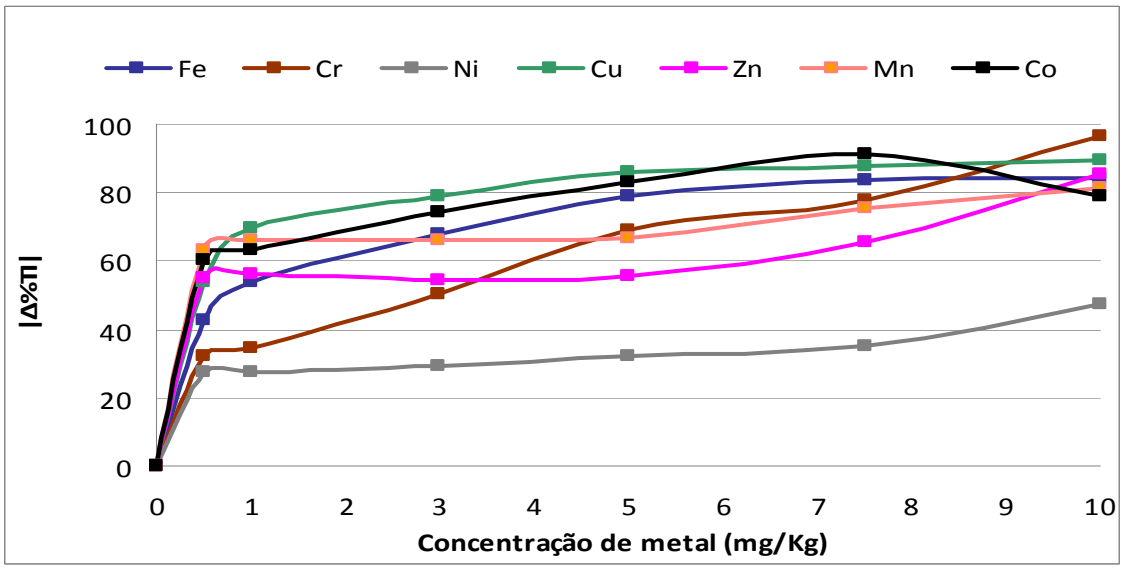


Figura 4.18. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG: metais/antioxidante C.

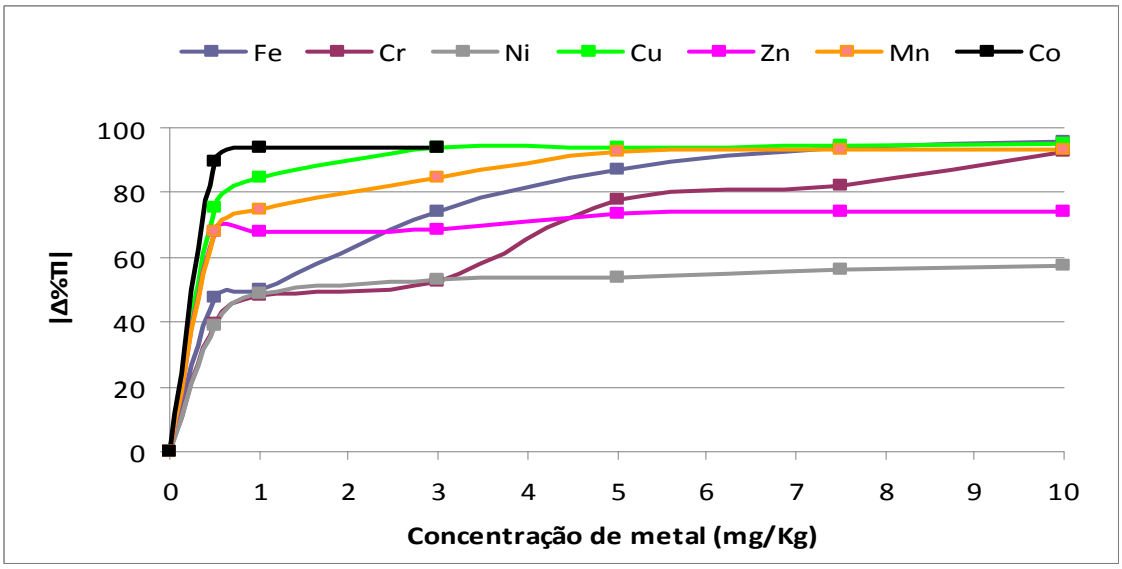
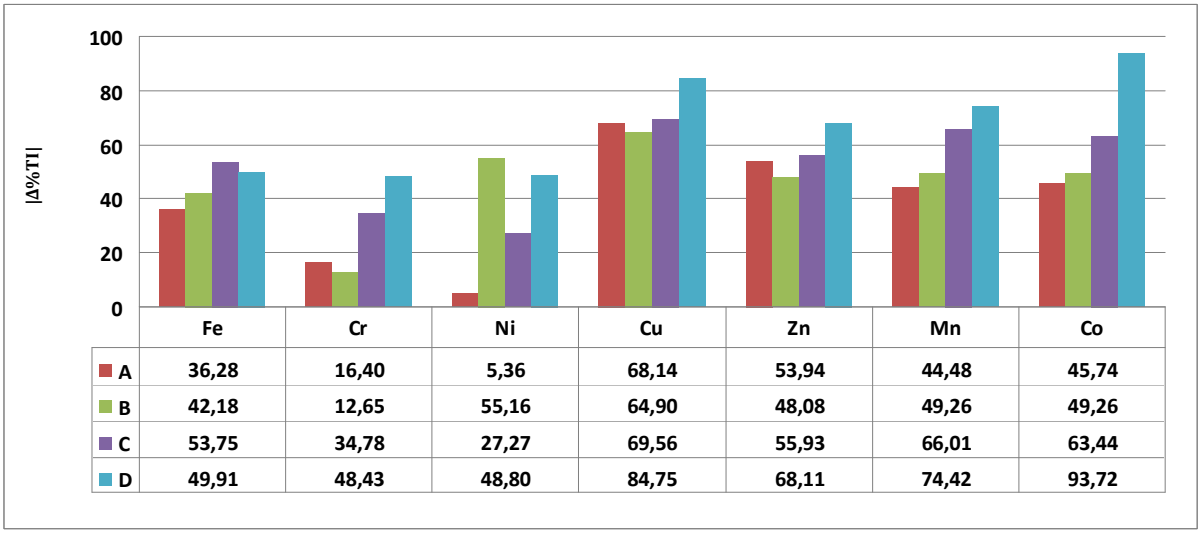


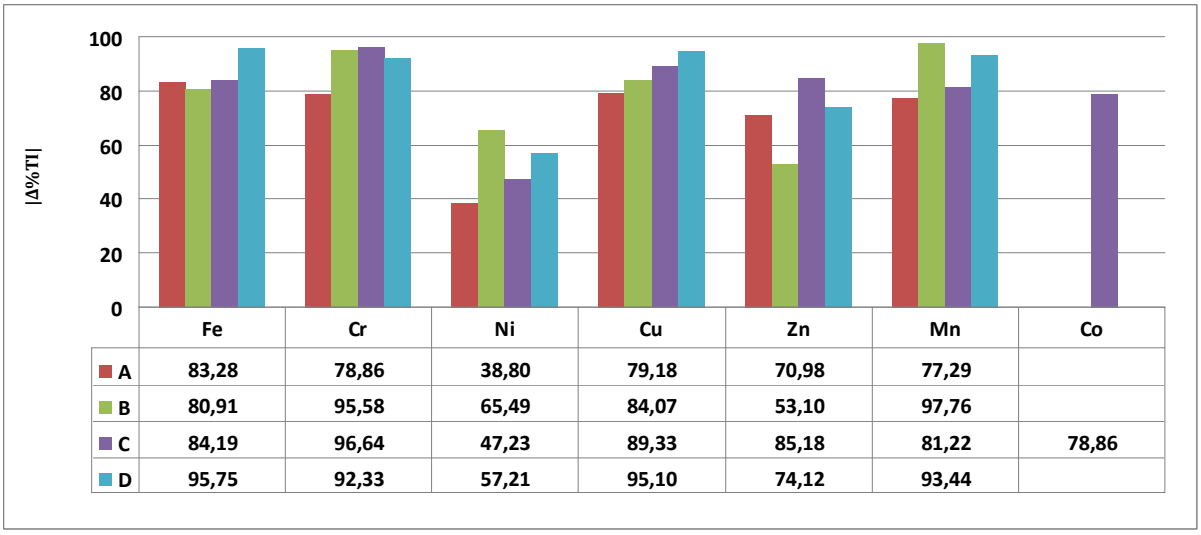
Figura 4.19. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG: metais/antioxidante D.

Para uma melhor interpretação dos resultados obtidos, estão apresentadas nas Figuras 4.20 e 4.21 as variações de tempo de indução do biodiesel IVIG com antioxidantes referentes aos metais nas concentrações de 1 e 10 mg/Kg, respectivamente.É possível estabelecer que, na região entre 0 e 1 mg/Kg de metal, a variação do TI é maior na curva de desativação de todos os antioxidantes.



	Fe	Cr	Ni	Cu	Zn	Mn	Co
A	36,28	16,40	5,36	68,14	53,94	44,48	45,74
B	42,18	12,65	55,16	64,90	48,08	49,26	49,26
C	53,75	34,78	27,27	69,56	55,93	66,01	63,44
D	49,91	48,43	48,80	84,75	68,11	74,42	93,72

Figura 4.20. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG na presença de antioxidantes e 1 mg/Kg de metais.



	Fe	Cr	Ni	Cu	Zn	Mn	Co
A	83,28	78,86	38,80	79,18	70,98	77,29	
B	80,91	95,58	65,49	84,07	53,10	97,76	
C	84,19	96,64	47,23	89,33	85,18	81,22	78,86
D	95,75	92,33	57,21	95,10	74,12	93,44	

Figura 4.21. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG na presença de antioxidantes e 10 mg/Kg de metais.

A atuação de cada antioxidante foi diferente com todos os metais e que essa atuação é função da concentração do íon metálico.

Verifica-se que a eficiência dos antioxidantes, se comparadas entre si, depende do teor de contaminante. Por exemplo, com 1 mg/Kg de manganês, a ordem de eficiência dos antioxidantes foi A>B>C>D e, com 10 mg/Kg, A>C>D>B. Da mesma forma, para o cromo, a ordem de eficiência dos antioxidantes foi B>A>C>D com 1 mg/Kg de metal e A>D>B>C com 10 mg/Kg. Por outro lado, o níquel foi o único metal cujo teor não alterou a ordem de atuação dos antioxidantes, embora a variação relativa entre eles não tenha se mantido, se exemplificado o antioxidante A. Verifica-se a adição de uma maior concentração de cobalto não teve um efeito aditivo na catálise do processo de oxidação das misturas com os antioxidantes A, B e D. Cobre, cobalto e zinco catalisaram a redução entre cerca de 50 a 94% do TI das amostras quando estas foram contaminadas com apenas 1mg/Kg dos metais.

Conforme o esperado, observou-se uma maior atuação dos contaminantes metálicos quando estes foram adicionados em maiores concentrações nas misturas biodiesel/antioxidantes. Os metais ferro, cobre, cromo, manganês e zinco com teores de 10 mg/Kg apresentaram uma elevada atuação na presença dos antioxidantes, atingindo cerca de 80% de redução do tempo de indução.

De acordo com os resultados obtidos, a seleção de um antioxidante adequado deve considerar a interação biodiesel/antioxidante/metal, já que não é possível estabelecer um padrão de comportamento, considerando o tipo de antioxidante, teor de contaminante e natureza do biodiesel.

4.3.1.2. Efeito dos metais *versus* antioxidante

Como pôde ser observado, os resultados mostrados nas Figuras 4.16 a 4.19 indicam que os metais reduzem o TI das amostras analisadas. Contudo, da forma como os dados foram apresentados, não foi possível determinar um padrão de comportamento referente à interação metal/antioxidantes.

Para uma melhor interpretação dos resultados, nas Figuras 4.22 a 4.28 estão apresentadas as curvas de desativação de cada metal em função dos diferentes antioxidantes.

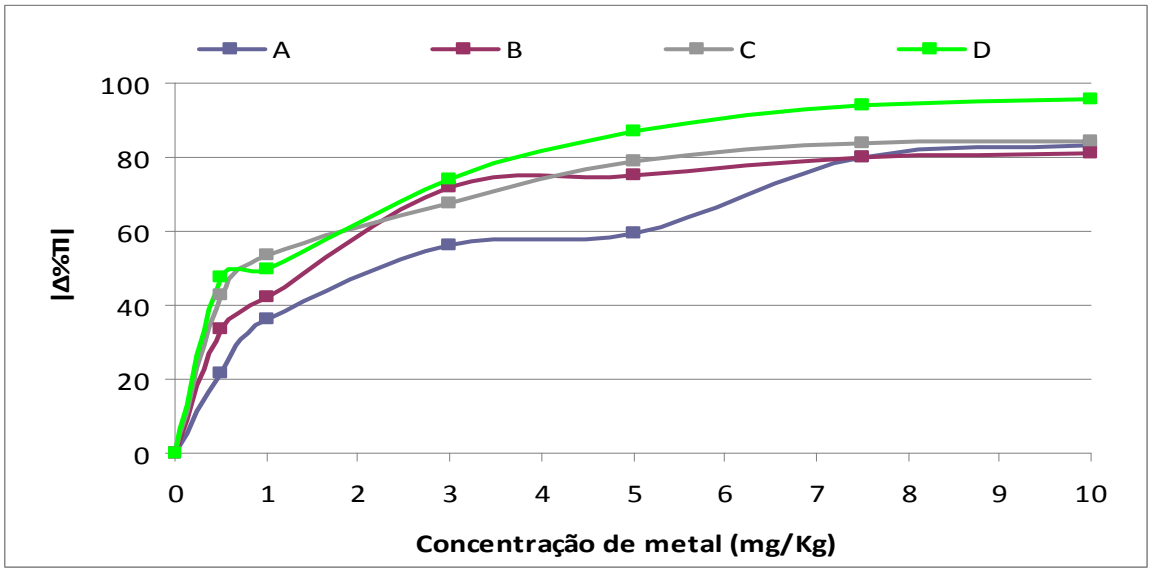


Figura 4.22. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG na presença de antioxidantes e ferro.

O gráfico da Figura 4.22 indica que, tanto em baixas (0,5 e 1 mg/Kg) quanto em altas (7,5 e 10 mg/Kg) concentrações de ferro, os antioxidantes se comportaram da mesma forma. Para todos os antioxidantes, houve uma diferença significativa entre os valores encontrados com contaminações de 1 e 10 mg/Kg.

Na concentração de 10 mg/Kg, foi verificada uma maior diferença na atuação do antioxidante D (mistura amina+fenol), que se mostrou menos resistente à contaminação pelo ferro. O antioxidante A (bifenólico) foi o que melhor estabilizou a amostra para concentrações de até 5 mg/Kg. A partir de 7,5 mg/Kg, não foi observada variação significativa no TI do biodiesel. Isto indica uma saturação do efeito do metal, independente do antioxidante.

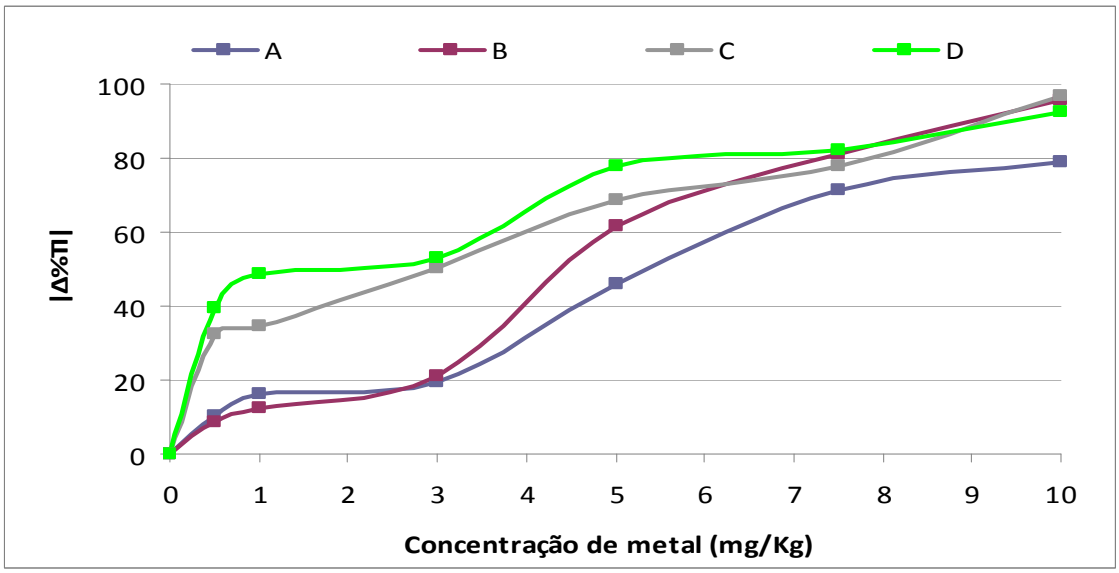


Figura 4.23. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG na presença de antioxidantes e cromo.

Na Figura 4.23, observa-se que, no intervalo de concentração avaliado, o cromo se comporta de forma distinta do ferro na presença de todos os antioxidantes, pois não foi atingido um patamar de estabilidade nas curvas de desativação.

A sua reatividade é maior em misturas que contêm o antioxidante D e menos atuante em uma significativa faixa de concentrações do antioxidante A.

Em linhas gerais, os antioxidantes A e B atuam de forma semelhante em relação ao cromo, da mesma forma que os antioxidantes C e D entre si. Este fato sugere que os antioxidantes fenólicos são mais adequados para estabilizar o biodiesel na presença de cromo.

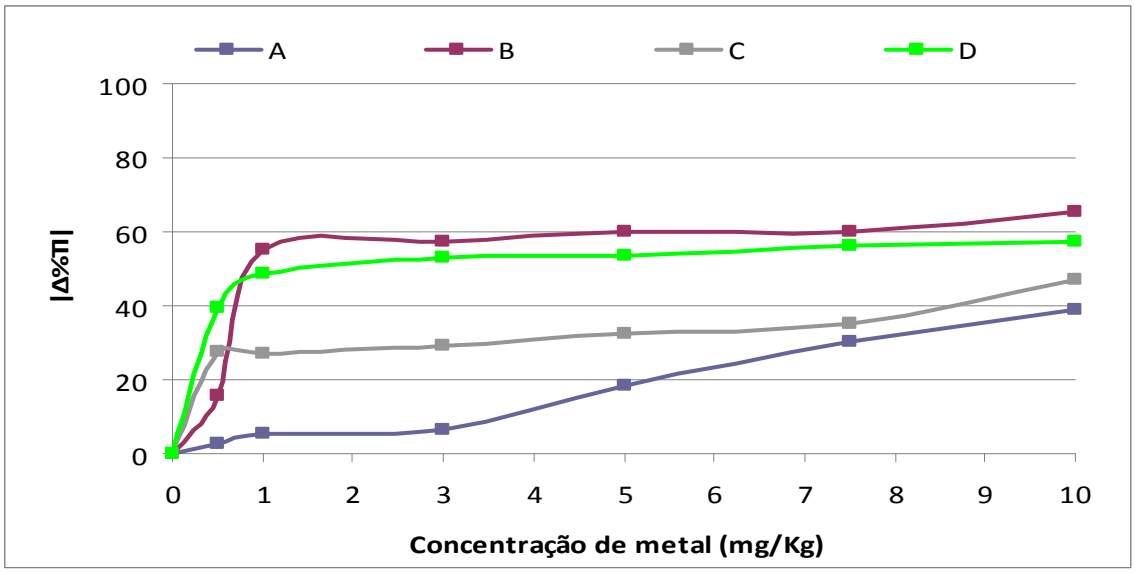


Figura 4.24. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG na presença de antioxidantes e níquel.

Nas curvas de desativação dos antioxidantes devido à contaminação por níquel, apresentadas na Figura 4.24, também observa-se que a maior variação de TI encontra-se entre 0 e 0,5 mg/Kg de metal. Os dados obtidos mostram que os antioxidantes B e D tiveram comportamento semelhante, se comparados com as curvas correspondentes do ferro, embora a perda de atividade com o níquel seja inferior.

No caso do níquel com o antioxidante A, observou-se uma atuação superior a dos outros antioxidantes, principalmente no intervalo de concentrações abaixo de 5 mg/Kg.

Não foi observada a estabilidade da curva de desativação das misturas com os antioxidantes A e C.

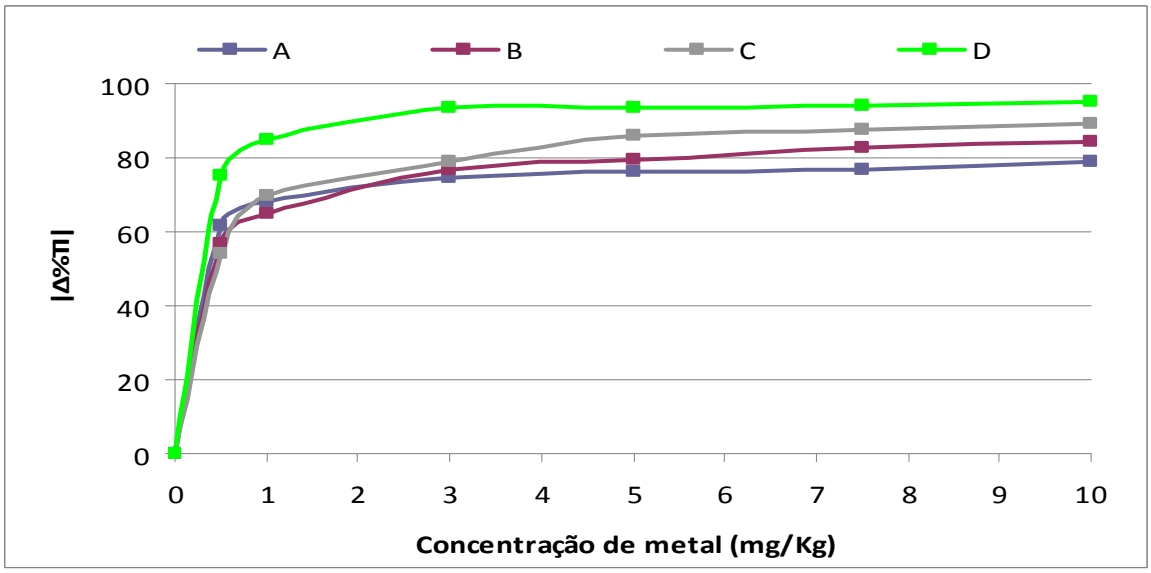


Figura 4.25. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG na presença de antioxidantes e cobre.

Observa-se que o cobre é um catalisador muito ativo na oxidação do biodiesel (Figura 4.25). Com 3 mg/Kg, a degradação de todas as amostras estavam em torno de 80%, isto é, no patamar final de oxidação. Nenhum dos antioxidantes utilizados foi efetivo na redução do efeito do cobre.

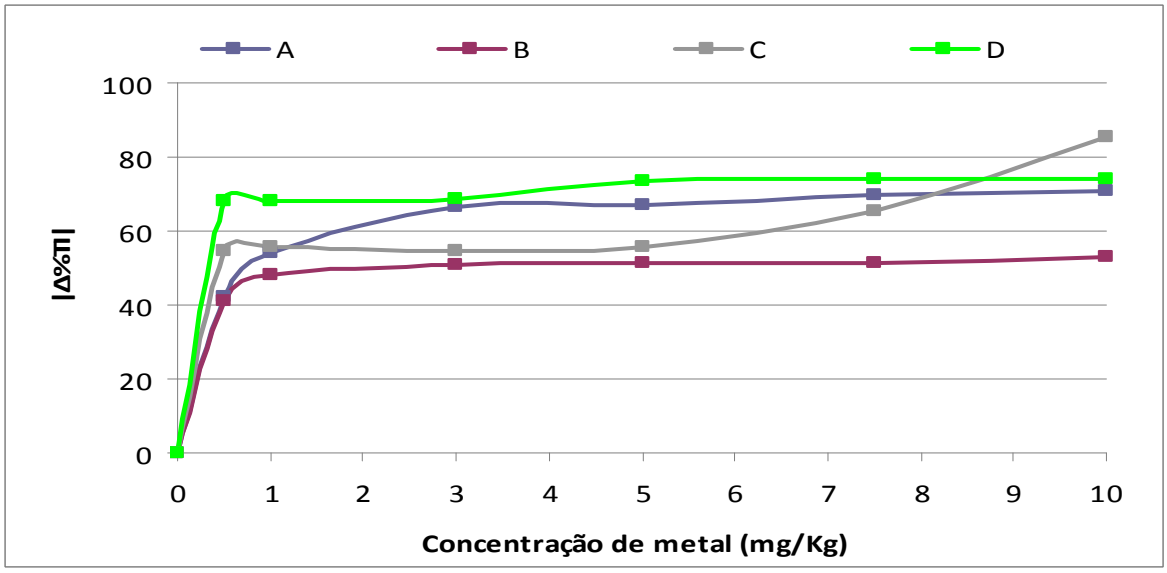


Figura 4.26. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG na presença de antioxidantes e zinco.

Os resultados obtidos indicam que, a partir de 5 mg/Kg, o zinco não estabiliza a mistura com o antioxidante C, indicando a necessidade de concentrações maiores de metal para que o patamar da curva de desativação seja atingido (Figura 4.26). O

antioxidante B foi o mais eficiente em contato com este metal e os antioxidantes A e D apresentaram um comportamento semelhante.

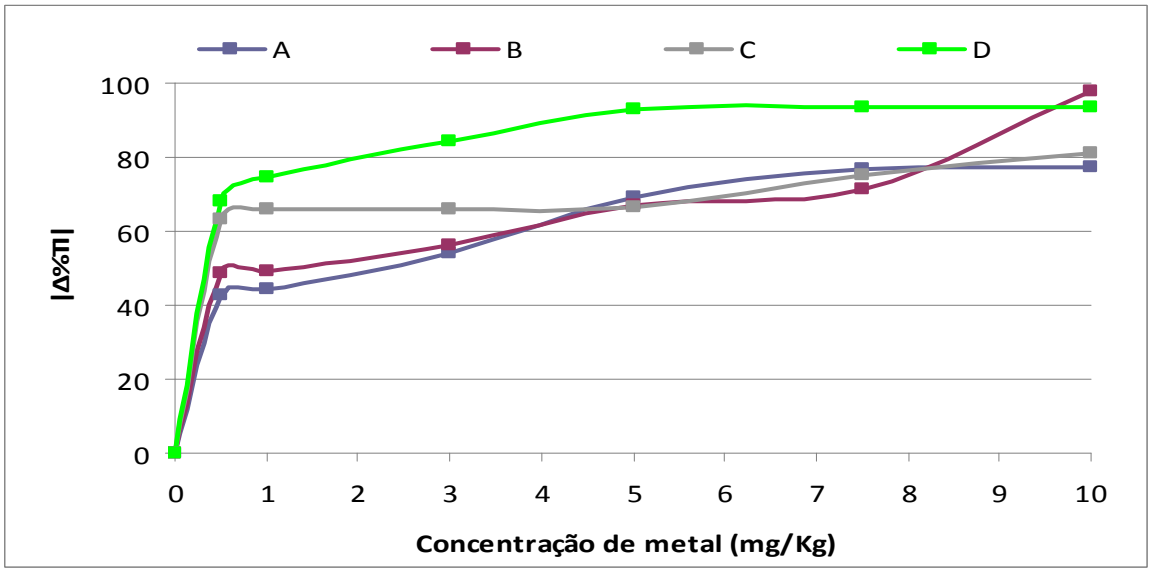


Figura 4.27. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG na presença de antioxidantes e manganês.

Para o manganês (Figura 4.27), observa-se um nível de saturação em torno de 5 mg/Kg. O antioxidante D foi o menos efetivo, enquanto o antioxidante B não estabilizou a curva de desativação no intervalo de concentração de metal avaliado.

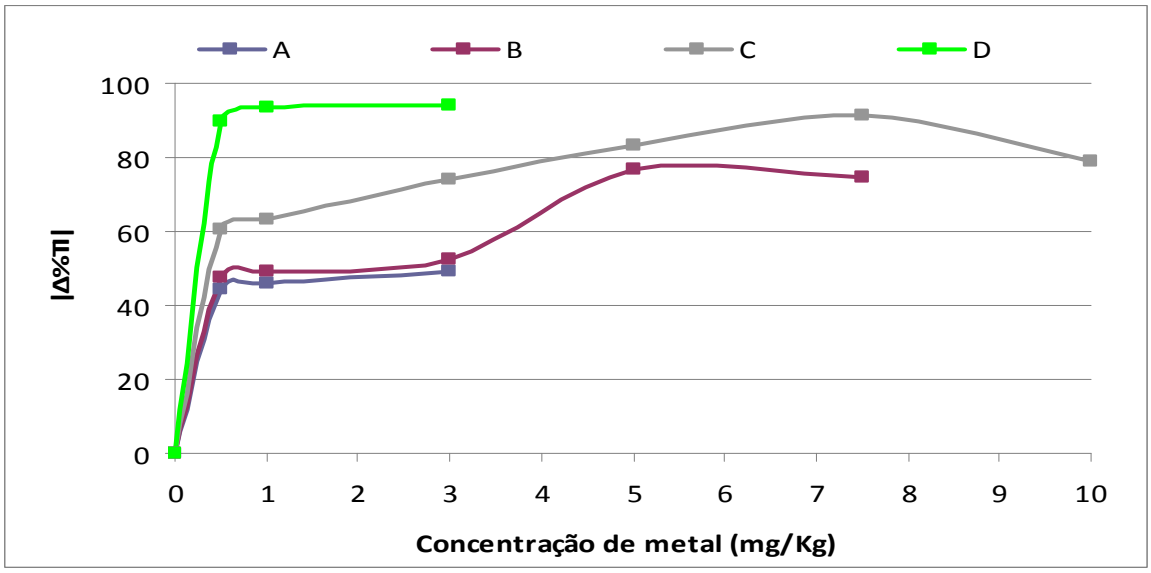


Figura 4.28. Redução percentual do TI do biodiesel IVIG na presença de antioxidantes e cobalto.

O comportamento do cobalto foi atípico. A partir de 3 mg/Kg, as curvas obtidas sinalizam a ocorrência de reações complexas com os antioxidantes B e C. Os antioxidantes A e B aparentam ser mais efetivos em baixas concentrações. Os antioxidantes A e D foram os que apresentaram um pior desempenho.

Os resultados da interação biodiesel IVIG/antioxidantes/metais apontam para um pior desempenho do antioxidante D e, de um modo geral, uma menor estabilidade das misturas com os antioxidantes A e B até 3 mg/Kg de contaminação.

4.3.2. Biodiesel de soja Candeias

O comportamento dos metais de transição sobre o biodiesel Candeias está apresentado nos itens seguintes. Neste caso, como já mencionado, foram avaliadas duas situações distintas: biodiesel e metais, com ou sem antioxidantes. Os valores de TI para essas formulações encontram-se na Tabela 4.6 e os resultados estão mostrados nas Figuras 4.29 e 4.33.

4.3.2.1. Testes com/sem os antioxidantes

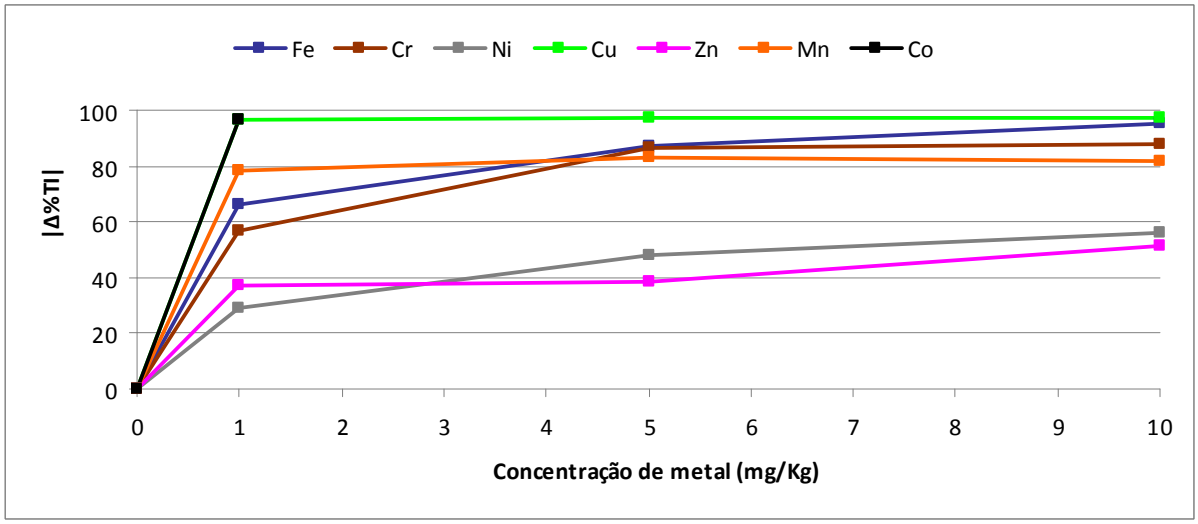


Figura 4.29. Redução percentual do TI na presença de metais: biodiesel Candeias sem antioxidantes.

Observa-se, na Figura 4.29, que todos os metais atuaram na desativação do biodiesel Candeias, mesmo em baixas concentrações (1 mg/Kg). O cobre é o metal

mais ativo neste processo, embora o ferro tenha a mesma atuação em concentrações mais elevadas.

Em concentrações inferiores a 10 mg/Kg, o zinco e o níquel são os menos atuantes. Entretanto, pode ser observado que o efeito destes metais tende a aumentar com a concentração, não atingindo, nas condições estudadas, um patamar de desativação.

O cobalto, por ter apresentado o mesmo comportamento observado no biodiesel IVIG, só foi avaliado em uma concentração.

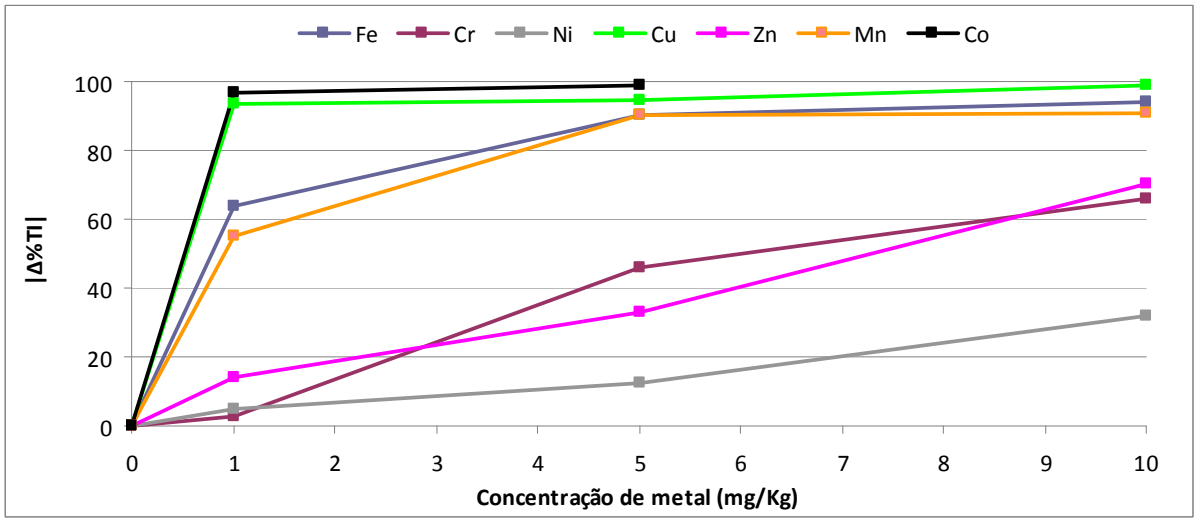


Figura 4.30.Redução percentual do TI na presença de metais: biodiesel Candeias com antioxidante A.

Verifica-se que as curvas de desativação com os metais níquel, cromo e zinco não foram estabilizadas, sinalizando que seria necessário adicionar concentrações mais elevadas desses metais a fim de se obter um patamar de desativação das misturas.

O antioxidante não possui atividade em relação aos metais cobre e cobalto, em baixas concentrações (1 mg/Kg), da mesma forma que o manganês e o ferro a partir de 5 mg/Kg (Figura 4.30).

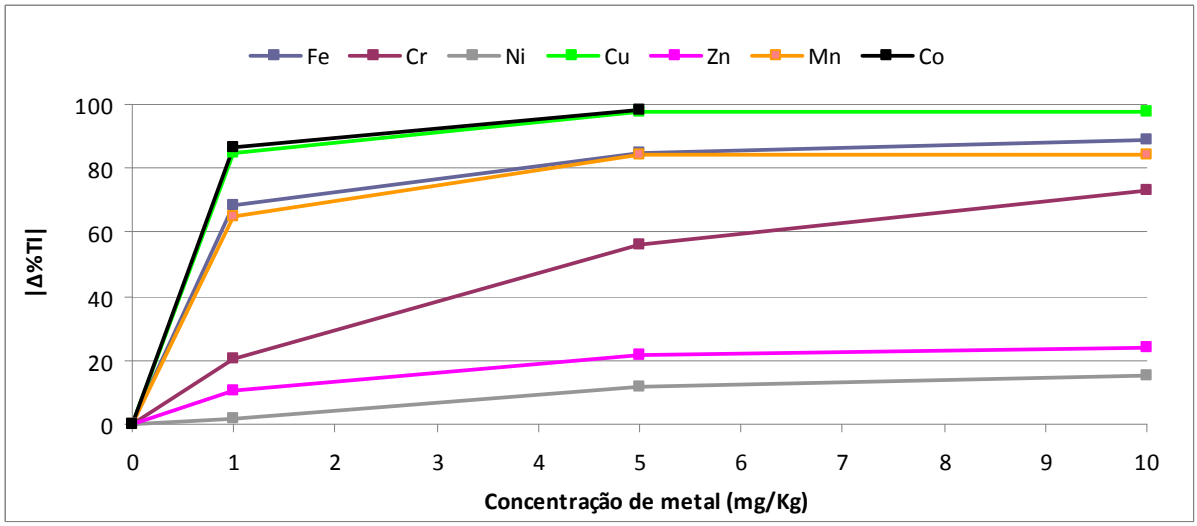


Figura 4.31.Redução percentual do TI na presença de metais: biodiesel Candeias com antioxidante B.

O antioxidante B mostrou-se efetivo para os metais zinco e níquel e apresentou um comportamento semelhante ao antioxidante A em relação aos outros metais (Figura 4.31).

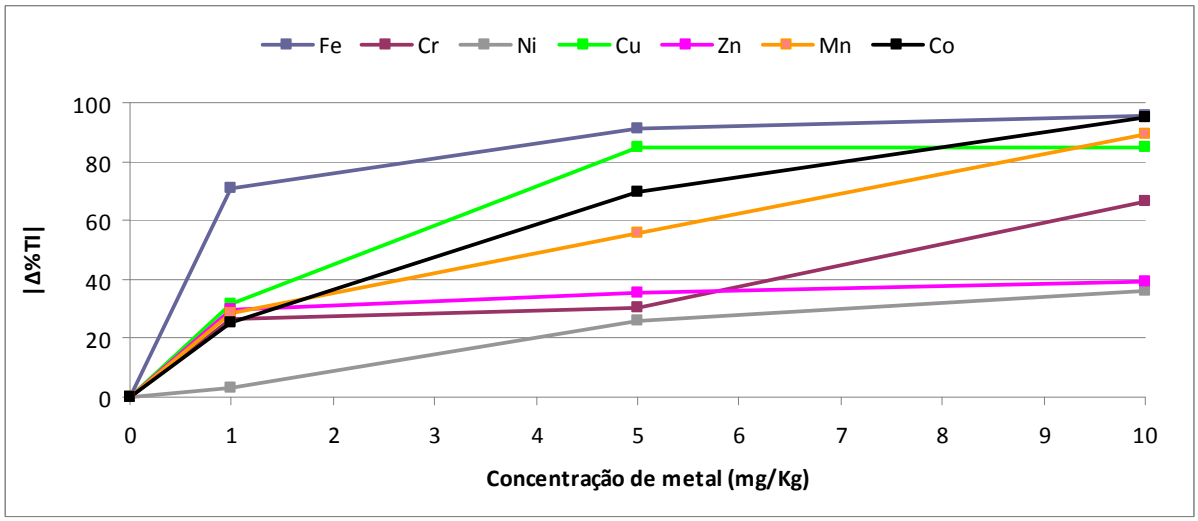


Figura 4.32.Redução percentual do TI na presença de metais:biodiesel Candeias com antioxidante C.

O antioxidante C não foi efetivo da mesma forma que os antioxidantes A e B se comportaram frente aos metais cobre e ferro, observando-se uma desativação completa para teores de metal a partir de 5 mg/Kg. Também, neste caso, não foi observado um patamar de estabilidade em |Δ%TI| para os metais cromo, manganês, cobalto e níquel (Figura 4.32).

Este antioxidante foi menos efetivo que o antioxidante B.

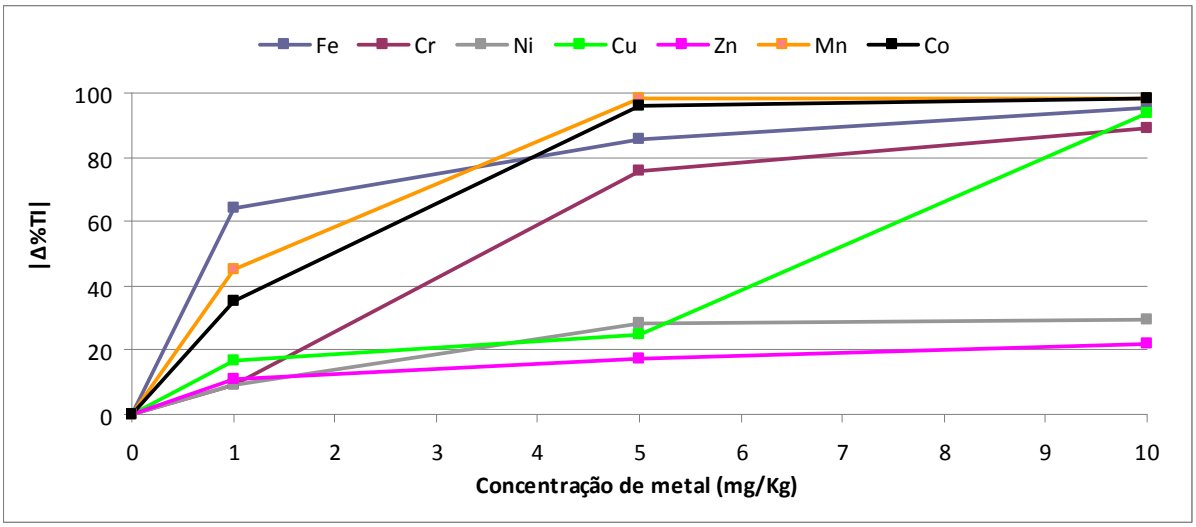
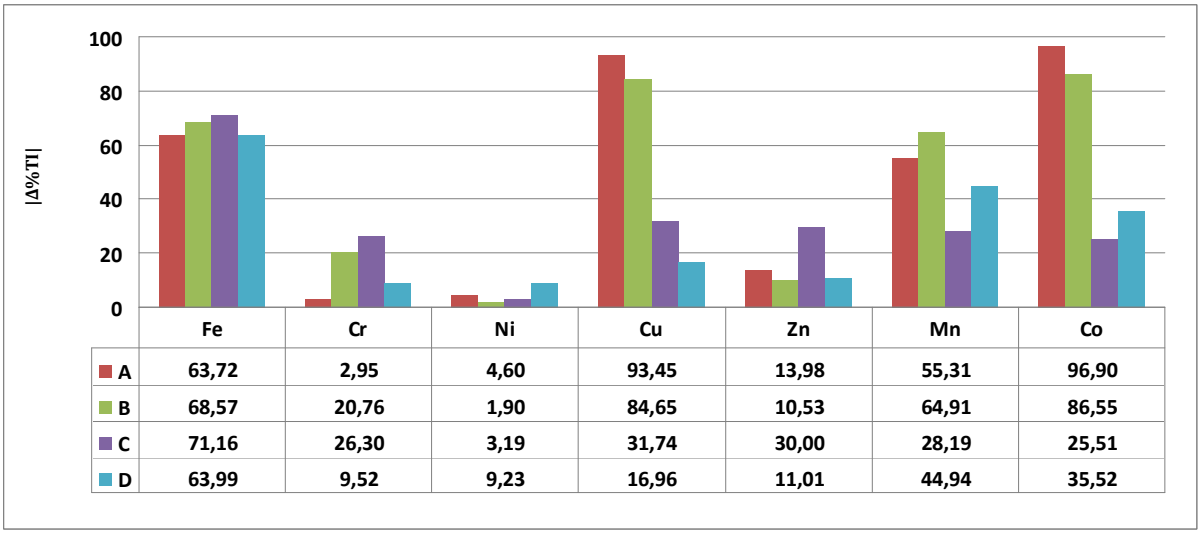


Figura 4.33.Redução percentual do TI na presença de metais:biodiesel Candeias com antioxidante D.

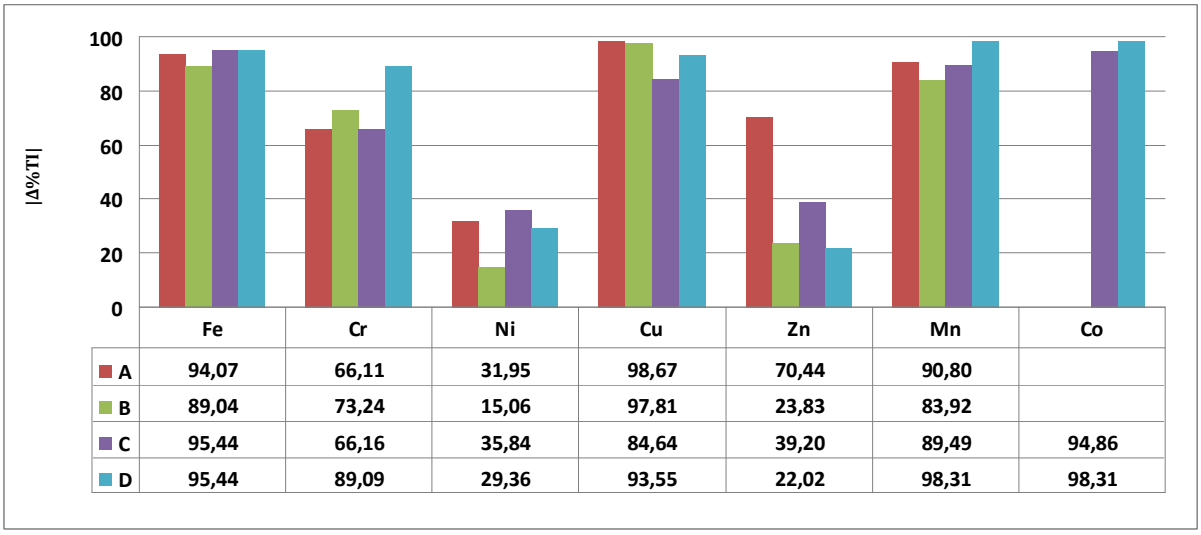
O antioxidante D (Figura 4.33) só atuou de forma eficiente para o níquel e o zinco, e para o cobre em concentrações abaixo de 5 mg/Kg, considerando-se uma variação de 20% do TI um valor aceitável.

Da mesma forma que para o biodiesel IVIG, estão mostradas nas Figuras 4.34 e 4.35 a variação percentual do TI do Biodiesel Candeias com os antioxidantes referentes aos metais nas concentrações de 1 e 10 mg/Kg, respectivamente.



	Fe	Cr	Ni	Cu	Zn	Mn	Co
A	63,72	2,95	4,60	93,45	13,98	55,31	96,90
B	68,57	20,76	1,90	84,65	10,53	64,91	86,55
C	71,16	26,30	3,19	31,74	30,00	28,19	25,51
D	63,99	9,52	9,23	16,96	11,01	44,94	35,52

Figura 4.34. Redução percentual do TI do biodiesel Candeias na presença de antioxidantes e 1 mg/Kg de metais.



	Fe	Cr	Ni	Cu	Zn	Mn	Co
A	94,07	66,11	31,95	98,67	70,44	90,80	
B	89,04	73,24	15,06	97,81	23,83	83,92	
C	95,44	66,16	35,84	84,64	39,20	89,49	94,86
D	95,44	89,09	29,36	93,55	22,02	98,31	98,31

Figura 4.35. Redução percentual do TI do biodiesel Candeias na presença de antioxidantes e 10 mg/Kg de metais.

Como esperado, maiores variações na Δ%TI foram observadas com 10 mg/Kg para todos os metais e antioxidantes.

Observa-se que, independente do tipo de antioxidante utilizado, os metais menos ativos, em baixas concentrações, são cromo, níquel e zinco. Para a concentração de 10 mg/Kg este comportamento permanece para o níquel e o zinco.

Do mesmo modo que o biodiesel IVIG, para misturas com o antioxidante C na presença de ferro, manganês, cobre e cobalto, nenhum dos antioxidantes avaliados foi efetivo para concentrações de 10 mg/Kg.

A ordem de atuação dos antioxidantes depende da concentração do íon metálico e do tipo de biodiesel. Por exemplo, para o manganês e o cromo, foram observadas diferentes ordens de eficiência dos antioxidantes com 1 e 10 mg/Kg de metal. Para o manganês, essa ordem foi C>D>A>B com 1 mg/Kg e, com 10 mg/Kg, B>C>A>D. Houve uma inversão do comportamento dos antioxidantes, se comparado ao que se observou com o biodiesel IVIG. Este mesmo fato também ocorre com o cromo; para 1 mg/Kg, a ordem de eficiência foi A>D>B>C e, com 10 mg/Kg, A=C>B>D.

Tabela 4.6. Dados de TI obtidos do ensaio de estabilidade oxidativa com biodiesel de soja Candeias na presença de metais, com ou sem antioxidantes

Antioxidante A							
Concentração (mg/Kg)	**Fe**	**Cr**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Mn**	**Co**
0	**11,30**	**11,30**	**11,30**	**11,30**	**11,30**	**11,30**	**11,30**
1	**4,10**	**8,35**	**10,78**	**0,74**	**9,72**	**5,05**	**0,35**
5	**1,07**	**6,11**	**9,87**	**0,63**	**7,56**	**1,11**	**0,15**
10	**0,67**	**3,83**	**7,69**	**0,15**	**3,34**	**1,04**	**ND**
Antioxidante B							
Concentração (mg/Kg)	**Fe**	**Cr**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Mn**	**Co**
0	**6,84**	**6,84**	**6,84**	**6,84**	**6,84**	**6,84**	**6,84**
1	**2,15**	**5,42**	**6,71**	**1,05**	**6,12**	**2,40**	**0,92**
5	**1,05**	**2,98**	**6,04**	**0,17**	**5,36**	**1,10**	**0,13**
10	**0,75**	**1,83**	**5,81**	**0,15**	**5,21**	**1,10**	**ND**
Antioxidante C							
Concentração (mg/Kg)	**Fe**	**Cr**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Mn**	**Co**
0	**13,80**	**13,80**	**13,80**	**13,80**	**13,80**	**13,80**	**13,80**
1	**3,98**	**10,17**	**13,36**	**9,42**	**9,66**	**9,91**	**10,28**
5	**1,18**	**9,62**	**10,22**	**2,11**	**8,88**	**6,11**	**4,22**
10	**0,73**	**4,67**	**8,85**	**2,12**	**8,39**	**1,45**	**0,71**
Antioxidante D							
Concentração (mg/Kg)	**Fe**	**Cr**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Mn**	**Co**
0	**10,08**	**10,08**	**10,08**	**10,08**	**10,08**	**10,08**	**10,08**
1	**3,63**	**9,12**	**9,15**	**8,37**	**8,97**	**5,55**	**6,50**
5	**1,47**	**2,46**	**7,24**	**7,56**	**8,33**	**0,17**	**0,43**
10	**0,46**	**1,10**	**7,12**	**0,65**	**7,86**	**0,17**	**0,17**
Sem antioxidante							
Concentração (mg/Kg)	**Fe**	**Cr**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Mn**	**Co**
0	**4,96**	**4,96**	**4,96**	**4,96**	**4,96**	**4,96**	**4,96**
1	**1,68**	**2,15**	**3,53**	**0,17**	**3,12**	**1,07**	**0,17**
5	**0,65**	**0,66**	**2,57**	**0,15**	**3,06**	**0,83**	**ND**
10	**0,24**	**0,61**	**2,18**	**0,15**	**2,42**	**0,90**	**ND**

onde ND indica que o valor não foi detectado.

4.3.2.2. Efeito dos metais *versus* antioxidantes

Da mesma forma que os resultados apresentados no biodiesel IVIG, neste item serão apresentados os resultados referentes à atuação individual de cada metal nas formulações de biodiesel com antioxidantes. Os gráficos obtidos encontram-se nas Figuras 4.36 a 4.42.

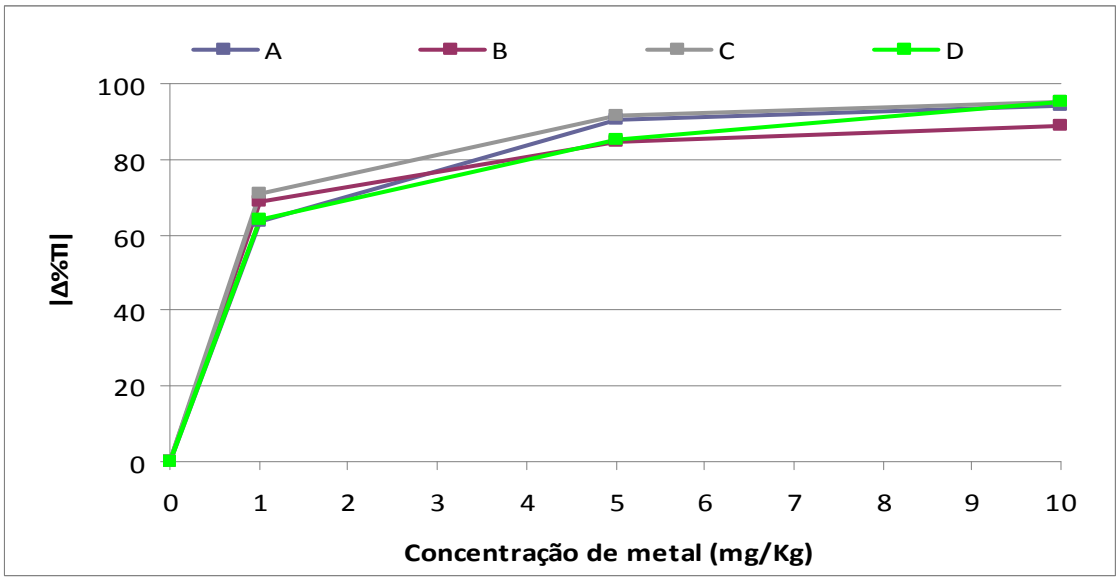


Figura 4.36. Redução percentual do TI do biodiesel Candeias na presença de antioxidantes e ferro.

Conforme já observado, os antioxidantes não atuaram sobre o ferro. No biodiesel IVIG, o antioxidante A destaca-se dos demais para concentrações até 5 mg/Kg, o que não acontece com o biodiesel Candeias (Figura 4.36).

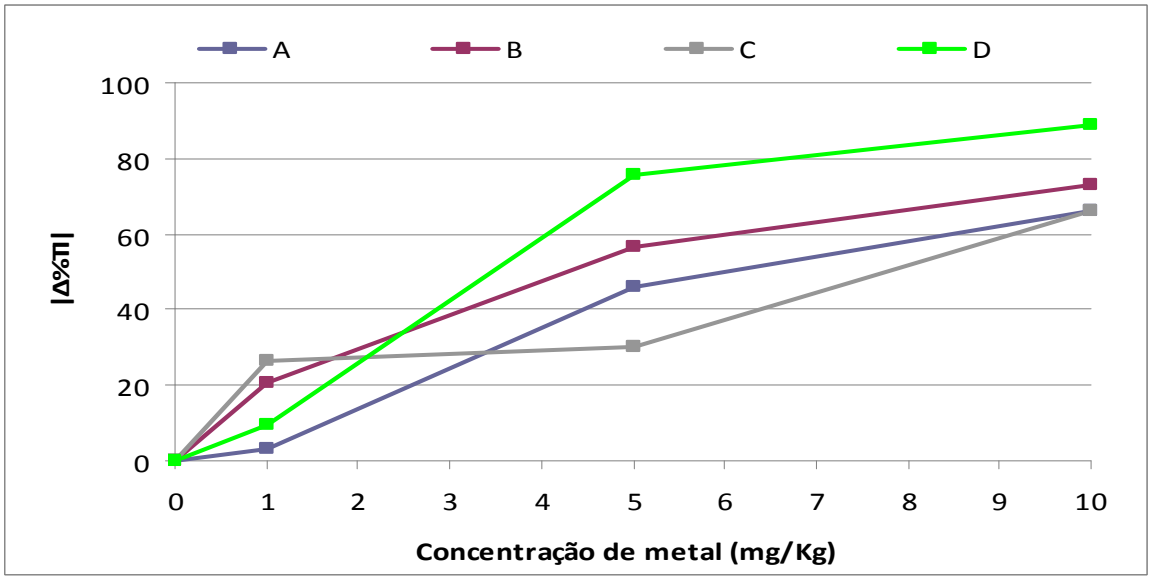


Figura 4.37. Redução percentual do TI do biodiesel Candeias na presença de antioxidantes e cromo.

O comportamento do cromo no biodiesel Candeias (Figura 4.37) é semelhante ao do biodiesel IVIG, ou seja, a Δ%TI não atingiu um patamar de estabilidade no intervalo de concentrações avaliado. Aparentemente, o antioxidante D foi o menos efetivo, semelhante ao ocorrido com o biodiesel IVIG.

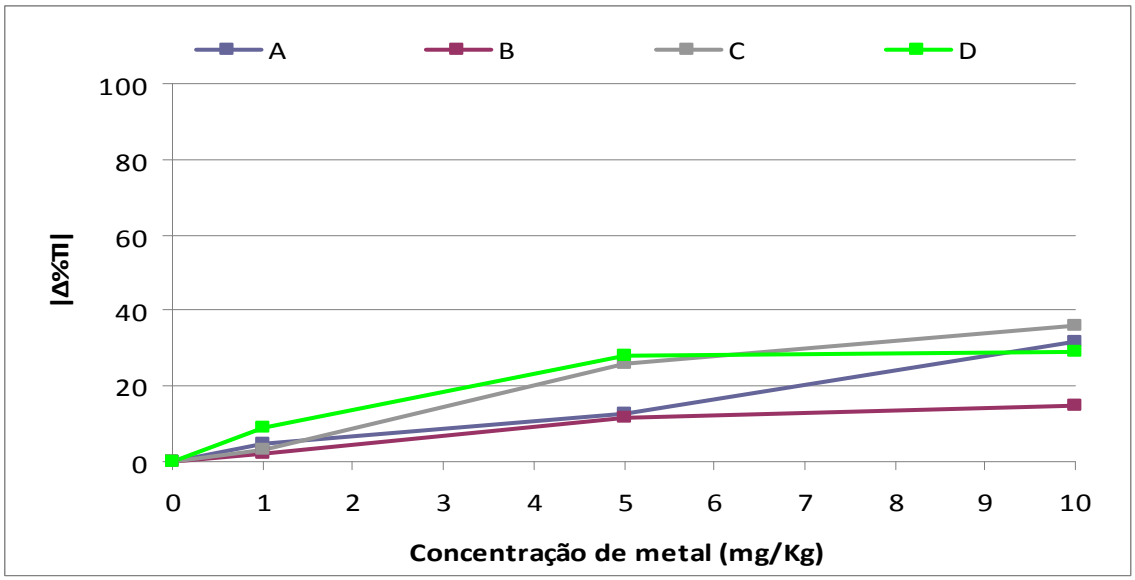


Figura 4.38. Redução percentual do TI do biodiesel Candeias na presença de antioxidantes e níquel.

O comportamento do biodiesel Candeias, no caso avaliado (Figura 4.38), é semelhante ao observado para o IVIG.

Os antioxidantes A e C não atingem a estabilidade no intervalo de concentrações. Entretanto, para o Candeias, o antioxidante B possui uma atividade um pouco superior a dos demais.

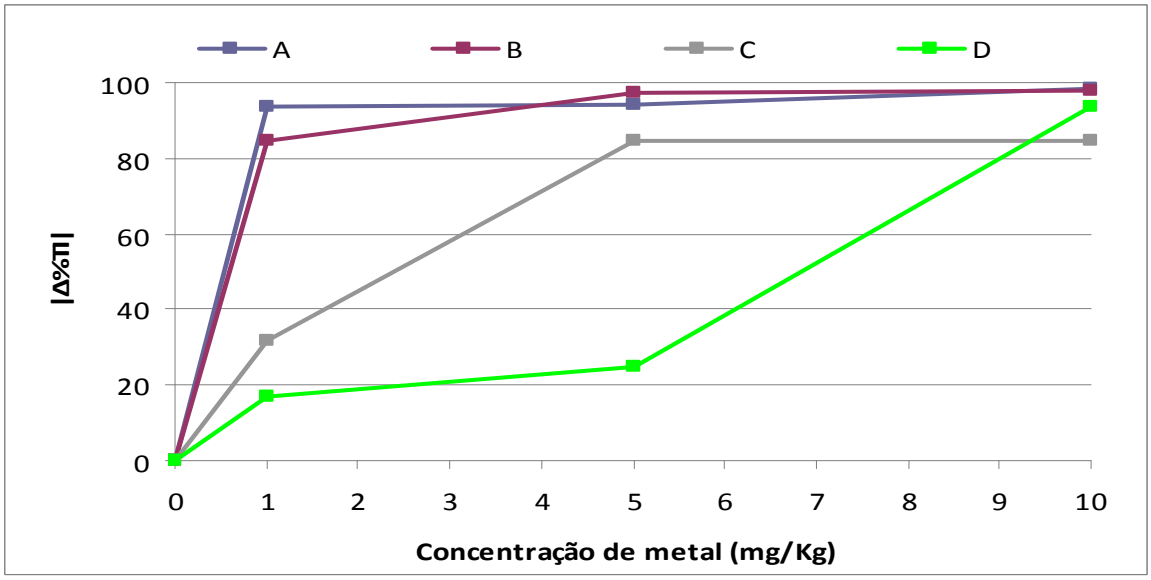


Figura 4.39. Redução percentual do TI do biodiesel Candeias na presença de antioxidantes e cobre.

No caso do cobre (Figura 4.39), os antioxidantes A e B não têm nenhuma atividade sobre o metal. Exceto para concentrações mais baixas, quando os antioxidantes C e D são mais ativos, o comportamento de todos eles é semelhante.

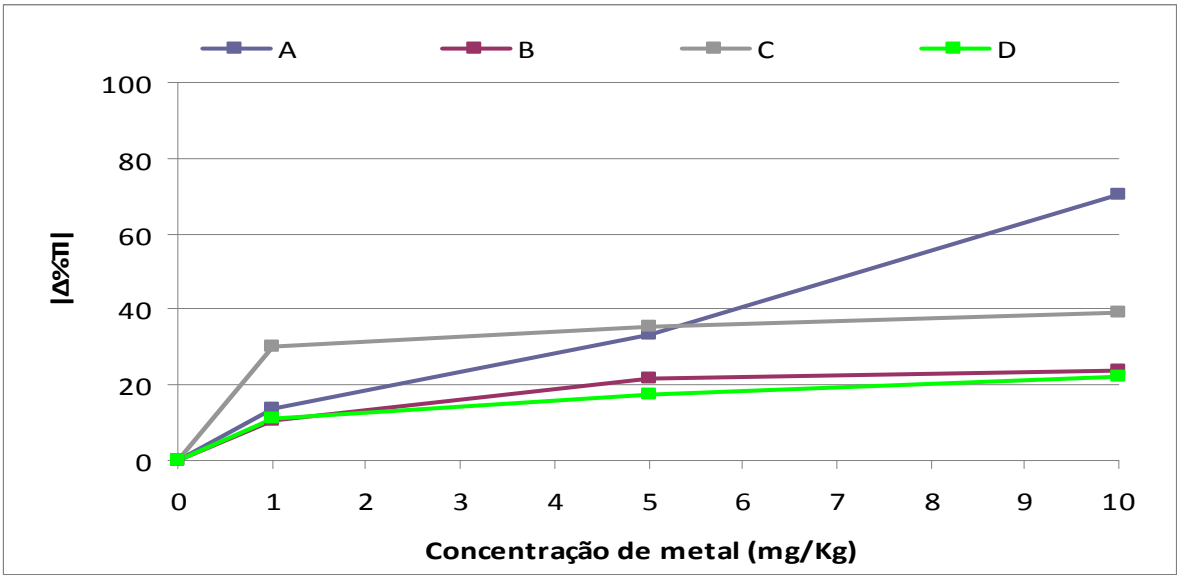


Figura 4.40. Redução percentual do TI do biodiesel Candeias na presença de antioxidantes e zinco.

O comportamento do zinco (Figura 4.40) é semelhante ao do níquel e estes foram os dois metais que menos alteraram a atividade do biodiesel Candeias. Os antioxidantes B e D foram os mais atuantes. O antioxidante A não atingiu um patamar de estabilidade e, considerando o intervalo de concentrações de metais, ele foi o menos eficiente.

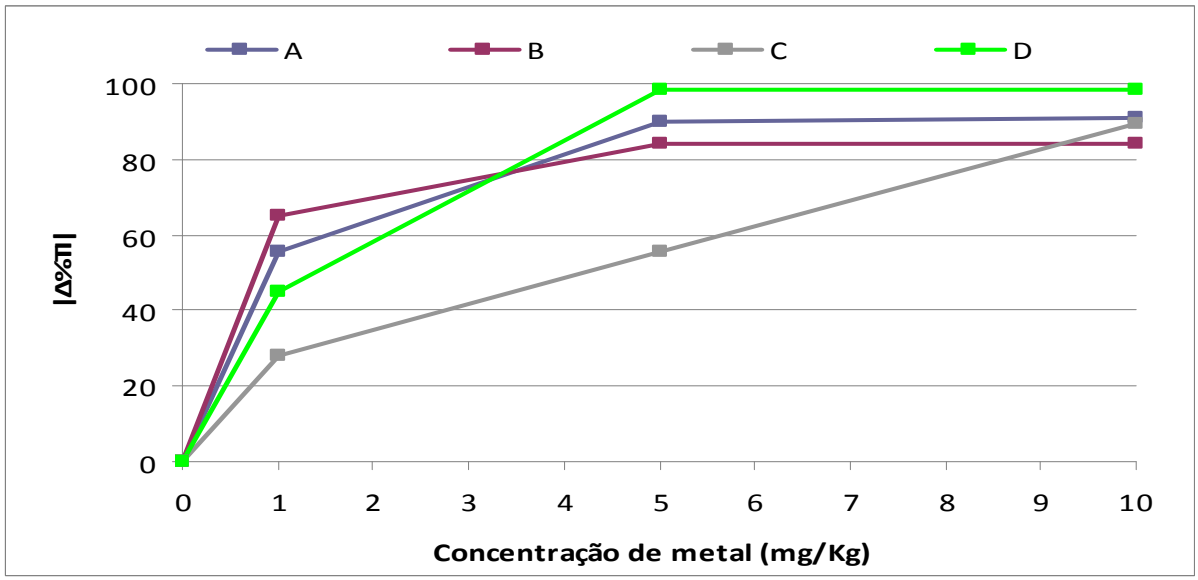


Figura 4.41. Redução percentual do TI do biodiesel Candeias na presença de antioxidantes e manganês.

Para concentrações próximas de 10 mg/Kg do metal, nenhum dos antioxidantes foi efetivo. Comparados com os dados a 5 mg/Kg, o antioxidante C é o mais eficiente. Este antioxidante não atinge um patamar de estabilidade, indicando que a sua atuação é função do teor mais elevado de contaminação do metal (Figura 4.41).

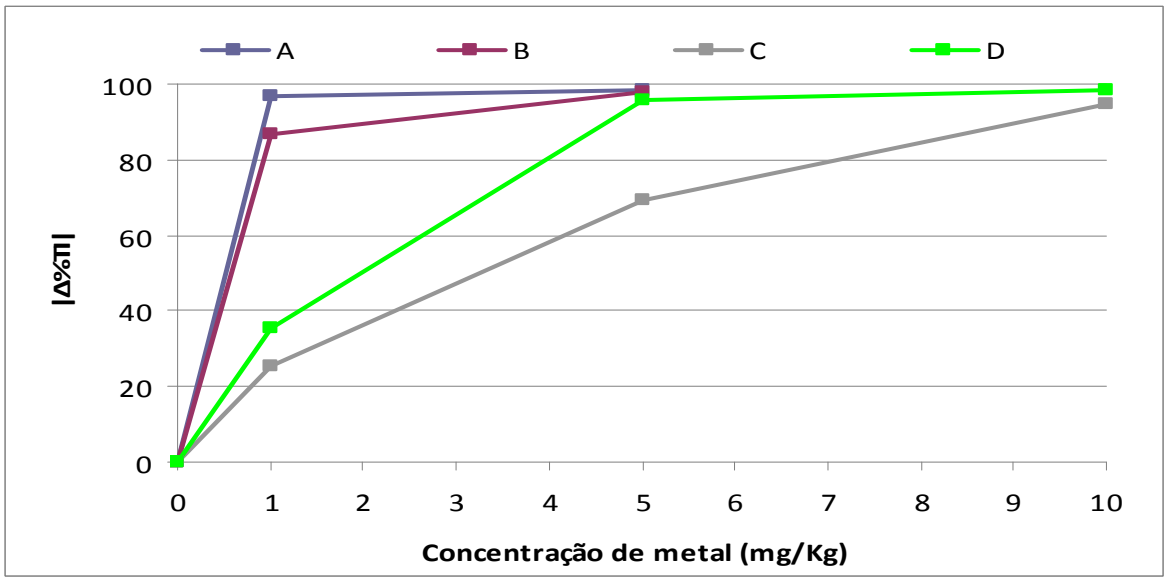


Figura 4.42. Redução percentual do TI do biodiesel Candeias na presença de antioxidantes e cobalto.

O cobalto apresentou resultados distintos, se comparado ao IVIG. Nenhum dos antioxidantes foi efetivo na manutenção da estabilidade em concentrações entre 5 e 10 mg/Kg. Para concentrações até 1 mg/Kg, observou-se uma atividade superior para os antioxidantes C e D (Figura 4.42).

Conforme apresentado no item 2.5 deste trabalho, a literatura técnica reporta alguns estudos referentes à influência de metais na estabilidade oxidativa do biodiesel. Viu-se que esses estudos consistiram, de um modo geral, na atuação de metais ou corpos de prova de aço em amostras de biodiesel puro ou em contato com antioxidantes.

Em linhas gerais, pode-se afirmar que a atuação dos metais depende da matéria-prima utilizada na produção de biodiesel e a sua intensidade de atuação pode variar quando são analisadas misturas biodiesel/antioxidante. Essa divergência de comportamento deve-se ao fato dos antioxidantes poderem apresentar, ou não, substâncias passivadoras de metal. Tais propriedades fazem com que a atuação dos metais seja reduzida. Contudo, observa-se que, independentemente da matéria-prima ou do antioxidante utilizados, o cobre é o metal que apresenta uma maior atividade catalítica na oxidação de amostras de biodiesel, óleos vegetais, gorduras animais e ésteres graxos. A atuação desse metal foi amplamente reportada na literatura em estudos com diversas matérias-primas e concentrações de cobre (EMERY e HENLEY, 1922; KING *et al*., 1933; KNOTHE e DUNN, 2003; SIMON NG *et al*., 2007; SARIN *et al*., 2009 e 2010; FURTADO *et al*., 2010).

Como este trabalho investigou somente a presença de metais e corpos de prova de aço na presença de biodiesel puro ou em contato com antioxidantes, as comparações com os estudos reportados na literatura seguirão essa abordagem. Até o momento, não constam na literatura técnica trabalhos que relacionem os modos de atuação de metais com o estado de oxidação do biodiesel, em misturas ou não com antioxidantes.

Primeiramente, verificou-se que, para uma mesma amostra de biodiesel, as contaminações devido à adição de metais dependem do tipo de metal e de sua concentração. Segundo estudos de Simon Ng e colaboradores (2007), quando

amostras de biodiesel de soja foram colocadas em contato com cloretos ou nitratos de vanádio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre e zinco dissolvidos em metanol anidro, verificou-se que a atuação dos metais poderia ser separada em três grupos. O primeiro englobou os metais mais ativos em baixas concentrações (cobre e cromo), o segundo, formado por aqueles que necessitavam de concentrações mais elevadas para acelerar a oxidação das amostras de biodiesel (vanádio, manganês, cobalto e zinco) e o terceiro grupo, composto pelos metais que apresentaram uma relação linear com a degradação das amostras (ferro e níquel).

Os resultados obtidos nesta dissertação mostram que, em parte, alguns comportamentos são semelhantes, como aqueles observados para o cobre e o zinco. Os outros metais apresentaram uma atuação que muito diverge daquela apresentada no artigo citado. Após o cobre, o ferro e o manganês foram os metais mais ativos e houve uma estabilização da variação percentual do tempo de indução em concentrações próximas a 5 mg/Kg. Em relação ao cobalto, não foi observado um decréscimo do tempo de indução em função do aumento da sua concentração, conforme reportado em 2009 e 2010 por Sarin e colaboradores. Zinco e níquel apresentaram, de um modo geral, uma menor atuação sobre as amostras, conforme resultados de EMERY e HENLEY (1922), KING e colaboradores (1933), SIMON NG e colaboradores (2007), SARIN e colaboradores (2009 e 2010) e FURTADO e colaboradores (2010).

Em relação ao ferro, os dados deste trabalho indicam uma elevada atuação deste metal mesmo em baixas concentrações. Estes resultados divergem dos apresentados por SIMON NG e colaboradores (2007) e SARIN e colaboradores (2009 e 2010), para os quais a atividade do ferro é reduzida e semelhante à do níquel. Os resultados apresentados por FURTADO e colaboradores (2010) em relação à atividade do ferro mostram que a composição dos antioxidantes é um fator decisivo na redução da atividade deste metal. Sem antioxidante, o ferro apresentou atividade elevada, conforme reportado neste trabalho.

A atuação do ferro não parece ser reduzida. Aços contendo teores acima de 97% deste metal provocam a redução do tempo de indução de forma significativa, como atestam os resultados com os corpos de prova neste trabalho.

Por fim, o estudo realizado por FURTADO *et al.* (2010) analisou a atuação de cobre, ferro e zinco em pó e de corpos de prova de aços carbono e inox em amostras de biodiesel de soja puro (sintetizado em escala de bancada) e com antioxidantes. Os experimentos com metais indicaram que, no intervalo de 0 a 0,033 mg/Kg, a ordem de atuação foi cobre>ferro>zinco tanto em amostras de biodiesel puro quanto em misturas biodiesel/antioxidante. Utilizou-se dois antioxidantes com estruturas comuns e específicos para biodiesel: um tercbutil-fenol e uma amina aromática, este segundo com uma substância passivadora de metais em sua composição. Em ambos os casos, a ordem de desativação do tempo de indução foi mantida, a ponto de não haver distinção entre o comportamento dos antioxidantes na maior parte do intervalo avaliado. Tal ordem de atuação dos metais foi também observada nesta dissertação, apesar da granulometria ter sido diferente.

A utilização dos antioxidantes e do desativador de metais aumenta a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja quando na presença dos metais. Este efeito foi mais pronunciado no ferro, porém em, nenhuma das situações avaliadas, a atuação dos aditivos foi suficiente para neutralizar o efeito negativo destes metais sobre a estabilidade do biodiesel. Neste trabalho também não se observou o efeito passivador do antioxidante C, que tem o ácido cítrico como agente quelante.

De um modo geral, a redução percentual do tempo de indução na presença dos corpos de prova foi relativamente baixa (18-35%), se comparada com a atuação dos metais. O aço 316L é o menos atuante e possui comportamento distinto do aço 316, embora tenham composição semelhante. O aço 316L é conhecido como um aço estável à oxidação devido ao seu processo de usinagem. Isto indica que a composição química do aço não é o único fator que atua no processo de desativação.

Notou-se que as principais diferenças nos resultados foram devidas ao estado de oxidação de cada biodiesel. Com o biodiesel IVIG, mais oxidado, verificou-se que os antioxidantes C e D apresentaram os piores desempenhos na presença de todos os aços. Por outro lado, na presença dos aços 316L e 516, os antioxidantes A e B se mostraram eficientes, com variações percentuais de tempo de indução entre 0 e 1,77%. Em amostras com o biodiesel Candeias, os antioxidantes foram mais ativos

em contato com os aços do que com os metais puros. Dentre os aços, o 316L foi o mais adequado em misturas com ou sem antioxidantes.

Os resultados apresentados por FURTADO e colaboradores (2010) mostraram que tanto a composição química dos aços quanto a estrutura química dos antioxidantes afetam a estabilidade oxidativa.

A estrutura química dos antioxidantes é complexa e possibilita a interação e reação dos seus componentes com os metais e o biodiesel. Os dados obtidos mostram que a utilização do antioxidante contendo passivador de metais não resultou em uma maior estabilidade oxidativa das amostras. Sabendo que os antioxidantes avaliados são misturas comerciais com ampla utilização no mercado exterior, pode-se afirmar que a atuação destes produtos está relacionada ao tipo de biodiesel empregado, ou seja, da oleaginosa usada como matéria-prima e da rota de produção adotada.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. Conclusões

5.1.1. Biodiesel IVIG

- Os antioxidantes C (hidroquinona+ácido cítrico) e D (amina+fenol) foram os que apresentaram um pior desempenho na presença de todos os aços. Na presença dos aços 316L e 516, os antioxidantes A (bifenólico) e B (fenólico) foram mais eficientes, pois as variações percentuais de TI ficaram entre 0 e 1,77%.
- O antioxidante D foi o que mais aumentou a estabilidade oxidativa do biodiesel, mas, quando na presença dos aços, as amostras apresentaram elevados percentuais de degradação.
- Os aços N80 e P110 apresentaram um comportamento semelhante, independentemente das suas composições químicas e dos antioxidantes utilizados.
- Em contato com os metais, nenhum antioxidante foi eficiente na manutenção da estabilidade do biodiesel, pois, com concentrações de metais entre 1 e 5 mg/Kg, eram observadas variações percentuais de TI em torno de 20%. Dentre os antioxidantes avaliados, o A apresentou melhores resultados. Por outro lado, o antioxidante D foi o menos eficiente.
- O cromo não estabilizou a curva de desativação de todas as formulações avaliadas. Dentre todos os antioxidantes, o C foi o que mais acentuou o comportamento instável frente a esse metal. Dentre os metais, o cobalto apresentou um comportamento mais diferenciado, indicando que, na presença de misturas de biodiesel com antioxidantes, ocorrem reações mais complexas do que em outros metais.

5.1.2. Biodiesel Candeias

- Na ausência de antioxidantes, todos os corpos de prova promoveram a redução do tempo de indução da amostra de biodiesel puro e essa variação situou-se na faixa de 18 a aproximadamente 35%. O aço 316L foi o que menos acelerou a oxidação da amostra pura, enquanto os aços 516, N80 e 22Cr foram os que menos atuaram nas amostras.
- De um modo geral, os aços atuaram menos sobre as misturas com antioxidantes. Dentre eles, o aço 316L foi o que apresentou um melhor desempenho quando em contato com todos os antioxidantes.
- Na presença dos antioxidantes A e C, os aços carbono N80 e P110 reduziram o TI em proporções bem próximas.
- As superfícies metálicas atuam de forma diferente, dependendo da origem, do estado de oxidação do biodiesel e do antioxidante utilizado (SILVA *et al.*, 2010). Os resultados confirmam os dados apresentados anteriormente na literatura por Emery e Henley (1922). Todos os antioxidantes conseguiram inibir o efeito das superfícies metálicas, se for considerada aceitável uma redução de até 20% na estabilidade oxidativa em relação às misturas biodiesel/antioxidantes.
- Como no caso do biodiesel IVIG, nenhum dos antioxidantes avaliados se mostrou efetivo em todo o intervalo de teor de contaminação estudado. O antioxidante B foi o que apresentou melhor resultado para o níquel e o zinco, e o antioxidante D, para o zinco.
- Os antioxidantes não atingiram uma estabilidade no intervalo estudado para o cromo e, da mesma forma, o antioxidante A não a atingiu para níquel e zinco e o antioxidante C, para o manganês e o cobalto.

5.1.3. Conclusões gerais

- Os antioxidantes avaliados, A-bifenólico, B – fenólico, C – hidroquinona+ácido cítrico e D – amina+fenol, aumentaram o tempo de indução do biodiesel e a sua atuação dependeu da origem e do estado de oxidação do biodiesel. A ordem de eficiência dos antioxidantes para o IVIG foi: D>C>B>A e, para o Candeias: C>A>D>B.

- O aço inox 316L foi o mais adequado para ambos os biodiesel.

- Os antioxidantes foram mais eficientes quando em contato com os corpos de prova.

- A atuação do metal sobre o TI é função da sua natureza e concentração.

- Independentemente do biodiesel utilizado, os metais com maior atividade catalítica são Cu>Fe>Mn.

- Para o biodiesel IVIG o melhor antioxidante para aços foi o A (bifenólico) e, para os metais, não houve distinção entre eles; todos eles apresentaram uma baixa eficiência.

- Para o biodiesel Candeias, considerando apenas os aços 316L e 516, o antioxidantes C (hidroquinona + ácido cítrico) e D (amina + fenol) são os mais adequados. Em relação aos metais, os antioxidantes apresentaram baixa eficiência da mesma forma que para o IVIG.

- De modo geral, os antioxidantes fenólicos foram mais eficientes e o efeito passivador do antioxidante C, que contém hidroquinona e ácido cítrico, não foi observado.

- Como a estabilidade oxidativa do biodiesel é função de diversas variáveis, é sempre necessária a realização de testes em laboratório para a seleção do antioxidante mais adequado.

5.2. Sugestões

Os resultados encontrados são muito promissores e constituem apenas o início de uma linha de pesquisa. Para a continuidade do trabalho, sugere-se:

- Realizar testes com diferentes tipos de biodiesel para verificar a influência da sua composição em ácidos graxos na estabilidade oxidativa em presença de metais e aditivos.

- Utilizar antioxidantes com passivadores de metais, a fim de compreender melhor o mecanismo de passivação.

- Estudar o efeito de outros metais em um intervalo maior de concentração e com diferentes granulometrias.

- Avaliar a estabilidade oxidativa de misturas diesel/biodiesel na presença de metais, corpos de prova e antioxidantes.

- Caracaterização dos produtos de oxidação, utilizando técnicas espectrométricas, como infravermelho e RMN.

- Verificar o efeito de antioxidantes e metais sobre outras propriedades do biodiesel, como a acidez.

6. REFERÊNCIAS

ABREU, F.R.; LIMA, D.G.; HAMÚ, E.H.; WOLF, C.; SUAREZ, P.A.Z. Utilization of Metal Complexes as Catalysts in the Transesterification of Brazilian Vegetable Oils with Different Alcohols. **Journal of Molecular Catalysis A-Chemical**, v.209, p.29-33, 2004.

ABREU, Y.V.; OLIVEIRA, M.A.G.; GUERRA, S.M.G. (2010) **Energia, Economia, Rotas Tecnológicas. Textos Selecionados.** [online] Disponível em: www.eumed.net/libros/2010e/827/. Acesso em: 07/03/2011.

AGROCIM. O Agronegócio em Destaque. Disponível em: http://www.agrocim.com.br. Acesso em: 10/04/2011.

ALTIPARMAK, D.; KESKIN, A.; KOCA, A.; GURU, M. Alternative Fuel Properties of Tall Oil Fatty Acid Methyl Ester-Diesel Fuel Blends. **Bioresource Technology**, v.98, p.241-246, 2007.

ANDERSON, K.; LINGNERT, H. Influence of Oxygen and Copper Concentration on Lipid Oxidation in Rapeseed Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, p.1041-1046, 1998.

ANTONIASSI, R. Métodos de Avaliação da Estabilidade Oxidativa de Óleos e Gorduras. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, v.19, p.353-380, 2001.

BELITZ, H.D.; GROSCH, W. **Química de los alimentos**, 2ª ed. Zaragoza: Acribia, 1997. 1087p.

BERGER, K.G.; HAMILTON, R.J. **Developments in Oils and Fats**. 1 ed. London: Chapman & Hall, 1995. 269p.

BERTHIAUME, D.; TREMBLAY, A. Study of the Rancimat Test Method in Measuring the Oxidation Stability of Biodiesel Ester and Blends. **Oleotek – NRCan Project CO414 CETC-327**. Novembro de 2006.

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.

_____,. The prediction of biodiesel storage stability. Proposal for a quick test. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.106, p.822-830, 2004.

Brasil. ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim Mensal do Gás Natural. Referência: Dezembro de 2010**. Rio de Janeiro, RJ, 2010, 45p. (a)

Brasil. ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Petróleo e Derivados – Abastecimento. Referência: Dezembro de 2010**. Rio de Janeiro, RJ, 2010. (b)

Brasil. ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biodiesel – Introdução**. Rio de Janeiro, RJ, 2011. 3p. (a)

Brasil. ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim Mensal do Biodiesel. Referência: Março de 2011**. Rio de Janeiro, RJ, 2011, 9p. (b)

Brasil. ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução nº 04 de 03.02.2010**. Disponível em: www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp. Acesso em: 12/03/2011. (c)

Brasil. EPE - Empresa de Pesquisa Energética. **Balanço Energético Nacional de 2010**. Rio de Janeiro, RJ, 2010. 276p.

Brasil. MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Balanço Nacional da Cana-de-Acúcar e Agroenergia**. Brasília, DF, 2007. 103p.

BRONZATTI, F.L.; NETO, A.I. Matrizes Energéticas no Brasil: Cenário 2010-2030. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 28., 2008, Rio de Janeiro. **Anais**... Rio de Janeiro: ABEPRO, 2008, p. 1-15.

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.

CAPLAN, A.J.; CORNES, R.C.; SILVA, E.C.D. An 'Ideal Kyoto Protocol': Emissions Trading, Redistributive Transfers and Global Participation. **Oxford Economy Population**, v.55, p.216-243, 2003.

CAREY, F.A. **Organic Chemistry**. 1 ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1987. 1219p.

CAVALCANTI, E.; LUTTERBACH, M.; BARRETO, A.; TOMACHUK, C.R.; FERRAZ, O.B. Avaliação da Tendência à Biocorrosão e da Estabilidade à Oxidação de Biodiesel Metílico de Soja e Misturas B5. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 1., 2006, Brasília. **Anais**... Brasília: MCT/ABIPTI, 2006, v.1, p.201-206.

CIBA–GEIGY QUÍMICA S.A.: Divisão de Aditivos. **Estabilização de Componentes Polioleofínicos Destinados à Indústria Automobilística**. Novembro de 1991.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION (FAO/WHO). Codex Standards for vegetable oils, **CODEX STAN 210** - 2005. Codex Alimentarius, Roma, Itália, rev.3, 2005.

COPELAND, B.R.; TAYLOS, M.S. Free Trade and Global Warming: a Trade Theory View of the Kyoto Protocol. **Journal of Environmental Economics and Management**, v.49, p.205-234, 2005.

COSGROVE, J.P.; CHURCH, D.F.; PRYOR, W.A. The kinetics of autoxidation of polyunsaturated fatty acids. **Lipids**, v.22, p. 299-304, 1987.

COWAN, J.C. Polymerization, Copolymerization, and Isomerization. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.31, p.529-535, 1954.

_____. Drying Oils. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. New York: Wiley Interscience, 1979, v.8, p.130-150.

DEMAN, J.M, DEMAN, L. Automated AOM Test for Fat Stability. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.61, p.534-536, 1984.

DE MAN, J.M.; TIE, F.; DE MAN, L. Formation of short chain volatile organic acids in the automated AOM method. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.64, p.993-996, 1987.

DEMIRBAS, A. Comparison of Transesterification Methods for Production of Biodiesel from Vegetable Oils and Fats. **Energy Conversion and Management**, v.49, p.125-130, 2008.

DE PAOLI, M.A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2ª versão online (revisada). Campinas: Chemkeys, 2008. 228p.

DU PLESSIS, L.M.; DE VILLIERS, J.B.M.; VAN DER WALT, W.H. Stability Studies on Methyl and Ethyl Fatty Acid Esters of Sunflower Seed Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.62, p.748-752, 1985.

DWEIK, H.S.; SCOTT, G. Mechanisms of Antioxidant Action: Aromatic Nitroxyl Radicals and Their Derived Hydroxylamines as Antifatigue Agents for Natural Rubber. **Rubber Chemistry and Technology**, v.57, p.735-743, 1984.

EDERINGTON, J.; LEVINSON, A.; MINIER, J. Footloose and Pollution – Free. **Review of Economics and Statistics**, V.87, P.92-99, 2005.

EMERY, J.A.; HENLEY, R.R. The Influence of Air, Light and Metals on the Development of Rancidity. **The Journal of Industrial and Engineering Chemistry,** v.14, p.937-940, 1922.

FANGRUI, M.; HANNA, M.A. Biodiesel Production: A Review. **Bioresource Technology**, v.70, p.1-15, 1999.

FARME, E.H.; BLOOMFIELD, G.G.; SUNDRALINGAM, S.; SUTTON, D.A. The course and mechanism of autoxidation reactions in olefinic and polyolefinic substances, including rubber. **Transactions of the Faraday Society**, v.38, p. 348-359, 1942.

FORMO, M.W.; JUNGERMANN, E.; NORIS, F.; SONNTAG, N.O.V. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 4 ed. New York: John Wiley & Sons Incorporation, 1979. Vol.1.

FRANKEL, E.N. Lipid oxidation. **Progress in Lipid Research**, v. 19, p.1−22, 1980.

FREEDMAN, B.; BAGBY, M.O. Heats of Combustion of Fatty Esters and Triglycerides. **Journal of American Oil Chemical Society**, v.66, p.1601-1605, 1989.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; ENODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils – Review. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v.92, p.405-416, 2001.

FURIGO JÚNIOR, A.; BLANCO, A.; NASATO, D.S.; COLPANI, G.L. **Biodiesel**. 2007. Notas de aula da disciplina Engenharia Bioquímica do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

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.

GALVÃO, L.P.F.C. **Avaliação Termoanalítica da Eficiência de Antioxidantes na Estabilidade Oxidativa do Biodiesel de Mamona**. 2007. 161p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

GILES, H.N. Methods for Assessing Stability and Cleanliness of Liquid Fuels. In: RAND, S.J. (Ed.). **Significance Tests for Petroleum Products**, 7th edition. West Conshohocken: ASTM International, 2003, p.108–118.

GOLDEMBERG, J.; COELHO, S.T.; PLÍNIO, M.N.; LUCOND, O. Ethanol Learning Curve – The Brazilian Experience. **Biomass and Bioenergy**, v.26, p.301-304, 2004.

GOMES, M.M.R. **Produção de Biodiesel a partir da Esterificação dos Ácidos Graxos Obtidos por Hidrólise de Óleo de Peixe**. 2009. 93p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

GORDON, M.H.; POKORNY, J.; YANISHLIEVA, N.; GORDON, M. **Antioxidants in Food – Practical Applications**. 1 ed. England: Woodhead Publishing, 2001. 380p.

GUNSTONE, F.D. Reaction of oxygen and unsaturated fatty acids. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.61, p.441-447, 1984.

HADORN, H.; ZURCHER, K. Zurbestimmung der Oxydationsstabilitat von Olen und Fetten. **Deustsche Ledensmittel Rundschau**, v. 70, p. 57-65, 1974.

HOTZA, D.; COSTA, J.C.C. Renewable Hydrogen Production and Fuel Cells Programs in Brazil: Na Overview. **17th World Hydrogen Energy Conference**, Brisbane, Junho de 2008.

IAPAR – Instituto Agronômico do Paraná. Uso de Óleo Bruto de Girassol em Motor Diesel. Disponível em: http://www.iapar.br/arquivos/File/biodiesel/oleobruto.pdf. Acesso em 09/03/2011

KING, E.; ROSCHEN, H.L.; IRWIN, W.H. The Accelerating Effect of Metals on the Development of Peroxides in Oils and Fats. **Oil and Soap**, v.10, p.204-207, 1933.

KNOTHE, G. Perspectivas Históricas de Los Combustibles Diesel Basados en Aceites Vegetales. **Revista A&G**, v.47, n.2, Tomo XII, 2001.

KNOTHE, G.; DUNN, R.O. Dependence of Oil Stability Index of Fatty Compounds on Their Structure and Concentration and Presence of Metals. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.80, p.1021-1026, 2003.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K.R. Kinematic Viscosity of Biodiesel Fuel Components and Related Compounds. Influence of Compound Structure and Comparison to Petrodiesel Fuels Components. **Fuel** v.84, p.1059-1065, 2005.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook**. 1 ed. Champaign: AOCS PRESS, 2005. 319p.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1059-1070, 2005.

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

KOCHHAR, S.P.; Gertz, C. New Theoretical and Practical Aspects of the Frying Process. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.106, p.722-727, 2004.

LACOSTE, F.; LAGARDERE, L. Quality Parameters Evolution During Biodiesel Oxidation Using Rancimat Test. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.105, p.145-155, 2003.

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

MATWEB. Online Materials Information Resource. Disponível em: http://www.matweb.com/ . Acesso em 11/03/2011.

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.

METTELBACH, M; SCHOBER, S. The Influence of Antioxidants on The Oxidation Stability of Biodiesel. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.8, p.817-823, 2003.

Michigan State University. Disponível em: http://www.cem.msu.edu/~reusch/OrgPage/bndenrgy.htm. Acesso em 16/04/2011.

MONYEM, A.; CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J.H. Investigation of Biodiesel Thermal Stability Under Simulated In-Use Conditions. **Applied Engineering in Agriculture**, v.16, p.373–378, 2000.

MORETTO, E; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos**. 1 ed. São Paulo: Livraria Varela, 1998. 149 p.

NEFF, W.E.; MOUNTS, T.L.; RINSCH, W.M.; KONISHI, H. Photooxidation of Soybean Oils as Affected by Triacylglycerol Composition and Structure. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.70, p.163-168, 1993.

NEFF, W.E.; EL-AGAIMY, M.A.; MOUNTS, T.L. Oxidative Stability of Blends and Interesterified Blends of Soybean Oil and Palm Olein. **Journal of the American Oil Chemists' Society,** v.71, p.1111-1116, 1994.

PASCHKE, R.F.; WHEELER, D.H. Formation and Decomposition of Peroxides of Unsaturated Fatty Esters. **Oil and Soap**, v.21, p.52-57, 1944.

POKORNÝ, J.; SCHMIDT, S.; PARKÁNYIOVÁ, J. Ultraviolet-visible Spectrophotometry in the Analysis of Lipid Oxidation. In: KAMAL-ELDIN, A.; POKORNÝ, J. (Eds.). **Analysis of Lipid Oxidation**. Champaign: AOCS Press, 2005, p. 17-39.

POUSA, G.P.A.G.; SANTOS, A.L.F.; SUAREZ, P.A.Z. History and Policy of Biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v.35, p.5393-5398, 2007.

PRANKL, H. High Biodiesel Quality Required by European Standards. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.4, p.371-375, 2002.

_____. Stability of Biodiesel. In: KNOTHE, G.; KRAHL, J.; VAN GERPEN, J. (Eds). **The Biodiesel Handbook**. Champaign: AOCS Press, 2005, p.127-136.

PRYDE, E.H. Vegetable Oil as Diesel Fuel: Overview. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.60, p.1557-1558, 1983.

PUBCHEM. The PubChem Project. Disponível em: http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/. Acesso em 11/03/2011.

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

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.

SAAD, E.B.; DOMINGOS, A.K.; CÉSAR-OLIVEIRA, M.A.F.; WILHELM, H.M.; RAMOS, L.P. Variação da Qualidade do Biodiesel em Função da Matéria-Prima de Origem Vegetal. In: CÂMARA, G.M.S.; HEIFFIG, L.S. (coord.) **Agronegócio de Plantas Oleaginosas: Matérias-Primas para Biodiesel**. Piracicaba: ESALQ, 2006, p. 193-225.

SANTOS, A.G.D. **Avaliação da Estabilidade Térmica e Oxidativa do Biodiesel de Algodão, Girassol, Dendê e Sebo Bovino.** 2010. 185 p. Dissertação ((Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 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.

SARIN, A.; ARORA, R.; SINGH, N.P.; SARIN, R.; MALHOTRA, R.K.; SHARMA, M.; KHAN, A.A. Synergistic Effect of Metal Deactivator and Antioxidant on Oxidation Stability. **Energy**, v.35, p.2333-2337, 2010.

SCHWARZENBACH, K. *et al*. In: ZWEIFEL, H. (Ed.). **Plastics Additives Handbook**, 5ª edição. Munique: Hanser Publishers, 2001, p. 12.

SCOTT, G.; YUSOFF, M.F. Mechanisms of antioxidant action: Effect of processing on the behaviour of hindered phenols in polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v.3, p.13-23, 1980.

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

SILVA, C.C.C.M. **Produção de Biodiesel a partir do Óleo de Soja Utilizando Hidrotalcita como Catalisador**. 2008. 165p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

SILVA, E.C.D.; ZHU, X. Emissions Trading of Global and Local Pollutants, Pollution Havens and Free Riding. **Journal of Environmental Economics and Management**, v. 58, p. 169-182, 2009.

SILVA, F.A.M.; BORGES, M.F.M.; FERREIRA, M.A. Método para Avaliação do Grau de Oxidação Lipídica e da Capacidade Antioxidante. **Quimica Nova**, v.22, p.94-103, 1999.

SILVA, N.L. **Otimização das Variáveis de Processo da Transesterificação (Etanólise) do Óleo de Mamona: Produção de Biodiesel**. 2006. 115p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

SIMON NG, K.Y.; CLARK, B.R.; WANG, A.; SALLEY, S.O. Catalytic Effects of Group IV Transition Metals on the Oxidative Stability of Biodiesel. **AIChE Annual Meeting**, Salt Lake City**,** Novembro de 2007.

SOARES, M.S. **Processamento de Óleo de Soja Utilizando Ultra-Filtração em Miscela na Etapa de Degomagem e na Obtenção de Lecitina**. 2004. 182p. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

SRISVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based Diesel Fuels. **Renewable and Sustainable Energy**, v.4, p.111-133, 2000.

STAVINOHA, L.L. Summary Overview, in Report, **Oxidative and Thermal Stability Testing Methods for Biodiesel**. Southwest Research Institute, San Antonio, TX, p.1–4, 1998.

STAVINOHA, L.L.; HOWELL, S. Potential Analytical Methods for Stability Testing of Biodiesel and Biodiesel Blends. In SAE Special Pub. Nº SP-1482: **Alternative Fuels**, p.79-83. Warrendale, PA: Society of Automotive Engineers, 1999.

_____, **Biodiesel Stability Test Methods**, in Proc, 7th International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels. International Association of Stability for Handling and Use of Liquid Fuels, Atlanta, GA, 2000.

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

SWRI Project nº 08-10721. **Characterization of Biodiesel Oxidation and Oxidation Products**. Agosto de 2005.

TAPANES, N.C.; ARANDA, D.A.G.; CARNEIRO, J.W.M.; ANTUNES, O.A.C. Transesterification of *Jatropha curcas* Oil Glycerides: Theoretical and Experimental Studies of Biodiesel Reaction. **Fuel**, v.87, p.2286-2295, 2008.

TOLEDO, M.C.F.; ESTEVES, W.; HARTMANN, E.M. Eficiência de Antioxidantes em Óleo de Soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.5, p.1-11, 1985.

VERLEYEN, T.; VAN DYCK, S.; ADAMS, C.A. Accelerated Stability Tests. In: KAMAL-ELDIN, A.; POKORNÝ, J. (Eds.). **Analysis of Lipid Oxidation**. Champaign: AOCS Press, 2005, p.210-233.

VICHI, F.M.; MANSOR, M.T.C. Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial. **Química Nova**, v.32, p.757-767, 2009.

WALSH, D.J. Polymer Blends. In: BOOTH, C.; PRICE, C. (Eds). **Comprehensive Polymer Science**, Vol. 2. Oxford: Pergamon Press, 1992. p.135-136.

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

WEXLER, H. Polymerization of Drying Oils. **Chemical Reviews**, v.64, p.591-611, 1964.