UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

ROBERTA DE ALMEIDA CARVALHO

ESTUDO DA ADIÇÃO DE BIODIESEL NO DIESEL S10 E S500 E SEUS EFEITOS NAS PROPRIEDADES DO COMBUSTÍVEL E NA ATOMIZAÇÃO

RIO DE JANEIRO

2015

ROBERTA DE ALMEIDA CARVALHO

ESTUDO DA ADIÇÃO DE BIODIESEL NO DIESEL S10 E S500 E SEUS EFEITOS NAS PROPRIEDADES DO COMBUSTÍVEL E NA ATOMIZAÇÃO

Dissertação de mestrado apresentada ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientadores:

D.Sc. Maria Letícia Murta Valle

D.Sc. Roberta Miranda Teixeira

Rio de Janeiro

2015

CIP - Catalogação na Publicação

C331e

Carvalho, Roberta de Almeida
Estudo da adição de biodiesel no diesel S10 e S500 e seus efeitos nas propriedades do combustível e na atomização / Roberta de Almeida Carvalho. -- Rio de Janeiro, 2015.
112 f.

Orientadora: Maria Letícia Murta Valle.
Coorientadora: Roberta Miranda Teixeira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2015.

1. biodiesel. 2. diesel. 3. estabilidade oxidativa. 4. atomização. I. Valle, Maria Letícia Murta, orient. II. Teixeira, Roberta Miranda, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

ESTUDO DA ADIÇÃO DE BIODIESEL NO DIESEL S10 E S500 E SEUS EFEITOS NAS PROPRIEDADES DO COMBUSTÍVEL E NA ATOMIZAÇÃO

Roberta de Almeida Carvalho

Dissertação submetida ao Corpo Docente do curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica.

Aprovada por:

Maria Letícia Murta Valle, D.Sc. (Orientadora)
Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

Roberta Miranda Teixeira, D.Sc. (Co-orientadora)
Ipiranga Produtos de Petróleo S/A.

Adailson da Silva Santos, D.Sc.
Instituto Nacional de Propriedade Industrial – INPI

Eliana Mossé Alhadeff, D.Sc.
Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

Pietro Adamo Sampaio Mendes, D.Sc.
Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP

Rio de Janeiro

Março de 2015.

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação a minha família, em especial a minha mãe, minha irmã e meu noivo.

Dedico também ao meu pai Paulo e ao meu avô Geraldo que se estivessem ao meu lado hoje estariam vibrando com mais esta conquista.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus primeiramente pelo dom da vida e pelas oportunidades de crescimento pessoal e profissional a cada novo dia. Agradeço especialmente a minha mãe, Maria Elizabeth por ter me ensinado desde pequena o valor do estudo e de como é importante batalharmos para realizar nossos sonhos.

Agradeço a minha irmã, pelo carinho, atenção, pelas palavras e por ser minha inspiração. Agradeço ao meu noivo, que permaneceu ao meu lado me auxiliando em cada etapa deste projeto, me encorajando e dando força. Agradeço a minha família, por todo amor e compreensão nos meus momentos ausentes para que eu pudesse finalizar esta dissertação.

Agradeço a minha orientadora Maria Letícia pelas horas de dedicação, pelas palavras de encorajamento e pelo conhecimento partilhado. Agradeço também aos meus gestores na Ipiranga Produtos de Petróleo pela oportunidade dada a mim e pela confiança em meu trabalho. Agradeço também aos meus colegas de trabalho pelo companheirismo e ajuda ao longo deste processo.

A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

(Arthur Schopenhauer)

Resumo da dissertação apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica

Estudo da adição de biodiesel no diesel S10 e S500 e seus efeitos nas propriedades do combustível e na atomização

Roberta de Almeida Carvalho

Março de 2015

Orientadora: Maria Letícia Murta Valle

Co-orientadora: Roberta Miranda Teixeira

RESUMO

A preocupação ambiental despertada no último século promoveu a necessidade da evolução dos motores diesel de modo a tentar minimizar a emissão de gases de efeito estufa e particulado pelos veículos que utilizam este combustível fóssil. A chegada no mercado dos novos motores Euro V, impulsionou a demanda por diesel com baixo teor de enxofre, contendo no máximo 10% deste elemento. Entretanto, as alterações nas propriedades do combustível diesel ainda estão sendo estudadas de maneira a correlacionar o efeito que a adição do biodiesel poderia causar ao combustível, quando comparado ao diesel com maior teor de enxofre, o diesel S500. Também se faz necessário o estudo do efeito da adição de biodiesel ao diesel, uma vez que o apelo ambiental deste biocombustível cresce a cada dia, indicando uma tendência ao aumento de sua utilização misturado ao diesel.

Neste trabalho foram analisadas e comparadas as propriedades físico-químicas de blendas de biodiesel misto soja/sebo, contendo antioxidante, com diesel S10 e S500 nas proporções volumétricas de 5%, 7%, 15% e 20%. Os parâmetros de

atomização foram determinados para cada blenda com a finalidade de analisar o efeito do teor de enxofre e do teor de biodiesel na qualidade da atomização do combustível. Também foi realizado o estudo do efeito do tempo de estocagem para o biodiesel comercial de soja, contendo antioxidante, durante um período de 120 dias.

Os métodos empregados para avaliação das amostras foram: estabilidade oxidativa a 110 °C (EN 14112 e EN 15751), estabilidade ao armazenamento (ASTM D5304), viscosidade a 40°C (ASTM D445), acidez (ASTM D664 e ASTM D974), massa específica a 20°C (ASTM D4052), teor de água (ASTM D6304) e tensão interfacial (ASTM D971).

No estudo de estocagem para o biodiesel de soja, os métodos para determinação de massa específica e acidez não se mostraram sensíveis às variações observadas pelos métodos de determinação da viscosidade cinemática e estabilidade oxidativa (EN 14112). O teor de água e a estabilidade oxidativa das blendas foram os parâmetros avaliados mais sensíveis à diferença do teor de enxofre e ao grau de saturação do diesel. As blendas com diesel S10 mostraram-se menos estáveis pelo ensaio Rancimat e menos sensíveis à incorporação de água. O método ASTM D5304 para estabilidade ao armazenamento não se mostrou adequado para as blendas estudadas. Não foi observada alteração da qualidade da atomização do combustível, independente do teor de enxofre do diesel, para blendas contendo até 20 % em percentual volumétrico de biodiesel.

Palavras-chave: biodiesel, diesel, estabilidade oxidativa, atomização.

Abstract of Dissertation presented to Escola de Química as part of the requirements for the degree of Master of Science in Biofuels Engineeringand Petrochemical

Study of the addition of biodiesel in diesel S10 and S500 and its effects on fuel properties and atomization

Roberta de Almeida Carvalho

March, 2015

Advisor: Maria Letícia Murta Valle

Co-advisor: Roberta Miranda Teixeira

ABSTRACT

Environmental concern aroused in the last century, promoted the need for the development of diesel engines in order to try to minimize the emission of greenhouse gases and particulate by vehicles using this fossil fuel. The arrival on the market of new engines Euro V, boosted demand for diesel with low sulfur content, containing not more than 10% of this element. However, changes in the properties of diesel fuel is still being studied in order to correlate the effect of the addition of biodiesel in the fuel when compared to diesel fuel with a higher sulfur content, called diesel S500. It is also necessary to study the effect of addition of biodiesel to diesel, since the environmental appeal of this biofuel is growing every day, indicating a trend towards increased its use mixed with diesel.

In this study the physicochemical properties for each blend were analyzed and compared in order to analyze the effect of sulfur content and biodiesel content in the fuel spray quality. Furthermore, was carried out the study of the effect of storage time for commercial soybean biodiesel containing antioxidant, for a period of 120 days.

The methods used to evaluate the samples were: oxidative stability at 110 ° C (EN 14112 and EN 15751), storage stability (ASTM D5304) viscosity at 40 ° C (ASTM D445), acidity (ASTM D664 and ASTM D974) density at 20 ° C (ASTM D4052), water content (ASTM D6304) and interfacial tension (ASTM D971).

The study of storage of soybean biodiesel showed that methods for determination of density and acidity were not sensitive to the variations observed by the methods of determination of kinematic viscosity and oxidative stability (EN 14112). The water content and the oxidative stability of the blends were sensitive to the difference in the sulfur content of diesel fuel and the degree of saturation. S10 diesel blends were less stable, as indicated by the Rancimat test, and less sensitive to the water incorporation. The ASTM D5304 method for storage stability was not suitable for the studied blends. There was no change in the quality of fuel atomization, regardless of the sulfur content of diesel, for blends containing up to 20% in volume percentage of biodiesel.

Keywords: biodiesel, diesel, oxidative stability, atomization.

SUMÁRIO

1. APRESENTAÇÃO DO TEMA.....1
1.1. Introdução 1
1.2. Objetivos 3
1.2.1. Objetivo Geral.....3
1.2.2. Objetivos específicos.....3
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 4
2.1. O Processo de oxidação do biodiesel 6
2.2. Métodos utilizados para determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel e suas blendas com diesel.....11
2.3. Antioxidantes.....14
2.4. Diesel 16
2.5. Diesel S10.....18
2.6. Efeitos da adição do biodiesel ao diesel 20
2.8. O motor diesel 4 tempos 23
2.9. Atomização 26
2.9.1. Diâmetro médio de Sauter (SMD).....27
2.9.2. Alcance 28
2.9.3. Ângulo de cone.....28
2.9.4. Comprimento e tempo de ruptura 29
3. MATERIAIS E MÉTODOS 30
3.1 Materiais 30
3.1.1. Biodiesel 30
3.1.2. Diesel S10 e Diesel S500 32
3.1.3. Biodiesel avaliado.....34
3.1.4. Misturas Avaliadas.....34
3.2. MÉTODOS DE ANÁLISE.....35
3.2.1. Estabilidade à oxidação a 110°C do biodiesel.....35
3.2.2. Estabilidade a oxidação de blendas diesel/biodiesel 38
3.2.3. Estabilidade ao armazenamento 39
3.2.4. Índice de acidez.....39
3.2.5. Viscosidade 40

3.2.6. Massa específica a 20 °C 41
3.2.7. Teor de água 42
3.2.8. Tensão Superficial 45
3.2.9. Equações utilizadas nos cálculos dos parâmetros da atomização 45
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 49
4.1. Resultados das análises no biodiesel de soja – Efeito do tempo de estocagem. 49
4.1.1. Índice de acidez (TAN) 49
4.1.2. Viscosidade cinemática a 40°C 50
4.1.3. Massa específica a 20°C 51
4.1.4. Estabilidade oxidativa a 110°C 52
4.2. Resultados das análises das blendas diesel/biodiesel 53
4.2.1. Teor de água por Karl Fischer 53
4.2.2. Estabilidade Oxidativa 55
4.2.3. Índice de Acidez (TAN) 59
4.2.4. Viscosidade a 40ºC 60
4.2.5. Massa específica a 20 ºC 61
4.2.6. Tensão Superficial 62
4.2.7. Estabilidade ao armazenamento 63
4.2.8. Parâmetros da atomização 63
5. CONCLUSÃO 69
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 71
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 72
APÊNDICE 79
APÊNDICE A – Resultados completos das triplicatas para os ensaios com biodiesel de soja. 79
APÊNDICE B – Valor médio dos resultados, desvio padrão e repetibilidade dos ensaios com biodiesel de soja. 80
APÊNDICE C – Tabela com resultados do ensaio ASTM D5304 para blendas diesel/biodiesel. 81
APÊNDICE D – Tabela com resultados completos dos ensaios para as blendas BX com diesel S10. 82
APÊNDICE E – Tabela com resultados completos dos ensaios para as blendas BX com diesel S500 83

APÊNDICE F – Tabela com resultados completos dos ensaios para a amostra de biodiesel, diesel S10 e diesel S500.....84

APENDICE G – Valores médios, desvio padrão e repetibilidade para os ensaios nas blendas BX.....85

APÊNDICE H – Gráficos do ensaio de estabilidade oxidativa a 110ºC para as blendas estudadas.....86

ANEXOS 88

ANEXO A – Especificação para biodiesel (tabela integrante da Resolução ANP N^0 45, de 25/08/2014).....88

ANEXO B – Especificação para testes com blendas B6 a B20 (tabela integrante da Resolução ANP N^0 2, de 12/01/2011).....91

ANEXO C – Especificação para diesel rodoviário (tabela integrante da Resolução ANP N^0 50 , de 23/12/2013).....94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de transesterificação para produção de biodiesel..... 4

Figura 2 – Matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel..... 5

Figura 3 - Etapas do processo de oxidação via radical livre do ácido linoleico. . 7

Figura 4 - Variação da composição molar de um éster metílico de ácido graxo durante a oxidação..... 8

Figura 5 - Estrutura molecular do TBHQ. 16

Figura 6 – Mecanismo de oxidação do diesel proposto por Pedley et al..... 17

Figura 7 – Etapa de admissão do motor diesel 4T 23

Figura 8 – Etapa de compressão do motor diesel 4T..... 24

Figura 9 – Etapa de expansão do motor diesel 4T..... 24

Figura 10 – 4º. Tempo do motor diesel 4T 25

Figura 11 – Sistema Common Rail..... 26

Figura 12 – Parâmetros físicos de um spray diesel..... 27

Figura 13 - Equipamento Rancimat (Metrohm Instruments)..... 36

Figura 14 - Esquema de funcionamento do equipamento Rancimat.....36

Figura 15 - Curva do período de indução de uma amostra de B100..... 38

Figura 16 - Viscosímetro automático modelo CAV 2200..... 41

Figura 17 - Densímetro Digital Anton Paar Generation M. 42

Figura 18 - Equipamento Karl Fischer com forno acoplado 43

Figura 19 - Detalhe do frasco de titulação coulométrica Karl Fischer 43

Figura 20 - Equipamento Sigma 702 45

Figura 21 – Período de indução da blenda B5 com diesel S500..... 57

Figura 22 - Período de indução da blenda B5 com diesel S10. 57

Figura 23 - Período de indução da blenda B20 com diesel S500..... 58

Figura 24 - Período de indução da blenda B20 com diesel S10..... 58

1. APRESENTAÇÃO DO TEMA

1.1. Introdução

A busca por novas fontes de energia e o conceito de sustentabilidade cada vez mais presente e necessário nos dias de hoje, torna a utilização de biocombustíveis não apenas essencial como também, estratégica. A histórica dependência de combustíveis fósseis se tornou crítica em diversos países, principalmente, naqueles nos quais a quantidade disponível deste tipo de combustível não supre a demanda interna, implicando numa dependência externa. Por outro lado, nos países em que a disponibilidade do petróleo é suficiente para atender sua demanda e inclusive exportá-lo, a pressão por fontes “limpas” de energia, os impulsiona a desenvolver e procurar por alternativas mais sustentáveis para produção de combustíveis.

O transporte rodoviário, tanto de passageiros quanto de carga, é predominante no Brasil e, por conta disso, o óleo diesel é o combustível mais consumido no país. A restrição ao uso do diesel para veículos de passeio no Brasil foi estabelecida pela Portaria DNC 23/94, estimulada principalmente pela crise do petróleo que o Brasil enfrentava na época e pelo programa Pró-álcool (PORTARIA DNC 23/94). Desde então nada mudou e a restrição permanece até hoje. Atualmente, apenas utilitários, caminhões e ônibus podem circular movidos a diesel, contendo, obrigatoriamente, um percentual em volume de biodiesel igual a 7%.

Como o Brasil é deficitário neste combustível fóssil, a tendência é que o percentual de biodiesel no diesel aumente com o passar do tempo no País.

Dentre os principais biocombustíveis existentes, atualmente, o biodiesel se destaca por sua semelhança com o diesel e pelo seu apelo ambiental. Características como lubricidade, biodegradabilidade e similaridade de propriedades em relação ao óleo diesel, tornaram o biodiesel um potencial substituto para este combustível de origem fóssil, possibilitando sua utilização em motores de combustão do ciclo diesel, como aqueles presentes em caminhões, aviões, automóveis, locomotivas entre outros. Além disso, o biodiesel apresenta maior ponto de fulgor

que o diesel de origem fóssil, o que torna seu transporte e armazenamento mais seguros.

Entretanto o biodiesel possui algumas desvantagens, como maior higroscopicidade, propriedade de fluxo a frio inferior à do diesel e menor estabilidade térmica e oxidativa. Em estudos realizados, verificou-se que a oxidação do biodiesel acarreta mudanças em outras propriedades do mesmo, tais como: aumento do índice de acidez, aumento do índice de peróxidos, aumento de viscosidade, diminuição do índice de iodo, além de causar depósitos nos motores (KNOTHE, 2006).

A facilidade com que o biodiesel se oxida torna o estudo de seu processo oxidativo um grande desafio hoje em dia. O desencadeamento do processo oxidativo do biodiesel leva à formação de produtos que formam depósitos nos motores podendo entupir os bicos injetores prejudicando em muito seu desempenho (KAMALESH *et al*., 2015). A temperatura e o período de estocagem são dois importantes fatores que afetam este processo e devem ser levados em consideração, juntamente, com outros fatores como exposição à luz, presença de água e contato com metais.

A pesquisa e desenvolvimento de novos antioxidantes surgem também como fator decisivo para minimizar e retardar a degradação causada pela oxidação, garantindo, assim, a qualidade do biodiesel. É válido ressaltar, também, a importância da integração produção-logística-armazenamento do biodiesel como forma de assegurar sua qualidade ao longo de todo o processo até sua chegada ao consumidor final.

No entanto, ao analisar os trabalhos disponíveis na literatura, percebe-se que para tornar o estudo da estabilidade mais conclusivo é importante correlacionar resultados de teste de oxidação acelerada com algumas propriedades físico-químicas do biodiesel analisado, uma vez que muitas destas propriedades podem ser diretamente afetadas pelo processo de oxidação do biocombustível.

Alterações no teor de enxofre do diesel, busca por fontes mais “limpas” de energia, aumento do teor de biodiesel no diesel para sua aplicação como combustível e maior rigor no controle de emissões com o lançamento de novas

fases dos programas de controle de emissões, justificam a relevância do tema estudado para a atual realidade do setor energético brasileiro e mundial.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito do teor de biodiesel comercial misto (soja/sebo) em blendas preparadas com diesel S10 e diesel S500 e correlacionar o efeito do teor de enxofre com as propriedades analisadas. Também foi estudado o efeito do tempo de estocagem em amostras de biodiesel de soja comercial.

1.2.2. Objetivos específicos

- Realizar a caracterização físico-química das blendas diesel/biodiesel preparadas nos seguintes percentuais volumétricos de biodiesel: 5%, 7%, 15% e 20%.
- Avaliar a eficiência dos métodos disponíveis na literatura para caracterização das blendas avaliadas.
- Avaliar os efeitos das blendas na qualidade da atomização através da utilização de modelos empíricos disponíveis na literatura.
- Monitorar a variação das características (viscosidade a 40 °C, massa específica a 20 °C, estabilidade oxidativa e acidez) do biodiesel de soja durante 120 dias armazenado a 25°C, em frasco com ar disponível e em frasco sem ar disponível.
- Realizar cálculos de desvio padrão e repetibilidade das análises realizadas.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O biodiesel é obtido pela reação de um triglicerídeo de óleo ou gordura com um álcool (geralmente de baixo peso molecular) em presença de catalisador básico ou ácido. Esta reação de transesterificação é apresentada na Figura 1.

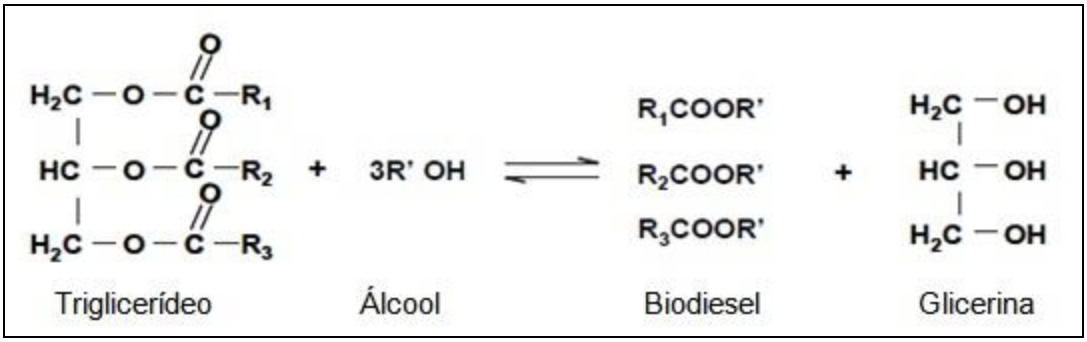


Figura 1- Reação de transesterificação para produção de biodiesel.

Fonte: SIANO, 2010 (adaptado).

O metanol é o álcool mais utilizado para a produção de biodiesel e é empregado em excesso para deslocar a reação no sentido de formação dos ésteres metílicos (biodiesel). Para a reação de transesterificação proporcionar rendimentos máximos, o álcool deverá estar isento de umidade e o conteúdo de ácidos graxos livres (AGL) do óleo vegetal não deve ultrapassar 0,5%. É importante garantir ausência de umidade durante esta reação uma vez que a presença de água pode causar a hidrólise do biodiesel, levando à formação de AGL (FREEDMAN *et al*., 1984). Além disso, os catalisadores mais comumente utilizados na reação de transesterificação são os catalisadores básicos (usualmente NaOH e KOH), que são altamente higroscópicos. A presença de umidade no sistema pode causar a dissociação da base ($NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$), resultando na produção de sabão.

A grande variedade de ácidos graxos faz com que o número de fontes disponíveis para a produção do biodiesel seja significativo. Além dos óleos vegetais (óleos de palma, girassol, soja, milho, dendê, mamona, pinhão-manso, algodão, coco, entre outros) sebo animal, também, pode ser utilizado como matéria-prima para produção de biodiesel.

A escolha da matéria-prima para obtenção do biodiesel é de extrema importância uma vez que o grau de insaturação dos ácidos graxos, presentes na reação, têm influência direta sobre a natureza do processo de degradação oxidativa do biodiesel, impactando, portanto, na qualidade do produto final (KNOTHE, 2006).

No Brasil, segundo dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a principal matéria-prima utilizada para produção de biodiesel é o óleo de soja, seguido da gordura bovina, conforme apresentado na Figura 2.

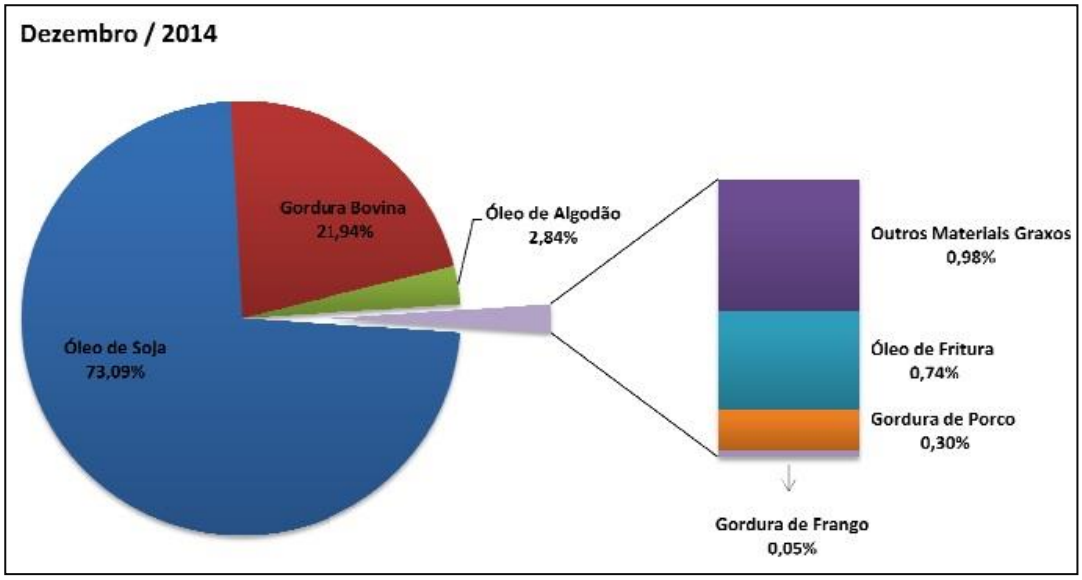


Figura 2- Matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel.

Fonte: ANP, 2014.

Após a produção do biodiesel, é necessário verificar e garantir que o mesmo se encontra dentro dos padrões de qualidade estabelecidos para sua utilização como combustível. A ANP é o órgão responsável por estabelecer e fiscalizar a qualidade do biodiesel no país. A Resolução ANP nº 45 de 25/08/2014 estabelece a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional (ANP, 2014). Neste documento, todos os ensaios a serem realizados (segundo suas respectivas normas nacionais e internacionasis) e os limites toleráveis para cada característica do produto estão descritos. Nesta Resolução, a norma atualmente aceita no Brasil para determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel é a norma europeia EN 14112 [*Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability*

(accelerated oxidation test)] (EN 14112, 2003). Esta norma está presente, também, em especificações internacionais do biodiesel como a norma europeia para uso de biodiesel como óleo de aquecimento (EN 14213) e como combustível (EN 14214).

2.1. O Processo de oxidação do biodiesel

Os principais fatores responsáveis pelo processo de oxidação do biodiesel são: altas temperaturas, traços de metais, oxigênio e teor de ácidos graxos insaturados (DANTAS *et al*., 2011). A estabilidade à oxidação é, portanto, considerada, atualmente, um parâmetro de grande importância para o controle da qualidade deste biocombustível.

A oxidação dos compostos presentes no biodiesel se dá em múltiplas etapas e com a geração de uma grande quantidade de produtos. A maioria dos autores considera que há quatro principais etapas de reação. Na primeira e segunda etapas, ocorre a abstração do hidrogênio da cadeia alquílica do éster possibilitando o ataque do oxigênio presente no ambiente, gerando peróxidos. Nesta etapa, também chamada de auto-oxidação, pode, ainda, ocorrer a alteração da conformação cis/trans da molécula. Na terceira etapa, o íon hidrogênio presente no meio reage com o peróxido gerando hidroperóxidos. Na quarta e última etapa ocorre a formação de carbonilas. Como exemplo, na Figura 3 é apresentado o processo de oxidação proposto por Chacón para o ácido linoléico, onde R1=-$(CH_2)_6COOH$, R2= -$(CH2)_3CH_3$ (CHACÓN *et al*., 2000).

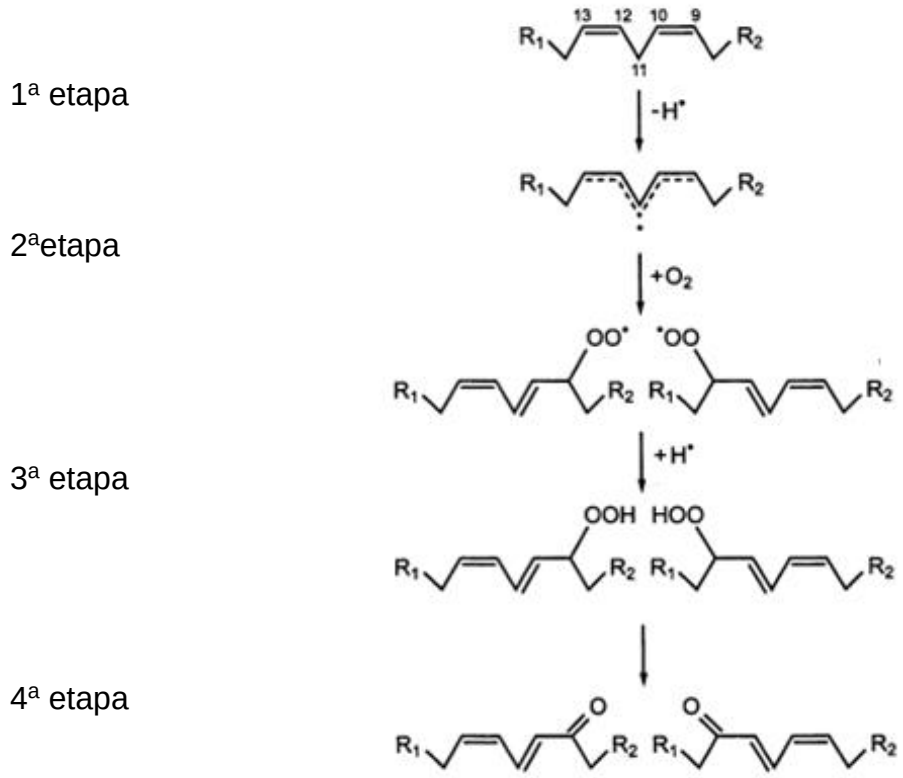


Figura 3- Etapas do processo de oxidação via radical livre do ácido linoleico

Fonte: Chacón *et al.* , 2000.

A facilidade de abstração do hidrogênio está ligada à estabilidade do grupo metilênico. Desta forma, a energia requerida para retirar o hidrogênio em compostos saturados é maior do que para compostos insaturados. Os valores para a abstração do hidrogênio no linoleato são: 100 Kcal para o carbono saturado, 75 Kcal para o carbono alílico e 50 Kcal para o carbono bis-alílico (RAMALHO, 2006).

Da mesma forma, pode-se representar o mecanismo descrito na Figura 3 pela variação da concentração dos componentes com o tempo, conforme se processa a oxidação. Durante a reação há, inicialmente, um aumento da concentração de hidroperóxidos que, após certo tempo, são consumidos para formarem outros produtos, conforme apresentado na Figura 4 (ALBUQUERQUE, 2010).

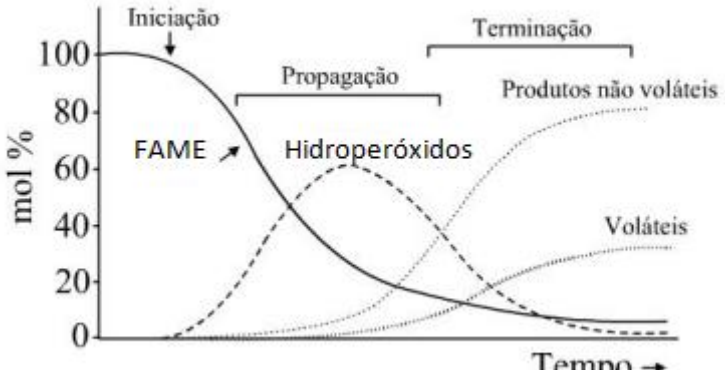


Figura 4 - Variação da composição molar de um éster metílico de ácido graxo durante a oxidação.

Fonte: ALBUQUERQUE, 2010.

A estabilidade oxidativa de um combustível é definida como sua capacidade em resistir às alterações físico-químicas provocadas por fatores externos. Dunn classificou quatro mecanismos que podem alterar as características do biodiesel (DUNN, 2008):

– Oxidação pelo contato com o ar (auto-oxidação).

– Hidrólise pelo contato com a água.

– Contaminação microbiológica por fungos ou bactérias.

– Oxidação térmica pelo calor.

A auto-oxidação é levada em conta em diversos trabalhos publicados atualmente. O fenômeno de auto-oxidação está relacionado à presença de duplas ligações nas cadeias das substâncias graxas e procedem a diferentes velocidades, dependendo do número e da posição das ligações duplas (KNOTHE et al., 2006 e FREDDMAN E BAGBY, 1958).

- Auto-oxidação do biodiesel

O processo de auto-oxidação do biodiesel pode ser explicado mais detalhadamente em três etapas: iniciação, propagação e terminação (JAKERIA *et al*., 2014).

- Iniciação: nesta etapa ocorre a remoção do hidrogênio do carbono alílico na molécula do ácido graxo, formando, assim, um radical livre.

$RH + I^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + IH$ (I = agente iniciador)

O agente iniciador nesta etapa pode ser temperatura, metais, radiação UV ou peróxidos presentes no meio reacional (SwRI, 2005).

- Propagação: O radical livre formado na etapa de iniciação reage com o oxigênio, dando continuidade à reação de oxidação, com a formação de radicais peróxidos. Estes radicais peróxidos reagem com o éster graxo, formando os hidroperóxidos.

$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet}$ ($ROO^{\bullet}$= radical peróxido)

$ROO^{\bullet} \rightarrow ROOH + R^{\bullet}$(ROOH = hidroperóxido)

Nesta etapa são formados os produtos primários da oxidação (peróxidos e hidroperóxidos). Os peróxidos formados nesta etapa irão reagir, continuamente, com o oxigênio presente no meio dando continuidade ao processo de oxidação, atuando como propagadores da reação, resultando em um processo autocatalítico. Esta reação em cadeia continua até a etapa de terminação

- Terminação: a reação em cadeia termina quando dois radicais livres reagem entre si formando produtos estáveis.

$R^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow R\text{-}R$

$ROO^{\bullet} + ROO^{\bullet} \rightarrow$ produtos estáveis

- Degradação hidrolítica do biodiesel

A oxidação do biodiesel também pode ocorrer por degradação hidrolítica. Nesta reação o éster ($R_1\text{-}COOR_2$) reage com água para formar álcool e ácido graxo ($R_2\text{-}COOH$).

$$R_1\text{-}COOR_2 + H_2O \rightarrow R_1\text{-}OH + R_2\text{-}COOH \text{ (reação de hidrólise do éster)}$$

A presença de água também pode propiciar o crescimento microbiano podendo levar a corrosão das superfícies metálicas em contato com o biodiesel, durante a estocagem em tanques, por exemplo.

O biodiesel é higroscópico, ou seja, absorve água com facilidade e uma das razões para isso é a presença de mono e diglicerídeos que sobraram de uma reação incompleta na sua produção. Estas moléculas podem agir como emulsificantes, permitindo que a água se misture com o biodiesel (ARUNA e GEETIKA, 2008). A presença de água no biodiesel também pode ocorrer devido à condensação da água presente no tanque de armazenamento ou na forma de água residual do processo de lavagem, durante a produção do biodiesel. Devido a esta característica higroscópica, é importante que seja assegurado um transporte e armazenamento adequados, pois, a presença de água promove a oxidação hidrolítica deste biocombustível, afetando diretamente sua qualidade.

Desde janeiro de 2014, a ANP estabeleceu um limite máximo de 200 mg/kg de água para o biodiesel comercializado em território nacional. Este parâmetro até dezembro de 2012 era de 380 mg/kg e em 1° de janeiro de 2013 baixou para 350 mg/kg até chegar aos atuais 200 mg/kg. A ANP justifica este maior rigor no controle deste parâmetro devido à necessidade de sua adequação ao teor de água máximo especificado para o óleo diesel S10. Esta rigidez na especificação é muito discutida até hoje entre especialistas, principalmente, no que diz respeito às medidas de devolução de um caminhão que chega à distribuidora com resultado do teor de água fora do especificado.

Já está confirmado em muitos trabalhos disponíveis na literatura que a presença de água no biodiesel e, consequentemente, nas blendas diesel/biodiesel é prejudicial à qualidade do combustível. Alguns dos problemas acarretados pela presença de água no biodiesel são apresentados a seguir:

- ✓ Água pode provocar corrosão de peças dos veículos, tais como, bicos injetores, bombas de combustível, pistões, bem como, a própria linha de combustível em motores diesel.

- ✓ A presença de água pode favorecer o crescimento microbiano na interface água/combustível e provocar o entupimento de válvulas e filtros, levando à falha prematura destes elementos.
- ✓ A água ao congelar, formas cristais de gelo. Estes cristais fornecem locais para nucleação e aceleram a gelificação do combustível residual.
- ✓ Água reduz o calor de combustão do combustível. Com isso, mais fumaça é produzida, a partida do veículo torna-se mais difícil e ocorre perda de potência.

- Contaminação microbiológica por fungos ou bactérias

A presença de microorganismo no biodiesel pode acelerar seu processo de degradação. A biodegradação do biodiesel por microorganismos é um processo complexo e, até hoje, não muito bem elucidado. Este processo de degradação é conhecido como cometabólico (EGGINS E OXLEY, 2001).

2.2. Métodos utilizados para determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel e suas blendas com diesel

O biodiesel é um biocombustível que sofre um processo de oxidação natural, porém lento, inviabilizando seu estudo em tempo real para fins industriais. Portanto, o estudo de sua estabilidade à oxidação teve início com a utilização de métodos que empregavam técnicas de oxidação acelerada. O Método do Oxigênio Ativo desenvolvido pela *American Oil Chemists´ Society* (AOCS), foi o primeiro teste deste tipo a ser empregado para estes estudos. O teste de oxidação acelerada mais aceito nos dias de hoje é o que emprega o equipamento Rancimat, segundo a norma europeia EN 14112.

Um dos trabalhos relacionados ao estudo da estabilidade do biodiesel teve início em 1997. A Comissão Europeia encomendou ao Comitê Europeu de Padronização (CEN) o desenvolvimento de um padrão de qualidade para o

biodiesel. Este padrão englobaria as normas necessárias para o estabelecimento de métodos analíticos de referência que garantissem a segurança de utilização do biodiesel como combustível e como óleo para aquecimento (KNOTHE *et al*., 2006).

Em 2003, foram divulgados os resultados deste projeto europeu chamado BIOSTAB, que investigou a estabilidade oxidativa, térmica e durante armazenamento do biodiesel. Instituições de diversos países europeus se organizaram e cada uma ficou responsável por determinada parte do projeto. O ITERG, na França foi o instituto responsável por estudar a estabilidade oxidativa do biodiesel e estabelecer parâmetros para medida e avaliação desta característica (STABILITY OF BIODIESEL, 2003).

Para este estudo, sete amostras de biodiesel foram avaliadas (ésteres metílicos destilados do óleo de colza, óleo de fritura usado, óleo de girassol e sebo bovino e ésteres metílicos não destilados do óleo de colza, óleo de fritura usado e óleo de girassol) utilizando o equipamento Rancimat. Concluiu-se que o período de indução, determinado por condutividade, se correlacionava bem com a degradação dos parâmetros de qualidade do biodiesel através do teste Rancimat (STABILITY OF BIODIESEL, 2003).

Além disso, a investigação acerca da utilização de antioxidantes no biodiesel permitiu o estabelecimento de limites para a estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel provenientes de diferentes fontes. Fatores como matéria-prima e tecnologia de produção mostraram forte influência sobre a quantidade e a eficiência requeridas de antioxidantes (KNOTHE *et al*., 2006). Dessa forma, o mérito do projeto BIOSTAB foi estabelecer condições operacionais adequadas para que o equipamento Rancimat, já utilizado na indústria de óleos, pudesse ser normatizado para avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel, pela criação da norma EN 14112.

Desde então, muitos estudiosos dedicam-se a determinar técnicas cada vez mais eficientes para monitoramento da qualidade do biodiesel pelo entendimento e controle de seu processo oxidativo.

Em trabalho publicado por Jain e Sharma, a oxidação do biodiesel durante seu armazenamento e os efeitos da temperatura sobre este processo foram

monitorados segundo diferentes testes e os resultados mostraram que a norma ASTM D2274 e o teste Rancimat 743 foram os mais adequados para este monitoramento (JAIN E SHARMA, 2010).

Outros métodos para determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel muito estudados atualmente são: Método do Oxigênio Ativo, ASTM D2274, ASTM D3241, EN 14112 e ASTM D5483. Através da utilização de outros métodos é possível investigar a estabilidade do biodiesel durante o armazenamento, tais como ASTM D4625 e Teste Rancimat modificado para estabilidade durante armazenamento.

O teste Rancimat (EN 14214, ASTM D6408-08, ASTM D5304-06) tem sido recomendado como um método importante para determinar a estabilidade térmica de óleos, gorduras e biodiesel (JAIN E SHARMA, 2011). Entretanto, cuidado especial deve ser tomado na interpretação dos resultados obtidos por meio do teste Rancimat, pois, a origem do biodiesel pode impactar diretamente nos resultados do teste. Nos EUA, a maior parte do biodiesel produzido é proveniente do óleo de soja e do óleo de fritura reciclado (yellow grease), enquanto que, na Europa é proveniente do óleo de canola. Por apresentar menos insaturações, o óleo de canola tende a apresentar um maior período de indução no teste Rancimat do que os óleos de soja e de fritura reciclado (PULLEN e SAEED, 2014).

A oxidação é um processo exotérmico e o calor de reação liberado, torna possível utilizar a calorimetria diferencial por varredura (DSC) ou a análise térmica diferencial (DTA) para estudá-la. Perez *et. al*. utilizou o método DSC para estudar a estabilidade do biodiesel e suas blendas com diesel (PEREZ *et al*.,2010).

Além destes testes, algumas propriedades físico-químicas do biodiesel podem ser monitoradas de maneira a relacioná-las à sua estabilidade oxidativa, tais como: viscosidade, índice de iodo, índice de peróxidos, índice de acidez, índice de anisidina e índices estruturais, como o APE – Posição alílica equivalente (KARAVALAKIS *et. al.*, 2010).

As técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e PDSC, também, foram estudadas por Dantas e colaboradores para investigar a estabilidade oxidativa de

biodiesel de milho, Neste estudo, as técnicas de análise térmica foram empregadas em conjunto com a espectrometria UV/vis, parâmetros físico-químicos e viscosidade.

A decomposição oxidativa foi verificada pelo aumento da viscosidade dinâmica. As curvas de PDSC confirmaram que a temperatura de oxidação (*onset*) foi reduzida durante o período de armazenamento e conforme a amostra era aquecida. Também foi demonstrado que a técnica de espectrometria UV/vis é uma ferramenta importante para o estudo da estabilidade do biodiesel (DANTAS *et al*., 2011).

2.3. Antioxidantes

Com o objetivo de melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel, independente da matéria-prima utilizada para sua obtenção, muitos aditivos antioxidantes são usados atualmente, a fim de evitar grandes alterações das propriedades físicas e químicas do biodiesel durante o armazenamento. A deterioração oxidativa é um processo que pode ser inibido pela remoção de água, oxigênio, metais e impurezas ou condições que favoreçam a reação, como, luz, calor ou, ainda, pela adição de compostos antioxidantes.

Os antioxidantes atuam de diversas maneiras: interrompendo a cadeia de reações oxidativas; cedendo um hidrogênio a um radical lipídico livre e assumindo a forma de radical estável diminuindo, assim, o número de radicais livres; reduzindo a velocidade da oxidação e prolongando o período de indução, que consiste no tempo que o material analisado necessita para começar a apresentar sinais detectáveis de oxidação (LUZIA *et al*., 2009).

De acordo com seu mecanismo de ação os antioxidantes podem ser classificados em primários ou secundários. Os antioxidantes primários são, por exemplo, compostos fenólicos, que atuam interrompendo a cadeia da reação através da doação de hidrogênio ou elétrons aos radicais livres, convertendo-os em produtos termodinamicamente estáveis ou reagindo com radicais livres, formando o complexo lipídio-antioxidante que, por sua vez, pode reagir com outro radical livre.

O átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é sequestrado pelos radicais livres $R^{\bullet}$ e $ROO^{\bullet}$ com maior facilidade que os hidrogênios alílicos das moléculas

insaturadas. Assim, ocorre a formação de espécies inativas para a reação em cadeia e um radical relativamente estável (A•) procedente do antioxidante (LUZIA *et al*., 2009). Este radical estabilizado por ressonância, não tem a capacidade de iniciar ou propagar as reações oxidativas. O mecanismo de ação dos antioxidantes primários pode ser representado da seguinte forma:

$$ROO^{\bullet} + AH \rightarrow ROOH + A^{\bullet}$$

$$R^{\bullet} + AH \rightarrow RH + A^{\bullet}$$

Onde, $ROO^{\bullet}$ e $R^{\bullet}$ são radicais livres, AH é o antioxidante com um átomo de hidrogênio e $A^{\bullet}$ é o radical inerente.

Atualmente, os principais e mais conhecidos antioxidantes primários são butil-hidroxianisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ), propil galato (PG) e os tocoferóis (RAMALHO, 2006).

Antioxidantes secundários por sua vez, retardam a reação de auto-oxidação por diferentes mecanismos, que incluem complexação com metais, seqüestro de oxigênio, decomposição de hidroperóxidos para formar espécie não radical, absorção da radiação ultravioleta ou desativação de oxigênio singlete (GORDON, 1990). Enquadram-se também nesta categoria os antioxidantes sinergistas, que são substâncias com pouca ou nenhuma atividade antioxidante, mas, no entanto, podem aumentar a atividade dos antioxidantes primários quando usados em combinação adequada com eles, sendo o mais conhecido o ácido cítrico (POKORNY *et al*., 2005).

A classificação do tipo de antioxidante, também, pode ser feita pelo seu modo de obtenção, ou seja, sintético ou natural. Os antioxidantes sintéticos, normalmente, são compostos aromáticos com uma ou duas hidroxilas e reagem com radicais peróxidos formando radicais fenólicos que são estabilizados pelos elétrons do anel aromático.

Os melhores antioxidantes naturais são os tocóis (tocoferóis e tocotrienóis) que são encontrados nos óleos vegetais e gorduras. Os compostos sintéticos são mais baratos e mais efetivos enquanto os compostos naturais apresentam rotas difíceis de isolamento e obtenção. Durante o processo de extração do óleo vegetal

das sementes para posterior produção do biodiesel, a maior parte dos antioxidantes naturais é perdida. Uma opção para reduzir esta perda é otimizar o processo de tratamento das sementes. Por conta disso, os antioxidantes são adicionados ao biodiesel para garantir uma maior estabilidade à oxidação (CORDEIRO *et al.*, 2013).

A Figura 5 mostra a estrutura molecular do antioxidante TBHQ, que é o antioxidante presente nas amostras de biodiesel analisadas nesta dissertação.

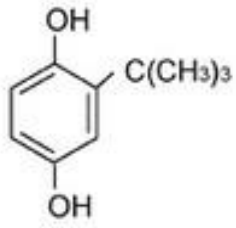


Figura 5 - Estrutura molecular do TBHQ.

Fonte: LEONARDO, 2012.

Durante a realização deste trabalho muitas usinas de biodiesel no Brasil foram consultadas e todas informaram que utilizam o antioxidante TBHQ por ser, atualmente, a melhor alternativa custo-benefício.

2.4. Diesel

O diesel é uma mistura constituída, basicamente, por hidrocarbonetos, e em baixas concentrações por enxofre, nitrogênio e oxigênio. É um produto inflamável, volátil e com nível médio de toxicidade (CNT, 2012). Este produto é obtido pelo refino do petróleo bruto, e é utilizado, principalmente, em motores de combustão interna (motores do ciclo diesel) e em aplicações estacionárias, como geradores elétricos, por exemplo.

A fração de diesel retirada durante o processo de refino do petróleo bruto tem faixa de destilação em torno de 270 ºC e cadeia carbônica entre C_{14} e C_{20}.

No Brasil, conforme o artigo 2º da Resolução ANP 50/2013, os óleos diesel de uso rodoviário classificam-se em:

- óleo diesel A: combustível produzido por processos de refino de petróleoe processamento de gás natural destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel, de uso rodoviário, sem adição de biodiesel.

- óleo diesel B: combustível produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel, de uso rodoviário, com adição de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente.

A química da estabilidade do diesel é complexa e geralmente envolve a reação de espécies precursoras. Estas espécies precursoras geralmente são olefinas, ácidos orgânicos e compostos contendo enxofre e/ou nitrogênio. As reações iniciam-se com a oxidação dos precursores levando à formação de compostos de maior peso molecular que em seguida podem formar gomas e outros compostos insolúveis no diesel (WESTBROOK e LECREN, 2003).

Pedley *et al.* estudaram a química de degradação do diesel e propuseram o mecanismo ilustrado na Figura 7 para sua oxidação:

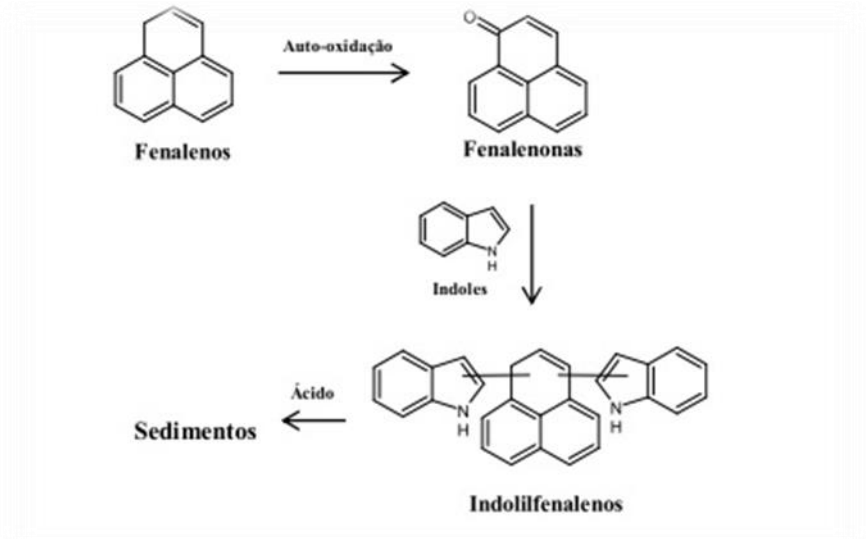


Figura 6 - Mecanismo de oxidação do diesel proposto por Pedley *et al*.

Fonte: PEDLEY *et al*., 1987.

De acordo com os estudos realizados por Pedley *et al*, a formação de sedimentos no diesel envolve uma série de reações, começando pela auto-oxidação de fenalenos a fenalenonas que em seguida condensam com índoles formando compostos como os indolifenalenos (compostos precursores de sedimentação solúveis no diesel). Quando estas espécies precursoras se combinam com ácidos geram os sedimentos no diesel (PEDLEY *et al*., 1987 e 1989).

2.5. Diesel S10

O diesel S10, que possui no máximo 10 mg/kg de enxofre, é comercializado no Brasil desde 2013. Este combustível com baixo teor de enxofre chegou ao mercado para atender a nova frota com tecnologia da fase P7 do Proconve (Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores), que corresponde a fase Euro 5 dos países da união européia (ANFAVEA, 2012). A utilização do diesel com menor teor de enxofre possibilita uma redução na emissão de poluentes atmosféricos (Ministério do Meio Ambiente, 2013).

Comparando-se os limites de emissão estipulados nas fases P2, a primeira a ser compulsória, e P7, nota-se que os novos valores prevêem uma redução de 81% nos limites de hidrocarbonetos (HC), 86% de óxidos de nitrogênio (NOx) e 87% de monóxido de carbono (CO). Pode-se destacar, também, a redução de 95% nos limites de material particulado (MP) em relação à fase P3, a primeira a ter limites compulsórios para emissão deste poluente (MANUAL TÉCNICO DIESEL S10 PETROBRAS, 2012). A evolução dos limites de cada poluente por fase Proconve é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Evolução dos limites de emissão para veículos pesados (Fases "P" do PROCONVE).

	Poluentes/ limites de emissão (g / KW.h)			
Fase	**CO**	**HC**	**NO_X**	**MP**
P-1	14,00*	3,50*	18,00*	xxx*
P-2	11,20	2,45	14,40	0,60*
P-3	4,90	1,23	9,00	0,40
P-4	4,00	1,10	7,00	0,15
P-5	2,1	0,66	5,00	0,10
P-6	1,5	0,46	3,5	0,02
P-7	1,5	0,46	2,00	0,02

*****Emissões gasosas (fase P-1) e MP (fase P-2) não foram exigidos legalmente.
Fonte*:* IBAMA.

Como consequência do severo processo de hidrotratamento para produção do diesel de ultra baixo teor de enxofre pode-se citar (STANISLAUS *et al*., 2010):

- Redução da lubricidade devido à remoção de compostos polares presentes no diesel que atuam como agentes de lubricidade naturais.

- Redução da densidade, resultando em uma ligeira redução do conteúdo energético do combustível (aproximadamente 1%).

- Redução da condutividade elétrica do combustível, o que aumenta o risco de acumulação de eletricidade estática.

- Redução de antioxidantes que ajudam a prevenir a formação de gomas e borras.

- Degradação de propriedades anticorrosivas.

- Alterações nas propriedades de fluxo a frio.

Apesar destas desvantagens, o diesel S10 apresenta maior número de cetano e menor teor de aromáticos. O número de cetano está relacionado com a velocidade de ignição e com o teor de saturação da cadeia carbônica do combustível: quanto mais saturado o combustível, maior seu número de cetano e menor o atraso na ignição.Portanto, quanto maior o número de cetano, melhor a qualidade da ignição e da partida a frio do motor (VERTES *et al*., 2010). A utilização do diesel S10 também reduz a emissão de material particulado e de fumaça branca, formada por vapores e aldeídos gerados devido à combustão incompleta do combustível (EJIM *et al*., 2007).

Para solucionar o problema da baixa lubricidade do diesel S10, deve-se adicionar aditivos melhoradores de lubricidade ou até mesmo biodiesel. A adição de 2 % em percentual volumétrico de biodiesel ao óleo diesel de baixo teor de enxofre é suficiente para a correção de sua lubricidade (MANUAL TÉCNICO DIESEL S10 PETROBRAS, 2012). No caso do Brasil, não se faz necessária a correção da lubricidade do diesel S10 através da adição de aditivos promotores de lubricidade, uma vez que a adição de 7% em percentual volumétrico de biodiesel no diesel automotivo é obrigatória, desde 2014.

A redução no teor de enxofre do diesel também contribui para a redução da acidez dos combustíveis utilizados nos motores diesel, com isso, há redução de formação de compostos sulfurados na queima do combustível. Com a queima mais limpa, menos dióxido de enxofre é formado e consequentemente, a emissão de poluente será reduzida. Durante a combustão, o trióxido de enxofre formado, ao entrar em contato com a água, forma o ácido sulfúrico que corrói partes metálicas do motor. Caso as concentrações deste ácido sejam elevadas, as emissões de material particulado, dióxido e trióxido de enxofre também serão elevadas (CNT, 2012).

2.6. Efeitos da adição do biodiesel ao diesel

A adição de biodiesel ao diesel pode provocar algumas mudanças no combustível. Pesquisas têm revelado que a presença do biodiesel causa um aumento de lubricidade de combustíveis diesel, promovendo, assim, a redução do desgaste, especialmente, do sistema de injeção. A presença do biodiesel,

também,pode melhorar o desempenho da ignição, devido ao seu maior número de cetano (KNOTHE, 2006). Entretanto, o diesel pode absorver cerca de 50 ppm de água, enquanto o biodiesel pode absorver mais de 1500 ppm (SCHUMACHER E ADAMS, 2002). O estudo das misturas diesel/biodiesel é imprescindível para melhor compreender os efeitos da adição do biodiesel ao diesel de forma a prevenir efeitos indesejáveis e assegurar o bom funcionamento do motor.

Os principais produtos da oxidação do biodiesel são ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, peróxidos e alcoóis (ALBUQUERQUE, 2010).

Os produtos de oxidação do biodiesel (ácidos, aldeídos, etc.) não afetam apenas as propriedades do biodiesel, como também podem acarretar problemas de funcionamento ao motor (RAMALHO, 2006). Isto se torna uma grande barreira ao aumento da aceitação do biodiesel por fabricantes de motores e, consequentemente, ao aumento do mercado para esse combustível (JAIN E SHARMA, 2010).

A formação dos compostos de oxidação pode afetar significativamente algumas propriedades do combustível incluindo acidez, viscosidade, massa específica, ponto de fulgor e número de cetano. A degradação destas propriedades pode afetar a performance e durabilidade dos motores diesel. Por exemplo, o aumento da viscosidade pode causar problemas na atomização, aumentando assim a tendência de formação de depósitos no injetor, entupimento do filtro de combustível e gripamento de peças móveis (JAKERIA *et al*., 2014).

Pesquisas realizadas pela Agência de Proteção Ambiental dos E.U.A (EPA), indicaram que a adição de biodiesel ao diesel reduz, significativamente, as emissões de hidrocarbonetos aromáticos, monóxido de carbono, dióxido de enxofre e material particulado para todas as proporções de misturas com diesel estudadas. Isto acontece, pois o biodiesel contém maior quantidade de oxigênio o que aumenta a quantidade de oxigênio presente nas áreas ricas em combustível durante sua pulverização, reduzindo assim a quantidade de fuligem formada (GRABOSKI E MCCORMICK, 1998).

Foi observado, entretanto, que as emissões de dióxido de nitrogênio aumentaram ligeiramente, porém este aumento é inferior a 5% para misturas contendo até 20% em percentual volumétrico de biodiesel (DUNN, 2005).

Desde janeiro de 2010, é obrigatória a adição de 5% em percentual volumétrico de biodiesel a todo óleo diesel comercializado em território nacional, de acordo com a Resolução 6 de 16 de Setembro de 2009 publicada pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE). Este teor foi aumentado para 6% a partir de 1° de julho de 2014 segundo a Medida Provisória 647/2014 e aumentou para 7% em 1° de Novembro de 2014.A Medida Provisória n° 647, de 28 de maio de 2014, foi convertida na Lei nº 13.033, de 24 de setembro de2014, que dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final (BOLETIM MENSAL DO BIODIESEL, ANP, 2014).

Um dos grandes empecilhos apontados pelos fabricantes de motores para utilização de maiores percentuais de biodiesel misturado ao diesel, diz respeito a estabilidade oxidativa e higroscopicidade do biocombustível. No caso do biodiesel, sua estabilidade oxidativa tem influência direta sobre sua qualidade em decorrência principalmente dos longos períodos de armazenamento, exposição à luz, ar e ao calor[3]. Atualmente o maior desafio no que tange a qualidade do biodiesel produzido no Brasil diz respeito ao problema de estabilidade oxidativa.

Ao analisar os trabalhos disponíveis na literatura, percebe-se que, para tornar o estudo da estabilidade do biodiesel mais conclusivo, é importante correlacionar resultados de teste de oxidação acelerada com propriedades físico-químicas do biodiesel analisado. Muitas destas propriedades são diretamente afetadas pelo processo de oxidação do biocombustível entre elas, o índice de acidez e a viscosidade. O desencadeamento do processo oxidativo do biodiesel leva à formação de produtos que formam depósitos nos motores, prejudicando em muito seu desempenho.

Por tudo isso, verifica-se a importância do estudo acerca da estabilidade oxidativa do biodiesel durante sua produção, armazenamento e distribuição para assegurar sua qualidade até chegar ao consumidor final.

2.8. O motor diesel 4 tempos

Os motores de combustão interna podem ser divididos em dois grandes grupos: combustão por ignição e combustão por compressão. Os motores à gasolina e à álcool são do tipo combustão por ignição (ciclo Otto) e os motores a diesel são do tipo combustão por compressão (ciclo diesel). Os motores diesel 4 tempos, operam segundo os quatro ciclos descritos a seguir.

1º Tempo: Admissão – Neste primeiro tempo, o pistão deixa o ponto morto superior (PMS) e desce até o ponto morto inferior (PMI). A válvula de admissão de ar se abre e o ar entra no cilindro devido ao vácuo criado pelo deslocamento do pistão. Ao atingir o PMI a válvula de admissão se fecha, finalizando o primeiro tempo do ciclo (REIF, 2014).

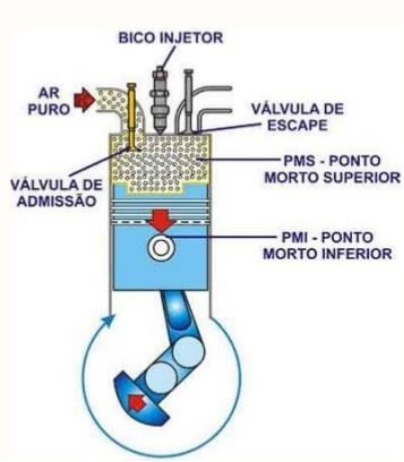


Figura 7 - Etapa de admissão do motor diesel 4 tempos.

Fonte: SOUZA, 2014.

2º Tempo: Compressão – inicia-se o retorno do pistão ao PMS, com as válvulas de admissão e escape fechadas. O ar é comprimido durante este processo e durante esta etapa pode atingir temperatura em torno de 900ºC (REIF, 2014).

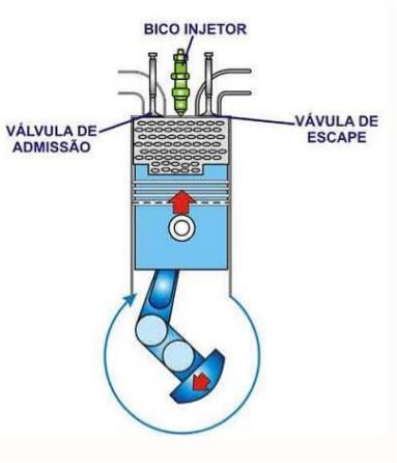


Figura 8 - Etapa de compressão do motor diesel 4 tempos.

Fonte: SOUZA, 2014.

3º Tempo: Curso de potência (Expansão) – o bico injetor pulveriza o combustível no interior do cilindro que em contato com o ar quente, entra em auto-ignição. A energia liberada pela combustão aumenta ainda mais a pressão no interior do cilindro e faz deslocar novamente o pistão na direção do PMI. Assim, a energia de combustão é transformada em energia mecânica (REIF, 2014).

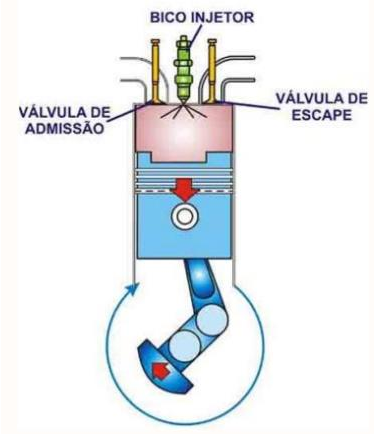


Figura 9 - Etapa de expansão do motor diesel 4 tempos.

Fonte: SOUZA, 2014.

4º Tempo: Escape - o pistão se move do PMI em direção ao PMS e a válvula de escape se abre, expulsando os gases da combustão para fora do motor. Uma nova carga de ar fresco é admitida e o ciclo se repete (REIF, 2014).

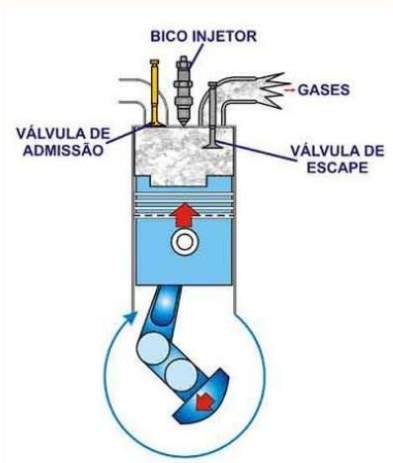


Figura 10 – 4° tempo do motor diesel 4 tempos.

Fonte: SOUZA, 2014.

Atualmente, o sistema de injeção direta *common rail* é o mais utilizado nos motores diesel. Sistemas do tipo *common rail* inicialmente foram usados em motores de grande potência, de baixa rotação, e recentemente, com o advento do comando eletrônico, o seu uso se expandiu para diversas aplicações, desde motores para carros de passeio e utilitários (leves, médios e pesados) até locomotivas e navios BRUNETTI, 2012).

No processo de injeção *common rail*, a produção de pressão e a injeção são fenômenos independentes. A bomba fornece combustível sobre pressão mesmo em baixas rotações do motor. Por outro lado, o instante e a quantidade de injeção são calculados na unidade de comando eletrônico, e o acionamento elétrico dos injetores permite injeções com precisão, independentemente das tolerâncias dos componentes mecânicos do motor.

Os elementos básicos do sistema *common rail* são: uma bomba principal que fornece combustível em alta pressão a uma galeria comum que, por sua vez, disponibiliza combustível para todos os injetores (BRUNETTI, 2012). A **Figura 12** apresenta um desenho esquemático do sistema *common rail*.

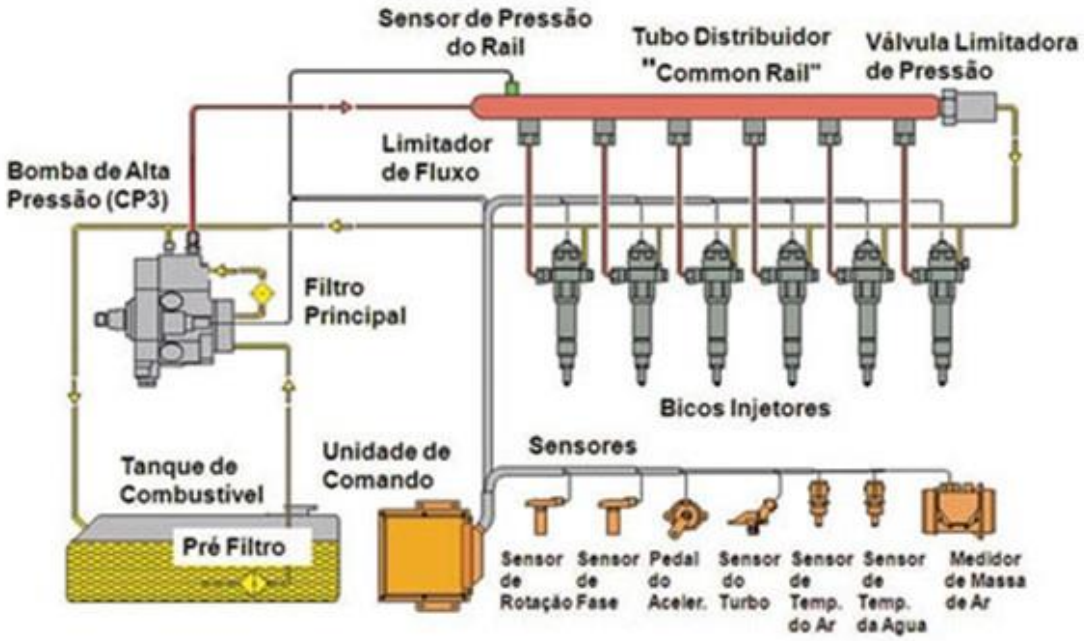


Figura 11 - Sistema common rail

Fonte: SOUZA, 2014.

A adição de biodiesel ao diesel pode influenciar também o processo de atomização do combustível durante a combustão em motores diesel 4 tempos.

2.9. Atomização

O mecanismo de atomização é responsável por distribuir as gotas de combustível durante sua injeção, de forma a aumentar a área superficial deste durante a combustão. Em geral, a qualidade da atomização pode ser estimada com base no diâmetro médio das gotas (SIANO, 2010).

O processo de atomização é crítico para motores diesel, pois o tempo para a injeção do combustível dentro da câmara de combustão, sua vaporização, mistura com o ar, reação química e queima é muito curto. As características físicas do combustível que afetam a atomização e a mistura ar-combustível são massa específica, viscosidade e tensão superficial (VERTÈS *et al*., 2010).

Alguns parâmetros podem ser utilizados para predizer a qualidade de atomização do combustível, entre eles, o alcance do jato, o tempo de ruptura, o diâmetro médio das gotas (representado pelo diâmetro médio de Sauter) e o ângulo de cone. Estes quatro parâmetros são apresentados no desenho esquemático da Figura 12.

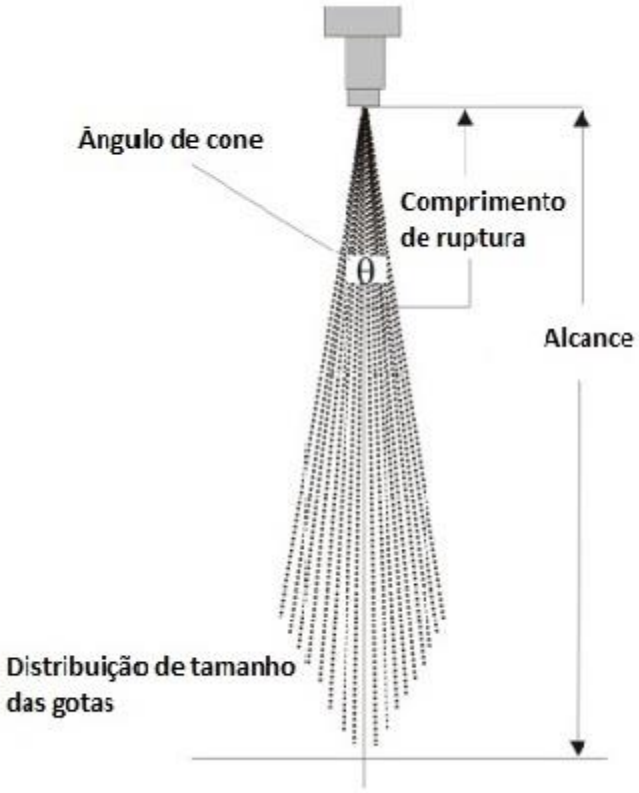


Figura 12- Parâmetros físicos de um spray diesel

Fonte: Hiroyasu & Aray, 1990.

2.9.1. Diâmetro médio de Sauter (SMD)

A qualidade da atomização do combustível pode ser estimada com base no tamanho médio das gotas formadas. O diâmetro médio representa o diâmetro equivalente que caracteriza um grupo inteiro de gotas do spray. O diâmetro médio de Sauter (SMD) é definido como o diâmetro da partícula cuja relação superfície/volume é a mesma para todas as partículas.

A utilização do SMD é muito útil e simplifica os cálculos do processo de atomização.

2.9.2. Alcance

O alcance é definido como a distância total coberta pelo spray em determinado volume de controle e é determinado pelo equilíbrio de dois fatores: a quantidade de momento com o qual o fluido é injetado e a resistência que o ar apresenta no interior da câmara de combustão. Devido aos efeitos de fricção a energia cinética do combustível é transferida progressivamente. Esta energia irá diminuir continuamente até que o movimento das gotas de combustível dependa somente do fluido de trabalho no interior da câmara de combustão (SIANO, 2010).

No projeto dos motores, o alcance é otimizado de maneira que não seja um valor muito alto, pois caso isto ocorra, o combustível poderá ter contato com as paredes frias da câmara de combustçao, ocasionando aumento do consumo de combustível.

Muitos autores já propuseram equações que permitem correlacionar os principais fatores que afetam e/ou favorecem o alcance do spray durante o processo de atomização. O alcance é fortemente influenciado pela queda de pressão no bico injetor, pela temperatura de trabalho do fluido e pelas massas específicas tanto do ar quanto do combustível (GRIMALDI e POSTRIOTI, 2000).

2.9.3. Ângulo de cone

O ângulo de cone é formado por duas linhas retas que partem do orifício de saída do bico injetor e se estendem até uma distância equivalente a 60 vezes o diâmetro deste orifício (SIANO, 2010). O aumento do ângulo de cone reduz o alcance. Por outro lado, a diminuição do ângulo de cone favorece o aumento do alcance do spray, podendo fazer com que o combustível atinja a cabeça do pistão ou as paredes frias da câmara de combustão.

O valor de ângulo de cone é fortemente influenciado pelas características geométricas do injetor, massa específica do combustível e número de Reynolds do fluido (REITZ et al., 1979 e 1982).

2.9.4. Comprimento e tempo de ruptura

Comprimento de ruptura é definido como a distância entre a saída do injetor e o ponto onde ocorre a separação das primeiras gotas. O tempo transcorrido desde o início da injeção e o ponto onde ocorre a transição da desintegração primária para a secundária e chamado tempo de ruptura.

A velocidade de injeção vai decrescendo conforme o spray avança na câmara de combustão, gerando gotas de diâmetro maior. Desta maneira, os diâmetros das gotas formadas durante a desintegração secundária serão tanto maiores quanto for o tempo de ruptura.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1. Biodiesel

Para a elaboração desta dissertação foram utilizados dois tipos de biodiesel produzidos a partir de rota metílica: biodiesel 100% de soja e biodiesel misto (89 % soja + 11 % sebo bovino). O biodiesel de soja foi doado pela usina BSBIOS Indústria e Comércio de Biodiesel Sul Brasil S/A, localizada na cidade de Passo Fundo-RS. O biodiesel misto soja/sebo é procedente da usina Granol Indústria Comércio e Exportação S/A, localizada na cidade de Anápolis-GO.

Ambas as amostras receberam aditivação com o antioxidante TBHQ, conforme informado pelas usinas BSBIOS S/A e Granol S/A, na concentração respectivamente de 487 mg/Kg e 50 mg/Kg. Estas amostras foram acondicionadas em frascos de vidro âmbar e armazenadas em geladeira a 9°C até o início das análises. Na Tabela 2, são apresentados os resultados de algumas propriedades do biodiesel de soja fornecidos pela empresa BSBIOS S/A.

Tabela 2 - Caracterização do biodiesel metílico de soja

Característica	Unidade	Método de Ensaio	Resultado	Limite ANP
Aspecto a 20°C	-	Visual	LII	LII
Massa específica a 20°C	Kg/m³	ASTM D4052	881,2	850-900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	ASTM D445	4,189	3,0 a 6,0
Teor de água	mg/Kg	ASTM D 6304	234	máx. 350
Contaminação total	mg/Kg	EN 12662	<6,0	máx. 24
Ponto de fulgor	°C	ASTM D93	119,0	mín. 100,0
Teor de éster	% massa	NBR 15764	99,6	mín. 96,5
Resíduo de carbono (100% amost.)	% massa	ASTM D4530	0,01	máx. 0,050
Cinzas sulfatadas	% massa	ASTM D874	<0,005	máx. 0,020
Enxofre total	mg/Kg	ASTM D5453	<1,0	máx. 10
Sódio + Potássio	mg/Kg	EN 14538	<1,0	máx. 5
Cálcio + Magnésio	mg/Kg	EN 14538	<1,0	máx. 5
Fósforo	mg/Kg	ASTM D4951	<1,0	máx. 10

Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C	-	ASTM D130	1b	máx. 1
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	ASTM D6371	-1	máx. 1
Índice de acidez	mg KOH/g	EN 14104	0,48	máx. 0,50
Glicerol livre	% massa	ASTM D6584	0,016	máx. 0,02
Glicerol total	% massa	ASTM D6584	0,226	máx. 0,25
Monoacilglicerol	% massa	ASTM D6584	0,724	máx. 0,80
Diacilglicerol	% massa	ASTM D6584	0,137	máx. 0,20
Triacilglicerol	% massa	ASTM D6584	<0,05	máx. 0,20
Metanol	% massa	EN 14110	0,11	máx. 0,20
Índice de iodo	g/100 g	EN 14111	126	Anotar
Estabilidade a oxidação a 110°C	h	EN 14112	10,5	mín. 6

*Limites de acordo com a Resolução ANP N° 14, de 11.5.2012 – DOU 18.5.2012
(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura.

Na Tabela 3, são apresentados os resultados de algumas propriedades do biodiesel composto soja/sebo fornecidos pela empresa Granol S/A.

Tabela 3 – Caracterização do biodiesel metílico de soja/sebo Granol

Característica	**Unidade**	**Método de Ensaio**	**Resultado**	**Limite ANP***
Aspecto a 25°C	-	Visual	LII[(1)]	LII
Massa específica a 20°C	Kg/m³	NBR 7148	878	850-900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	NBR 10441	4,3	3,0 a 6,0
Teor de água	mg/Kg	EN ISO 12937	289	máx. 350
Contaminação total	mg/Kg	NBR 15995	15	máx. 24
Ponto de fulgor	°C	ASTM D93	158	mín. 100,0
Teor de éster	% massa	EN 14103	97,3	mín. 96,5
Resíduo de carbono	% massa	ASTM D4530	0,01	máx. 0,050
Cinzas sulfatadas	% massa	NBR 6294	<0,01	máx. 0,020
Enxofre total	mg/Kg	ASTM D5453	1,6	máx. 10
Sódio + Potássio	mg/Kg	NBR 15553	3,99	máx. 5
Cálcio + Magnésio	mg/Kg	NBR 15553	1,57	máx. 5
Fósforo	mg/Kg	NBR 15553	<0,01	máx. 10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C	-	NBR 14359	1	máx. 1
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	NBR 14747	2	máx. 14

Índice de acidez	mg KOH/g	NBR 14448	0,48	máx. 0,50
Glicerol livre	% massa	ASTM D6584	<0,01	máx. 0,02
Glicerol total	% massa	ASTM D6584	0,19	máx. 0,25
Monoacilglicerol	% massa	ASTM D6584	0,54	máx. 0,80
Diacilglicerol	% massa	ASTM D6584	0,19	máx. 0,20
Triacilglicerol	% massa	ASTM D6584	0,12	máx. 0,20
Metanol	% massa	EN 14110	0,04	máx. 0,20
Índice de iodo	g/100 g	EN 14111	119,17	Anotar
Estabilidade a oxidação a 110°C	h	EN 14112	8,6	mín. 6

*Limites de acordo com a Resolução ANP N° 14, de 11.5.2012 – DOU 18.5.2012
(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura.

As duas amostras de biodiesel foram coletadas em 2013 e, portanto, os valores especificados para cada ensaio são distintos da Resolução ANP vigente atualmente. A atual especificação ANP para o biodiesel é apresentada no Anexo A.

As análises de água, índice de acidez, massa específica a 20 ºC, viscosidade a 40ºC e estabilidade a oxidação a 110ºC foram refeitas no Centro de Tecnologia Aplicada e da Qualidade da Ipiranga Produtos de Petróleo S/A, assim que as amostras foram recebidas.

3.1.2. Diesel S10 e Diesel S500

As amostras de diesel A (isentas de biodiesel) utilizadas neste trabalho foram coletadas na Base da Ipiranga Produtos de Petróleo, localizada no município de Duque de Caxias-RJ. As características físico-químicas das amostras de diesel,determinadas,no Centro de Tecnologia Aplicada e da Qualidade da Ipiranga Produtos de Petróleo S/A, no recebimento das mesmas encontram-se nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 - Características físico-químicas da amostra de diesel A S10

Característica	Unidade	Método de Ensaio	Resultado	Limite ANP*
Aspecto a 25°C	-	ASTM D4176	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20°C	Kg/m³	ASTM D4052	828,88	820 a 865
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	ASTM D445	3,005	2,0 a 5,0
Teor de água	mg/Kg	ASTM D6304	51,5	máx. 200
Índice de acidez	mg KOH/g	ASTM D974	0,02	-
Enxofre Total	mg/Kg	ASTM D5453	5,272	máx. 10
Estabilidade a oxidação	mg/100 mL	ASTM D5304	9,84	-

*Limites de acordo com a Resolução ANP N° 46, de 20.12.2012 – DOU 21.12.2012

Tabela 5 - Características físico-químicas da amostra de diesel A S500

Característica	Unidade	Método de Ensaio	Resultado	Limite ANP*
Aspecto a 25°C	-	ASTM D4176	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20°C	Kg/m³	ASTM D4052	843,14	820 a 865
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	ASTM D445	3,194	2,0 a 5,0
Teor de água	mg/Kg	ASTM D6304	58,1	máx. 200
Índice de acidez	mg KOH/g	ASTM D974	0,07	-
Enxofre Total	mg/Kg	ASTM D5453	341,574	máx. 500
Estabilidade a oxidação	mg/100 mL	ASTM D5304	10,8	-

*Limites de acordo com a Resolução ANP N° 46, de 20.12.2012 – DOU 21.12.2012

A Resolução ANP nº 50 de 23 de dezembro de 2013 é a resolução vigente atualmente para especificação do diesel rodoviário. Esta Resolução é apresentada no Anexo C. Para caracterização das amostras de diesel utilizadas para o preparo das blendas, não foram realizados todos os ensaios que constam na especificação do diesel rodoviário, apenas aqueles apresentados nas Tabelas 4 e 5.

3.1.3. Biodiesel avaliado

O biodiesel de soja foi utilizado para estudo da estabilidade oxidativa e efeitos do tempo de estocagem sobre algumas características do biodiesel, tais como viscosidade, densidade e acidez. Para este estudo foram separadas 8 amostras armazenadas em frascos de vidro âmbar, com capacidade de 300 mL. Em 4 frascos foi adicionado biodiesel até a capacidade máxima do frasco. Nos 4 frascos restantes, foi adicionado biodiesel somente até a metade do frasco (150 mL). Todos os frascos permaneceram estocados a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). Cada par de frascos, um totalmente cheio e outro pela metade, foram monitorados em conjunto.

Durante quatro meses, mensalmente, um par de frascos era aberto e imediatamente analisado em caráter comparativo. As análises realizadas em cada um dos frascos compreendiam os seguintes ensaios: índice de acidez (ASTM D664), viscosidade a 40°C (ASTM D445), massa específica a 20°C (ASTM D4052), teor de água por Karl Fischer (ASTM D6304) e estabilidade a oxidação a 110ºC (EN 14112).

3.1.4. Misturas Avaliadas

As blendas avaliadas neste estudo foram preparadas utilizando-se o biodiesel misto soja/sebo misturado ao diesel S500 e ao diesel S10, nas proporções volumétrica de 5%, 7%, 15% e 20%. As amostras foram identificadas como B5 S10 (5% v/v de biodiesel em diesel S10), B5 S500 (5% v/v de biodiesel em diesel S500) e assim sucessivamente. O biodiesel composto soja/sebo é o tipo mais

comercializado em território nacional, e por isso, foi escolhido para o preparo das blendas com diesel S10 e diesel S500.

Todas as blendas foram preparadas em proveta de 1000 mL calibrada. Cada blenda foi preparada e logo em seguida analisada. Apenas para o teste de estabilidade oxidativa, elas permaneceram acondicionadas em geladeira, a 9°C por se tratar de um ensaio mais demorado. Foram realizados os seguintes testes nas blendas: ASTM D974 - Índice de acidez, ASTM D445 - Viscosidade a 40°C, ASTM D4052 - Massa específica a 20°C, EN 15751 - Estabilidade a oxidação a 110°C, ASTM D5304 – Estabilidade a Oxidação e ASTM D6304 – Determinação do teor de água.

3.2. MÉTODOS DE ANÁLISE

3.2.1. Estabilidade à oxidação a 110°C do biodiesel

Este teste foi utilizado para análise da estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel puro (B100) tanto de soja quanto de soja/sebo, seguindo a norma europeia EN 14112. Atualmente esta é a norma mundialmente mais aceita para a determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel. Este método emprega o equipamento denominado Rancimat, apresentado na **Figura 13**, e utiliza o período de indução do biodiesel como variável de medida para determinação de sua estabilidade oxidativa.

Figura 13 - Equipamento Rancimat modelo 873

Fonte: Metrohm Instruments

Período de indução é o tempo, medido em horas, que se passa desde o período inicial do processo de oxidação, relativamente lento, de determinada amostra até o momento em que os produtos de oxidação começam a aumentar rapidamente. Ácidos de cadeia curta, principalmente o ácido fórmico, são formados e ocasionam o aumento da condutividade da água e o período de indução é indicado pelo tempo decorrido até que ocorra um repentino aumento da condutividade da água. Na Figura 14 é representado o esquema de funcionamento do ensaio.

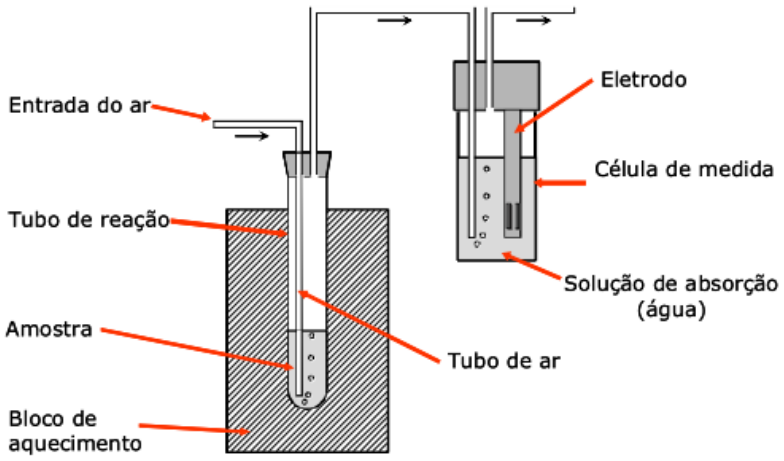


Figura 14 - Esquema de funcionamento do equipamento Rancimat

Fonte: Metrohm Instruments

Para a realização deste teste, 3 gramas de amostra de B100 são pesados em um tubo de vidro. Este tubo contendo a amostra é posicionado em uma cavidade do equipamento Rancimat, onde é aquecido até a temperatura de 110°C. Uma corrente de ar purificado com fluxo de 10 litros por hora é borbulhada através da amostra e os vapores desprendidos durante o processo de oxidação são transferidos através de um capilar e recolhidos em um frasco contendo 50 mL de água destilada altamente purificada (condutividade abaixo de 3 μS). Neste frasco há um eletrodo que realiza a medição da condutividade da água durante o processo. No início do ensaio, durante o período de indução, ocorre uma oxidação lenta, havendo formação de peróxidos, que são os produtos primários de oxidação do biodiesel. Na segunda etapa do ensaio, ocorre uma aceleração da reação, e inicia-se a formação dos produtos secundários de oxidação, que são os ácidos carboxílicos voláteis de baixo peso molecular.

O eletrodo da célula de condutividade fica conectado a um computador, onde o final do período de indução é determinado pelo aumento repentino da condutividade da água presente no frasco. Este aumento repentino na condutividade da água ocorre devido à dissociação de ácidos orgânicos voláteis que são produzidos durante o processo de oxidação e em seguida absorvidos pela água, provocando o aumento súbito de sua condutividade (EN 14112).

Simultaneamente à realização do ensaio, é gerado um gráfico do período de indução da amostra. Um exemplo de curva gerada pelo ensaio Rancimat é apresentado na Figura 15.

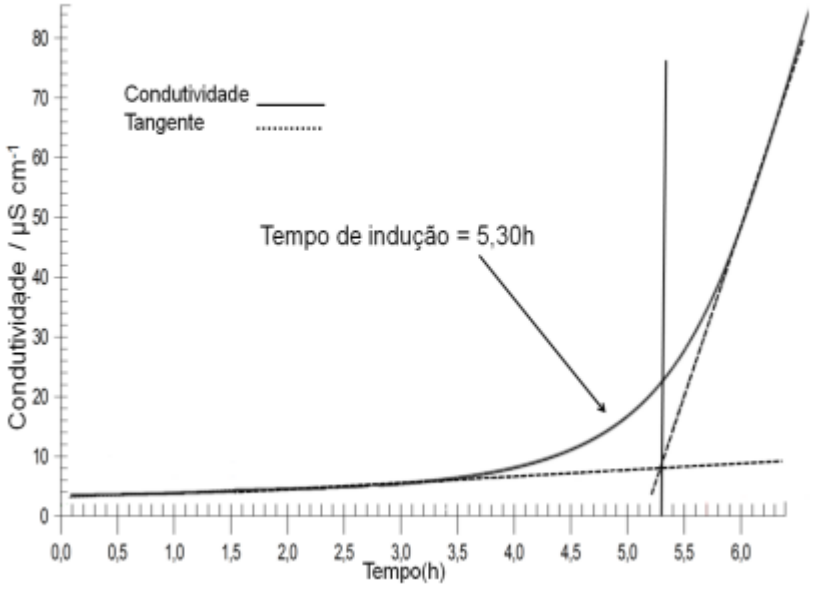


Figura 15 - Curva do período de indução de uma amostra de B100

Fonte: SANTOS *et al*., 2011.

A equação 3.2.1, disponível na norma EN 14112, foi utilizada para o cálculo da repetibilidade dos resultados desta análise.

$$r = 0{,}09 * X + 0{,}16 \qquad (3.2.1)$$

Onde *X* é a média dos resultados medidos.

3.2.2. Estabilidade a oxidação de blendas diesel/biodiesel

Este teste foi realizado segundo a norma EN 15751, que é uma modificação do ensaio EN 14112, para avaliação de blendas biodiesel/diesel contendo no mínimo 2% em volume de biodiesel. O princípio do teste é exatamente o mesmo, a diferença está apenas na quantidade de amostra analisada (7,5 g) e na quantidade de água destilada (60 mL) presente na célula de condutividade, além do tamanho do tubo de ensaio.

A limitação de 2% em volume no mínimo de biodiesel para atendimento a este método de ensaio ocorre, pois quantidades de biodiesel inferior a este percentual torna o método impreciso e ineficiente devido à maior vaporização da amostra, que acaba se degradando e evaporando antes que o período de indução possa ser determinado.

3.2.3. Estabilidade ao armazenamento

Neste teste, segundo a norma ASTM D5304, uma alíquota de 100 mL de combustível previamente filtrado é armazenada em um recipiente de vidro. Este recipiente é então alocado em um vaso de pressão metálico, pressurizado com oxigênio a 800 KPa, permanecendo em um banho de silicone a 90 °C ± 1 °C durante 16 h ± 15 min. Após este período, o frasco de vidro contendo a amostra é armazenado em local escuro por 1h e em seguida a amostra é novamente filtrada e lavada com porções de n-heptano e solvente ternário TAM (tolueno, acetona e metanol). O par de membranas utilizado na filtração da amostra é levado para uma estufa a 110 °C ± 5 °C por 30 minutos e então é resfriado em dessecador por uma hora, até a temperatura ambiente, 25 °C ± 5 °C. Em seguida é pesado e a diferença de peso do par de membranas antes e depois do ensaio, descontando-se o valor do branco, fornece o resultado final como “insolúveis totais” em mg / 100 mL da amostra.

Este ensaio é indicado pela ANP em sua Resolução 2/2011 para determinação da estabilidade oxidativa de blendas B6 a B20, porém apenas valor para blendas com o diesel S10 é especificado nesta Resolução.

3.2.4. Índice de acidez

Segundo a Resolução ANP 45/2014, o índice de acidez do biodiesel é medido segundo a norma ASTM D664 (Método B). Este ensaio é realizado por meio da titulação potenciométrica de, aproximadamente 5,0 gramas de amostra, dissolvidas em 50 mL de solvente (álcool isopropílico) e titulada com solução alcóolica de hidróxido de potássio 0,01 M. Segundo a Resolução, o limite máximo aceitável para a acidez do biodiesel é 0,50 mgKOH/g de amostra.

A repetibilidade do ensaio foi calculada com base na norma ASTM D664 segundo a equação 3.2.4.

$$r = 0{,}0264 * X^{0,4} \qquad (3.2.4)$$

Onde *X* é a média das análises realizadas em uma amostra.

Para determinação do índice de acidez de blendas, a ANP recomenda a utilização da norma ASTM D974, que consiste numa titulação colorimétrica, e não potenciométrica da amostra. O titulante utilizado neste método é a solução de hidróxido de potássio 0,1 mol.L^{-1} e o solvente empregado contém álcool isopropílico e tolueno, além de água e indicador para-naftolbenzoína.

A repetibilidade do ensaio foi determinada de acordo com a tabela disponível na norma ASTM D974 e apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 - Repetibilidade para o ensaio de acidez segundo a ASTM D974

Índice de acidez (mgKOH/g)	Repetibilidade
0,00 a 0,10	0,03
0,10 a 0,50	0,05
0,50 a 1,00	0,08
1,00 a 2,00	0,12

Onde *X* é a média das análises realizadas em uma amostra.

3.2.5. Viscosidade

O ensaio de viscosidade consta na especificação da ANP para o biodiesel e segue a norma ASTM D445, para determinação da viscosidade à 40 °C. De acordo com a Resolução ANP 45/2014, o limite aceitável para esta propriedade do biodiesel situa-se na faixa de 3,0 a 6,0 mm²/s. O viscosímetro automático utilizado para determinação da viscosidade de todas as amostras estudadas é apresentado na Figura 16.

Figura 16 - Viscosímetro automático modelo CAV 2200

Fonte: Cannon Instrument

A repetibilidade para este ensaio é determinada segundo a equação 3.2.5 indicada na norma ASTM D445.

$$r = 0{,}0056 * X \qquad (3.2.5)$$

Onde *X* é a média das análises realizadas em uma amostra.

3.2.6. Massa específica a 20 °C

Neste trabalho, foi empregada a norma ASTM D4052 para determinação desta propriedade nas amostras analisadas. Na Figura 17 é apresentado o densímetro digital, modelo Geração M, do fabricante Anton Paar, utilizado para execução deste ensaio.

Para o ensaio de massa específica, a norma ASTM D4052 fixa a repetibilidade em 0,00011 para resultados encontrados na faixa 0,8000 a 0,8800 g/cm³ e 0,00031 para resultados encontrados na faixa 0,7100 a 0,7800 g/cm³.

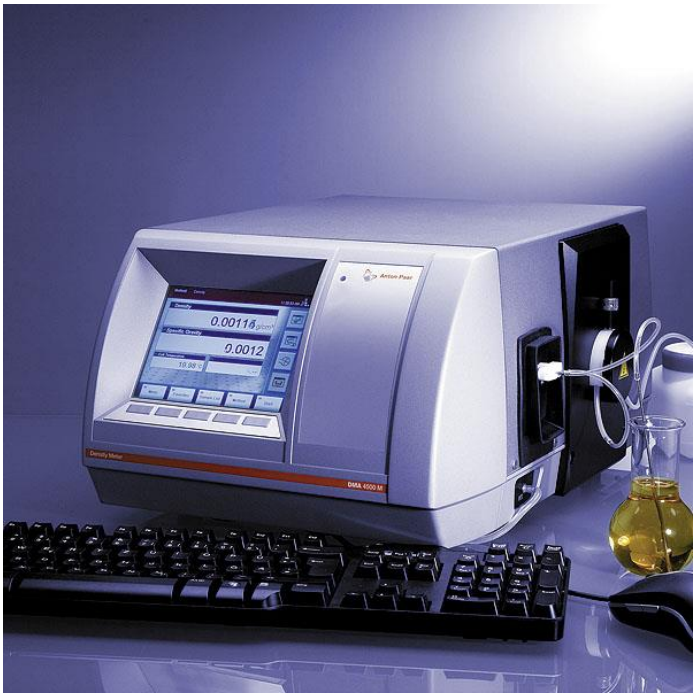


Figura 17 - Densímetro Digital Anton Paar modelo Generation M.

Fonte: Anton Paar.

3.2.7. Teor de água

A norma ASTM D6304 é empregada para determinação do teor de água em biodiesel, conforme estabelecido pela ANP. Este ensaio consiste na titulação coulométrica da amostra, fornecendo o resultado em mg /Kg de água. O equipamento utilizado para este ensaio foi o modelo KF 756 acoplado a forno modelo 783 da Metrohm, conforme apresentados nas Figuras 18 e 19.

Figura 18 - Equipamento Karl Fischer com forno acoplado

Fonte: Metrohm Instruments.

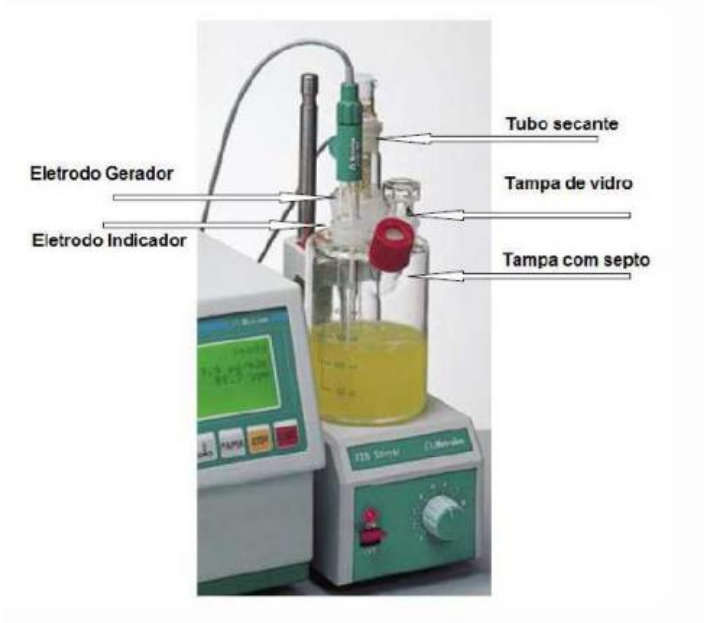


Figura 19 - Detalhe do frasco de titulação coulométrica Karl Fischer

Fonte: Metrohm Instruments.

Na titulação coulométrica, a água proveniente da amostra é dissolvida no reagente Karl Fischer dentro do frasco de titulação. Este reagente contém dióxido de enxofre, iodeto, um álcool de cadeia pequena, e uma base orgânica. O eletrodo gerador, promove a eletrólise do reagente e desta forma o iodeto presente no reagente é oxidado, formando iodo que reage com a água na proporção estequiométrica 1:1. Ou seja, para cada 1 mol de iodo gerado, 1 mol de água é consumido.

Para este ensaio, as amostras foram diretamente pesadas em vials utilizando-se balança analítica. Em seguida, os vials contendo as amostras foram lacrados e posicionados no forno. Uma agulha de dupla cavidade foi utilizada para perfurar o septo dos vials e através dela, um fluxo de 60 mL/s de nitrogênio seco, utilizado como gás de arraste, passou pelas amostras transportando a água presente, para o frasco de titulação onde a reação de Karl Fischer ocorre. Neste ensaio, quando toda a água presente no meio reacional é consumida, o excesso de iodo provoca um súbito aumento da corrente elétrica no meio que é percebido pelo eletrodo indicador, indicando então o final da titulação.

Tanto o tempo quanto o fluxo de corrente requeridos para atingir o ponto final da titulação são medidos pelo equipamento. O produto corrente versus tempo é diretamente proporcional à quantidade de iodo gerado e, assim, a quantidade de água é determinada. É importante ressaltar que a utilização do forno neste ensaio, reduz a possibilidade de ocorrerem reações paralelas durante a titulação, já que, neste caso, a amostra não entra em contato diretamente com o reagente de titulação.

3.2.8. Tensão Superficial

Para determinação da tensão superficial das blendas BX foi utilizado o tensiômetro do fabricante KSV Instruments , modelo Sigma 702. As análises foram realizadas em triplicata, segundo a metodologia ASTM D971.

A repetibilidade para este ensaio é determinada segundo a equação 3.2.8 indicada na norma ASTM D971.

$$r = 0{,}04 * X \qquad (3.2.8)$$

Onde *X* é a média das análises realizadas em uma amostra.

Figura 20 - Equipamento Sigma 702

Fonte: KSV Instruments.

3.2.9. Equações utilizadas nos cálculos dos parâmetros da atomização

Para estudar melhor os efeitos causados pela adição do biodiesel ao diesel durante o processo de atomização, foram realizados alguns cálculos para tentar avaliar o comportamento das diferentes blendas BX preparadas durante este trabalho e seus efeitos no processo de atomização do combustível em um injetor diesel do tipo *common rail*.

- Diâmetro médio de Sauter (SMD)

Existem muitas correlações para determinação do SMD, porém neste trabalho será utilizada a Equação de Elkobt (ELKOBT, 1982), apresentada na Equação 2.4, por ser a mais recomendada pelos profissionais do setor automotivo (FARIA, 2004).

$$SMD = 6156\upsilon^{0,385} * \sigma^{0,737} * \rho_L{}^{0,737} * \rho_a{}^{0,06} * \Delta P^{-0,54} \quad (2.4)$$

Onde:

SMD = diâmetro médio de Sauter (SMD) [m]
υ = viscosidade cinemática do combustível [m²/s]
σ = tensão superficial do combustível [N/m]
ρ_L= massa específica do combustível [kg/m³]
ρ_a = massa específica do ar no interior da câmara de combustão [kg/m³]
ΔP = perda de carga através do furo do injetor [bar]

Esta equação possui a facilidade de não ter sua aplicação restrita, podendo ser utilizada em qualquer condição operacional.

- Alcance

A correlação mais relevante para determinação do alcance segundo a literatura é a correlação de Dent, representada na Equação 2.1 e que será utilizada para os cálculos na condição de plena carga do motor. A Equação 2.2. é a Equação de Sitikei (LEFEBVRE, 1988) e será utilizada para as condições de baixa e moderada carga.

$$S = 3,01\left[\left(\frac{\Delta P_L}{\rho_a}\right)^{0,5} d_0 t\right]^{0,5} \left(\frac{295}{T_A}\right)^{0,25} \quad (2.1)$$

$$S = 0,2d_0 * \left(\frac{U_L t}{d_0}\right)^{0,48} \left(\frac{U_L d_0}{V_L}\right)^{0,3} \left(\frac{\rho_L}{\rho_a}\right)^{0,35} \quad (2.2)$$

Onde:

S = alcance [m]

d_0 = diâmetro do orifício do injetor[m]

U_L= velocidade do jato de combustível dentro da câmara de combustão [m/s]

υ_L= viscosidade cinemática do combustível [m^2/s]

t = tempo decorrido a partir do início da injeção de combustível [s]

ρ_L = massa específica do combustível [kg/m^3]

ρ_a = massa específica do ar no interior da câmara de combustão [kg/m^3]

ΔP_L= perda de carga através do furo do injetor [bar]

T_A = temperatura do ar no interior da câmara de combustão [K]

- Ângulo de cone

Atualmente, as correlações mais utilizadas para o cálculo do ângulo de cone são as de Abramovitch e Hiroyasu & Arai. Ambas correlações podem ser utilizadas em qualquer condição operacional (baixa, moderada ou plena carga), entretanto para utilização da correlação de Hiroyasu & Arai é necessário ter informações acerca do comprimento e diâmetro do injetor. Portanto, nesta dissertação será utilizada a equação de Abramovitch (Equação 2.3) para o cálculo do ângulo de cone das amostras avaliadas.

$$\tan\theta = 0{,}13\left(1+\frac{\rho_a}{\rho_L}\right) \qquad (2.3)$$

Onde:

$\theta = \hat{a}ngulo\ de\ cone\ , em\ graus$

$\rho_L = massa\ específica\ do\ combustível\ [kg/m^3]$

$\rho_a =$ $massa\ específica\ do\ ar\ [kg/m^3]$

- Comprimento e tempo de ruptura

A Equação proposta por Hiroyasu & Arai (Equação 2.3) será utilizada no presente trabalho para o cálculo do tempo de ruptura das amostras analisadas.

$$t_b = 28{,}65\rho_L d_0 (\rho_a \Delta P_L)^{-0{,}5} \qquad (2.3)$$

Onde

t_b= tempo de ruptura [s]

ρ_L= massa específica do combustível [kg/m³]

ρ_a= massa específica do ar no interior da câmara de combustão [kg/m³]

d_0 = diâmetro do furo do injetor [m]

ΔP_L= perda de carga através do furo [bar]

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Resultados das análises no biodiesel de soja – Efeito do tempo de estocagem.

Todas as análises foram realizadas em triplicata, com exceção do ensaio de estabilidade oxidativa, que foi realizado em duplicata. Os resultados completos, o desvio padrão e as repetibilidades calculadas encontram-se nos Apêndices A e B.

4.1.1. Índice de acidez (TAN)

A análise do índice de acidez foi realizada em triplicata para cada amostra, segundo a ASTM D664, inclusive para a amostra controle (tempo = 0).

A repetibilidade (r) calculada para as amostras neste ensaio foi a mesma para todas as triplicatas determinadas, fornecendo o valor de r = 0,02. O valor médio obtido para cada amostra analisada bem como sua repetibilidade são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Índice de acidez (ASTM D664) do biodiesel de soja durante a estocagem

Índice de acidez (mg KOH/g)		
Tempo (dias)	**Frasco cheio**	**Frasco pela metade**
0	0,42 ± 0,02	0,42 ± 0,02
30	0,42 ± 0,02	0,41 ± 0,02
60	0,45 ± 0,02	0,45 ± 0,02
90	0,41 ± 0,02	0,41 ± 0,02
120	0,43 ± 0,02	0,44 ± 0,02

Ao analisar os resultados, pode-se perceber que tanto os frascos cheios quanto os frascos pela metade não sofreram variação de índice de acidez. Todos os resultados encontram-se dentro da repetibilidade do método.

Em estudos disponíveis na literatura observa-se que a oxidação do biodiesel é acompanhada pelo aumento de sua acidez, principalmente, devido à formação de ácidos orgânicos durante este processo.

Com base nos resultados obtidos neste estudo a presença de ar (*headspace* no frasco) e o tempo de estocagem, dentro das condições de estocagem deste estudo (T = 25°C), não afetaram a acidez das amostras de biodiesel de soja analisadas durante o período monitorado. Durante o período de estocagem de 120 dias, somente a presença de oxigênio não foi suficiente para aumentar a acidez das amostras acima do valor máximo permitido atualmente pela ANP. Cabe ressaltar que o biodiesel utilizado continha 487 mg/kg de antioxidante e apresentou um tempo de indução de 11,4 h. Pode-se concluir com isso, que o aumento de acidez do biodiesel, é, na verdade, consequência da soma de outros fatores, tais como exposição à luz, contato com metais e armazenagem a altas temperaturas.

4.1.2. Viscosidade cinemática a 40°C

Em muitos trabalhos descritos na literatura, a viscosidade é monitorada durante o processo de oxidação acelerada (KARAVALIS, 2010). Ácidos graxos livres apresentam viscosidade maior quando comparados aos seus correspondentes ésteres metílicos e etílicos. A viscosidade aumenta com o tamanho da cadeia (número de átomos de carbono) e com o aumento do grau de saturação.

Como o processo de oxidação do biodiesel pode levar à formação de ácidos graxos livres, isomerização da dupla ligação (normalmente *cis* para *trans*), saturação e produtos de maior peso molecular, a viscosidade aumenta conforme se desenvolve o processo de oxidação (JAIN e SHARMA, 2010; KNOTHE, 2007).

De acordo com a Resolução ANP Nº 45/2014, o limite aceitável para esta propriedade do biodiesel é 3,0 a 6,0 mm^2/s.

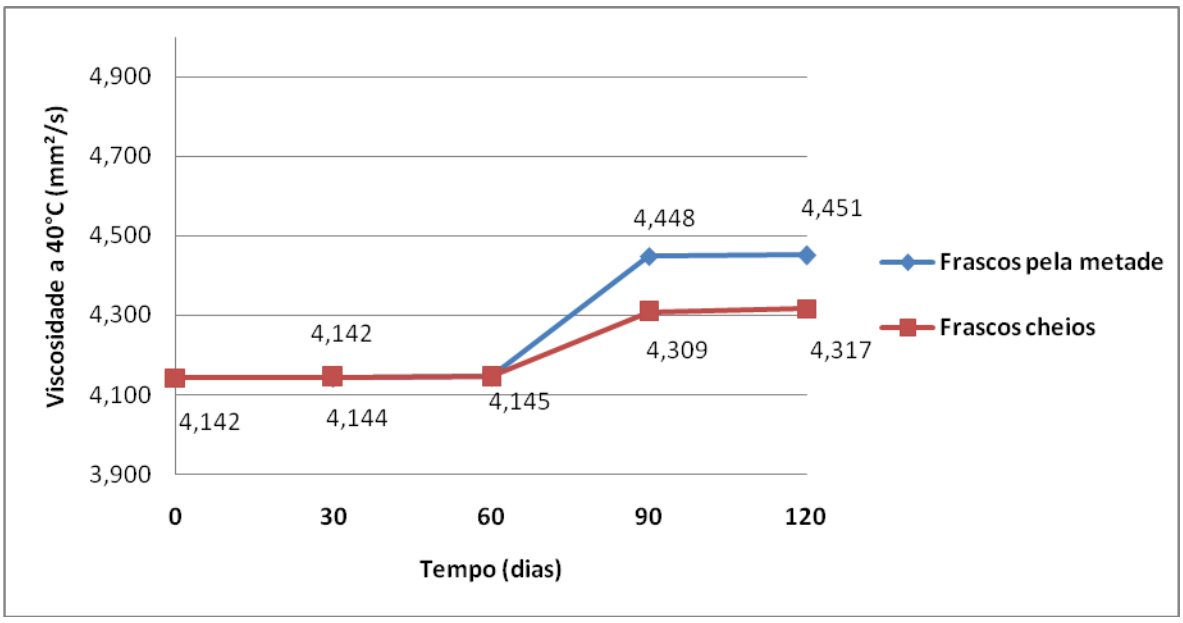


Gráfico 1 - Variação da viscosidade do biodiesel de soja durante a estocagem.

Levando-se em conta a repetibilidade do método todos os resultados mantiveram-se estáveis até 60° dia. A partir do 60° dia, a viscosidade sofreu leve aumento, principalmente nos frascos não totalmente cheios.

No 120° dia, as amostras armazenadas no frasco pela metade (maior disponibilidade de oxigênio) e no frasco cheio apresentaram uma diferença de 7,46% e 4,22% em relação à amostra controle, respectivamente. Vale ressaltar que apesar do aumento de viscosidade ao final do período de monitoramento, não foi observado aumento de acidez para as amostras analisadas. Isso pode indicar a formação de material mais viscoso no biodiesel, formado talvez por uma polimerização, sem, no entanto possuir acidez suficiente para ser detectada no ensaio.

4.1.3. Massa específica a 20°C

A massa específica do biodiesel varia de acordo com o ácido graxo utilizado como matéria-prima na sua produção. Geralmente o biodiesel apresenta maiores valores de massa específica quando comparados ao diesel de origem fóssil.

A contaminação pode afetar diretamente a densidade do biodiesel e, portanto esta propriedade pode ser utilizada para monitorar a qualidade deste biocombustível e também para indicar contaminação com algum material indesejado (LEONARDO, 2012).

Tanto para as amostras armazenadas em frasco com *headspace* quanto para as amostras armazenadas em frasco sem *headspace*, a massa específica medida foi de 0,8809 g/cm³ (r = 0,00011) e se manteve constante durante todo o período de estocagem.

4.1.4. Estabilidade oxidativa a 110°C

O Gráfico 2 apresenta os resultados de estabilidade oxidativa obtidos para as amostras de biodiesel de soja analisadas ao longo de 120 dias.

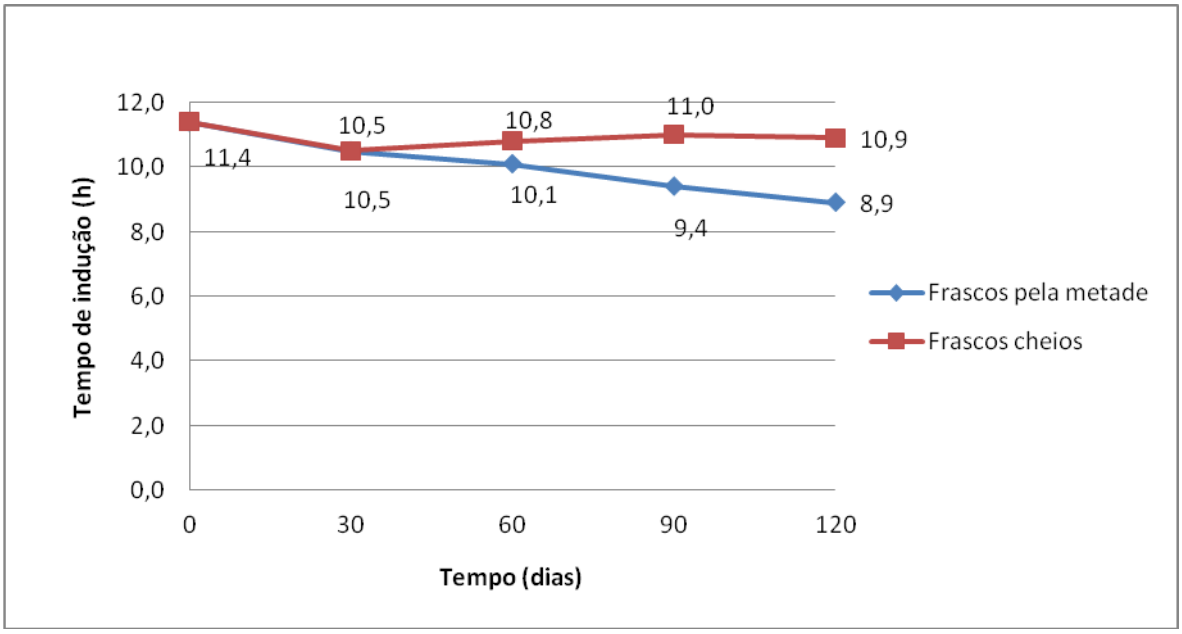


Gráfico 2 - Variação da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja durante a estocagem.

Ao se observar os resultados apresentados no Gráfico 2, percebe-se que a estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel armazenadas nos frascos com maior quantidade de ar disponível, decresceu. Ao final de 120 dias a diferença da

estabilidade oxidativa entre as amostras dos dois frascos foi de 2 horas, o que pode ser considerada uma diferença significativa. Ou seja, a maior disponibilidade de ar influencia na estabilidade do biodiesel. Em contrapartida, a redução desta disponibilidade de ar em contato com a amostra, permite que ela se mantenha íntegra por no mínimo 120 dias, levando-se em consideração a quantidade de antioxidante presente na amostra e a temperatura de armazenamento de 25°C mantida durante o estudo.

Com base nos resultados obtidos para o estudo do tempo de estocagem do biodiesel comercial de soja, o índice de acidez e a massa específica permaneceram constantes durante o período monitorado. Entretanto os resultados de viscosidade cinemática e estabilidade oxidativa mostram que a partir do 90° dia tanto para a viscosidade como para a estabilidade oxidativa observa-se o início do processo de degradação do biodiesel contido nos frascos com maior disponibilidade de oxigênio.

4.2. Resultados das análises das blendas diesel/biodiesel

Todas as análises foram realizadas em triplicata, com exceção do ensaio de estabilidade oxidativa, que foi realizado em duplicata. Os resultados completos, o desvio padrão e as repetibilidades calculadas encontram-se nos Apêndices C à H.

4.2.1. Teor de água por Karl Fischer

O Gráfico 3 apresenta os resultados da análise do teor de água por Karl Fischer das blendas analisadas.

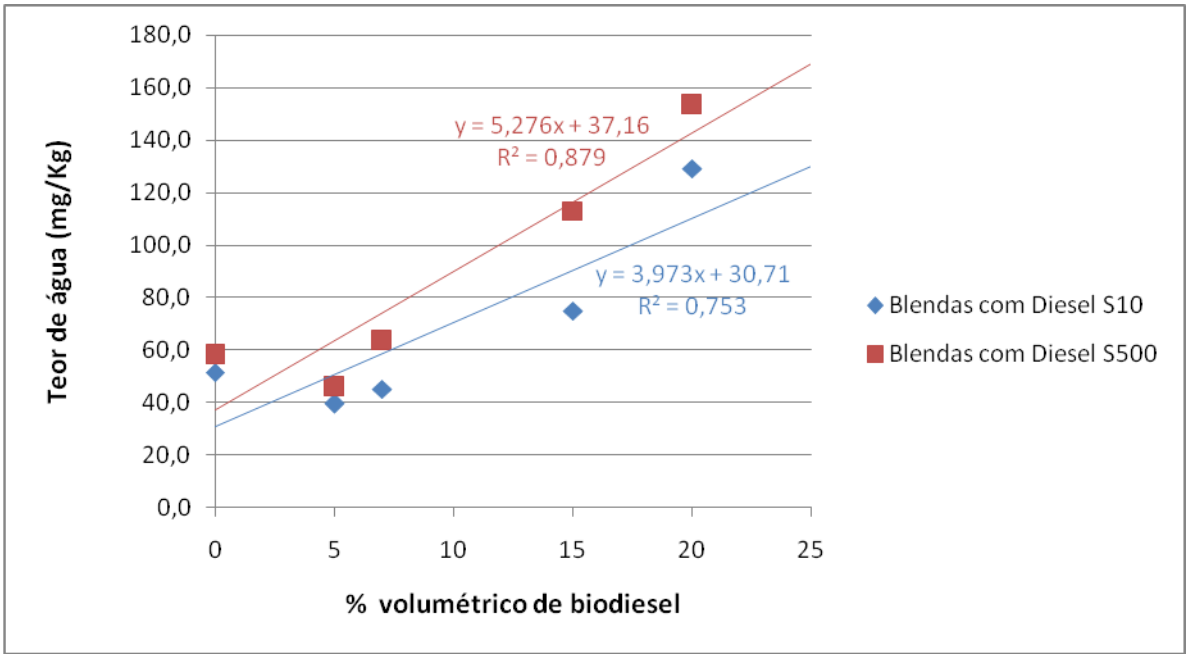


Gráfico 3 - Teor de água das blendas diesel/biodiesel.

O teor de água para o diesel S10 e para o diesel S500 puros, foram respectivamente 51,5 mg/kg e 58,1 mg/kg. O valor medido para o teor de água do biodiesel foi de 644,8 mg/Kg. Estes valores foram obtidos no Centro de Tecnologia Aplicada e da Qualidade, da Ipiranga. Apesar da pequena diferença de teor de água para as duas amostras de diesel, com base nos resultados apresentados no Gráfico 3, percebe-se que as blendas com diesel S500 apresentam maiores valores de teor de água para todas as proporções de mistura, quando comparadas às blendas preparadas com diesel S10. Estes resultados confirmam que a capacidade de absorção de água em misturas diesel/biodiesel aumenta com o aumento do teor de biodiesel, como já era esperado.

A maior sensibilidade das blendas com diesel S10 à presença de água pode ser explicada pelo fato deste combustível passar por um processo severo de hidrotratamento, que além de reduzir o teor de enxofre também remove compostos polares. Por conta desta característica, o diesel S10 tem menor capacidade de incorporar água quando comparado com diesel S500. Em trabalho realizado por Teixeira e Cortás (TEIXEIRA e CORTÁS, 2013) foi demonstrada a maior afinidade do diesel S500 pela água e a maior facilidade do diesel S10 em separar-se desta.

Devido esta característica do diesel com menor teor de enxofre é natural que durante seu armazenamento haja a formação de uma camada de água livre, o que pode propiciar o crescimento de microorganismos na interface água-óleo. Portanto, cuidado especial deve ser dado ao transporte, armazenamento e distribuição destes combustíveis ao longo de todos os elos da cadeia logística.

4.2.2. Estabilidade Oxidativa

Os resultados da análise de estabilidade oxidativa das blendas são apresentados no Gráfico 4.

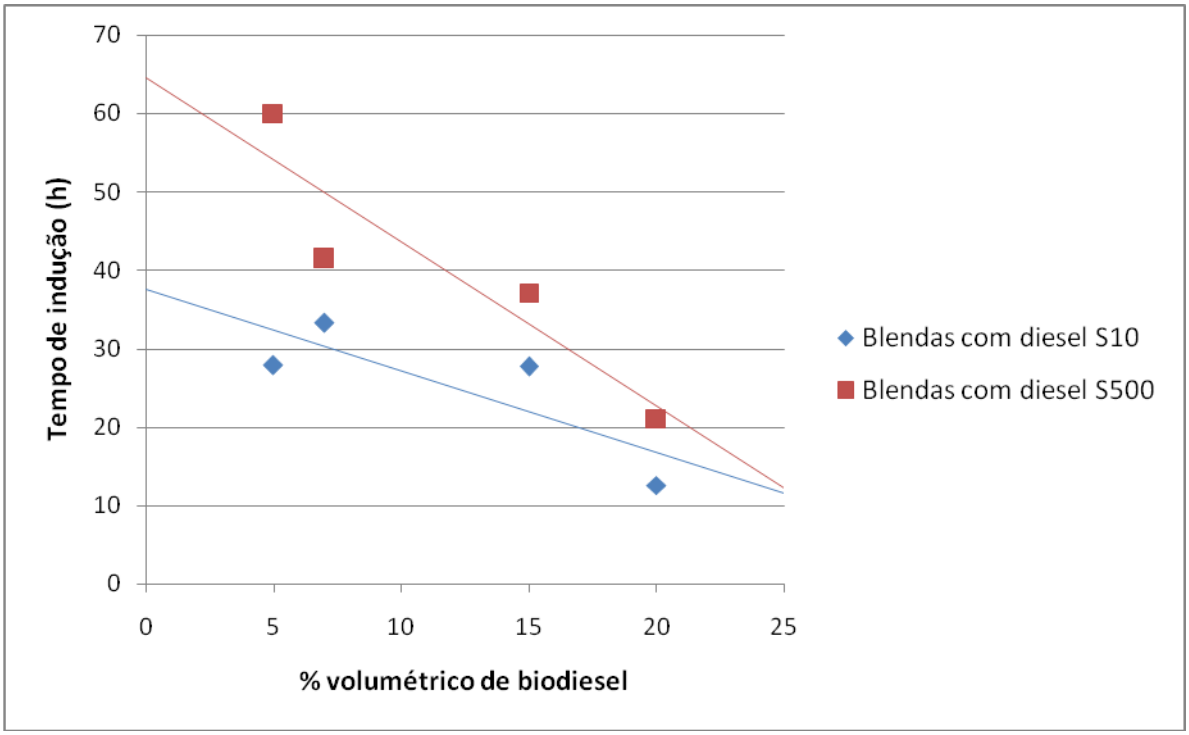


Gráfico 4 - Resultados da estabilidade oxidativa a 110ºC das blendas diesel/biodiesel.

Conforme esperado, o aumento do teor de biodiesel reduz a estabilidade oxidativa das blendas estudadas. Isso pode ser explicado pelo fato do biodiesel ser mais susceptível a oxidação do que o diesel. Entretanto para os resultados obtidos não foi observada linearidade para as blendas com diesel S500 ($r^2 = 0,5135$) e baixa linearidade para as blendas com diesel S10 ($r^2 = 0,8756$).

Levando-se em conta os resultados apresentados no Gráfico 4, as blendas com diesel S500 apresentam maior estabilidade oxidativa a 110 ºC do que as blendas preparadas com diesel S10. Entretanto, deve-se ter cautela ao analisar estes resultados, pois algumas características do diesel podem mascarar o resultado final desta análise. Quando há uma quantidade muito grande de diesel na blenda analisada, os resultados podem não ser confiáveis, uma vez que o diesel por ser mais volátil que o biodiesel, acaba sendo perdido durante o ensaio (BERTHIAUME e TREMBLAY, 2006).

Para a produção do diesel S10, o combustível diesel original passa pelo processo de hidrotratamento, para redução do teor de enxofre. Neste processo, a carga (neste caso o diesel com alto teor de enxofre) reage com hidrogênio a alta temperatura. Em seguida, esta mistura é introduzida no reator catalítico onde as condições reacionais são ajustadas de maneira a evitar o hidrocraqueamento. Ao final do processo, não ocorre apenas a redução do teor de enxofre do combustível, mas também, a maior saturação da cadeia carbônica, a remoção de compostos polares e também a remoção de componentes amínicos e fenólicos.

A remoção de compostos fenólicos e amínicos (que podem atuar como antioxidantes) podem contribuir para redução da estabilidade oxidativa do combustível. A menor quantidade de componentes polares no diesel S10, devido ao processo de hidrotratamento, quando comparado ao diesel S500 também poderia explicar a diferença de resultados de estabilidade oxidativa entre as blendas uma vez que a leitura de condutividade da água é afetada pela presença de compostos polares/ácidos. Pode-se perceber que os gráficos das blendas preparadas com diesel S10 apresentam curvas mais suaves que os gráficos das blendas preparadas com diesel S500, conforme apresentado nas Figuras 21 a 24. No caso da blenda B5 com diesel S500 observa-se que há vaporização dos compostos voláteis do diesel, prejudicando o resultado da análise. Este comportamento não é observado nas blendas com o diesel S10. Quando o teor de biodiesel é aumentado, esta vaporização é menos significativa comforme pode ser visto nas Figuras 21 a 24 e nos Apêndices D e E.

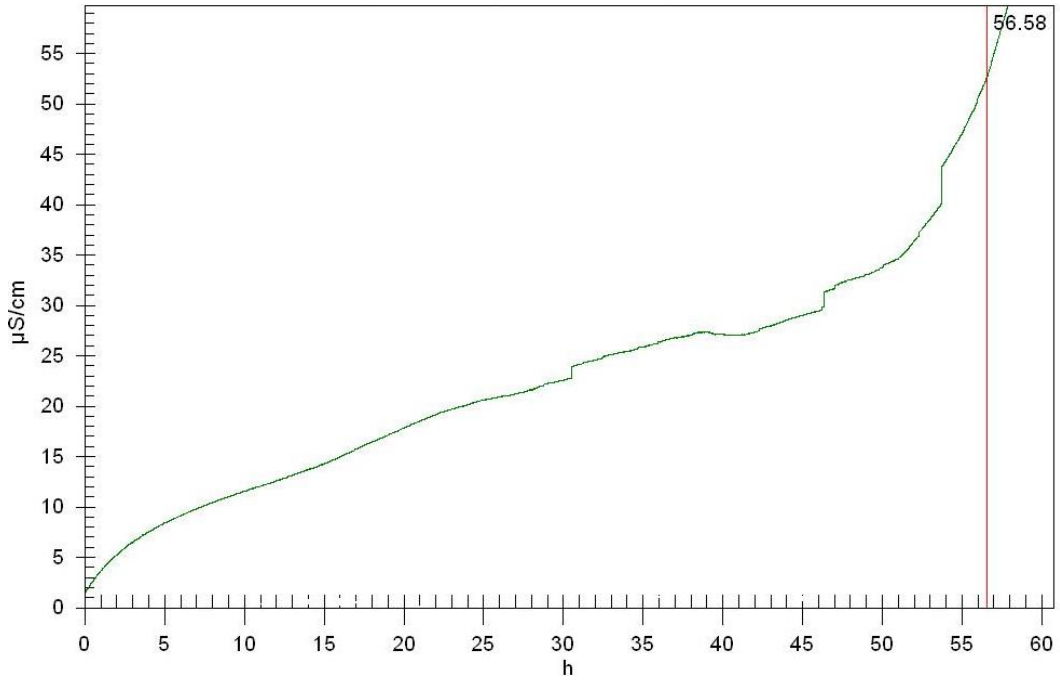


Figura 21 - Período de indução para a blenda B5 com diesel S500.

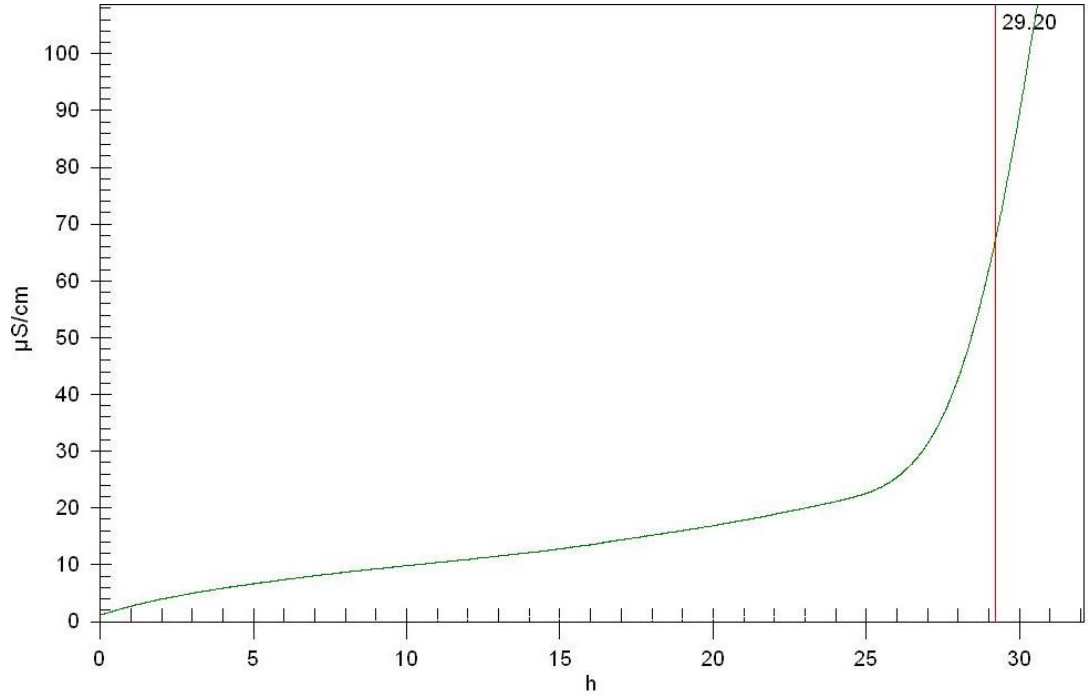


Figura 22 - Período de indução para a blenda B5 com diesel S10.

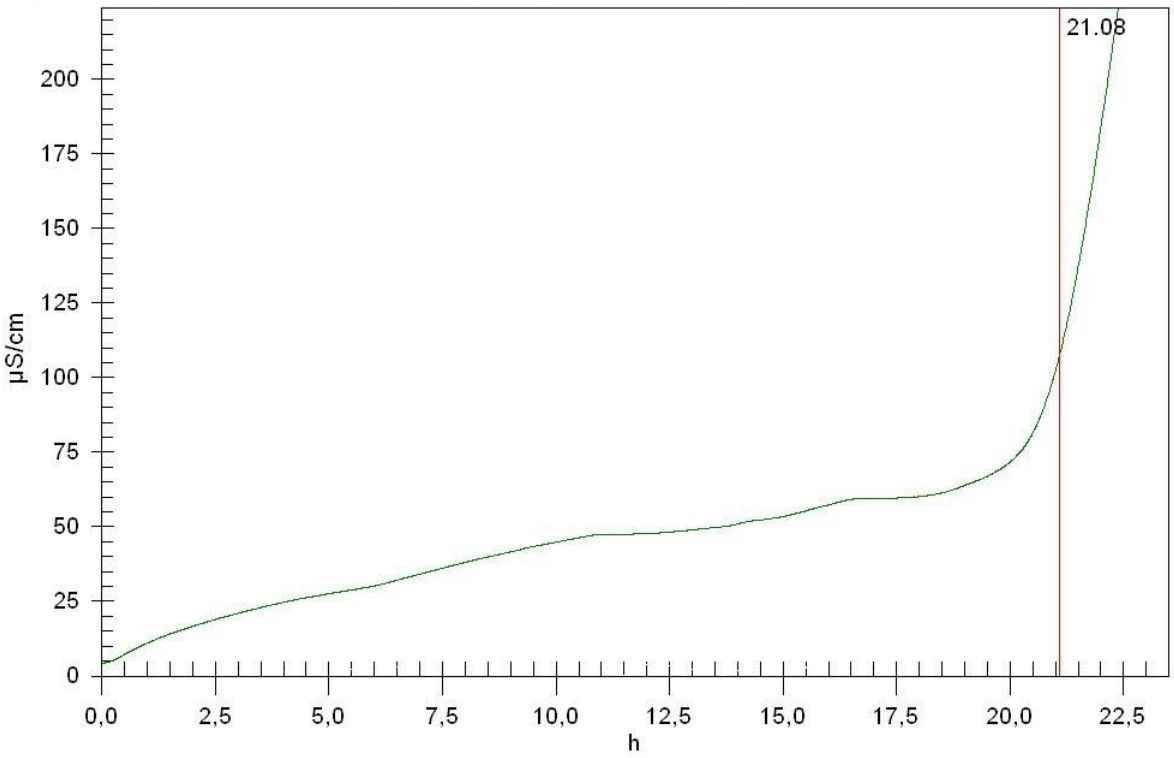


Figura 23 - Período de indução para a blenda B20 com diesel S500.

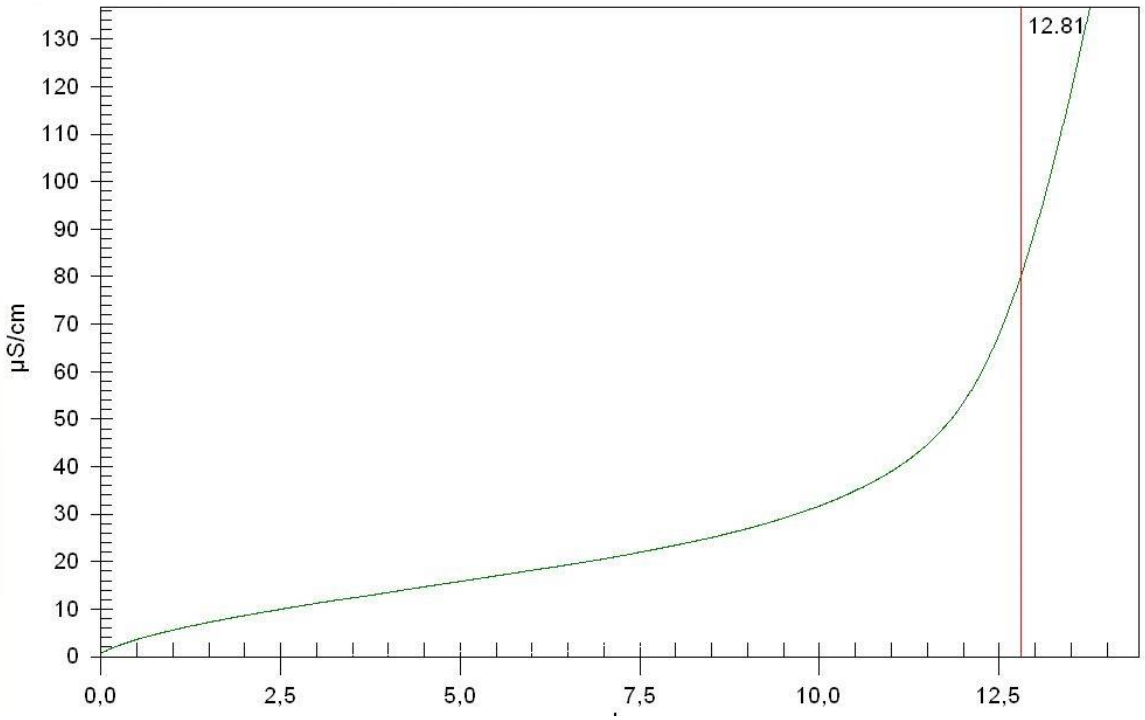


Figura 24 - Período de indução para a blenda B20 com diesel S10.

Durante o teste Rancimat, pode ocorrer a formação de indolifenalenos que em seguida podem reagir com os compostos ácidos gerados pela degradação do biodiesel e com isso retardar a transferência dos ácidos para o frasco de água, onde a condutividade será medida. Este efeito pode explicar porque os resultados de estabilidade oxidativa para as blendas com diesel S500 apresentam maior tempo de indução, uma vez que a maior quantidade de espécies reativas no diesel S500 reagem durante mais tempo no tubo de ensaio.

4.2.3. Índice de Acidez (TAN)

Os resultados obtidos para a acidez das blendas, segundo a ASTM D974, é apresentado na Tabela 8, juntamente com os valores de repetibilidade.

Tabela 8 - Resultados da análise de acidez (ASTM D974) das blendas diesel/biodiesel.

Índice de acidez (mg KOH/g)		
Teor de biodiesel (%)	**diesel S10**	**diesel S500**
0	0,02 ± 0,03	0,07 ± 0,03
5	0,06 ± 0,03	0,10 ± 0,03
7	0,09 ± 0,05	0,09 ± 0,03
15	0,13 ± 0,05	0,13 ± 0,05
20	0,12 ± 0,05	0,14 ± 0,05
100	0,51 ± 0,08	

Para todas as proporções das blendas analisadas, as amostras preparadas com diesel S500 e S10 apresentaram o mesmo resultado, levando-se em consideração a repetibilidade determinada para esta análise.

Levando-se em conta os resultados de acidez obtidos para o biodiesel e para o S10 e o S500 puros, foi construída a Tabela 9, em que são apresentados os valores de acidez teóricos calculados para cada blenda comparativamente com os resultados obtidos experimentalmente.

Tabela 9 - Valores teóricos *versus* valores medidos para a acidez das blendas

Índice de acidez (mg KOH/g)				
	diesel S10		diesel S500	
Teor de biodiesel (%)	**Experimental**	**Teórico**	**Experimental**	**Teórico**
0	0,02	-	0,07	-
5	0,06	0,04	0,10	0,09
7	0,09	0,05	0,09	0,10
15	0,13	0,09	0,13	0,14
20	0,12	0,12	0,14	0,16
100	0,51 ± 0,08			

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 9, percebe-se que os valores medidos são compatíveis com os valores teóricos calculados para as blendas, portanto, a técnica mostra-se adequada para determinação da acidez das blendas analisadas.

Não existe limite de acidez para utilização do diesel rodoviário atualmente. Porém, considerando o limite de 0,50 mgKOH/g para o biodiesel, pode-se concluir que os valores de acidez determinados para as blendas não implicariam na redução da qualidade do combustível não acarretando, portanto, problemas em sua utilização.

4.2.4. Viscosidade a 40ºC

Os resultados de viscosidade cinemática obtidos para as blendas são apresentados no Gráfico 5. As blendas preparadas com diesel S500 apresentaram maior viscosidade do que as blendas preparadas com diesel S10 para todas as proporções de mistura analisadas.

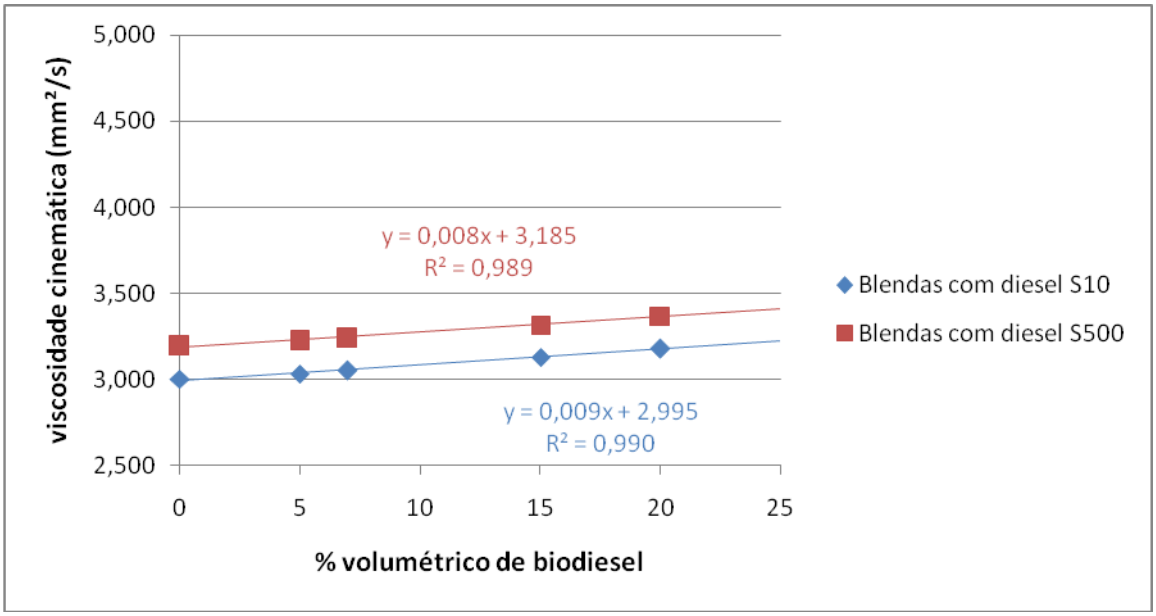


Gráfico 5 - Resultados da viscosidade cinemática a 40 °C para as blendas diesel/biodiesel.

Os resultados obtidos para o ensaio de viscosidade cinemática a 40°C das blendas diesel/biodiesel, tanto as blendas preparadas com diesel S10 quanto as blendas preparadas com diesel S500 comprovam que quanto maior o teor de biodiesel, maior a vicosidade do combustível final.

4.2.5. Massa específica a 20 ºC

Os resultados de massa específica a 20 °C obtidos para as blendas preparadas são apresentados no Gráfico 6.

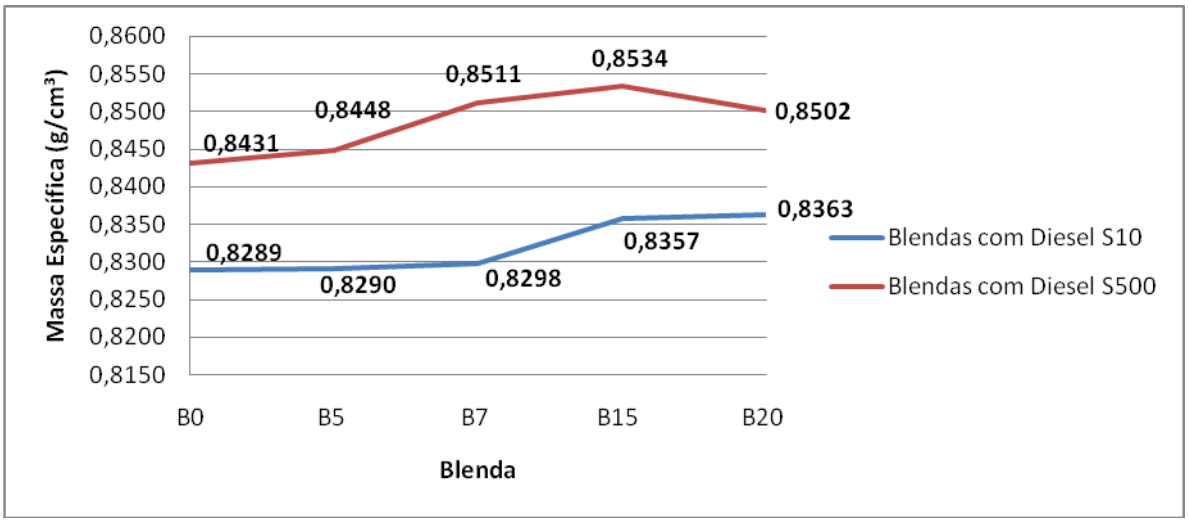


Gráfico 6 - Resultados de massa específica a 20 °C para as blendas diesel/biodiesel.

Os resultados de massa específica para todas as proporções de mistura preparadas com diesel S10 apresentaram valores inferiores aos das misturas preparadas com diesel S500. Isto pode ser explicado pelo fato do processo de hidrotratamento para produção do diesel de menor teor de enxofre, promover a maior saturação do diesel e redução de compostos polares, resultando em um combustível com menor massa específica quando comparado ao diesel S500.

4.2.6. Tensão Superficial

Os resultados de tensão superficial obtidos para as blendas preparadas estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados de tensão superficial para as blendas diesel/biodiesel.

Tensão superficial (mN/cm)		
Teor de biodiesel (% mássico)	**diesel S10**	**diesel S500**
0	26,68	26,92
5	26,59	26,91
7	26,69	26,87
15	26,77	26,71
20	26,66	27,13
100	29,67	29,67

Os resultados para o ensaio de tensão superficial apresentados na Tabela 11 mostram que, considerando a repetibilidade do método de análise, todas as blendas apresentaram o mesmo valor de tensão superficial.

O biodiesel, entretanto, apresenta valor de tensão superficial 10% e 9% superior ao diesel S10 e ao diesel S500, respectivamente.

4.2.7. Estabilidade ao armazenamento

Alguns sub-produtos de oxidação do combustível podem ser solúveis ou parcialmente solúveis em determinada proporção da mistura diesel/biodiesel. Se a combustão parcial destes sub-produtos puder causar depósitos na câmara de combustão (bicos injetores, pistões, etc.) a determinação indireta destes compostos é preferível por meio de testes envolvendo a absorção de oxigênio ou outras técnicas de identificação de produtos de degradação. Medidas gravimétricas de insolúveis e goma aderente poderão fornecer resultados distintos dependendo da origem do biodiesel e da proporção da blenda diesel/biodiesel analisada e por isso não são bons indicadores da quantidade real de produtos de oxidação presentes no combustível. Os resultados deste ensaio, realizados segundo a norma ASTM D5304, para as blendas estudadas são apresentados no Apêndice C. Como os resultados não apresentaram boa repetibilidade, estes não foram explorados nesta dissertação.

4.2.8. Parâmetros da atomização

4.2.8.1. Diâmetro médio de Sauter (SMD)

Para os cálculos dos parâmetros utilizados neste trabalho para avaliação da qualidade da atomização das blendas estudadas foram utilizadas as condições operacionas de um motor diesel *common-rail* reportados por Higgins *et al*. e apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Condições operacionais dos motores diesel de injeção direta

Condição operacional do motor diesel	**Temperatura [K]**	**Massa específica do ar no interior da câmara de combustão [Kg/m³]**
Baixa carga	700	3,6
Carga moderada	1000	14,8
Plena carga	1300	59

Fonte: HIGGINS *et al.,* 1999.

Para os cálculos das características do spray, foram utilizados os dados reportados por Alloca *et al*., relacionados a seguir:

- Velocidade de injeção do combustível = 200 m/s

- Tempo de injeção = 0,2 ms

- Pressão de injeção = 900 bar

- diâmetro do furo do injetor = 0,145 mm

A perda de carga através do furo do injetor reportada por Alloca foi de 870 bar e corresponde a diferença entre a pressão de injeção, de 900 bar, e a pressão no interior da câmara de combustão, de 30 bar. Esta pressão de 30 bar é representativa da pressão encontrada no interior da câmara de combustão no momento da injeção (HIGGINS *et al*., 1999). Os resultados obtidos para as blendas são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Valores do diâmetro médio de Sauter (SMD)

	Blenda	Baixa carga[µm]	Carga moderada[µm]	Plena carga[µm]
Diesel S10	B0	12,60	13,71	14,90
	B5	12,62	13,73	14,92
	B7	12,69	13,81	15,01
	B15	12,91	14,05	15,27
	B20	12,96	14,1	15,32
Diesel S500	B0	13,15	14,31	15,55
	B5	13,21	14,38	15,63
	B7	13,29	14,47	15,72
	B15	13,38	14,57	15,83
	B20	13,58	14,78	16,06
Biodiesel		16,48	17,94	19,49

Observando os resultados apresentados na Tabela 8, verifica-se o aumento do SMD à medida que o teor de biodiesel aumenta, em todas as condições operacionais. Esta tendência pode ser explicada pelos maiores valores de viscosidade e massa específica do biodiesel em relação ao diesel S10 e S500.

O SMD calculado para o diesel S500 é 4,18 % maior que o calculado para o diesel S10. O diesel utilizado como combustível nas rodovias brasileiras recebe, atualmente, a adição de um percentual em volume de 7% de biodiesel. De acordo com os dados obtidos experimentalmente para as blendas B7, observa-se um aumento de 0,71% do SMD para as blendas com diesel S10 (em relação do diesel S10 puro) e 5,48% para as blendas com diesel S500 (em relação do diesel S500 puro) . Isto demonstra que a utilização do diesel S10 representa menor impacto na qualidade da atomização quando comparada ao diesel S500, uma vez, que quanto maior o diâmetro das gotículas de combustível, menos eficiente é a atomização. Isto pode refletir em aumento da emissão de material particulado e hidrocarbonetos não queimados, bem como um aumento de consumo de combustível.

A utilização de biodiesel puro impacta, significativamente, no SMD, para as condições operacionais estudadas. Os valores calculados para SMD a baixa carga, carga moderada e plena carga, foram 30,79%, 30,85% e 30,81% respectivamente superiores aos obtidos para o diesel S10 puro e 25,32%, 25,37% e 25,34% superiores para o diesel S500 puro.

Levando-se em consideração este parâmetro apenas, pode-se confirmar que a qualidade da atomização é reduzida conforme se aumenta o teor de biodiesel no diesel, embora esta diferença não seja muito significativa.

Para melhorar a qualidade da atomização e, consequentemente, do processo de combustão de maneira geral, os novos sistemas de injeção *common-rail* trabalham com pressões de injeção cada vez mais elevadas (FARIA *et al*., 2010).

4.2.8.2. Alcance

Na Tabela 13 são apresentados os valores obtidos para o alcance nas condições de baixa carga e carga moderada.

Para a condição de plena carga, o alcance apresentou valor constante e igual a 0,693 mm, pois a correlação de Dent é função apenas do sistema de combustão utilizado e não das propriedades do combustível utilizado.

Tabela 13 - Valores de alcance calculados para as diferentes condições operacionais

	Blenda	Baixa carga x 10^{-3}[m]	Carga moderada x 10^{-3}[m]
Diesel S10	B0	45,296	27,617
	B5	45,168	27,539
	B7	45,103	27,499
	B15	44,866	27,354
	B20	44,668	27,234
Diesel S500	B0	44,737	27,276
	B5	44,643	27,219
	B7	44,696	27,251
	B15	44,425	27,085
	B20	44,156	26,922
Biodiesel		41,314	25,189

Comparando-se os resultados obtidos para todas as condições operacionais, nota-se uma tendência à diminuição do alcance conforme o regime se desenvolve. Isto ocorre, pois a massa de ar no interior da câmara de combustão aumenta propiciando, assim, maior resistência ao escoamento do combustível. Avaliando-se o

efeito da adição do biodiesel ao diesel S10 e ao S500, percebe-se, em ambos os casos, uma ligeira redução do alcance à medida que o teor de biodiesel aumenta. As misturas contendo 7% em volume de biodiesel no diesel S10 e S500 apresentaram redução de 64% quando passaram do regime a baixa carga para carga moderada.

A redução do alcance tanto a baixa carga quanto a carga moderada para a blenda B7 do diesel S10 em relação à blenda B7 com diesel S500 foi de 0,91%. Ou seja, comparando-se as blendas com mesmo teor de biodiesel, porém, com tipo de diesel diferente, não foram observadas diferenças significativas. Neste caso, o teor de biodiesel é que teve maior efeito sobre o alcance do combustível na câmara de combustão. Para efeitos da qualidade da atomização, quanto maior o alcance do combustível maior é a possibilidade do combustível atingir as paredes mais frias do motor, ocasionando, assim, uma redução da eficiência da combustãos e consequentemente do desempenho do motor. Deste ponto de vista, pode-se inferir que o aumento do teor de biodiesel garante maior eficiência da queima do combustível.

É importante ressaltar que durante o projeto do motor, o alcance é otimizado e uma alteração deste parâmetro poderá ocasionar perda de desempenho do motor a baixa carga e carga moderada, mas não a plena carga já que neste caso, o alcance independe do combustível utilizado.

4.2.8.3. Ângulo de cone

Para as condições de baixa carga, carga moderada e plena carga os valores calculados para o ângulo de cone foram 7,4°, 7,5° e 7,9°, respectivamente.

Os valores calculados para o ângulo de cone foram os mesmos para todas as blendas e também para o biodiesel, diferindo apenas de uma condição operacional para outra.

4.2.8.4. Tempo de ruptura

Os resultados obtidos para o tempo de ruptura das blendas estudadas são apresentados na Tabela 14.

Os valores obtidos mostram uma tendência do aumento do tempo de ruptura conforme o teor de biodiesel aumenta. Mesmo assim, os aumentos não são muito significativos com relação às amostras de diesel puro, tanto para o S10 quanto para o S500. O tempo de ruptura diminui de uma maneira geral ao passar do regime de baixa carga para os regimes de carga moderada e plena carga.

Em condição de baixa carga, o diesel S500 apresenta tempo de ruptura 1,69 % maior que o diesel S10. Já para as condições de carga moderada e plena carga este valor é 1,72% e 1,68 % maior, respectivamente.

Para a condição de baixa carga, o aumento do tempo de ruptura do diesel S10 em relação a sua respectiva blenda B20 é de apenas 0,89% e para as condições de carga moderada e plena carga é de 0,92%.

Tabela 14 - Valores calculados para o tempo de ruptura

	Blenda	baixa carga x 10^{-3} [s]	carga moderada x 10^{-3} [s]	plena carga x 10^{-3} [s]
Diesel S10	B0	61,53	30,34	15,20
	B5	61,54	30,35	15,20
	B7	61,60	30,38	15,22
	B15	62,03	30,60	15,32
	B20	62,08	30,62	15,34
Diesel S500	B0	62,59	30,87	15,46
	B5	62,71	30,93	15,49
	B7	63,18	31,16	15,61
	B15	63,35	31,24	15,65
	B20	63,11	31,13	15,59
Biodiesel		65,40	32,25	16,15

Já para o diesel S500 o tempo de ruptura a baixa carga aumenta 1,21% na blenda B15 e para as condições de carga moderada e plena carga o aumento é de 1,20% e 1,23%, respectivamente, com relação ao diesel puro. Baseando-se nestes resultados, pode-se considerar que a tempo de ruptura não é significativamente afetado pela presença de biodiesel, pelo menos para blendas contendo até 20% em volume de biodiesel.

5. CONCLUSÃO

O estudo do tempo de estocagem do biodiesel de soja mostrou que:

- Não foi observada variação no índice de acidez e da massa específica para as amostras analisadas.
- A viscosidade cinemática para as amostras dos frascos com baixo teor de oxigênio aumentou a partir de 90 dias de estocagem. Esta variação foi mais significativa para o biodiesel com maior disponibilidade de oxigênio.
- A estabilidade oxidativa permaneceu constante durante o período monitorado para o biodiesel com menor disponibilidade de oxigênio. Por outro lado, há um decréscimo da estabilidade a partir de 90 dias para o biodiesel do frasco com maior teor de oxigênio.
- Parece que o antioxidante TBHQ é mais eficiente para evitar os processos que levam à formação de produtos leves (àlcool, aldeídos, etc.) do que os sedimentos e gomas, uma vez que, observou-se uma variação mais significativa na viscosidade do que na estabilidade oxidativa determinada pelo Rancimat.
- Aparentemente, o método para determinação de massa específica e acidez não são sensíveis às variações observadas pelas determinações de viscosidade cinemática e estabilidade oxidativa.

Os resultados obtidos com a análise das blendas do biodiesel comercial misto soja/sebo com diesel S10 e S500 mostram que:

- Conforme o teor de biodiesel aumenta, o teor de água das blendas também aumenta.

- A estabilidade oxidativa decresce com o aumento do teor de biodiesel. As blendas com diesel S500 apresentaram uma maior estabilidade quando comparadas às blendas com diesel S10. Entretanto, o método EN 15751, específico para blendas, não se mostrou eficiente para as misturas com teor de 5% de biodiesel para o S10 e o S500.

- A acidez do diesel S10 é ligeiramente inferior a do diesel S500 e, até 20% de biodiesel, não foi observado nenhum aumento significativo no valor da acidez. Por outro lado, a acidez do biodiesel(0,50 mgKOH/g) é muito superior a do S10 (0,02 mgKOH/g) e a do S500 (0,07 mgKOH/g) .
- Os resultados de viscosidade cinemática e massa específica das blendas com o diesel S500 são superiores às preparadas com o diesel S10 e, aumentam, como esperado, com o teor de biodiesel na mistura.
- Embora a tensão superficial do biodiesel (29,67 mN/cm) seja superior à do diesel (S10= 26,68 mN/cm e S500=26,92 mN/cm) não há um aumento significativo nos valores observados para as blendas contendo até 20% em volume de biodiesel.
- A metodologia proposta pela norma ASTM D5304 para a determinação de sedimentos não se mostrou eficiente para as blendas avaliadas. Os resultados não apresentaram repetibilidade, independentemente do diesel utilizado.

Os resultados relativos à atomização mostram que:

- As blendas com até 20% em percentual volumétrico de biodiesel podem ser utilizadas nos motores diesel sem alteração da qualidade da atomização, independente do teor de enxofre do diesel. Entretanto o mesmo não acontece com o biodiesel puro.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Monitorar a variação das características físico-químicas estudadas para as blendas BX durante período e frequência determinados de forma a avaliar sua influência no processo de degradação das amostras.

- Avaliar o efeito da adição de diferentes antioxidantes às blendas BX a diferentes concentrações a fim de determinar a concentração ótima que garanta a integridade da mistura por determinado tempo de armazenamento.

- Avaliar as características físico químicas de biodiesel proveniente de diferentes fontes de forma a correlacionar seu comportamento de acordo com sua origem.

- Obter espectro de infravermelho das blendas analisadas no Racimat antes e após o teste para observar se há formação de compostos diferentes e tentar identificá-los.

- Tentar mensurar a quantidade de amostra remanescente no tubo de análise do Rancimat para as blendas preparadas com diesel S10 e S500 e comparar esta quantidade para avaliar se houve perda de amostra durante a análise, e qual das blendas apresentou maior perda.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, A.R.; Autoxidação de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos: Estudo Teórico-Experimental. **Dissertação de Mestrado**. João Pessoa: Departamento de Química, 2010.

ALLOCA, L.; CORCIONE, F.E; COSTA, M. Numerical and experimental analysis of multiple injection diesel sprays. França: **Society of Automotive Engineers**, SAE Technical Papers Series 2004-01-1879, 2004.

ANFAVEA - Diesel e emissões – A nova legislação 2012. Acessado pelo endereço eletrônico: http://www.sindirepa-sp.org.br/pdfs/cartilhadieselproconve7.pdf

ARUNA, J.; GEETIKA, P.; **Biodiesel: The New Energy Lifeline**; Advanced Biotech, 2008

ASTM D5304, Standard Test Method for Assessing Middle Distillate Fuel Storage Stability by Oxygen Overpressure.

ASTM D664, Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration.

ASTM D974, Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration.

ASTM D445, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity).

ASTM D4052, Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter.

ASTM D6304, Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating oils, and additives by Coulometric Karl Fischer Titration.

ASTM D971, Standard Test Method for Interfacial Tension of Oils Against Water by the Ring Method.

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

BOLETIM MENSAL DO BIODIESEL, JANEIRO DE 2015. Acessado através do endereço eletrônico http://www.anp.gov.br em 13/02/2015.

BOLETIM MENSAL DO BIODIESEL – ANP, MAIO DE 2014. Acessado através do endereço eletrônico http://www.anp.gov.br em 10/06/2014.

BRUNETTI, F. **Motores de combustão interna**, volume 2, Ed. Blucher, 2012

CHACÓN, J.N.; GAGGINI, P.; SINCLAIR, R.S.; E SMITH, F.J.; Photo and thermal-oxidation studies on methyl and phenyl linoleate: anti-oxidant behavior and rates of reaction. **Chemistry and Physics of Lipids**. v. 107 p. 107-120, 2000.

CNT, SEST, SENAT - Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro. Brasília, **Confederação Nacional do Transporte**, 2012. Acessado através do endereço eletrônico: www.cnt.org.br/riomais20/resources/cartilhas/Oleo_Diesel_Final.pdf em 23/10/13

CORDEIRO, A.M.T.M.; MEDEIROS, M.L.; SILVA, M.A.A.D.; SILVA, I.A.A.; SOLEDADE, L.E.B.; SOUZA, A.L.; QUEIROZ, N.; SOUZA, A.G. Rancimat and PDSC accelerated techniques for evaluation of oxidative stability of soybean oil with plant extracts.**J. Therm. Anal Calorim**. v. 114, p. 827-832, 2013.

DANTAS, M.B.; ALBUQUERQUE, A.R.; BARROS, A.K., Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel, **Fuel**, v.90 p.773-780, 2011

DUNN, R.O.; Antioxidants for improving storage stability of biodiesel. **Biofuels, Bioprod. Bioref.**, v. 2, p. 304-318, 2008.

DUNN, R.O.; Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). **Fuel Processing Technology**. v. 86: p.1071-1085, 2005.

EGGINS H.; OXLEY, T. Biodeterioration and biodegradation. **International Bio-deterioration & Biodegradation**, v.48 p.5-12, 2001.

EJIM C.E., FLECK, B.A., AMIRFAZLI, A. Analytical study for atomization of biodiesels and their blends in a typical injector: Surface tension and viscosity effects. **Fuel.** 86: 1534-1544. 2007.

ELKOBT, M.M. Fuel atomization for spray modeling. **Progress in Energy Combustion Science.**Great Britain, v.8 p. 61-91, 1982.

EN 14112 - Fatty acid methyl esters (FAME): Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), 2003.

EN 15751, Automotive Fuels, Fatty Acid Methyl Ester (FAME) Fuel and blends with Diesel Fuel – Determination of Oxidation Stability by Accelerated Oxidation Method.

FARIA, M.D.C.; Influência das proporiedades físico-químicas das misturas diesel/biodiesel na etapa de atomização de combustível em motores diesel de injeção direta.Rio de Janeiro, **UFRJ**, 2004.

FARIA, M.D.C; PINTO, R.R.C.; VALLE, M.L.M., Efeito do Biodiesel na Atomização do Combustível em Motores Diesel de Injeção Direta, **Revista de Química Industrial**, 2º. Trimestre de 2010

FREEDMAN, B.; BAGBY, M.O.; Heats of Combustion of Fatty Esters and Triglycerides. **J. Am. Oil Chem. Soc.,**v.66: p. 1601-1605, 1958.

FREEDMAN, B.; PRYDE E.H.; MOUNTS T.L.; Variables afecting the yields of fatty esters from transesterified vegetables oils. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 61, p.1638-1643, 1984.

GORDON, M.H., The mechanism of antioxidant action *in vitro*. Hudson, B.J.F., ed. **Elsevier Applied Science**. Londres, 1990, cap.1.

GRABOSKI, M.S.; E MCCORMICK, R.L.; Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. **Progress in Energy and Combustion Science,** v 24, p. 125-164, 1998.

GRIMALDI, C., POSTRIOTI, L. Experimental Comparison between Conventional and Bio-derived Fuels sprays from a Common Rail Injection System. Itália: **Society of Automotive Engineers**, SAE Technical Papers Series 2000-01-1252, 2000.

GUNSTONE, F.D.; **The Chemistry of Oil and Fats**, Ed. 01, Editora Blackwell Publishing, Oxford, UK, 2004.

HIGGINS, B. S.; MUELLER, C. J.; SIEBERS, D. L. Measurements of fuel effects on liquid-phase penetrations in DI sprays. Detroit: **Society of Automotive Engineers**SAE Technical Papers Series 1999-01-0519, 1999

HIROYASU, H.; ARAI, M. Structures of fuel sprays in diesel engines, **SAE Technical Paper**, 900475. 1990.

JAIN, S.; SHARMA, M.P.; Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 14 p.1937-1947, 2010.

JAIN, S.; SHARMA, M.P.; Stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.14 p. 667-678, 2010.

JAIN, S.; SHARMA, M.P. Oxidation stability of blends of jatropha biodiesel with diesel, **Fuel**, v.90 p.3014–20, 2011

JAKERIA, M.R.; FAZAL, M.A.; HASEEB, A.S.M.A. Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.30, p. 154-163, 2014.

KAMALESH, A.; SORATE, P.; BHALE, V. Biodiesel properties and automotive system compatibility issues. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.** v. 41, p. 777-798, 2015.

KARAVALAKIS, G., STOURNAS, S., KARONIS, D. Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends. **Fuel**. . 89: 2483-2489 (2010).

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS; L.P.; **Manual de Biodiesel**, 1. Ed. Editora Blucher, São Paulo, Brasil, 2006.

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

LEFEBVRE, A.H. Atomization and sprays. Indiana: Taylor & Francis, p. 421. 1988.

LEONARDO, R.S.; Estudo da Estabilidade de Biodiesel com Misturas de Antioxidantes por um Método de P-DSC de Baixa Pressão. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro: **Departamento de Processos Químicos e Bioquímicos**, 2012.

LUZIA, D.M.M.; JORGE, N. Atividade antioxidante do extrato de sementes de limão (*citrus limon*) adicionado ao óleo de soja em teste de estocagem acelerada. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 946-949, 2009.

MANUAL TÉCNICO DIESEL S-10. Petrobras, 2012. Disponível em: http://www.br.com.br/wps/wcm/connect/bbf8ea004de4797c8e8adf73cb9b3dc7/manual-tecnico-diesel-s-10.pdf?MOD=AJPERES. Acessado em 14/03/2013.

Ministério do meio ambiente, disponível em: http://www.mma.gov.br/estruturas/163/_arquivos/proconve_163.pdf

PEDLEY, J.F.; HILEY, R. W.; HANCOCK, R.A.. Storage Stability of petroleum-derived diesel fuel – 1. Analysis of sediment produced during the ambient storage of diesel fuel. **Fuel**, v. 66, p. 1646-1651, 1987.

PEDLEY, J.F.; HILEY, R. W.; HANCOCK, R.A.. Storage Stability of petroleum-derived diesel fuel – 4. Synthesis of sediment precursor compounds and simulation of sediment formation using model systems. **Fuel**, v. 68, p. 27-31, 1989.

PEREZ, M.G.; ADAMS, T.T.; GOODRUM, J.W.; DAS K.C.; GELLER, D.P.; DSC studies to evaluate the impact of bio-oil on cold flow properties and oxidation stability of bio-diesel. **Biores Technol**., v.101 p. 6219–24, 2010

POKORNY, J.; SCHIMDT, S.; PARKÁNYIOVÁ, J. Ultraviolet-visible spectrophotometry in the analysis of lipid oxidation. Em: KAMAL-ELDIN, A.; POKORNY, **J.Analysis of Lipid Oxidation**. Champaign: AOCS Press, p. 17-39, 2005.

PORTARIA DNC 23/94 - Departamento Nacional de Combustíveis

PULLEN, J. SAEED, K. Experimental study of the factors affecting the oxidation stability of biodiesel FAME fuels. Fuel Processing Techonology, v. 105 p. 223-235, 2014.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v.29, p. 755-760, 2006.

RESOLUÇÃO ANP nº 45 de 25/08/2014. Acessado através do endereço eletrônico http://www.anp.gov.br em 16/10/2014.

RESOLUÇÃO ANP nº 50 de 23/12/2013. Acessado através do endereço eletrônico http://www.anp.gov.br em 16/10/2014.

REITZ, R. D.; BRACCO. F. V.; Ultra-High-Speed Filming of Atomizing Jets, **Physics of fluids**, v. 22, p. 1054-1064, 1979

REITZ, R. D.; BRACCO F.V.; Mechanism of Atomization of a Liquid Jet, Physics of Fluids. v.25, 1982.

REIF, K. **Diesel Engine Management: Systems and Components**. Bosch Professional Automotive Information. Springer Vieweg, 2014.

SANTOS, V.M.L.; SILVA, J.A.B.; STRAGEVITCH, L.; LONGO, R.L.; Thermochemistry of biodiesel oxidation reactions: a DFT study. **Fuel**. v. 90 p.811-817, 2011.

SCHUMACHER, L.G.; ADAMS, B.T.; Using Biodiesel as a Lubricity additive for Petroleum Diesel Fuel, **ASAE Paper 026085**, julho de 2002.

SIANO, D. **Fuel Injection**, Ed Sciyo, Croácia, 2010.

SOUZA, Rômulo. O funcionamento do motor. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia. Pernambuco, 2014. Em: http://pt.slideshare.net/romvin/03-funcionamento-do-motor. Acessado em: 24/06/14.

STABILITY OF BIODIESEL – Used as a fuel for diesel engines and heating systems. Presentation of the BIOSTAB project results. Proceedings. Graz, July 3rd, 2003. Published by BLT Wieselburg, Austria (2003).

STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M.S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. **Catalysis Today.** v. 153, p. 1-68, 2010.

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

TEIXEIRA, R.M.; CORTÁS, L.C.; Impact of biodiesel on filterability and cold flow properties of diesel BX. **13thInternational Symposium on Stability**, Handling and use of liquid fuels. Rhodes, Grécia, Outubro/2013.

VERTES, A.A.; QURESHI, N.; BLASCHEK, H.P.; YUKAVA, H. **Biomass to Biofuels: Strategies for Global Industries**. Ed. Wiley. 2010.

WETBROOK, S.R.; LECREN, R. Automotive diesel and non-aviation gas turbine fuels. In: Totten,G. E. (Org.). Fuels and lubricants handbook: technology, properties, performance and testing. **ASTM International**, 2003, cap. 5, p. 115-144. ISBN 0-8031-2096-6.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Resultados completos das triplicatas para os ensaios com biodiesel de soja.

	Amostras (Biodiesel de soja)								
Ensaios	**Controle**	**Frasco metade (t=30 dias)**	**Frasco cheio (t=30 dias)**	**Frasco metade (t=60 dias)**	**Frasco cheio (t=60 dias)**	**Frasco metade (t=90 dias)**	**Frasco cheio (t=90 dias)**	**Frasco metade (t=120 dias)**	**Frasco cheio (t=120 dias)**
Estabilidade à oxidação a 110 °C (h)	11,5	10,4	10,6	10,0	10,8	9,4	11,0	8,9	11,0
	11,3	10,6	10,5	10,1	10,8	9,4	11,1	8,8	10,9
	11,3	10,3	10,5	10,0	10,8	9,4	11,0	8,8	10,9
Média	**11,4 h**	**10,5**	**10,5**	**10,1**	**10,8**	**9,4**	**11,0**	**8,9**	**10,9**
Índice de Acidez (mgKOH/g)	0,42	0,42	0,42	0,45	0,45	0, 41	0, 41	0,45	0,43
	0,41	0,41	0,41	0,46	0,45	0,40	0,40	0,44	0,43
	0,41	0,41	0,42	0,45	0,46	0, 41	0, 41	0,44	0,44
Média	**0,42**	**0,41**	**0,42**	**0,45**	**0,45**	**0, 41**	**0, 41**	**0,44**	**0,43**
Viscosidade a 40 °C (mm^2/s)	4,142	4,142	4,144	4,147	4,145	4,451	4,417	4,451	4,315
	4,142	4,142	4,144	4,144	4,144	4,444	3,921	4,451	4,318
	4,143	4,142	4,144	4,144	4,147	4,492	4,201	4,452	4,318
Média	**4,142**	**4,142**	**4,144**	**4,145**	**4,145**	**4,462**	**4,180**	**4,451**	**4,317**
Massa Específica a 20 °C (g/cm^3)	0,8809	0,8809	0,8809	0,8809	0,8808	0,8809	0,8809	0,8809	0,8809
	0,8809	0,8809	0,8809	0,8809	0,8808	0,8809	0,8809	0,8809	0,8809
Média	**0,8809**	**0,8809**	**0,8809**	**0,8809**	**0,8808**	**0,8809**	**0,8809**	**0,8809**	**0,8809**

APÊNDICE B – Valor médio dos resultados, desvio padrão e repetibilidade dos ensaios com biodiesel de soja.

A – frasco cheio B – frasco pela metade

		30° dia		60° dia		90°C dia		120°C dia	
Índice de acidez	**Controle**	**A**	**B**	**A**	**B**	**A**	**B**	**A**	**B**
Valor médio	0,41	0,42	0,41	0,45	0,45	0, 41	0, 41	0,43	0,44
Desvio padrão	0,00577	0,00577	0,00577	0,00577	0,00577	0,00577	0,00577	0,00577	0,00577
Repetibilidade	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,02**

		30° dia		60° dia		90°C dia		120°C dia	
Viscosidade	**Controle**	**A**	**B**	**A**	**B**	**A**	**B**	**A**	**B**
Valor médio	4,142	4,144	4,142	4,145	4,145	4,18	4,462	4,317	4,451
Desvio padrão	0,00058	0	0	0,00126	0,00141	0,20305	0,02117	0,00141	0,000577
Repetibilidade	0,02320	0,02321	0,02320	0,02321	0,02321	0,02341	0,02499	0,02412	0,02493

		30° dia		60° dia		90°C dia		120°C dia	
Massa Específica (20 °C)	**Controle**	**A**	**B**	**A**	**B**	**A**	**B**	**A**	**B**
Valor médio	0,8809	0,8809	0,8809	0,8809	0,8809	0,8809	0,8809	0,8809	0,8809
Desvio padrão	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Repetibilidade	0,00011	0,00011	0,00011	0,00011	0,00011	0,00011	0,00011	0,00011	0,00011

		30° dia		60° dia		90°C dia		120°C dia	
Estabilidade oxidativa	**Controle**	**A**	**B**	**A**	**B**	**A**	**B**	**A**	**B**
Valor médio	11,4	10,5	10,5	10,8	10,1	11,0	9,4	10,9	8,9
Desvio padrão	0,09574	0,05774	0,15275	0	0,05774	0,05	0	0,05774	0,05774
Repetibilidade	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1	1,2	1,0	1,1	1,0

APÊNDICE C – Tabela com resultados do ensaio ASTM D5304 para blendas diesel/biodiesel.

Blenda	Massa inicial da membrana (mg)	Massa membrana após filtrar e secar (mg)	Resultado (mg / 100 mL)
B5 com S10	271,02	275,13	4,11
	280,55	289,40	8,85
	280,19	283,08	2,89
B5 com S500	278,13	288,38	10,25
	277,40	290,33	12,93
	278,49	286,59	8,10
B7 com S10	277,98	275,16	-2,82
	284,69	289,53	4,84
	300,92	297,89	-3,03
B7 com S500	287,97	301,43	13,46
	292,19	293,20	1,01
	279,96	291,33	11,37
B15 com S10	281,05	277,59	-3,46
	287,68	294,30	6,62
	286,39	295,37	8,98
B15 com S500	283,82	295,44	11,62
	296,30	310,62	14,32
	285,38	298,18	12,80
B20 com S10	285,92	296,91	10,99
	279,41	293,10	13,69
	284,94	294,30	9,36
B20 com S500	283,85	299,98	16,13
	292,88	315,69	22,81
	284,00	299,27	15,27
Diesel S10	290,61	296,33	5,72
	281,05	291,71	10,66
	286,28	295,29	9,01
Diesel S500	296,59	307,65	11,06
	289,79	300,81	11,02
	283,88	294,20	10,32

APÊNDICE D – Tabela com resultados completos dos ensaios para as blendas BX com diesel S10.

Ensaios - Biodiesel Granol (89%soja+ 11% sebo)						
Blenda	**Rancimat (h)**	**Índice de acidez (mg KOH/g)**	**Viscosidade a 40 °C (mm^2/s)**	**Massa Específica a 20 °C (g/cm^3)**	**Teor de água (mg/Kg)**	**Tensão superficial (mN/cm)**
B5	26,7	0,05	3,034	0,8290	44,2	26,53
	29,2	0,09	3,033	0,8290	36,8	26,57
	-	0,05	3,034	0,8290	37,8	26,66
Média	**27,9**	**0,06**	**3,034**	**0,8290**	**39,6**	**26,59**
B7	33,1	0,11	3,050	0,8298	47,1	26,61
	33,4	0,07	3,052	0,8298	43,1	26,75
	-	0,08	3,053	0,8298	45,0	26,7
Média	**33,3**	**0,09**	**3,052**	**0,8298**	**45,1**	**26,69**
B15	27,7	0,13	3,132	0,8357	80,80	26,71
	27,8	0,13	3,133	0,8357	61,3	26,81
	-	0,11	3,131	0,8357	82,8	26,8
Média	**27,7**	**0,13**	**3,132**	**0,8357**	**75,0**	**26,77**
B20	12,5	0,12	3,180	0,8364	130,5	26,64
	12,8	0,10	3,181	0,8363	130,4	26,76
	-	0,12	3,181	0,8363	126,5	26,59
Média	**12,6**	**0,12**	**3,181**	**0,8363**	**129,1**	**26,66**

APÊNDICE E – Tabela com resultados completos dos ensaios para as blendas BX com diesel S500.

Ensaios - Biodiesel Granol (89%soja+ 11% sebo)						
Blenda	**Rancimat (h)**	**Índice de acidez (mg KOH/g)**	**Viscosidade a 40 °C (mm^2/s)**	**Massa Específica a 20 °C (g/cm^3)**	**Teor de água (mg/Kg)**	**Tensão superficial (mN/cm)**
B5	56,6	0,09	3,225	0,8448	48,4	26,88
	63,4	0,09	3,225	0,8448	46,6	26,92
	-	0,11	3,226	0,8449	43,1	26,92
Média	**60,0**	**0,10**	**3,225**	**0,8448**	**46,0**	**26,91**
B7	42,3	0,09	3,239	0,8511	56,8	26,84
	41,1	0,09	3,241	0,8511	67,7	26,91
	-	0,11	3,240	0,8511	65,7	26,87
Média	**41,5**	**0,09**	**3,240**	**0,8511**	**63,4**	**26,87**
B15	38,8	0,13	3,317	0,8534	113,7	26,57
	35,4	0,13	3,317	0,8534	116,3	26,77
	-	0,14	3,316	0,8534	108,9	26,8
Média	**37,1**	**0,13**	**3,317**	**0,8534**	**113,0**	**26,71**
B20	21,1	0,14	3,370	0,8502	153,30	27,08
	21,1	0,15	3,369	0,8502	152,30	27,15
	-	0,14	3,370	0,8503	154,40	27,16
Média	**21,1**	**0,14**	**3,370**	**0,8502**	**153,3**	**27,13**

APÊNDICE F – Tabela com resultados completos dos ensaios para a amostra de biodiesel, diesel S10 e diesel S500.

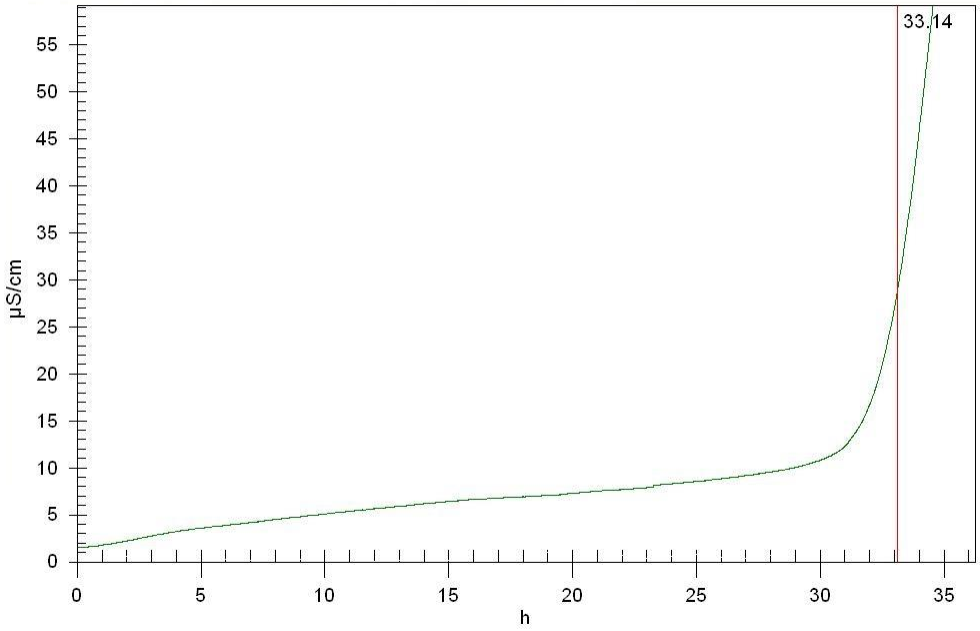
Amostra	Rancimat (h)	Viscosida de a 40°C (mm^2/s)	Índice de acidez (mgKOH/g)	Massa Específica a 20 °C(g/cm^3)	Teor de água (mg/Kg)	Tensão superficial (mN/cm)
B100	8,3	4,386	0,502	0,8810	642,2	29,64
	8,5	4,385	0,507	0,8810	630,3	29,53
	-	4,385	0,505	0,8810	661,8	29,84
Média	**8,4**	**4,385**	**0,505**	**0,8810**	**644,8**	**29,67**
S 10	-	3,004	0,02	0,8290	59,1	26,63
	-	3,004	0,02	0,8286	43,9	26,68
	-	3,008	0,02	0,8291	-	26,74
Média	-	**3,005**	**0,02**	**0,8289**	**51,5**	**26,68**
S 500	-	3,195	0,08	0,8431	45,6	26,97
	-	3,194	0,07	0,8432	70,6	26,84
	-	3,196	0,07	0,8432	-	26,95
Média	**-**	**3,195**	**0,07**	**0,8431**	**58,1**	**26,92**

APENDICE G – Valores médios, desvio padrão e repetibilidade para os ensaios nas blendas BX

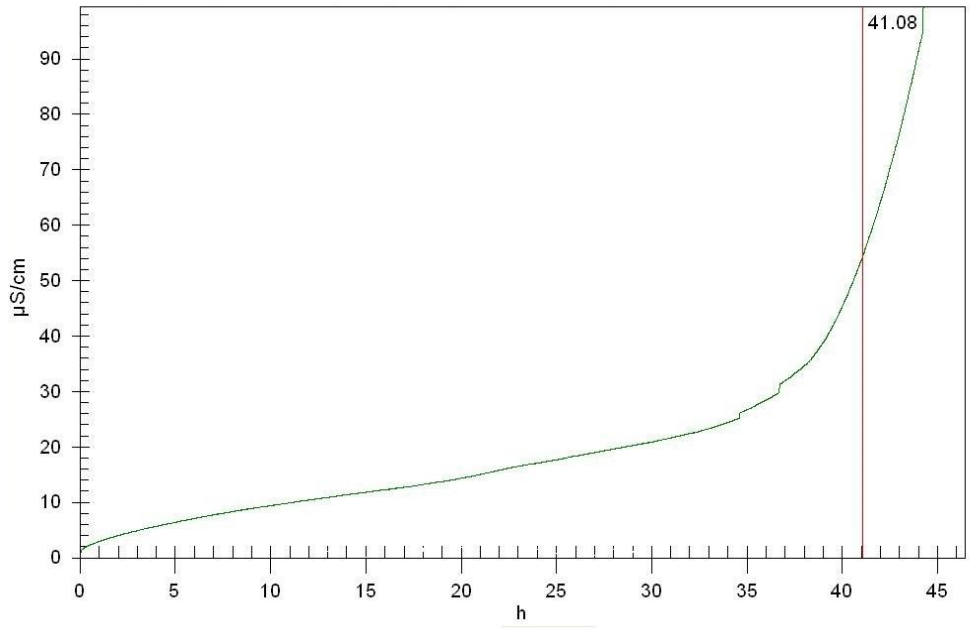
	B5		B7		B15		B20		B100	S10	S500
Estabilidade oxidativa	**S10**	**S500**	**S10**	**S500**	**S10**	**S500**	**S10**	**S500**			
Valor médio	27,95	60	33,25	41,7	27,75	37,1	21,1	12,65	8,4	-	-
Desvio padrão	1,767766953	4,808326112	0,212132034	0,848528137	0,070710678	2,404163056	0	0,212132034	0,141421356	-	-
Repetibilidade	**1,4**	**2,8**	**1,7**	**2**	**1,4**	**1,8**	**1,1**	**0,8**	**0,6**	-	-
	B5		**B7**		**B15**		**B20**		**B100**	**S10**	**S500**
Teor de água	**S10**	**S500**	**S10**	**S500**	**S10**	**S500**	**S10**	**S500**			
Valor médio	39,6	46,0	45,1	63,4	75,0	113,0	129,1	153,3	644,8	51,5	58,1
Desvio padrão	4,014977198	2,695057204	2,000833316	5,802585631	11,87785054	3,754100886	2,281081615	1,050309675	15,906 0785	10,74802307	17,67766953
Repetibilidade	0,3	0,4	0,4	0,5	0,5	0,7	0,7	0,8	1,8	0,4	0,4
	B5		**B7**		**B15**		**B20**		**B100**	**S10**	**S500**
Índice acidez	**S10**	**S500**	**S10**	**S500**	**S10**	**S500**	**S10**	**S500**			
Valor médio	0,06	0,10	0,10	0,10	0,12	0,13	0,11	0,15	0,51	0,02	0,07
Desvio padrão	0,023094011	0,011547005	0,005773503	0,011547005	0,011547005	0,005773503	0,011547005	0,005773503	0,005773503	0	0,005773503
Repetibilidade	0,03	0,03	0,05	0,03	0,05	0,05	0,05	0,05	0,08	0,03	0,03
	B5		**B7**		**B15**		**B20**		**B100**	**S10**	**S500**
Viscosidade a 40°C (mm²/s)	**S10**	**S500**	**S10**	**S500**	**S10**	**S500**	**S10**	**S500**			
Valor médio	3,034	3,225	3,050	3,239	3,132	3,317	3,180	3,370	4,386	3,004	3,195
Desvio padrão	0,00057735	0,00057735	0,001527525	0,001	0,001	0,00057735	0,00057735	0,00057735	0,00057735	0,002309401	0,001
Repetibilidade	0,017	0,018	0,017	0,018	0,018	0,019	0,018	0,019	0,025	0,017	0,018
	B5		**B7**		**B15**		**B20**		**B100**	**S10**	**S500**
Massa específica a 20°C (g/cm³)	**S10**	**S500**	**S10**	**S500**	**S10**	**S500**	**S10**	**S500**			
Valor médio	0,8290	0,8448	0,8298	0,8511	0,8357	0,8534	0,8363	0,8502	0,8810	0,8289	0,8432
Desvio padrão	0	5,7735E-05	0	0	0	0	5,7735E-05	5,7735E-05	0	0,000264575	5,7735E-05
Repetibilidade	0,00011	0,00011	0,00011	0,00011	0,00011	0,00011	0,00011	0,00011	0,00011	0,00011	0,00011
	B5		**B7**		**B15**		**B20**		**B100**	**S10**	**S500**
Tensão superficial (mN/cm)	**S10**	**S500**	**S10**	**S500**	**S10**	**S500**	**S10**	**S500**			
Valor médio	26,53	26,88	26,61	26,84	26,71	26,57	26,64	27,08	29,64	26,63	26,97
Desvio padrão	0,066583281	0,023094011	0,070945989	0,035118846	0,055075705	0,125033329	0,087368949	0,043588989	0,157162336	0,055075705	0,07
Repetibilidade	1,06	1,08	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07	1,09	1,19	1,07	1,08

APÊNDICE H – Gráficos do ensaio de estabilidade oxidativa a 110ºC para as blendas estudadas.

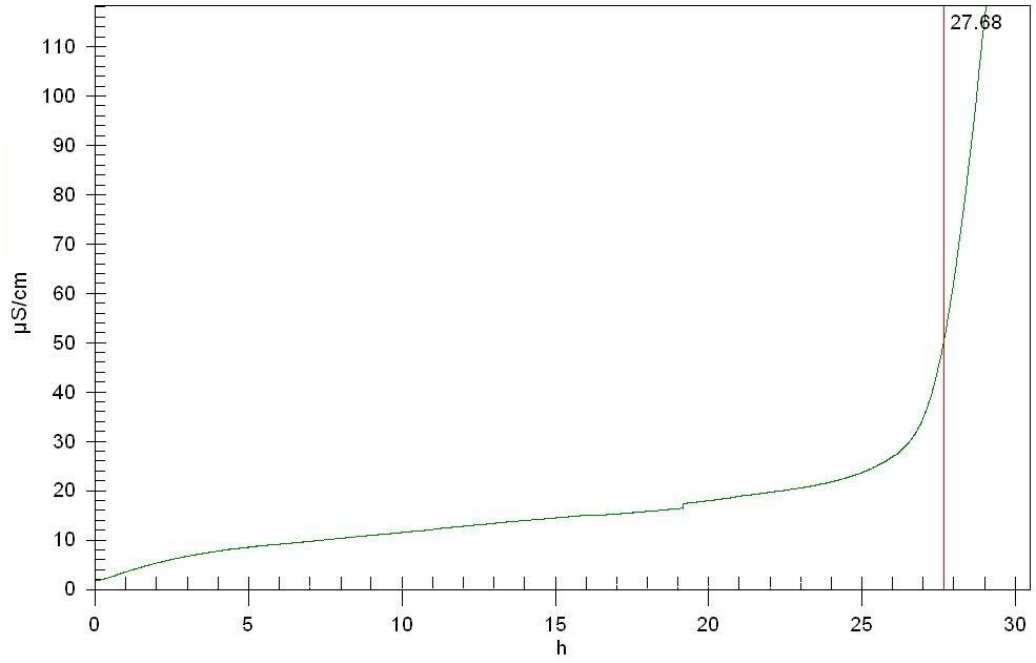
- B7 com diesel S10



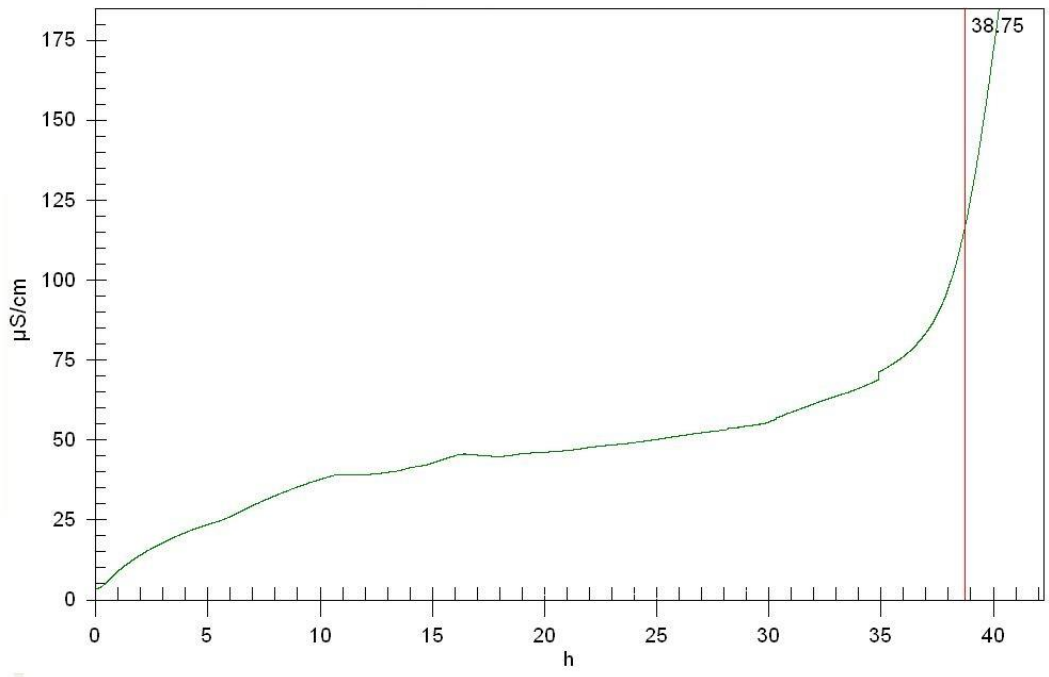
- B7 com diesel S500



- B15 com diesel S10



- B15 com diesel S500



ANEXOS

ANEXO A – Especificação para biodiesel (tabela integrante da Resolução ANP N^0 45, de 25/08/2014).

Tabela I: Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20º C	kg/m³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40ºC	mm²/s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	15995	-	EN ISO 12662 (5)
Ponto de fulgor, mín. (4)	ºC	100,0	14598	93	EN ISO 3879
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 (5) EN 14109 (5) EN 14538 (5)
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538 (5)

Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 ºC, máx. (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (6)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	ºC	(9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (5)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908 (5) -	6584 (5) -	EN 14105 (5) EN 14106 (5)
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344 15908 (5)	6584 (5) -	EN 14105 (5)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Diacilglicerol, max.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908	6584 (5)	EN 14105 (5)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110ºC, mín. (11)	h	6 (12)	-	-	EN 14112 (5) EN 15751 (5)

Nota:

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.

(2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.

(3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.

(4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130ºC, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

(6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.

(7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.

(8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.

(9) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19ºC.

(10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

(11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

(12) A estabilidade à oxidação a 110 ºC terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1º de novembro de 2014.

Tabela II - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

UNIDADES DA FEDERAÇÃO	**LIMITE MÁXIMO, ºC**											
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
SP - MG - MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF - MT - ES – RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR - SC - RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

ANEXO B – Especificação para testes com blendas B6 a B20 (tabela integrante da Resolução ANP N^0 2, de 12/01/2011).

Tabela IV - Especificação - Mistura de óleo diesel com 6% a 20% de biodiesel (1)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE				MÉTODO
		S10	S50	S500	S1800	
Aspecto		LII				Visual
Cor		(1)			Vermelho	Visual
Cor ASTM		3,0				NBR14483 ASTM D6045 ASTM D1500
Massa Específica (20°C)	kg/m^3	826,0 a 860,0	820,0 a 860,0	820,0 a 872,0	820,0 a 884,0	NBR 7148 NBR 14065 ASTM D1298 ASTM D4052
Viscosidade a 40ºC	mm²/s	2,0 a 4,5	2,0 - 5,0			NBR 10441 ASTM D445
Teor de Biodiesel, % vol.	% volume	6,0-20,0				NBR 15568EN 14078
Enxofre, máx.	mg/kg	10	50	-		ASTM D5453 ASTM D2622 ASTM D7039 ASTM D7212 ASTM D7220
		-		500	1800	NBR 14533 ASTM D2622 ASTM D4294 ASTM D5453
Destilação / 10% vol.	°C	180,0	Anotar			NBR 9619

Destilação / 50% vol.,	°C	245,0 a 295,0	245,0 a 310,0	ASTM D86
Destilação / 85% vol.,	°C	Anotar		
Destilação / 90% vol.,	°C	Anotar		
Destilação / 95%	°C	Anotar		
Ponto de fulgor, ºC, mín.	°C	38		NBR 7974 NBR 14598 ASTM D56 ASTM D93 ASTM D3828
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	Tabela (*)		NBR 14747 ASTM D6371
Resíduo de Carbono - 10% amostra, máx.	%massa	0,25		NBR 14318 ASTM D524
Cinzas, máx.	%massa	0,01		NBR 9842 ASTM D482
Corrosividade ao cobre		1		NBR 14359 ASTM D130
Condutividade elétrica, mín..	pS/m	25	Anotar	ASTM D2624 ASTM D4308
Água	mg/kg	200		ASTM D6304 EN ISO 12937
Água e sedimentos, máx.	% vol	-	0,05	ASTM D2709
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, máx.	% massa	11	Anotar	ASTM D5186(2) ASTM D6591 (2)
Estabilidade à oxidação (mín)	h	20		EN15751
Estabilidade à oxidação	mg/100 mL	2,5	Anotar	ASTM D2274 (3) ASTM D5304

Contaminação total	mg/kg	24	Anotar		EN12662
Índice de Neutralização	mg KOH/g	Anotar			NBR14248 ASTM D974
Número de cetano ou número de cetano derivado (NCD), mín.	-	48	46	42	ASTM D613 ASTM D6890 ASTM D7170

(*) Tabela II, parte integrante da Resolução ANP n°*42*/2009

(1) Usualmente incolor a amarelada, podendo apresentar-se ligeiramente alterada para as tonalidades marrom e alaranjada devido à coloração do biodiesel

(2) Aplicáveis ao diesel isento de biodiesel.

(3) O Método ASTM 2274 se aplica apena ao óleo diesel

Tabela II, parte integrante da Resolução ANP n°*42*/2009

UNIDADES DA FEDERAÇÃO	**LIMITE MÁXIMO, ºC**											
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
SP - MG – MS	12	12	12	7	3	3	3	3	7	9	9	12
GO/DF - MT - ES – RJ	12	12	12	10	5	5	5	8	8	10	12	12
PR - SC - RS	10	10	7	7	0	0	0	0	0	7	7	10

ANEXO C – Especificação para diesel rodoviário (tabela integrante da Resolução ANP N^0 50 , de 23/12/2013).

Tabela I - Especificações do óleo diesel de uso rodoviário.

CARACTERÍSTICA (1)	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO	
		Tipo A e B		ABNT NBR	ASTM / EN
		S10	S500		
Aspecto (2)	-	Límpido e isento de impurezas		14954	D4176
Cor	-	(3)	Vermelho(4)		
Cor ASTM,máx.(5)	-	3,0		NBR14483	D6045 D1500
Teor de Biodiesel (6)	% volume	(7)		15568	14078
Enxofre total, máx.	mg/kg	10(8)	-	-	D2622 D5453 D7039 D7212 (9) D7220
			500	14533	D2622 D4294 D5453 D7039 D7220
Destilação					
10% vol., recuperados, mín.	°C	180,0	Anotar	9619	D86
50% vol.,recuperados		245,0 a 295,0	245,0 a 310,0		
85% vol.,recuperados, Max		-	360,0		
90% vol., recuperados		-	Anotar		
95% vol., recuperados		370,0	-		
Massa específica a 20°C	kg/m^3	815,0 a 850,0 (10)	815,0 a 865,0	7148 14065	D1298 D4052
Ponto de fulgor, ºC, mín.	°C	38		7974 14598	D56 D93 D3828 D445
Viscosidade cinemática a	mm^2/s	2,0 a 4,5	2,0 a 5,0	10441	D445

40°C					
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	(11)		14747	D6371
Número de cetano, mín. ou Número de cetano derivado (NCD), mín.	-	48	42 (12)	-	D613 D6890 D7170
Resíduo de Carbono Ramsbottom no resíduo dos 10% finais da destilação, máx.	%massa	0,25		14318	D524
Cinzas, máx.	%massa	0,010		9842	D482
Corrosividade ao cobre 3h a 50°C, máx.	-	1		14359	D130
Teor de água (13),máx.	mg/kg	200	500		D6304 ENISO 12937
Contaminação total (14), máx.	mg/kg	24	-	-	EN12662
Água e sedimentos, máx. (14)	% vol	0,05		-	D2709
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (15), máx.	% massa	11	-	-	D5186 D6591 (16)
Estabilidade à oxidação (15), máx.	mg/100 mL	2,5	-	-	D2274 (17) D5304 (17)
Índice de neutralização	mg KOH/g	Anotar	-	14248	D974
Lubricidade, máx.	µm	(18)			ISO 12156 D6079
Condutividade elétrica, mín. (19)	pS/m	25	25 (20)	-	D2624 D4308

(1) Poderão ser incluídas nesta especificação outras características, com seus respectivos limites, para óleo diesel obtido de processo diverso de refino e processamento de gás natural ou a partir de matéria prima distinta do petróleo.

(2) Deverá ser aplicado o procedimento 1 para cada método.

(3) Usualmente de incolor a amarelada, podendo apresentar-se ligeiramente alterada para as tonalidades marrom e alaranjada devido à coloração do biodiesel.

(4) O corante vermelho, especificado conforme a Tabela III, deverá ser adicionado no teor de 20 mg/L de acordo com o artigo 12.

(5) Limite requerido antes da adição do corante.

(6) Aplicável apenas para o óleo diesel B.

(7) No percentual estabelecido pela legislação vigente. Será admitida variação de ± 0,5 % volume. A norma EN 14078 é de referência em caso de disputa para a determinação do teor de biodiesel no óleo diesel B.

(8) Para efeito de fiscalização nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +5 mg/kg no limite da característica teor de enxofre do óleo diesel B S10, nos segmentos de distribuição e revenda de combustíveis.

(9) Aplicável apenas para óleo diesel A.

(10) Será admitida a faixa de 815 a 853 kg/m^3 para o óleo diesel B.

(11) Limites conforme Tabela II.

(12) Para o óleo diesel A, alternativamente, fica permitida a determinação do índice de cetano calculado pelo método ASTM D4737, quando o produto não contiver aditivo melhorador de cetano, com limite mínimo de 45. No caso de o resultado ser inferior a 45, o ensaio de número de cetano deverá ser realizado. Quando for utilizado aditivo melhorador de cetano, esta informação deverá constar no Certificado da Qualidade.

(Nota)

(13) Aplicável na produção e na importação do óleo diesel A S10 e A S500 e a ambos os óleos diesel B na distribuição.

(Nota)

(14) Aplicável na importação, antes da liberação do produto para comercialização.

(15) Os resultados da estabilidade à oxidação e dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos poderão ser encaminhados ao distribuidor até 48 h após a comercialização do produto de modo a garantir o fluxo adequado do abastecimento. A partir de 1º de janeiro de 2015, o resultado do teor hidrocarbonetos policíclicos aromáticos deverá constar no Certificado da Qualidade no ato da comercialização do produto.

(16) Excluída.

(Nota)

(17) Os métodos ASTM D2274 e D5304 aplicam-se apenas ao óleo diesel A.

(18) Poderá ser determinada pelos métodos ISO 12156 ou ASTM D6079, sendo aplicáveis os limites de 460 µm e 520 µm, respectivamente. A medição da lubricidade deverá ser realizada em amostra com biodiesel, no teor estabelecido pela legislação vigente, em conformidade com o § 9º do Art. 9º.

(19) Limite requerido no momento e na temperatura do carregamento/bombeio do combustível pelo produtor, importador e distribuidor. Para o óleo diesel A S500 deverá ser informado no Certificado da Qualidade a concentração de aditivo antiestático adicionada.

(20) A condutividade elétrica será determinada em amostra composta constituída da mistura de aditivo antiestático mais corante com o produto a ser comercializado. O teor de corante nesta amostra deverá estar conforme o indicado na Tabela III.

(21) Em caso de disputa, a norma ASTM D5453 deverá ser utilizada.

(Nota)

(22) Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e água e sedimentos, para o óleo diesel S500, ou teor de água e contaminação total, para o óleo diesel S10, estejam não conformes.

(Nota)

(23) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e água e sedimentos, para o óleo diesel S500, ou teor de água e contaminação total, para o óleo diesel S10. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.

(Nota)

(24) Em caso de disputa, a norma ASTM D974 deverá ser utilizada.

Tabela II - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

UNIDADES DA FEDERAÇÃO	**LIMITE MÁXIMO, ºC**											
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
SP - MG – MS	12	12	12	7	3	3	3	3	7	9	9	12
GO/DF - MT - ES – RJ	12	12	12	10	5	5	5	8	8	10	12	12
PR - SC – RS	10	10	7	7	0	0	0	0	0	7	7	10