Universidade Federal do Rio de Janeiro

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

Escola de Química

Avaliação da atuação de antioxidantes comerciais sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel usando espectroscopia no IV

Claudia Cristina Dias de Carvalho

Orientadora:
Maria Letícia Murta Valle, D. Sc.

Co-Orientadora:
Francisca Pessôa de França, D. Sc.

Novembro de 2010

Avaliação da atuação de antioxidantes comerciais sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel usando espectroscopia no IV

Claudia Cristina Dias de 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 a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovado por:

_____
Maria Letícia Murta Valle, D. Sc.
(orientadora)

_____
Francisca Pessôa de França, D. Sc.
(co-orientadora)

_____
Andréa Medeiros Salgado, D. Sc.

_____
Carlos René Klotz Rabello, D. Sc.

_____
Fernando Jorge dos Santos Oliveira, D. Sc.

_____
Ricardo Rodrigues da Cunha Pinto, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Novembro de 2010

Carvalho, Claudia Cristina Dias de.

Avaliação da atuação de antioxidantes comerciais sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel usando espectroscopia no IV / Claudia Cristina Dias de Carvalho. Rio de Janeiro, UFRJ/EQ, 2010.
xiv, 105 p., il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Programa de Pós - Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – TPQB / Escola de Química, 2010.

Orientadoras: Maria Letícia Murta Valle, Francisca Pessôa de França.

1. Biodiesel de soja. 2. Antioxidantes. 3. Rancimat. 4. Índice de acidez. 5. FTIR.

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

Dedicatória

A Deus.

A minha mãe Dulcinea, por seu amor.

A meu esposo Antonio e minha filha Isabella,

pelo amor, companheirismo e apoio incondicional a mim dedicados

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, pois a Ele se deve toda honra e toda glória e por Ele ter dado coragem, força, ânimo e perseverança para a realização deste trabalho.

A minha mãe que me apoiou apesar das dificuldades que vem passando sendo um exemplo para mim.

A meu marido e minha filha, que me ajudaram a tornar possível o impossível sempre com amor, apoio, paciência e compreensão, principalmente, pelo incentivo para superar este desafio.

A minha orientadora D. Sc. Maria Letícia Murta Valle pela dedicação, paciência, confiança e importantes contribuições durante o desenvolvimento deste trabalho.

A minha co-orientadora D. Sc. Francisca Pessôa de Franca pela atenção nos momentos necessários.

A Silmara Furtado da Silva pelo grande apoio, incentivo e pelo exemplo de boa vontade no desenvolvimento deste trabalho.

A Renata Torres pela presteza e dedicação no auxilio da realização de muitas análises desta dissertação.

A André Gadelha pelo companheirismo e troca de conhecimentos.

Aos companheiros do LABCOM, Amanda, Analéia, Danilo e Estevam pela ajuda sem medir esforços na execução de alguns ensaios.

Finalmente, agradeço a todos aqueles que de uma forma direta ou indireta me ajudaram a chegar até aqui. OBRIGADO!

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

O biodiesel degrada-se rapidamente com o tempo e gera, entre outros compostos indesejáveis, polímeros, ácidos e peróxidos. Para retardar o processo de oxidação, são utilizados antioxidantes que capturam os radicais livres na medida em que são formados, interrompendo reações em cadeia resultantes da instabilidade do biocombustível.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a atuação de antioxidantes comerciais sobre a estabilidade oxidativa de dois biodiesel de soja, um metílico e outro etílico, utilizando a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, o índice de acidez e medidas de tempo de indução. Foram utilizados três antioxidantes comerciais, identificados com A (bifenólico), B(fenólico) e C (amínico), e adicionados em proporções de 500 e 1000 mg/Kg ao biodiesel sem antioxidante. Com vistas a compreender melhor o mecanismo de degradação e as reações envolvidas no processo de oxidação do biodiesel, os testes de estabilidade à oxidação foram realizados a 110 °C e a 90 °C. Os resultados de FTIR foram interpretados nas bandas características dos estiramentos hidroxila (3500 – 3200 cm^{-1}) e carbonila (1750 – 1670 cm^{-1}) e, no intervalo de 1490 cm^{-1} a 970 cm^{-1}, característico da formação de polímeros. A técnica mostrou-se eficiente, possibilitando verificar a formação de produtos de oxidação avaliados através dos cálculos de área total, altura total e razão entre área total e altura total das bandas de hidroxila e carbonila. A formação de polímeros foi analisada por comparação do deslocamento vertical da região de 1490cm^{-1} a 970 cm^{-1}. Observou-se que, tanto no biodiesel metílico quanto no etílico, houve um comportamento semelhante na aditivação destes com o antioxidante B (fenólico) devido à maior formação de produtos de oxidação. Com relação ao índice de acidez, houve um aumento dos valores após a aditivação com os antioxidantes, o que demonstra que a simples adição de antioxidantes altera o índice de acidez do produto final. Quando a temperatura do teste de estabilidade à oxidação variou, observou-se que não houve diferença na ordem de atuação dos antioxidantes, significando que a temperatura de 110 ºC proposta pela norma EN 14112 é adequada. A diminuição da temperatura proposta pelo método só aumentaria o tempo de análise.

Com base no observado a atuação dos antioxidantes depende de sua estrutura, sendo necessários testes de avaliação dos mesmos antes da sua utilização na aditivação do produto final.

Abstract of a Dissertation presented to Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Science.

Biodiesel, unlike fossil fuels relatively inert for storage, is quickly degraded over time and generates, among other undesirable compounds, polymers, acids and peroxides. To slow the process of oxidation, antioxidants are used to capture free radicals as they are formed by interrupting the chain reactions resulting from the instability of the biofuel.

The aim of this study was to evaluate the performance of commercial antioxidants on the oxidative stability of two soybean biodiesel, one methylic and the other ethylic, using infrared spectroscopy with Fourier transform, acid value and measures of induction time. Three commercial antioxidants were used were identified as A (bisphenolic), B (phenolic) and C (aminic) and added in proportions of 500 and 1000 mg/Kg to pure biodiesel. In order to better understand the mechanism of degradation and reaction involved in the oxidation process of biodiesel, the oxidation stability tests were performed at 110 °C and 90 °C. The results were interpreted in the FTIR characteristic bands of stretching hydroxyl (3500 - 3200 cm^{-1}) and carbonyl (1750 - 1670 cm^{-1}) and, in the range of 1490 cm^{-1} to 970 cm^{-1} (characteristic of polymer formation). The technique was efficient, allowing to verify the formation of oxidation products evaluated through calculations of total area, total height and ratio between total area and total height of the of bands hydroxyl and carbonyl. Polymer formation was analyzed by comparing the vertical displacement of the region of 1490 cm^{-1} to 970 cm-1. It was observed that, in both methylic and ethylic, there was a similar behavior in these additives with antioxidant B (phenolic) due to increased formation of oxidation products. With respect to acid value, there was an increase of its value after addition, which demonstrates that the simple addition alter the acid value of the final product. When the temperature ranged from oxidation stability test, there was no difference in the order of activity of antioxidants, meaning that the temperature of 110 °C proposed by EN 14112 is suitable. Low temperature method proposed will wide the analysis time.

The role of antioxidants depends on the his structure and tests are needed for risk assessment prior to use additives in the final product.

ÍNDICE

Índice de figuras ix

Índice de tabelas xii

Lista de abreviaturas xiii

Capítulo 1 - Introdução 1

Capítulo 2 - Objetivos 3

2.1 - Objetivo geral 3

2.2 - Objetivos específicos 3

Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica 4

3.1 - Óleos e gorduras 4
- **3.1.1 - Matérias primas para a produção do biodiesel** 6
- **3.1.2 - Óleo de soja** 9

3.2 - Biodiesel 12
- **3.2.1 - Propriedades e especificações do biodiesel** 13
- **3.2.2 - Processo de produção do biodiesel** 15

3.3 - Oxidação do Biodiesel 17
- **3.3.1 - Estabilidade à oxidação** 17
- **3.3.2 - Mecanismo de oxidação do biodiesel** 18
- **3.3.3 - Abstração de hidrogênios** 20
- **3.3.4 - Isômeros cis e trans** 22
- **3.3.5 - Polimerização oxidativa e vinilica** 23

3.4 - Medida da estabilidade à oxidação 24

3.5 - Antioxidantes 26

3.6 - Espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) 29

Capítulo 4 - Materiais e métodos 31

4.1 - Biodiesel utilizados 31

4.2 - Antioxidantes avaliados 32

4.3 - Ensaios de estabilidade à oxidação 35

4.4 - Índice de acidez 36

4.5 - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier **36**

Capítulo 5 - Resultados e Discussões **38**

5.1 - Período de indução (PI) do biodiesel: **38**

Efeito da adição do antioxidante *vs* temperatura **38**
5.1.1 - Biodiesel IVIG **38**
5.1.2 - Biodiesel FERTIBOM **40**

5.2 - Índice de acidez (IA) do biodiesel: **43**

Efeito do antioxidante e da temperatura **43**
5.2.1 - Biodiesel IVIG **44**
5.2.2 - Biodiesel FERTIBOM **46**

5.3 - Espectroscopia no infravermelho - FTIR **48**
5.3.1 - Antioxidantes **48**
5.3.2 - Biodiesel aditivado com antioxidante **52**
5.3.3.1 - Biodiesel IVIG **57**
5.3.3.2 - Biodiesel FERTIBOM **68**

Capítulo 6 – Conclusões e Sugestões **79**

Referências **80**

Anexos **90**
Espectros de FTIR **90**

Resolução ANP **101**

Índice de figuras

Figura 3.1:	Estruturas moleculares dos ácidos graxos mais comuns	4
Figura 3.2:	Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel	7
Figura 3.3:	Acúmulo de borras no interior do motor e depósitos de carvão no bico injetor observadas com o uso de óleo bruto de girassol.	8
Figura 3.4:	A soja.	9
Figura 3.5:	Reação de transesterificação de óleo vegetal, onde R é uma cadeia carbônica de qualquer ácido graxo.	16
Figura 3.6:	Diagrama em blocos da produção do biodiesel.	17
Figura 3.7:	Configurações das ligações duplas no ácido linolênico.	18
Figura 3.8:	Etapa das reações de peroxidação.	19
Figura 3.9:	Oxidação de ésteres na posição alílica e possíveis produtos obtidos.	20
Figura 3.10:	Possíveis posições do radical livre.	21
Figura 3.11:	A formação dos isômeros cis-trans.	22
Figura 3.12:	Etapas de reações da polimerização vinílica.	23
Figura 3.13:	Curva típica de condutividade elétrica vs tempo para a determinação do período de indução.	26
Figura 3.14:	Ciclo de autoxidação e mecanismos de ação antioxidante.	27
Figura 3.15:	Antioxidante primário: o peróxido reativo ⇨ o radical fenoxi estável.	28
Figura 4.1:	2, 2'-metileno-bis (4-metil-6-tert-butil fenol).	33
Figura 4.2:	2, 6-di-terc-butil fenol.	33
Figura 4.3:	N,N'-di-sec-butil-p-fenilenodiamina.	34
Figura 4.4:	Rancimat modelo 743, Metrohm	35
Figura 4.5:	Espectrômetro Spectrum One FTIR, Perkin Elmer.	37
Figura 5.1:	PI do biodiesel IVIG sem antioxidante e com 500 mg/kg de antioxidantes nas temperaturas de 90 °C e 110 °C	39
Figura 5.2:	PI do biodiesel IVIG sem antioxidante e com 1000 mg/kg de antioxidantes nas temperaturas de 90 °C e 110 °C.	39
Figura 5.3:	PI do biodiesel FERTIBOM sem antioxidante e com 500 mg/kg antioxidantes nas temperaturas de 90 °C e 110 °C.	42
Figura 5.4:	PI do biodiesel FERTIBOM sem antioxidante e com 1000 mg/kg antioxidantes nas temperaturas de 90 °C e 110 °C.	42
Figura 5.5:	IA do biodiesel IVIG sem antioxidante e com 500 mg/kg de antioxidantes – AR	45
Figura 5.6:	IA do biodiesel IVIG sem antioxidante e com 1000 mg/kg de antioxidantes – AR	45
Figura 5.7:	IA do biodiesel FERTIBOM sem antioxidante e com 500 mg/kg de antioxidantes – AR	47
Figura 5.8:	IA do biodiesel FERTIBOM sem antioxidante e com 1000 mg/kg de antioxidantes – AR	47

Figura 5.9	Espectro do antioxidante A = 2,2'-metileno-bis (4-metil-6-tert-butil fenol)	49
Figura 5.10	Espectro do antioxidante B = 2, 6 di-terc-b2, 6 di-terc-butil 4 metil fenol	50
Figura 5.11	Espectro do antioxidante C =. N,N'-di-sec-butil-p-fenilenodiamina.	51
Figura 5.12	Espectros biodiesel IVIG sem antioxidante (azul) e com antioxidante A (vermelho).	53
Figura 5.13	Espectros biodiesel IVIG sem antioxidante (azul) e com antioxidante B (vermelho).	53
Figura 5.14	Espectros biodiesel IVIG sem antioxidante (azul) e com antioxidante C (vermelho).	54
Figura 5.15	Espectros biodiesel FERTIBOM sem antioxidante (azul) e com antioxidante A (vermelho).	54
Figura 5.16	Espectros biodiesel FERTIBOM sem antioxidante (azul) e com antioxidante B (vermelho).	55
Figura 5.17	Espectros biodiesel FERTIBOM sem antioxidante (azul) e com antioxidante C (vermelho).	55
Figura 5.18	Espectros I0 (azul), IA1000 (vermelho), IB1000 (preto) e IC1000 (verde), 1000 mg/kg – sobreposições – antes do Rancimat.	58
Figura 5.19	Espectros I0 (azul), IA1000 (vermelho), IB1000 (preto) e IC1000 (verde), 1000 mg/kg – sobreposições da banda de –C=O – antes do Rancimat	59
Figura 5.20	Valores de área total, altura total e razão (RAT/HT) – antes do Rancimat.	59
Figura 5.21	Espectros I0 (azul), IA1000 (vermelho), IB1000 (preto) e IC1000 (verde), 1000 mg/kg – sobreposições da banda, referente as vibrações $–CH_2$, $–CH_3$, –O–C(O)–C e –C–O adjacentes a –C–C (1490-970 cm^{-1}) – antes do Rancimat.	60
Figura 5.22	Espectros I0 (azul), IA1000 (vermelho), IB1000 (preto) e IC1000 (verde) 1000 mg/kg – sobreposições – depois do Rancimat 110 °C.	61
Figura 5.23	Espectros I0 (azul), IA1000 (vermelho), IB1000 (preto) e IC1000 (verde), 1000 mg/kg – sobreposições referente a vibração –OH– depois do Rancimat 110 °C.	61
Figura 5.24	Valores de área total, altura total e razão (RAT/HT), vibração -OH –depois do Rancimat 110 °C.	62
Figura 5.25	Espectros I0 (azul), IA1000 (vermelho), IB1000 (preto) e IC1000 (verde), 1000 mg/kg – sobreposições referente a vibração –C=O– depois do Rancimat 110 °C.	62
Figura 5.26	Valores de área total, altura total e razão (RAT/HT) –antes do Rancimat.	64
Figura 5.27	Espectros I0 (azul), IA1000 (vermelho), IB1000 (preto) e IC1000 (verde)1000 mg/kg – sobreposições da banda, referente as vibrações – CH_2, -CH_3, -O-C(O)-C e –C-O adjacentes a -C-C(1490-970 cm^{-1}). – depois do Rancimat 110 °C.	64
Figura 5.28	Espectros: I0 (azul), IA1000 (vermelho), IB1000 (preto), IC1000 (verde), 1000 mg/kg – sobreposições referente a vibração –C=O– depois do Rancimat 90 °C.	65
Figura 5.29	Espectros I0 (azul), IA1000 (vermelho), IB1000 (preto) e IC1000 (verde), 1000 mg/kg – sobreposições referente a vibração –OH – depois do Rancimat 90 °C	66

Figura 5.30	Valores de área total–depois do Rancimat a 90 °C.	66
Figura 5.31	Espectros I0 (azul), IA1000 (vermelho), IB1000 (preto) e IC1000 (verde), 1000 mg/kg referente a vibração –C=O, depois do Rancimat a 90 °C.	67
Figura 5.32	Valores de área total, altura total e razão (RAT/HT) –depois do Rancimat a 90 °C.	67
Figura 5.33	Espectros I0 (azul), IA1000 (vermelho), IB1000 (preto) e IC1000 (verde), 1000 mg/kg referente as vibrações $–CH_2$, $-CH_3$, -O-C(O)-C e –C-O adjacentes a -C-C(1490-970 cm^{-1}) – depois do Rancimat a 90 °C.	68
Figura 5.34	Espectros F0 (azul), FA1000 (vermelho), FB1000 (preto) e FC1000 (verde), 1000 mg/kg – sobreposições – antes do Rancimat.	69
Figura 5.35	Espectros F0 (azul), FA1000 (vermelho), FB1000 (preto) e FC1000 (verde), 1000 mg/kg – sobreposições da banda de –C=O – antes do Rancimat.	69
Figura 5.36	Valores de área total, altura total e razão (RAT/HT) –antes do Rancimat.	70
Figura 5.37	Espectros F0 (azul), FA1000 (vermelho), FB1000 (preto) e FC1000 (verde), 1000 mg/kg – sobreposições da banda de –C=O – antes do Rancimat., 1000 mg/kg – sobreposições da banda, referente as vibrações – CH_2, $-CH_3$, -O-C(O)-C e –C-O adjacentes a -C-C (1490-970 cm^{-1}) – antes do Rancimat	70
Figura 5.38	Sobreposições: F0 (azul), FA1000 (vermelho), FB1000 (preto), FC1000 (verde), 1000 mg/kg- depois do Rancimat a 110 °C.	71
Figura 5.39	Sobreposições: F0 (azul), FA1000 (vermelho), FB1000 (preto), FC1000 (verde), 1000 mg/kg referente a vibração – OH - depois do Rancimat a 110 °C.	71
Figura 5.40	Valores de área total–Depois do Rancimat a 110 °C.	72
Figura 5.41	Sobreposições: F0 (azul), FA1000 (vermelho), FB1000 (preto), FC1000 (verde), referente a vibração –C = O - depois do Rancimat 110 °C.	73
Figura 5.42	Valores de área total, altura total e razão (RAT/HT) –depois do Rancimat 110 °C.	73
Figura 5.43	Sobreposições: F0 (azul), FA1000 (vermelho), FB1000 (preto), FC1000 (verde), 1000 mg/kg referente as vibrações –CH2, -CH3, -O-C(O)-C e –C-O adjacentes a -C-C(1490 - 970 cm-1), depois do Rancimat 110 °C.	74
Figura 5.44	Sobreposições: F0 (azul), FA1000 (vermelho), FB1000 (preto), FC1000 (verde), 1000 mg/kg – depois do Rancimat a 90 °C.	75
Figura 5.45	Sobreposições: F0 (azul), FA1000 (vermelho), FB1000 (preto), FC1000 (verde), 1000 mg/kg referente a vibração –OH, depois do Rancimat a 90 °C	75
Figura 5.46	Valores de área total–Depois do Rancimat a 90 °C.	76
Figura 5.47	Sobreposições: F0 (azul), FA1000 (vermelho), FB1000 (preto), FC1000 (verde),1000 mg/kg referente a vibração –C = O, depois do Rancimat 90 °C.	76
Figura 5.48	Valores de área total, altura total e razão (RAT/HT) –depois do Rancimat a 90 °C.	77
Figura 5.49	Sobreposições: F0 (azul), FA1000 (vermelho), FB1000 (preto), FC1000 (verde), referente as vibrações – CH_2, $-CH_3$, -O-C(O)-C e –C-O adjacentes a -C-C(1490-970 cm^{-1})- depois do Rancimat 90 °C.	77

Índice de tabelas

Tabela 3.1: Composição percentual em ácidos graxos de alguns óleos vegetais. 6
Tabela 3.2: Produtividade média e o teor médio em óleo. 7
Tabela 3.3: Características físico-químicas e composição em ácidos graxos do óleo de soja refinado de soja. 11
Tabela 3.4: Especificação do Biodiesel. 14
Tabela 4.1. Propriedades dos biodiesel IVIG e FERTIBOM. 32
Tabela 4.2: Bandas de interesse dos espectros analisados com as respectivas faixas de número de onda. 37
Tabela 5.1: Resultados obtidos no ensaio de estabilidade a oxidação com o biodiesel IVIG nas concentrações de 500 e 1000 kg/mg, nas temperaturas de 110 °C e 90 °C. 38
Tabela 5.2: Resultados obtidos no ensaio de estabilidade a oxidação com o biodiesel FERTIBOM nas concentrações de 500 e 1000 kg/mg, nas temperaturas de 110 °C e 90 °C. 41
Tabela 5.3: Resultados obtidos no ensaio de índice de acidez com o biodiesel IVIG concentrações de 500 e 1000 kg/mg, antes do Rancimat. 44
Tabela 5.4: Resultados obtidos no ensaio de índice de acidez com o biodiesel FERTIBOM concentrações de 500 e 1000 kg/mg, antes do Rancimat. 46
Tabela 5.5: Dados espectrais de IV do antioxidante A. 49
Tabela 5.6: Dados espectrais de IV do antioxidante B. 50
Tabela 5.7: Dados espectrais de IV do antioxidante C. 51
Tabela 5.8: Dados espectrais do biodiesel IVIG e FERTIBOM. 52
Tabela 5.9: Intervalos selecionados para a análise de espectros. 57

Lista de abreviaturas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AEA	Associação Brasileira de Engenharia Automotiva
ANFAVEA	Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível.
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOCS	American Oil Chemists' Society
ASTM	American Society for Testing and Materials
AT	Área Total
BHA	Butil-hidroxianisol
BHT	Butil-Hidroxitolueno
BIOSTAB	Biodiesel Stability
CEN	Comité Européen de Normalisation
CER	Certificados de Emissões Reduzidas
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
EDTA	Ácido etileno diamino tetra acético
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
HT	Altura Total
ISO	International Organization for Standardization
IVIG	Instituto Virtual Internacional de Mudanças Globais
MAPA	Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento
MDL	Mecanismo de Desenvolvimento Limpo
OIT	Tempo de Indução Oxidativa
OSI	Oil Stability Index
PEFF	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio
PG	Propil galato

PI	Período de Indução
PN	Ponto de Névoa
TBHQ	Terc-butil-hidroquinona
UV	Ultravioleta

Capítulo 1 - Introdução

O crescimento dos processos extrativos em busca de combustíveis fósseis e a sua combustão, associados ao desequilíbrio ambiental provocado pelas queimadas e desmatamentos intensificaram as preocupações relacionadas à qualidade de vida no planeta. Na tentativa de superar o desafio de atender à crescente demanda por energia, de forma sustentável e com o menor impacto ao ambiente, existe uma crescente motivação para o desenvolvimento de tecnologias que permitam utilizar fontes renováveis de energia e possam substituir os combustíveis fósseis, mesmo que parcialmente. É nesse contexto que os biocombustíveis vêm ganhando cada vez mais força e evidência.

Nos EUA, o biodiesel é o único combustível alternativo a obter completa aprovação no Clean Air Act de 1990 e autorizado pela Agência Ambiental Americana (EPA) para venda e distribuição. O biodiesel é um combustível produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais. Dezenas de espécies vegetais presentes no Brasil podem ser usadas na produção do biodiesel, entre elas soja, dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso. Entretanto, o óleo vegetal in natura é bem diferente do biodiesel, que deve atender à especificação estabelecida pela Resolução ANP Número 07/2008. Para se tornar compatível com os motores a diesel, o óleo vegetal precisa passar por um processo químico chamado transeterificação. É possível, também, usar mais de uma fonte vegetal no mesmo biodiesel. A mamona, por exemplo, se usada em mistura com outros óleos, agrega propriedades positivas ao produto final, como a redução do ponto de congelamento, sem alterar as especificações exigidas pela ANP (ANP, 2010).

O emprego do biodiesel vem crescendo aceleradamente no mundo inteiro, uma vez que a cadeia de produção deste biocombustível tem um potencial promissor em vários setores, como o social, ambiental e tecnológico (SRISVASTAVA *et al*., 2000). Além disso, possui características que o tornam uma alternativa interessante aos combustíveis fósseis; dentre elas, a redução da emissão de CO_2, SO_X e hidrocarbonetos aromáticos durante o processo de combustão embora seja observado um aumento de NO_X, se comparado ao óleo diesel (ABREU *et al*., 2004).

Com a elevação da demanda pelo biodiesel e da sua capacidade de produção, crescente atenção vem sendo dada aos efeitos causados pela oxidação, durante o armazenamento, na qualidade do biodiesel combustível. Ao longo da estocagem, o biodiesel se degrada. Esta degradação acarreta alterações nas suas propriedades ao longo do tempo devido a reações de natureza hidrolítica, microbiológica e oxidativa. Tais alterações são aceleradas pela exposição

ao ar, umidade, metais, luz e calor ou mesmo a ambientes contaminados por microrganismos (BONDIOLI *et al*., 2003 e 2004).

O mecanismo de degradação oxidativa do biodiesel depende do grau de insaturação dos ésteres que o compõem, do processo de produção adotado, da umidade, da temperatura, da luz e da presença de antioxidantes naturais, tais como os carotenos. Dentre as suas implicações negativas, pode-se destacar o aumento da viscosidade e a elevação da acidez, sendo esta capaz de produzir compostos poliméricos indesejáveis. Não faltam registros na literatura técnica relatando os inconvenientes causados pela formação de goma e pelo aumento da acidez do biodiesel em decorrência dos processos de oxidação e demonstrações dos malefícios que a oxidação do biodiesel traz para os sistemas de injeção de combustível (BONDIOLI *et al*., 2003 e 2004).

Neste trabalho, procurou-se avaliar o efeito dos antioxidantes sobre a composição do biodiesel e a formação de produtos provenientes da oxidação das misturas biodiesel / antioxidante. Utilizou-se o método Rancimat e titulação ácido-base para a determinação do período de indução e do índice de acidez, respectivamente, e a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier no acompanhamento da degradação oxidativa de biodiesel com e sem antioxidantes. Foram utilizados dois biodiesel de soja, um metílico (produzido em planta piloto) e outro etílico (comercial) e três antioxidantes comerciais em duas concentrações diferentes. Com vistas a compreender melhor o mecanismo de degradação e as reações envolvidas no processo de oxidação do biodiesel, os testes de estabilidade à oxidação foram realizados em duas temperaturas.

Capítulo 2 - Objetivos

2.1 - Objetivo geral

Avaliar a atuação de antioxidantes comerciais sobre a estabilidade oxidativa de dois biodiesel, produzidos por diferentes rotas, utilizando a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, índice de acidez e medidas de tempo de indução.

2.2 - Objetivos específicos

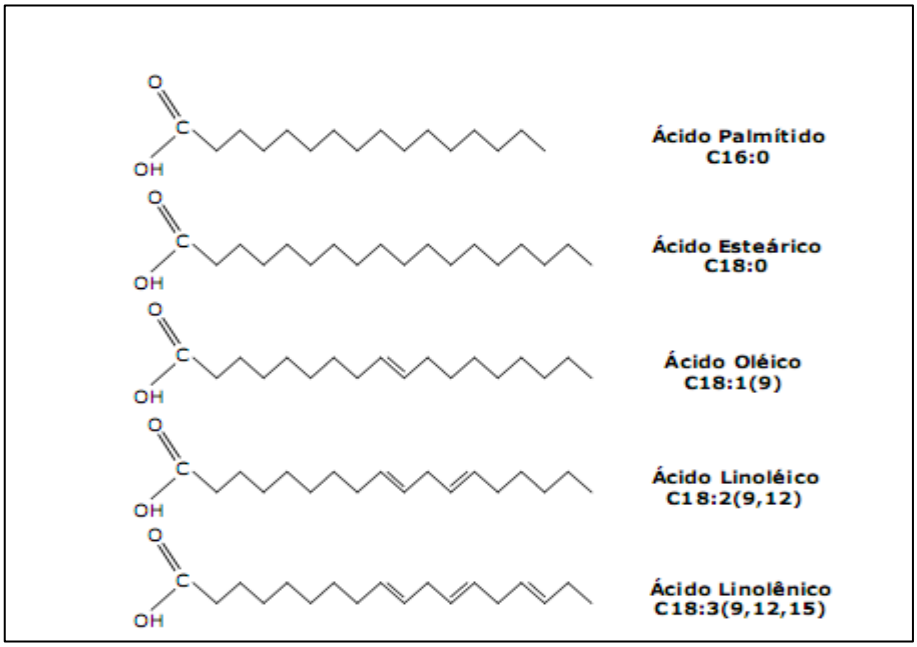
- Comparar a atuação de antioxidantes com diferentes composições sobre o tempo de indução e formação de produtos de degradação.
- Avaliar o efeito da temperatura do teste Rancimat no tempo de indução e espectros de infravermelho nos biodiesel sem antioxidante e em mistura com antioxidantes.
- Utilizar a técnica de infravermelho com transformada de Fourier para comparar a atuação dos antioxidantes, do tipo de biodiesel e temperaturas do teste de Rancimat por meio de análise dos espectros.
- Avaliar a influencia da adição dos antioxidantes no índice de acidez do biodiesel.

Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

3.1 - Óleos e gorduras

Os óleos e gorduras são substâncias hidrofóbicas, isto é, insolúveis em água, que pertencem à classe química dos lipídeos podendo ser de origem animal, vegetal ou microbiana. São formados, predominantemente, por produtos de condensação entre o glicerol e os ácidos graxos, chamados de triacilgliceróis. À temperatura ambiente, a diferença entre óleos (líquidos) e gorduras (sólidas) está na existência de saturações e insaturações presentes nos triacilgliceróis, já que os ácidos graxos correspondentes representam mais de 95% da massa molecular nestes compostos.

Os ácidos presentes nos óleos e gorduras são constituídos, predominantemente, por ácidos carboxílicos de cadeia longa, podendo conter de 12 a 30 átomos de carbono. Na Figura 3.1, estão representadas as estruturas dos ácidos graxos mais comuns.



Fonte: FELIZARDO (2003)

Figura 3.1: Estruturas moleculares dos ácidos graxos mais comuns

Os ácidos graxos diferem um do outro, além do comprimento da cadeia hidrocarbônica, pelo número e posição das duplas ligações. As ligações duplas dos ácidos insaturados estão localizadas na cadeia de forma não-conjugada e, em geral, separadas por grupos metilênicos ($-CH=CH-CH_2-CH=CH-$). As duas unidades da molécula encontram-se frequentemente em um dos lados da ligação dupla, assumindo configuração espacial do tipo *cis*. Entretanto, a configuração *cis* pode ser convertida no isômero *trans* no processo de rancificação autoxidativa, em reações de hidrogenação catalítica na presença de níquel e nos aquecimentos prolongados em temperaturas elevadas (MORETTO *et al*., 1998; BOBBIO *et al*., 2001; SOLOMONS, 2006).

Os ácidos graxos saturados organizam-se com facilidade em cristais e como as atrações de Van der Waals são fortes, eles possuem ponto de ebulição relativamente elevado. Os pontos de fusão também variam de acordo com o número de átomos de carbono da cadeia, aumentando com o aumento da massa molecular. A configuração do tipo *cis* impõe um ângulo rígido de 30° em cada ligação dupla, isso evita que moléculas adjacentes interajam de modo intenso, causando redução da força de Van der Waals (MORETTO *et al*., 1998; SOLOMONS, 2006).

Os óleos vegetais têm sido bastante aceitos e utilizados na produção do biodiesel, apesar de algumas dificuldades que surgiram inicialmente devido à viscosidade natural desses óleos e ao baixo poder de ignição desse material. Algumas de suas vantagens como combustível em relação ao diesel são: alto valor energético, baixo teor de enxofre e de compostos aromáticos, além do fato de serem biodegradáveis e renováveis (FANGRUI *et al*., 1999).

A Tabela 3.1 apresenta a composição percentual dos ácidos graxos de alguns óleos vegetais, onde a estrutura de um ácido graxo está indicada por uma notação simplificada. Escreve-se o número de átomos de carbono seguido de dois pontos e, depois, um número que indica quantas ligações duplas estão presentes na molécula. A posição da(s) ligação(ões) dupla(s), caso exista na cadeia, é indicada entre parênteses.

Tabela 3.1: Composição percentual em ácidos graxos de alguns óleos vegetais

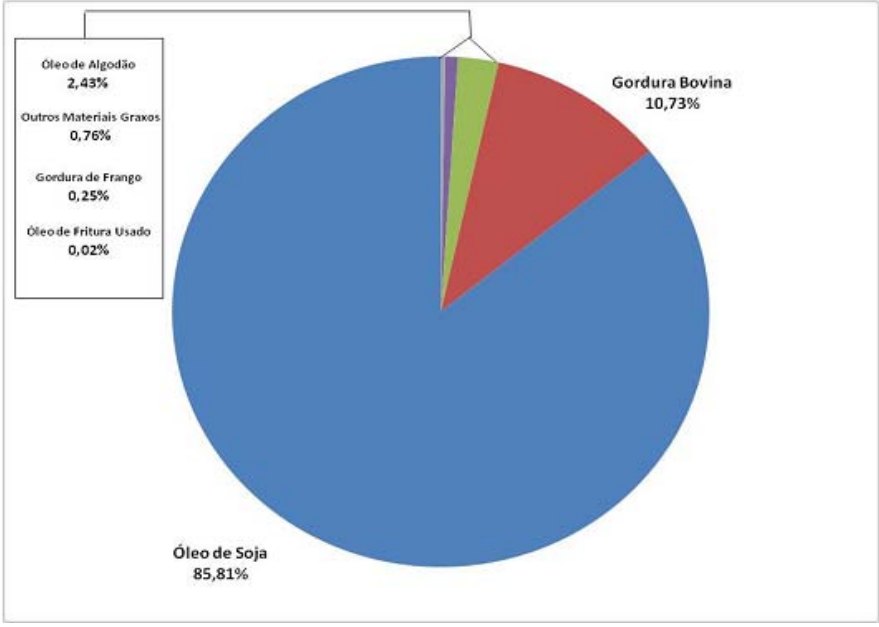
Ácido graxo (%)					
Fonte de óleo ou gordura	Palmítico C16	Esteárico C16	Oléico C18: 1(9)	Linoléico C18: 2(9,12)	Ricinoléico 12-OH-oléico
Algodão	17-31	1-4	13-44	33-59	-
Amendoim	6-16	1,3-6,5	35-72	13-45	-
Dendê	35- 47	36-47	1,5-8	6,5-15	-
Girassol	3-10	1-10	14-65	20-75	-
Oliva	7,5-20	0,5-3,5	56-83	3,5-20	-
Milho	8-19	0,5-4	19-50	34-62	-
Soja	7-14	1,4-5,5	19-30	44-62	-
Mamona	-	-	-	-	89,5

Fonte: OLIVEIRA *ET al*. (2008)

Analisando a Tabela 3.1 pode-se notar que a maioria dos óleos vegetais possui a predominância dos ácidos graxo oléico e linoléico, com exceção do óleo de mamona, que contém o ácido ricinóleico em maior quantidade. Essa característica do óleo de mamona lhe confere alta estabilidade térmica devido à presença de grupo hidroxila em sua molécula, mas em contrapartida apresenta alta viscosidade.

3.1.1 - Matérias primas para a produção do biodiesel

A escolha da matéria-prima mais adequada é um dos fatores mais importantes no processo de produção do biodiesel. Fatores como a geografia, o clima e a economia determinam o óleo vegetal de maior interesse para uso potencial nos biocombustíveis. Os óleos vegetais mais comuns, cuja matéria prima é abundante no Brasil, são: soja, milho, amendoim, algodão, babaçu e palma. Dentre as principais matérias-primas utilizadas para a produção do biodiesel brasileiro, a soja se destaca como principal produto, contribuindo com cerca de 80% do óleo produzido Essa cultura tem uma cadeia produtiva organizada e está no limite da fronteira tecnológica mundial, sendo o Brasil, hoje o segundo maior produtor mundial dessa oleaginosa. A Figura 3.2 apresenta os percentuais de matéria prima utilizadas na produção de biodiesel de acordo com a ANP, referentes a 2009, a produtividade média e o teor médio de óleo das principais oleaginosas disponíveis no Brasil encontram-se na Tabela 3.2.



Fonte: Agência Nacional de Petróleo mês de referencia julho/2010 - ANP 2010(2009)

Figura 3.2: Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel

Tabela 3.2: Produtividade média e o teor médio em óleo

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

Fonte: Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento – MAPA (2007)

A maior parte do biodiesel produzido no mundo deriva dos óleos de soja e de canola (CANAKCI *et al*., 2001). Todos os óleos vegetais, gorduras de animais e gorduras residuais podem ser transformados em biodiesel, porém, nem todo óleo vegetal pode ou deve ser utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel. Isso porque alguns óleos vegetais apresentam propriedades inadequadas ao biocombustível, impedindo seu uso direto em motores do ciclo diesel, tais como: alto índice de iodo e viscosidade muito alta. Por exemplo,

o óleo de mamona é muito viscoso (~239 mm^2/s) e, por consequência, produz ésteres de viscosidade (~14 mm^2/s) superior aos limites estabelecidos pela especificação do motor (2,0 – 5,0 mm^2/s) (SAAD *et al.,* 2006).

Os óleos vegetais, se usados sem nenhuma adaptação em motores projetados para queimar óleo diesel, ocasionam problemas de carbonização e formação de depósitos nos bicos injetores, obstrução nos filtros de óleo e desgaste prematuro dos pistões, anéis de segmento e cilindros, como mostra a Figura 3.3 (KNOTHE *et al*., 2005; MEHER *et al.* 2006).

Fonte: IAPAR

Figura 3.3: Acúmulo de borras no interior do motor e depósitos de carvão no bico injetor observadas com o uso de óleo bruto de girassol

Os critérios para seleção de matérias-primas para a produção de biodiesel devem ser baseados em aspectos relevantes (DURÃES, 2009), como:

- Elevado teor de óleo por área e por período de cultivo.
- O balanço energético favorável à cultura.
- A compatibilidade entre o preço da matéria-prima e a necessidade de fornecer biodiesel com preço equivalente ao diesel.
- O aproveitamento do subproduto de extração do óleo, sempre que possível, na alimentação humana ou animal.
- A inserção da cultura oleaginosa na rotação de culturas regionais.
- A produção de biodiesel dentro das especificações dos motores.

3.1.2 - Óleo de soja

A soja, mostrada na Figura 3.4, é um dos produtos agrícolas mais antigos que o homem conhece.

A soja é uma planta originaria do sudeste asiático e cultivada na China, Japão e Coréia. Apesar de ser originária do Oriente, durante a primeira guerra mundial a soja ingressou na América do Norte, América do Sul e quase todos os paises da Europa e África. Ao lado do arroz, do milho e do trigo, é uma das principais lavouras do planeta. (NUNES, 2003).

Fonte: Agrocim

Figura 3.4: A soja

No Brasil, a soja foi introduzida em 1908, inicialmente na região de São Paulo, por imigrantes japoneses e depois com o interesse crescente da indústria de óleo e a demanda do mercado internacional passou a ser cultivada no Rio Grande do Sul (NUNES, 2003; ABOISSA, 2006). É um dos principais produtos agrícolas do Brasil, com papel importante na área social e a sua importância econômica é determinada pelo seu elevado potencial produtivo, sua característica agronômica favorável e por sua composição química. (SOARES, 2004).

A motivação para o uso da soja é o valor de seus subprodutos (farelo e proteínas de soja). O farelo de soja e as proteínas possuem valor de mercado superior no mercado em relação ao óleo de soja. O resultado disso é que o óleo de soja é produzido, praticamente, de graça tornando-se o subproduto do farelo e das proteínas. (FURIGO JÚNIOR *et al*., 2007).

O óleo de soja é obtido a partir da extração dos grãos, sendo cerca de 99% dos triacilglicerídeos presentes no óleo de soja, compostos pelos ácidos graxos: esteárico, linolênico, palmítico, oléico e linoléico (MA *et al*., 1999; NETO *et al*., 2000).

Na Tabela 3.3 são detalhadas as características físico-químicas e os ácidos graxos presentes no óleo de soja de acordo com Resolução nº 482, de setembro de 1999 da Agencia Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA (republicada em junho de 2000). (ANVISA, 2007).

Além dos ácidos graxos, existem pequenas quantidades de componentes não-glicerídicos, tais como: fitoesteróis, ceras, hidrocarbonetos, carotenóides (β caroteno), tocoferóis e fosfatídeos. Dentre estes, merecem destaque os tocoferóis e, principalmente, os fosfatídeos (MORETTO *et al*., 1998).

Os tocoferóis são antioxidantes naturais que conferem aos óleos brutos maiores estabilidade oxidativa. No entanto, durante as etapas de refino, especialmente na neutralização e na clarificação, há uma perda de tais agentes de estabilização e os óleos vegetais passam a apresentar menor estabilidade à oxidação. Esta tendência, que afeta a vida útil do óleo para fins alimentícios, também pode ser transferida para o éster obtido via transesterificação, constituindo-se em problema crítico para a viabilidade técnica do biodiesel (MORETTO *et al*., 1998).

Os fosfatídeos correspondem a moléculas de glicerol esterificadas com ácidos graxos e ácido fosfórico (H_3PO_4). No óleo bruto de soja, esses componentes são representados por lecitinas, cefalinas e pelo fosfatidil-inositol, que correspondem, em média, a 2,1% de sua composição química (MORETTO *et al*., 1998). Na transesterificação, a presença de fosfatídeos no meio reacional causa dificuldades na purificação dos ésteres e, consequentemente, compromete a qualidade do biodiesel produzido, pois suas propriedades tensoativas limitam a recuperação da glicerina por dificultar a separação de fases (ZAGONEL, 2000).

Os fosfatídeos causam danos irreversíveis às partes internas do motor, como o aumento de depósitos de carbono e corrosão durante o processo de combustão. Entretanto, os fosfatídeos são facilmente removidos do óleo bruto por lavagem aquosa no processo chamado de degomagem. Os resíduos provenientes da degomagem correspondem às gomas ricas em lecitina, as quais têm grande importância na indústria alimentícia. De um modo geral, a degomagem é primeira etapa do processo de refino de óleos brutos e, portanto, antecede as etapas de branqueamento e desodorização (ZAGONEL, 2000). .

O processo de refino também possui outras finalidades, como a eliminação de substâncias coloidais, proteínas, ácidos graxos livres e seus sais, ácidos graxos oxidados, polímeros, lactonas, acetais e substâncias inorgânicas, tais como sais de cálcio, silicatos e fosfatos livres. Todo o processo de tratamento do óleo de soja impacta a qualidade final do biodiesel (MORETO *et al*., 1998).

Tabela 3.3: Características físico-químicas e composição em ácidos graxos do óleo de soja refinado de soja

Características Físicas e Químicas		
Densidade relativa ·	0,919 - 0,925 (20°C/20°C) 0,916 - 0,922 (25°C/25°C)	
Índice de refração (n_D^{40})	1,466 - 1,470	
Índice de saponificação	189 - 195	
Índice de iodo (Wijs)	120 - 143	
Matéria insaponificável, g/100g	Máximo 1,5	
Acidez, g de ácido oléico/100g		
▪óleo refinado	Máximo 0,3	
▪óleo semi-refinado	Máximo 0,5	
▪óleo degomado	Máximo 1,0	
▪óleo bruto	Máximo 2,0	
Índice de peróxido, meq/kg	Máximo 10	
Fósforo, g/100g		
▪óleo degomado	Máximo 0,02	
Composição de ácidos graxos		
Ácido graxo	Nomenclatura	g/100g
C< 14	-	< 0,1
C 14:0	Mirístico	< 0,5
C 16:0	Palmítico	7,0 - 14,0
C 16:1	Palmitoléico	< 0,5
C 18:0	Esteárico	1,4 - 5,5
C 18:1	Oléico	19,0 - 30,0
C 18:2	Linoléico	44,0 - 62,0
C 18:3	Linolênico	4,0 - 11,0
C 20:0	Araquídico	< 1,0
C 20:1	Eicosenóico	< 1,0
C 22:0	Behênico	< 0,5

Fonte: ANVISA (2007)

3.2 - Biodiesel

De acordo com a Resolução nº 4 de 22 de fevereiro de 2010 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o biodiesel é definido como um combustível composto de alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais (ANP, 2010).

A Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e ampliou as competências administrativas da ANP, que passou desde então a denominar-se Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. A ANP assumiu a atribuição de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel. No desempenho dessa nova função, ela editou normas de especificação do biodiesel sem antioxidante, também conhecido como B100, e das misturas óleo diesel-biodiesel, promoveu a adaptação das normas regulatórias e realizou leilões para estimular a oferta do combustível para a mistura.

A produção e o uso do biodiesel no Brasil favoreceram o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental e social. Além disso, trouxe a expectativa da redução da importação de óleo diesel (CONCEIÇÃO *et al.*, 2005). Neste contexto, progressos crescentes vêm sendo feitos em universidades e institutos de pesquisa com o objetivo de aprimorar p processo de purificação do biodiesel. Busca-se aperfeiçoar as suas propriedades físico-químicas e, então, solucionar problemas na área de controle de qualidade e armazenamento (TEIXEIRA *et al.*, 2007).

O biodiesel é uma opção interessante e propícia para projetos ambientais, sociais e econômicos. Entre esses projetos, destaca-se a venda dos créditos de carbono – Protocolo de Kyoto (fevereiro de 2005). O Protocolo de Kyoto determina que os países em desenvolvimento sejam favorecidos com investimentos financeiros em programas ambientais determinados pelo próprio Protocolo, dentre eles o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) e a negociação dos Certificados de Emissões Reduzidas - chamados de CER - com os países desenvolvidos (PROTOCOLO DE KYOTO, 2008).

3.2.1 - Propriedades e especificações do biodiesel

Para que o biodiesel seja utilizado como combustível, é necessária a sua padronização com o intuito de garantir um bom desempenho do motor. A padronização é um pré-requisito para que o produto desejado (por exemplo, o biodiesel), seja introduzido no mercado comercial. Deste modo, países como a Alemanha (primeiro país no mundo a definir e aprovar os padrões do biodiesel proveniente do óleo de canola como combustível), Áustria, Itália, França, República Tcheca e os Estados Unidos estabeleceram padrões e diretrizes para a qualidade do biodiesel.

No Brasil, as especificações foram editadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A determinação das características do biodiesel é feita segundo as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN). A Tabela 3.4 apresenta as especificações para o biodiesel B100 (Resolução 4 da ANP de 2 de fevereiro de 2010), sendo comercializado em território nacional para uso automotivo na proporção de 5% em volume ao óleo diesel(ANP,2010). Os dados completos da referida resolução encontram-se no Anexo D

Os parâmetros de qualidade atribuídos ao biodiesel podem ser divididos em dois grupos, que são: as características físico-químicas (n de cetano, ponto de fulgor, viscosidade, destilação e outros) e a composição química e pureza dos ésteres alquílicos dos ácidos graxos (glicerina livre e total, índice de iodo, quantidade de mono-, di-, e triacilglicerídeos etc.) (MITTELBACH *et al*., 2001). Quando oxidado, o biodiesel ocorre à formação de ácidos orgânicos, peróxidos e produtos de polimerização, que são responsáveis pelo ataque de peças do motor, reduzindo o seu tempo de vida útil.

Tabela 3.4: Especificação do Biodiesel

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

Fonte: Resolução ANP Nº 4/2010 - DOU 3.2.2010 (ANP 2010)

3.2.2 - Processo de produção do biodiesel

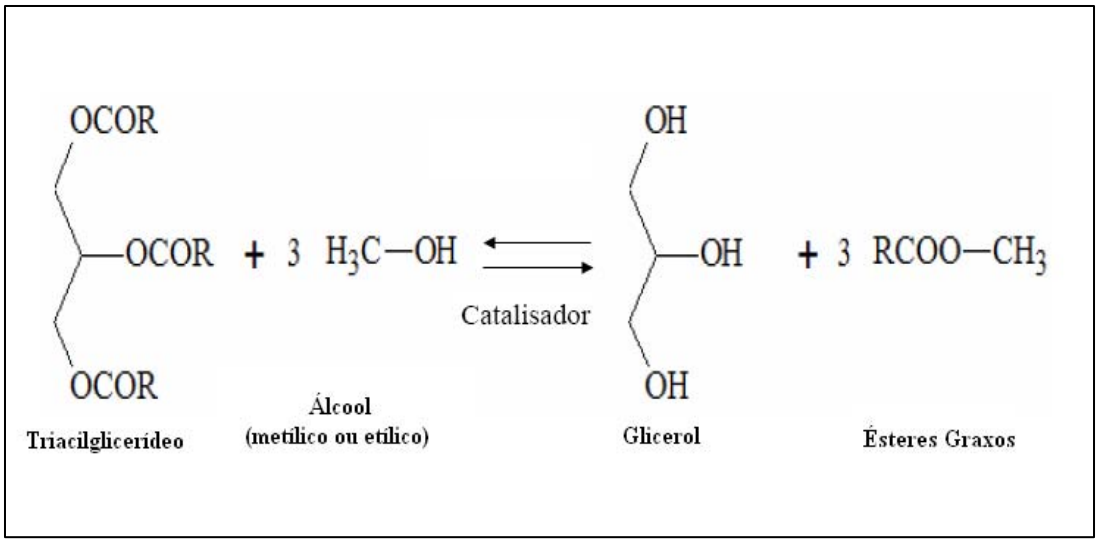
Os métodos de produção de biodiesel diferenciam-se quanto à escolha da matéria-prima e da via de obtenção, que pode ser ácida, alcalina ou enzimática.

A transesterificação é a via de produção de biodiesel mais utilizada e consiste na conversão do óleo ou gordura em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos. Pode ser realizada tanto em meio alcalino quanto em meio ácido. Contudo, obtém-se maior velocidade de reação em meio alcalino, onde há maior rendimento, seletividade e menor ocorrência de problemas relacionados à corrosão de equipamentos (FERRARI *et al.*, 2005).

Devido à utilização de condições operacionais mais brandas, o meio alcalino reduz o consumo energético da planta (SALIM, 2008). Os catalisadores mais utilizados são o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio (FURIGO JÚNIOR *et al*., 2007).

Os álcoois mais comumente empregados são os de cadeia curta, como metanol, etanol, propanol e butanol. Convém destacar que a maior utilização do metanol e do etanol no processo de transesterificação se faz por razões econômicas e pelas condições do processo (FERRARI *et al*., 2005).

A estequiometria da reação consiste em 3 mols de álcool para 1 mol de triglicerídeos, produzindo 3 mols de glicerina (Figura 3.5). Como a reação é reversível utiliza-se, na prática, excesso de álcool para aumentar o rendimento da formação dos ésteres graxos devido ao caráter com o objetivo de deslocar o equilíbrio na direção da formação dos ésteres graxos. Além deste parâmetro, outras variáveis afetam a conversão, tais como, temperatura, tipo e percentual de catalisador. A reação de transesterificação incompleta resulta na produção de mono e diglicerídeos que, junto com a glicerina, o triglicerídeo e o álcool residual constituem impurezas do biodiesel. Os valores máximos destas impurezas são especificados na norma da ANP (Tabela 3.4).

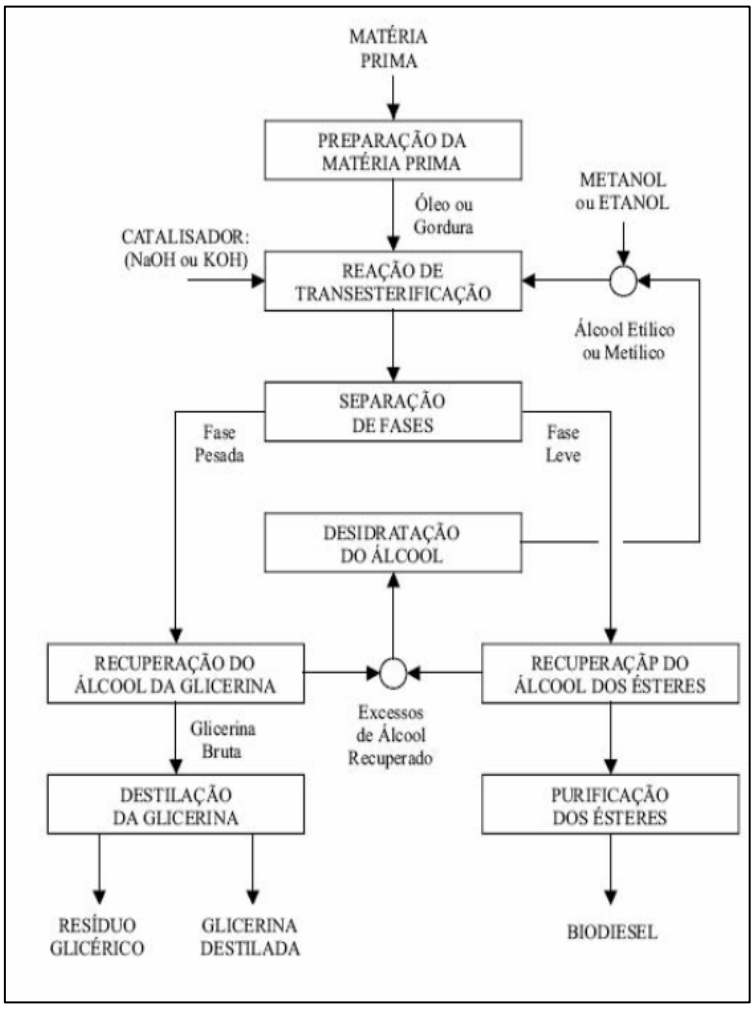


FONTE: adaptada de KNOTHE *et al* (2006)

Figura 3.5: Reação de transesterificação de óleo vegetal, onde R é uma cadeia carbônica de qualquer ácido graxo

O diagrama em blocos da produção do biodiesel em escala industrial, representado na Figura 3.6, resume o processo como a seqüência das etapas a seguir:

1. Extração do óleo e preparação da matéria prima. Esta etapa compreende a secagem do óleo, para evitar a reação de saponificação. Dependendo do teor de ácidos graxos livres, realiza-se primeiro a esterificação ácida antes da reação de transesterificação.
2. Reação de transesterificação.
3. Separação de fases. Realizada por decantação ou centrifugação. Ocorre a separação da fase mais densa (glicerina) e a fase superior (éster não purificado). O tempo necessário para a separação das fases é função da rota escolhida.
4. Recuperação da glicerina e do álcool para retornar ao processo.
5. Recuperação do éster.



Fonte: Tecbio

Figura 3.6: Diagrama em blocos da produção do biodiesel

3.3 - Oxidação do Biodiesel

3.3.1 - Estabilidade à oxidação

O mecanismo de oxidação do biodiesel é um processo complexo e depende da natureza dos óleos vegetais e das gorduras animais utilizados na sua produção, da configuração da(s) ligação(ões) dupla(s) e da proporção dos ésteres que o compõem, da temperatura e do tempo de estocagem e da presença de antioxidantes (naturais ou sintéticos) (SwRI, 2005).A química de degradação do biodiesel é a mesma que a do óleo graxo do qual ele procede, pois o mecanismo de oxidação envolve somente o ataque do oxigênio à cadeia hidrocarbônica do óleo ou do biodiesel. As ligações duplas não sofrem alterações durante a reação de transesterificação.

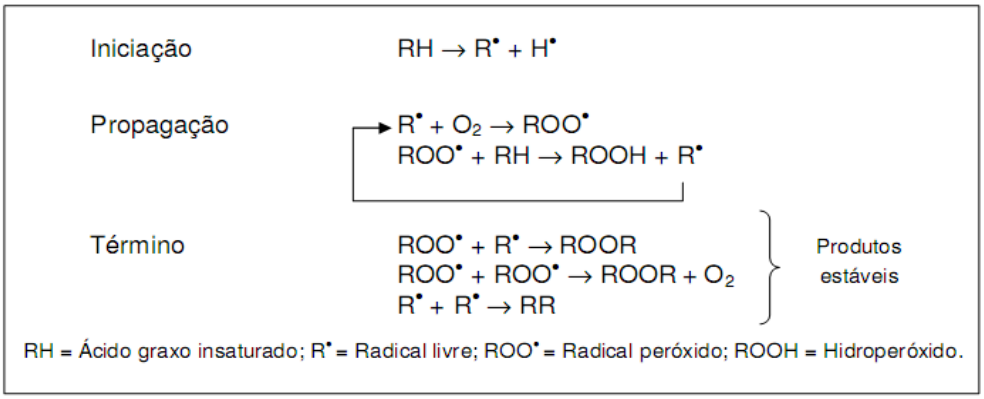
Na maioria dos óleos graxos, as múltiplas ligações duplas têm uma configuração metilênica interrompida, apresentada na Figura 3.7. Contudo, o arranjo conjugado das múltiplas insaturações olefínicas é o mais termodinamicamente estável devido à estabilização parcial provocada pela deslocalização dos elétrons da ligação pi. O rearranjo espontâneo da configuração metilênica interrompida para a configuração conjugada não ocorre em temperaturas baixas devido à alta energia de ativação associada com a quebra e reestruturação das ligações pi (SwRI, 2005).

Fonte: SwRI (2005)

Figura 3.7: Configurações das ligações duplas no ácido linolênico

3.3.2 - Mecanismo de oxidação do biodiesel

Desde meados da década de cinquenta, o mecanismo da oxidação das cadeias hidrocarbônicas de óleos e gorduras já é estabelecido. O processo de oxidação segue o mecanismo clássico de oxidação via radical livre. A oxidação do biodiesel ocorre segundo um conjunto de etapas de reações divididas em iniciação, propagação e terminação conforme esquematizado na Figura 3.8.



Fonte: SwRI (2005)

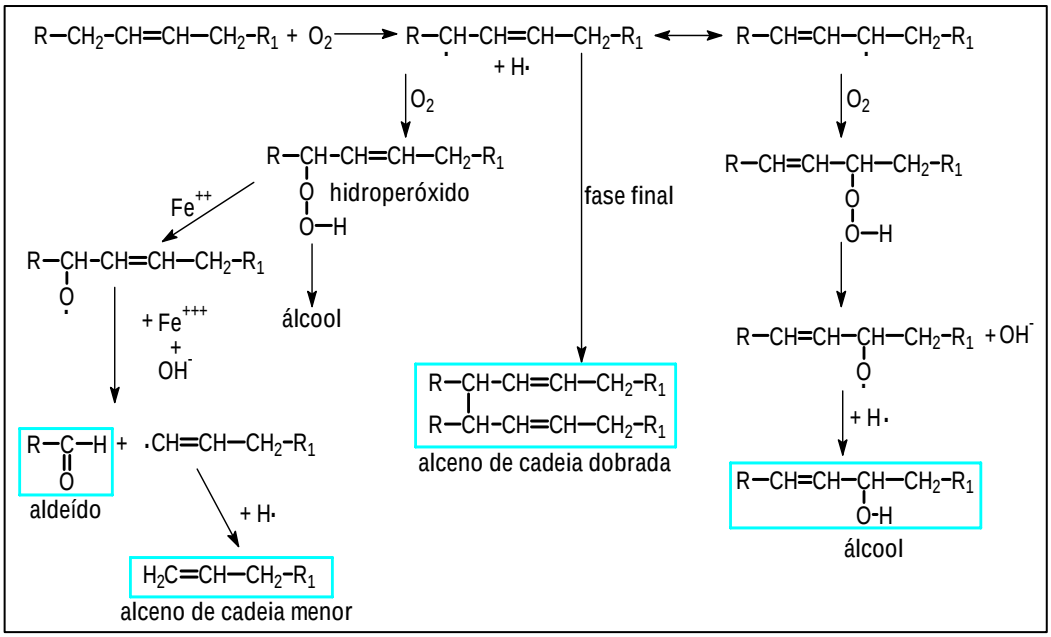
Figura 3.8: Etapa das reações de peroxidação

Conforme a Figura 3.8, a primeira etapa indica a reação de iniciação e abrange a remoção de um hidrogênio de um átomo de carbono produzindo um radical livre de base carbônica. Essa remoção ocorre por meio de agentes iniciadores, tais como, temperatura (caso ela seja uma das variáveis do processo), radiação UV, os peróxidos presentes no meio reacional ou metais, por exemplo. Se uma molécula de oxigênio estiver presente, a reação seguinte para formar um radical peróxido é bem rápida. O radical peróxido não é tão reativo quanto o radical de base carbônica, mas é suficientemente reativo para abstrair, rapidamente, outro hidrogênio da cadeia carbônica para formar outro radical carbônico e um hidroperóxido (ROOH). O novo radical carbônico pode então reagir com oxigênio molecular e continuar o ciclo de propagação. Essa reação em cadeia termina quando dois radicais livres (carbônico ou peróxido) reagem um com o outro na etapa de terminação (SwRI, 2005).

A natureza exata da etapa de iniciação não é inteiramente compreendida, embora seja conhecido que essa etapa é favorecida por radicais, como aquele produzido pela decomposição de hidroperóxidos pré-formados catalisados por metais. Os hidroperóxidos estão frequentemente presentes em óleos e gorduras cujas condições de estocagem e manuseio são muito ruins. Esses hidroperóxidos formados são alílicos a insaturação olefínica e instáveis, transformando se rapidamente em outros compostos (GUNSTONE, 1984).

De maneira simplificada, é mostrada na Figura 3.9 a reação de peroxidação e os possíveis subprodutos formados devido às condições reacionais. Por exemplo, se algum produto contendo íons Fe^{3+} em meio alcalino estiver presente durante a reação, os produtos predominantes na etapa de terminação serão os aldeídos e radicais livres carbônicos de cadeias que, em meio ácido, geram alcenos de cadeias menores.

Uma vez formados, os hidroperóxidos se decompõem para formar, principalmente aldeídos como hexenal, heptenal e propanal, e álcoois alifáticos. Os aldeídos, diante de agentes oxidantes fracos, são oxidados a ácidos carboxílicos, como o ácido fórmico e formiatos de alquila. Por isso, o aumento da acidez é sempre um resultado da oxidação de óleos graxos e biodiesel devido à formação de ácidos graxos de cadeias alifáticas menores (SwRI, 2005).



Fonte: KOCHHAR *et al*. (2004)

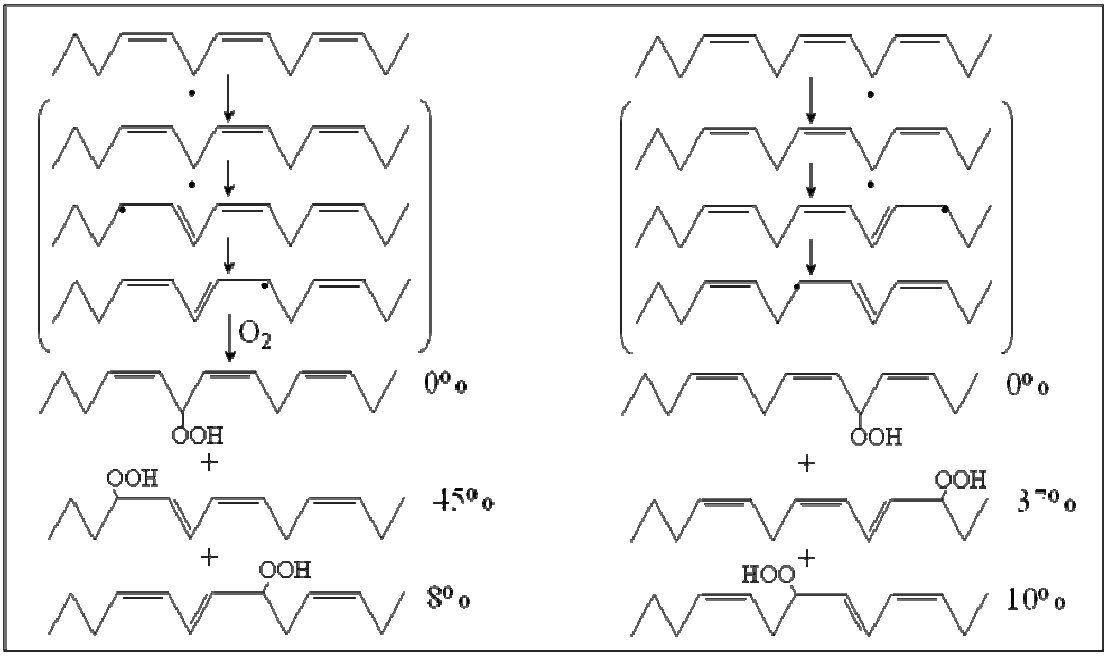
Figura 3.9: Oxidação de ésteres na posição alílica e possíveis produtos obtidos

3.3.3 - Abstração de hidrogênios

Os hidrogênios ligados a carbonos alílicos à insaturação olefínica são mais facilmente abstraídos do que os hidrogênios ligados a carbonos não-alílicos ou a carbonos envolvidos na insaturação olefínica. Isso ocorre devido à estabilidade da ressonância do sistema pi de elétrons no grupo olefina adjacente, o que torna o hidrogênio do carbono alílico propriamente dito mais positivo e, portanto, mais fácil de ser abstraído quando na presença de agentes iniciadores da oxidação. Carbonos alílicos a dois grupos olefinas são extremamente suscetíveis à abstração de hidrogênio (SwRI, 2005).

Na figura 3.10, são mostradas as posições do radical livre nos dois carbonos mais suscetíveis para que a reação ocorra, os radicais livres formados e os hidroperóxidos resultantes, usando como substrato, uma cadeia alifática contendo o mesmo número de insaturações que o ácido linolênico (18:3).

Como pode se observar, os hidroperóxidos resultantes conservam o mesmo nível de insaturações olefínicas que a cadeia do ácido graxo original, mas com uma importante diferença: dois terços do total de possíveis hidroperóxidos têm polinsaturações que não são totalmente metilênicas-interrompidas, mas contêm um dieno conjugado. Os dienos conjugados concentram a carga negativa em torno das suas ligações pi e, conforme o raciocínio da abstração de hidrogênios, o hidrogênio do carbono alílico ao dieno conjugado fica mais positivo e mais suscetível à abstração. Seguindo o raciocínio do mecanismo de oxidação apresentado na Figura 3.8, é exatamente nessa posição que o hidroperóxido forma-se preferencialmente. O mesmo acontece quando o ácido linoléico (18:2) é oxidado.



Fonte: SwRI (2005)

Figura 3.10: Possíveis posições do radical livre

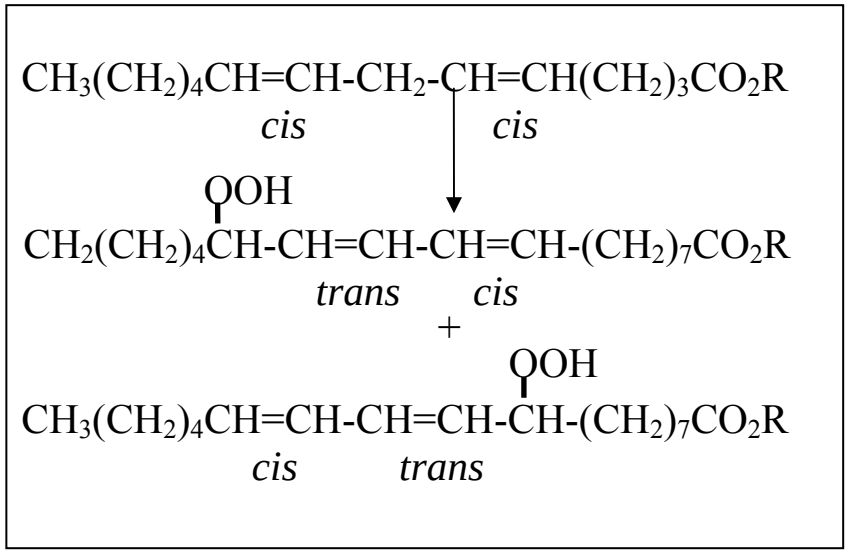
A taxa de oxidação de ácidos graxos polinsaturados e puros como medida do consumo de oxigênio em sistemas fechados é proporcional ao número de carbonos bialílicos presentes. Quando o teor dos ácidos linoléico (18:2) e linolênico (18:3) no biodiesel aumenta, a estabilidade à oxidação diminui. Se o biodiesel for modificado quimicamente para reduzir a

polinsaturação por meio de métodos como a hidrogenação, a estabilidade à oxidação aumenta (SwRI, 2005).

3.3.4 - Isômeros cis e trans

Como a reação de oxidação consiste simplesmente da abstração do hidrogênio do grupo metilênico ativado seguida da formação de peróxido, pode-se esperar um equilíbrio das formas *cis-cis* e *cis-trans* na mistura, pois existem, para cada insaturação, duas posições para a formação dos peróxidos. Isso explica a instabilidade de hidroperóxidos quando isolados de uma mistura reacional: são revertidos para uma mistura de dois hidroperóxidos. A conversão para isômero *trans-trans* ocorre quando os reagentes são estocados sob vácuo, em temperaturas em torno de -50 ºC (GUNSTONE, 1984).

Neste caso, a ligação dupla (ou etilênica) é mantida intacta e nenhum dímero é formado. A insaturação, embora mantida intacta, é transformada da forma *cis* para a *trans* na isomeria geométrica, sendo a *trans* a forma mais estável. Na figura 3.1, são indicados os possíveis hidroperóxidos formados quando uma olefina *cis-cis* é transformada em uma *cis-trans.*



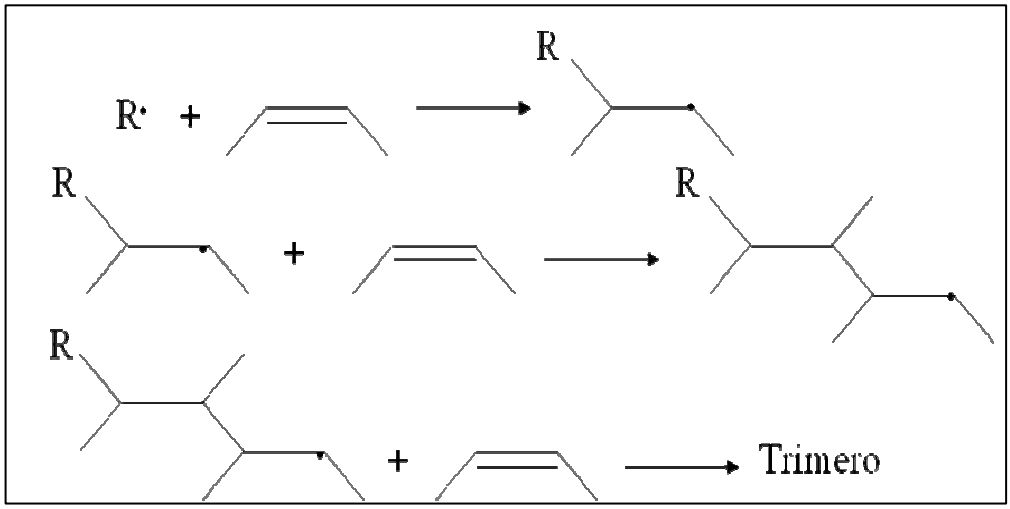
Fonte: WEXLER (1964)

Figura 3.11: A formação dos isômeros *cis-trans*

3.3.5 - Polimerização oxidativa e vinilica

Com a decomposição dos hidroperóxidos, uma ligação entre cadeias de ácidos graxos pode ocorrer, formando espécies de alta massa molecular, porém as espécies poliméricas raramente se tornam maiores que trímeros e tetrâmeros. Na presença de oxigênio, cadeias de ácidos graxos são ligadas entre si por ligações do tipo C-O-C e C-C. Quando a decomposição do hidroperóxido ocorre sob uma atmosfera inerte ou sob temperaturas elevadas, as ligações do tipo C-C são observadas nos polímeros resultantes.

A polimerização vinilica tem sido proposta como um mecanismo por meio do qual oligômeros de elevada massa molecular de óleos ou ésteres graxos podem ser formados. Neste mecanismo, que pode ser observado na Figura 3.12, um radical carbônico livre ataca diretamente um carbono olefínico para criar uma ligação C-C e um outro radical livre. O radical carbônico pode abstrair um hidrogênio de uma outra molécula ou continuar o processo, sendo adicionado a um outro carbono olefínico de um óleo ou éster graxo. Estas etapas de reação não ultrapassam a formação de tetrâmeros, como já mencionado. Entretanto, a literatura não explica como um radical livre carbônico pode atuar em tais reações na presença de oxigênio em concentração significativa (SwRI, 2005).



Fonte: SwRI (2005)

Figura 3.12: Etapas de reações da polimerização vinílica

3.4 - Medida da estabilidade à oxidação

Para a medida da estabilidade a oxidação do biodiesel existem duas possibilidade: aplicação dos métodos tradicionais do óleo diesel ou métodos padrões de análise de óleos e gorduras.

Algumas referências citam que os métodos ASTM tradicionais aplicados à estabilidade a estocagem do diesel podem ser usados na avaliação do biodiesel e as sua misturas. Entretanto, estes testes só podem ser empregados após algumas modificações. Embora Stavinoha et al. (1998, 1999, 2000) recomendem os métodos modificados baseados nas normas ASTM D 2274 (Oxidation Stability of Distillate Fuel Oil (Accelerated Method)), D 4625 (Diesel Storage Stability at 43 °C) ou ASTM D 6468 (High Temperature Stability of Distillate Fuels) para aplicação ao biodiesel, o método D 2274 mostrou pouca precisão em correlacionar dados industriais (MONYEM *et al*., 2000; GILES, 2003; WESTBROOK, 2003). Segundo outros autores, ambos os métodos D 2274 e D 6468 não são adequados para o biodiesel (BONDIOLI *et al.*, 2002). Dentre os 3 métodos sugeridos, o D 4625 é o que apresenta uma boa correlação com o comportamento do biodiesel e pode ser utilizado para a avaliação da estabilidade à estocagem do deste produto(WESTBROOK, 2003; GILES, 2003). Este método, porém, requer longos períodos de teste impedindo que ele seja adaptado a um rápido monitoramento da estocagem do combustível (MONYEM *et al*., 2000; STAVINOHA *et al*., 2000; BONDIOLI *et al*., 2002).

A química da degradação do biodiesel é a mesma que a do óleo graxo do qual ele é derivado, o mecanismo envolve apenas o ataque do oxigênio à cadeia hidrocarbônica do óleo e do biodiesel. A ligação dupla não sofre alteração durante a reação de transesterificação.

Desta forma, e considerando que os métodos tradicionais do óleo diesel não são viáveis, os métodos padrões para óleos e gorduras têm sido os mais utilizados.

Dentre eles, o mais usado é o que se baseia no parâmetro Oil Stability Index (OSI) e, para o biodiesel, o método é baseado na norma da American Oil Chemists' Society (AOCS) método Cd 12b-92 (VERLEYEN *et al.,* 2005). A análise do OSI pode ser feita pelo Rancimat ou em outro instrumento de determinação da estabilidade oxidativa. O projeto Biodiesel Stability (BIOSTAB) estabeleceu as bases do método EN 14112 Fat and Oil Derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of Oxidation Stability (Accelerated Oxidation Test) e define métodos de avaliação da estabilidade à estocagem e estabilidade térmica basedos na análise do OSI. O método EN 14112 é equivalente ao padrão AOCS Cd

12b-92 (PRANKL, 2002; 2005). Em 2006, o método EN 14112 foi incorporado à norma ASTM D 6751 para a especificação do biodiesel nos EUA onde o valor mínimo para o OSI é de 3h. Existe uma boa correlação entre o OSI, a acidez, teor de éster e ácido linolênico (BONDIOLI *et al*., 2002; LACOSTE *et al*., 2003).

A medida do OSI pode ser empregada para monitorar a degradação do biodiesel em condições de estocagem simulando o método ASTM D 4625 (Diesel Fuel Storage Stability at 43°C) (DU PLESSIS *et al*., 1985; BONDIOLI *et al*., 1995; MITTELBACH *et al*., 2001; LACOSTE *et al*., 2003).

Diversos trabalhos têm sido realizados questionando a temperatura na qual são realizados os testes de estabilidade à oxidação segundo a norma EN 14112. São sugeridas temperaturas mais baixas entre 60 °C e 90 ºC, do que a proposta de 110 ^{o}C, especialmente, quando existe uma grande concentração de poliinsaturados na estrutura do biodiesel (STAVINOHA *et al*., 2000; DUNN *et al*, 2003, DUNN 2005, 2008).

Os estudos mostraram ainda que existem limitações do método para predizer a estabilidade da estocagem sob condições realísticas, ou seja, baixa temperatura e pouco contato com o ar.

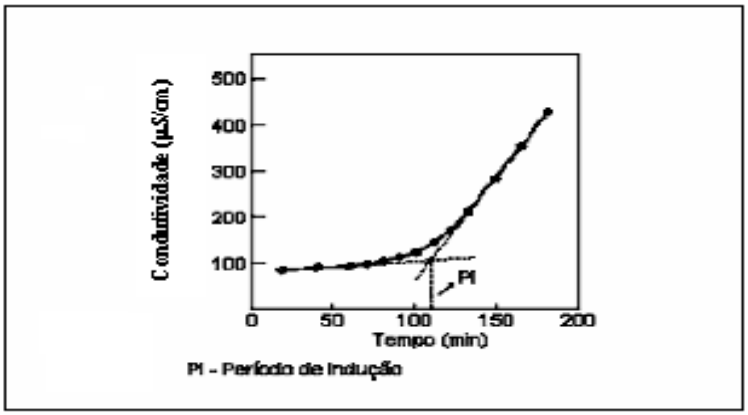
A ANP especifica a norma EN 14112 (ver Tabela 3.4) para a determinação da estabilidade à oxidação do biodiesel. Nesta norma é utilizado o equipamento Rancimat. , cujo principio foi originalmente desenvolvido por HADORN & ZURCHER em 1974 e expressa a estabilidade à oxidação dos ácidos graxos em termos de período de indução (PI) na formação de ácidos orgânicos voláteis resultantes de condições de oxidação aceleradas, sendo o valor mínimo estipulado pela norma de PI de 6h.

Neste método, uma amostra do biodiesel é mantida em um vaso de reação, a temperatura de 110 ºC e sob um fluxo de ar constante. Neste momento começam a se formar os peróxidos, que são os principais produtos formados na primeira etapa de oxidação do biodiesel. Com o processo de oxidação continuada, são formados compostos orgânicos voláteis, dentre estes, ácidos orgânicos de baixa massa molecular, principalmente, o ácido fórmico e em menor concentração, os ácidos acético, capróico, propiônico, butírico e valérico, dependendo do tipo de amostra analisada. Estes compostos são transportados pelo fluxo de ar para o recipiente contendo água destilada, onde a presença dos ácidos orgânicos é então detectada pelo aumento da condutividade no sistema.

Inicialmente o aumento da condutividade é lento. A partir de um determinado momento observa-se um aumento abrupto da condutividade sendo este instante denominado período de

indução (PI) que significa o fim da etapa de iniciação e o início da etapa de propagação do processo de oxidação, conforme citado na Figura 3.8.

Para calcular o PI a partir da curva de condutividade elétrica (µs) vs tempo, constroem-se duas linhas (a tangente de inclinação e a outra tangente nivelada à curva) que se interceptam num ponto que corresponde na escala de tempo ao período de indução (Figura 3.13). Abaixo deste ponto, praticamente, não existe formação de compostos secundários de oxidação, enquanto que acima do mesmo ocorre rápido aumento da taxa de oxidação, do índice de peróxido, da absorção de oxigênio e de formação de voláteis. O Rancimat apresenta o resultado já calculado do período de indução (ANTONIASSI, 2001).



Fonte: ANTONIASSI (2001).

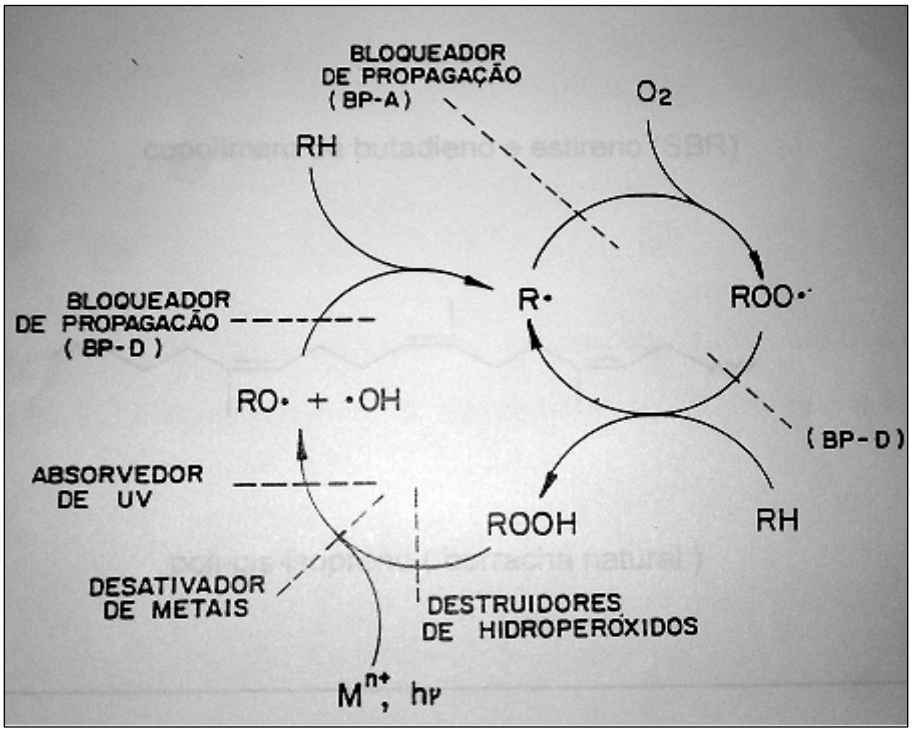
Figura 3.13: Curva típica de condutividade elétrica vs tempo para a determinação do período de indução

3.5 - Antioxidantes

Os antioxidantes apresentam-se como alternativa para prevenir a degradação do biodiesel, uma vez que são substâncias capazes de retardar ou reduzir a velocidade de oxidação. Os seus uso e mecanismos de atuação têm sido amplamente estudados.

Os antioxidantes têm diferentes modos de atuação quando colocados na presença de biodiesel: podem bloquear a etapa de propagação, destruir os hidroperóxidos, absorver luz ultravioleta ou minimizar o efeito da ação de metais, conforme ilustrado na Figura 3.14 Mesmo com diversos modos de atuação, o que se observa é o aumento do PI do biodiesel quando na presença de antioxidantes. Em todos os casos, eles interrompem o tempo da seqüência de propagação, aumentando o tempo da etapa de terminação (GUNSTONE, 1984).

Durante o processo de oxidação, o antioxidante nada influi na etapa de iniciação, pois essa etapa ocorre devido à ativação da cadeia hidrocarbônica do biodiesel por peróxidos do próprio biodiesel ou do óleo do qual ele é proveniente. O antioxidante atua na etapa de propagação, onde os peróxidos e hidroperóxidos são formados. Ele é combinado ao peróxido formado nessa etapa e, durante o ciclo de reações da etapa de propagação, a formação de hidroperóxidos é retardada ou impedida, aumentando consideravelmente o período de indução. Quando contém substâncias passivadoras (ou desativadoras) de metais, ocorre inibição da atividade catalítica de metais dispersos e das superfícies metálicas em contato com o biodiesel, eliminando ou retardando a oxidação.



Fonte: CIBA – GEIGY QUÍMICA S. A (1991)

Figura 3.14 - Ciclo de autoxidação e mecanismos de ação antioxidante

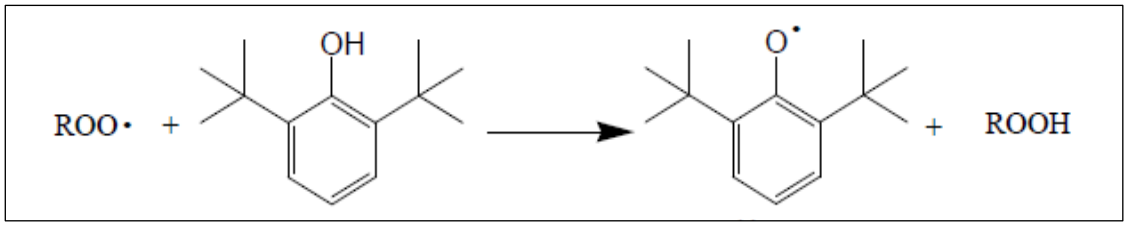
.

Os antioxidantes podem ser naturais ou sintéticos. Exemplos de antioxidantes naturais são os tocoferóis e os tocotrienóis (são quatro espécies de cada um, α, β, γ, δ) e, dentre os sintéticos estão butil-hidroxitolueno (BHT), butil-hidroxianisol (BHA), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG). Os piroimidinois possuem o grupo dialquilamino, um forte doador de elétrons, e os piroindinols são antioxidantes sintéticos extremamente eficazes (KNOTHE, 2007).

As estruturas dos antioxidantes são bastante diversas e estão disponíveis no mercado sistemas com mais de um componente: antioxidantes primários e secundários.

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

O mecanismo de ação dos antioxidantes primários encontra-se de uma forma simplificada na Figura 3.15.



Fonte: FRANKEL, 1980

Figura 3.15: Antioxidante primário: o peróxido reativo ⇨ o radical fenoxi estável

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

- Agentes quelantes – complexam íons metálicos, principalmente cobre e ferro, que catalisam a oxidação do biodiesel. Um par de elétrons não compartilhado na sua estrutura molecular promove ação de complexação. Os mais comuns são ácido cítrico e seus sais, fosfatos e sais de ácido etileno diamino tetra acético (EDTA).
- Removedores de oxigênio – atuam capturando o oxigênio presente no meio através de reações químicas estáveis, tornando-os, consequentemente, indisponíveis para atuar como propagadores da autoxidação. Ácido ascórbico e palmitato de ascorbila são os melhores exemplos deste grupo.
- Compostos que decompõem os hidroperóxidos - formam produtos finais estáveis, como a goma (polímero) em determinadas condições.
- Compostos que regeneram os antioxidantes primários – como o ácido ascórbico, que regenera o α-tocoferol.

- Sinergistas - são substâncias com pouca ou nenhuma atividade antioxidante, que podem aumentar a atividade dos antioxidantes primários quando usados em combinação adequada com eles, sendo o ácido cítrico o mais conhecido. Alguns antioxidantes primários, quando usados em combinação, podem atuar sinergisticamente.

3.6 - Espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Técnicas espectroscópicas têm-se mostrado como sendo adequadas para se avaliar a qualidade de combustíveis de forma rápida, precisa e não destrutiva. Na literatura científica é possível encontrar diversos trabalhos onde ferramentas espectroscópicas foram utilizadas na avaliação de parâmetros de biodiesel, tal como a espectroscopia no infravermelho (IV) que pode ser usada também para quantificar o percentual de biodiesel presente em misturas biodiesel: óleo diesel. (ZAGONEL, 2000; OLIVEIRA *et al.*, 2006).

A espectroscopia no infravermelho mede a transição entre estados vibracionais que ocorrem quando uma molécula absorve energia na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Os diferentes grupos funcionais e os seus tipos de ligações têm frequências e intensidades de absorção distintas no infravermelho (SILVERSTEIN, 1998).

Todos os espectros dos ésteres de óleos vegetais apresentam bandas intensas na região de 1740 cm^{-1}, referente à freqüência de estiramento do grupo carbonila (C=O), característico dos ésteres. Os ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos de cadeia longa apresentam também um padrão com três bandas próximas de 1100 cm^{-1}. A banda próxima a 1160cm^{-1} indica a ligação C-O-C. Observa-se uma diferença significativa na intensidade da banda da região de 3000 cm^{-1}, referente ao estiramento do hidrogênio de carbono insaturado por ligação dupla (C=C-H).

Georgiev et al. (2006), utilizaram a técnica de FTIR para monitorar a ação do antioxidante 2, 6-di-terc-butil 4 metil fenol utilizado na aditivação de óleo de transformador, observando a banda da hidroxila(-OH) na região de 3600 cm^{-1}.

Knothe (2007) faz referência ao uso da técnica de FTIR na análise de produtos de degradação formados durante a oxidação acelerada, tais como, produtos secundários de oxidação, hidrólise e formação de compostos carboxílicos, baseado no monitoramento das bandas de carbonila (C=O) e na banda da hidroxila (O-H).

No levantamento bibliográfico realizado não foram encontrados outros trabalhos sobre o emprego da técnica de FTIR no acompanhamento da degradação oxidativa de biodiesel com e sem antioxidantes.

Por outro lado, o FTIR tem sido usado extensivamente no monitoramento das misturas óleo diesel-biodiesel com vista a determinar o teor de biodiesel na mistura e adulterações. Uma possível adulteração é a utilização de óleo vegetal em substituição total ou parcial do biodiesel. (OLIVEIRA *et al*., 2006; MAHAMUNI *et al*., 2009; SOARES *et al*., 2009).

Capítulo 4 - Materiais e métodos

4.1 - Biodiesel utilizados

Os dois biodiesel foram produzidos a partir do óleo de soja sem aditivos, por transesterificação sendo um metilico e outro etílico. O metilico foi produzido na planta piloto do Instituto Virtual Internacional de Mudanças Globais (IVIG/COPPE/UFRJ) usando óleo de soja refinado, adquirido no mercado. O etílico da FERTIBOM Indústrias LTDA (CATANDUVA/SP); produzido por um processo patenteado, chamado de transesterificação máxima. Após serem produzidos os 2 biodiesel foram acondicionados em bombonas plásticas de 5 litros e mantidos congelados em freezer. Durante o transporte do biodiesel da FERTIBOM (CATANDUVA/SP) até a UFRJ, as bombonas foram acondicionadas em gelo seco para que não houvesse uma pré-oxidação.

Algumas propriedades dos biodiesel usados nos testes encontram-se na Tabela 4.1. As propriedades foram determinadas segundo as normas mencionadas na Tabela 3.4. O ponto de névoa foi obtido de acordo com a norma ASTM D 2500.

Como pode ser visto na Tabela 4.1 o biodiesel IVIG encontra-se, em relação à estabilidade a oxidação, fora da especificação. Esta não conformidade pode estar relacionada ao processo de transesterificação realizado para a obtenção do biodiesel, pela presença de algum agente iniciador do processo de oxidação, tais como, metais ou peróxidos contidos no óleo de soja refinado utilizado como matéria prima. Apesar disso foi utilizado nos testes já que seria aditivado com antioxidantes e os resultados obtidos são apenas comparativos.

Tabela 4.1. Propriedades dos biodiesel IVIG e FERTIBOM

Propriedades	Biodiesel		ESPECIFICAÇÃO
	IVIG	FERTIBOM	
Estabilidade à oxidação(h)	0,17	6,18	6
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,28	0,23	0,5
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C) (1)	-4	-7	19
Ponto de névoa (°C) (1),(2)	0	-3	Não tem
Teor de metanol/etanol (% massa) (1)	0,1	0,1	0,2

Nota:
(1) Determinações realizadas no Laboratório LABCOM/EQ/UFRJ.
(2) Segundo norma ASTM D 2500.

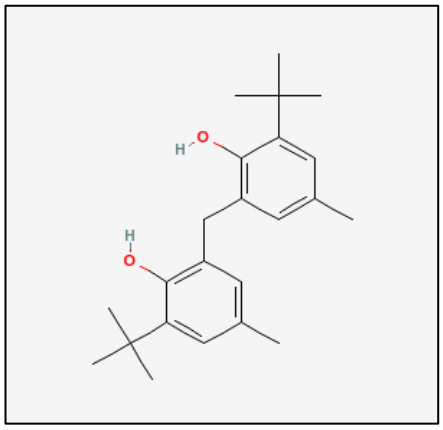
4.2 - Antioxidantes avaliados

Com o intuito de aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja, que é reconhecidamente instável, tendo em vista o número de insaturações presentes na sua molécula, foram avaliados três aditivos antioxidantes comerciais:

Os antioxidantes estudados são misturas e representam os mais comumente usados, seus nomes comerciais foram substituídos por siglas conforme será descrito e seus teores em massa (peso/peso) na fórmula encontram se entre parênteses:

⇨ Antioxidante A

- 2,2'-metileno-bis (4-metil-6-terc-butil fenol) (97%) (Figura 4.1),
- Estado físico: sólido,
- Ponto de fusão: 123 – 125 °C.

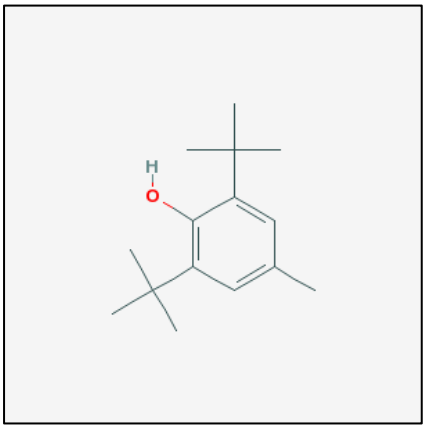


Fonte: Pubchem

Figura 4.1: 2, 2'-metileno-bis (4-metil-6-terc-butil fenol)

⇨ Antioxidante B – mistura de diversos fenóis, ou seja:

- 2, 6-di-terc-butil fenol (> 50%) (Figura 4.2),
- Fenol (< 1%),
- 2-terc-butil fenol (< 10%),
- 4-terc-butil fenol (< 10%),
- 2, 4-di-tert-butil fenol (2%),
- 2, 4, 6-tri-terc-butil fenol (< 20%),
- Estado físico: liquido,
- Ponto de ebulição: 265 °C.

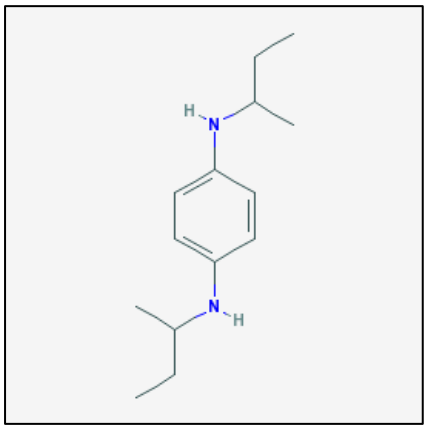


Fonte: Pubchem

Figura 4.2: 2, 6-di- terc-butil fenol

⇨ Antioxidante C - Este antioxidante é uma mistura de amina com fenóis, ou seja:

- N,N'-di-sec-butil-p-fenilenodiamina – (60- 40%) (Figura 4.3),
- 2, 6 di terc-butilfenol (< 40%),
- 2, 4, 6 tri terc-butilfenol (< 10%),
- 2 terc-butilfenol (< 10%),
- Fenol (< 1%),
- Xileno (< 5%),
- Estado físico: líquido,
- Ponto de ebulição: 159°C.



Fonte: Pubchem

Figura 4.3: N,N'-di-sec-butil-p-fenilenodiamina

As concentrações de antioxidante adicionados nos dois biodiesel testados foram de 500 e 1000 mg/Kg, em peso.

Os nomes comerciais foram substituídos por siglas, e os dois biodiesel sem aditivos, identificados como I0 (biodiesel IVIG) e F0 (biodiesel FERTIBOM). Foram adotadas as seguintes identificações para as aditivações feitas neste trabalho:

➢ IA500 e IA1000 – Biodiesel IVIG aditivado com 500 e 1000 mg/kg do antioxidante 2,2'-metileno-bis (4-metil-6-terc-butil fenol).

➢ IB500 e IB1000 - Biodiesel IVIG aditivado com 500 e 1000 mg/kg do antioxidante 2, 6-di-terc-butil 4 metil fenol.

➢ IC500 e IC1000 – Biodiesel IVIG aditivado com 500 e 1000 mg/kg do antioxidante N,N'-di-sec-butil-p-fenilenodiamina.

- FA500 e FA1000 - Biodiesel FERTIBOM aditivado com 500 e 1000 mg/kg do antioxidante 2,2'-metileno-bis (4-metil-6-terc-butil fenol).
- FB500 e FB1000 - Biodiesel FERTIBOM aditivado com 500 e 1000 mg/kg do antioxidante 2, 6-di-terc-butil 4 metil fenol.
- FC500 e FC1000 – Biodiesel FERTIBOM aditivado com 500 e 1000 mg/kg do antioxidante N,N'-di-sec-butil-p-fenilenodiamina.

Para cada concentração de antioxidante, foram preparadas 10 g de amostra, sendo que, para concentração de 500 mg/kg foram pesadas 0,0050 g de antioxidante e para 1000 mg/kg 0,0100 g. Esta massa de 10 g é suficiente para os testes em duplicata no Rancimat (6 g) e para a determinação de índice de acidez, também em duplicata (2 g). As amostras foram preparadas e avaliadas logo em seguida.

4.3 - Ensaios de estabilidade à oxidação

O ensaio de estabilidade oxidativa foi realizado nas amostras dos dois biodiesel com e sem aditivação de antioxidante sendo utilizado para a realização do ensaio, o equipamento Rancimat modelo 743, da Mettler no modo automático (Figura 4.4). Para a execução deste ensaio foram feitas análises no mínimo em duplicata, com as seguintes condições de análise:

- ✓ Tipo de atmosfera: ar
- ✓ Vazão de borbulhamento do ar: 10 L/h
- ✓ Temperatura: 110 ºC e 90 °C.
- ✓ Massa de amostra: 3 g ± 0,010 g

Figura 4.4: Rancimat modelo 743, Metrohm.

4.4 - Índice de acidez

As determinações do índice de acidez foram realizadas no mínimo em duplicata conforme norma EN 14104 nas amostras dos dois biodiesel com e sem aditivação, antes e depois do ensaio de estabilidade oxidativa nas duas temperaturas propostas.

As amostras foram tituladas com solução de alcoólica de hidróxido de potássio (KOH) 0,1 kg/mol, fatorada periodicamente (intervalos de 30 dias), utilizando como padrão primário biftalato de potássio previamente seco em estufa por 4 h a 110 °C. A massa de padrão pesada para a fatoração foi de 0,1000 g, com precisão de ±0,0010 g em balança analítica Sartorius, modelo TE 214 S e dissolvido em 100 mL de água destilada.

Para determinar o índice de acidez, foram pesadas 1,0 g de amostra, a qual foi acrescentada 25 mL de solução tolueno: álcool isopropílico: água destilada (100:99:1), previamente neutralizada com solução alcoólica de KOH 0,1 kg/mol. Em seguida, adicionou-se 2 gotas de fenolftaleína, e titulou-se com solução alcoólica de KOH fatorada 0,1 kg/mol até a total neutralização.

O índice de acidez é obtido pela relação:

IA = V*f*56, 1/P, onde:

IA = índice de acidez,

V = volume gasto de solução alcoólica fatorada de KOH 0,1 kg/mol,

f = fator de correção da solução alcoólica de KOH 0,1 kg/mol (f = 1,0100),

P = massa em gramas da amostra.

4.5 - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Para as leituras dos espectros das amostras de biodiesel foi utilizado o equipamento Spectrum One FTIR Spectrometer da Perkin Elmer (Figura 4.5) utilizando o método de Refletância Total Atenuada (ATR).

Condições nas quais foram obtidas as determinações dos espectros:

- ✓ Número de varreduras - 10 scans
- ✓ Resolução - 4,00 cm^{-1}
- ✓ Velocidade de varredura - 0,20 cm s^{-1}
- ✓ Temperatura – 20 ^{o}C
- ✓ Quantidade de amostra – ± 0,05g
- ✓ Faixa de comprimento de onda de: de 4000 a 600 cm^{-1}.

Figura 4.5: Espectrômetro Spectrum One FTIR, Perkin Elmer

Antes das leituras dos espectros das amostras foi coletado um branco (*background*), para eliminar ruídos de fundo e possíveis contaminações após procedimento de limpeza do prisma de ZnSe.

Para realização das leituras, as amostras foram dispostas diretamente no prisma, os espectros coletados, armazenados para a interpretação e cálculos feitos utilizado a ferramenta de cálculo do programa Spectrum versão 3.1.Os espectros foram analisados por faixas de número de onda de acordo com as bandas de interesse. As bandas de interesse referem se a possíveis produtos de oxidação formados no ensaio de estabilidade conforme Tabela 4.2.

Para o cálculo, das áreas e alturas das bandas, os espectros em transmitância foram convertidos automaticamente para absorbância com a ativação da ferramenta do programa, denominada "*toolbox*". Com esta ferramenta ativada, era possível, pela inserção dos valores das faixas de número de onda de interesse, determinar a área total (AT) e a altura total (HT).

Tabela 4.2: Bandas de interesse dos espectros analisados com as respectivas faixas de número de onda

Grupo funcional responsável pela vibração de interesse	**Faixa de número de onda (cm^{-1})**
Vibração - OH	3500 - 3200
Vibração – CH	3050 - 2750
Vibração – C=O	1750 - 1670
Vibração – CH_2	1490 - 1400
Vibração – CH_3	1395 - 1335
Vibração - O-C(O)-C	1310 - 1050
Vibração - C-O adjacentes a - C-C	1040 - 970

Capítulo 5 - Resultados e Discussões

5.1 - Período de indução (PI) do biodiesel:

Efeito da adição do antioxidante *vs* temperatura

Os valores inseridos nos gráficos são as médias obtidas no ensaio de estabilidade a oxidação realizada em duplicata e os antioxidantes estão referenciados da seguinte forma: A – bifenólico, B – fenólico e C – amínico.

5.1.1 - Biodiesel IVIG

Foi comparado o desempenho de cada antioxidante na concentração de 500 mg/kg e na concentração de 1000 mg/kg nas temperaturas de 110 °C e 90 °C no biodiesel IVIG. Os resultados encontrados de PI nas concentrações de 500 e 1000 kg/mg para as amostras são mostrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Resultados obtidos no ensaio de estabilidade a oxidação com o biodiesel IVIG nas concentrações de 500 e 1000 kg/mg, nas temperaturas de 110 °C e 90 °C

Identificação	**Período de indução (h)**			
	110° C	**Média**	**90°C**	**Média**
Sem antioxidante	0,17	0,17	1,75	1,76
	0,17		1,77	
500 mg/kg A	1,43	1,45	5,78	5,49
	1,47		5,20	
1000 mg/kg A	2,31	2,18	8,80	8,85
	2,05		8,89	
500mg/kg B	1,46	1,44	4,43	4,46
	1,42		4,49	
1000mg/kg B	1,82	1,84	6,89	6,80
	1,86		6,71	
500mg/kg C	4,24	4,26	13,84	13,86
	4,27		13,88	
1000 mg/kg C	6,16	6,26	23,25	22,74
	6,35		22,22	

Nas Figuras 5.1 e 5.2, são apresentados os gráficos com as médias obtidas na Tabela 5.1. As escalas utilizadas nos gráficos representados nas Figuras 5.1 e 5.2 são as mesmas com o objetivo de facilitar a comparação visual entre os dois casos e os antioxidantes identificados conforme citado no item 4.2 de materiais e métodos.

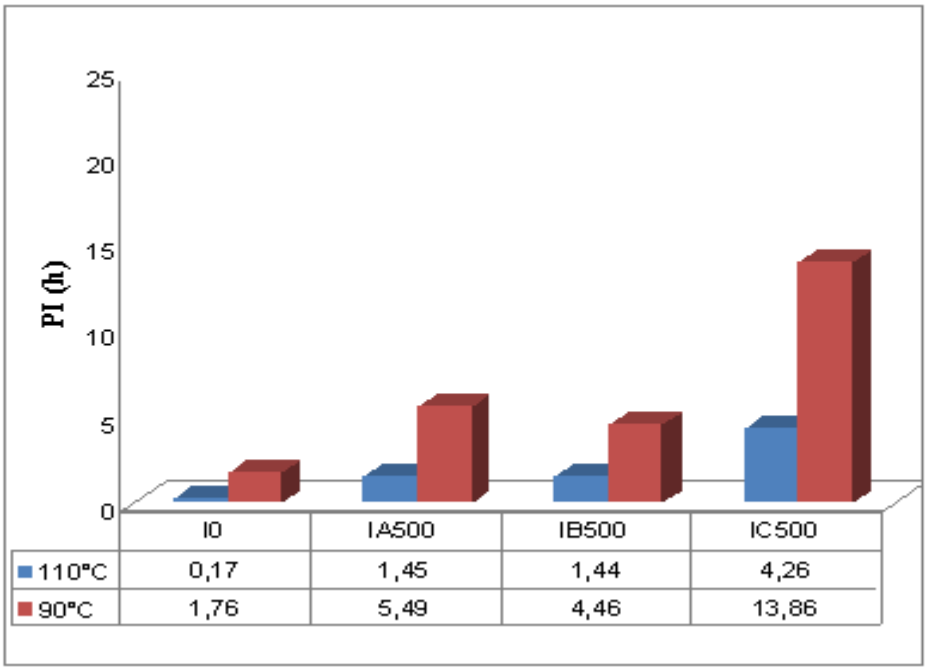


Figura 5.1: PI do biodiesel IVIG sem antioxidante e com 500 mg/kg de antioxidantes nas temperaturas de 90 °C e 110 °C

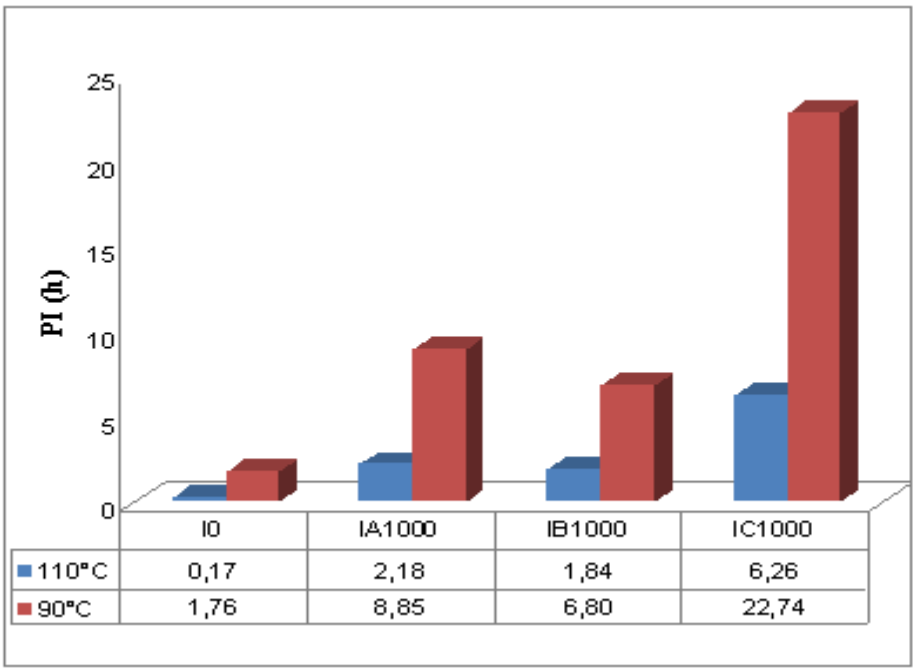


Figura 5.2: PI do biodiesel IVIG sem antioxidante e com 1000 mg/kg antioxidantes nas temperaturas de 90 °C e 110 °C

Analisando os resultados observa-se que:

- A adição dos antioxidantes aumenta nos casos estudados, o tempo de indução do biodiesel original.
- O aumento da concentração de antioxidante aumenta o PI, conforme o esperado.
- A temperatura do teste influencia no tempo de indução, havendo um aumento de PI quando a temperatura é reduzida de 110 °C para 90 °C, conforme o esperado.
- Dentre os antioxidantes avaliados, para este tipo de biodiesel, observa-se a seguinte ordem decrescente de atuação: C > A > B independente da concentração usada de antioxidante.
- O antioxidante amínico (C) é o mais eficiente do que o antioxidante contendo 2 anéis aromáticos, bifenólico (A). Este último, por sua vez, é superior ao antioxidante fenólico contendo apenas um anel (B).
- A temperatura do teste não alterou a ordem de atuação dos antioxidantes.

5.1.2 - Biodiesel FERTIBOM

Do mesmo modo que para o biodiesel IVIG, foi comparado o desempenho de cada antioxidante na concentração de 500mg/kg e na concentração de 1000 mg/kg no biodiesel FERTIBOM nas temperaturas de 110 °C e 90 °C. Os resultados encontrados de PI nas concentrações de 500 e 1000 kg/mg para as amostras são mostrados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Resultados obtidos no ensaio de estabilidade a oxidação com o biodiesel FERTIBOM nas concentrações de 500 e 1000 kg/mg, nas temperaturas de 110 °C e 90 °C

Identificação	**Período de indução (h)**			
	110° C	**Média**	**90°C**	**Média**
Sem antioxidante	6,19	6,18	25,16	25,17
	6,17		25,18	
500 mg/kg A	8,17	8,15	48,25	48,40
	8,13		48,54	
1000 mg/kg A	10,49	10,64	62,35	62,25
	10,78		62,15	
500mg/kg B	6,98	6,96	25,36	25,66
	6,94		25,96	
1000mg/kg B	8,92	8,69	33,44	33,30
	8,45		33,16	
500mg/kg C	7,38	7,36	38,38	38,55
	7,34		38,72	
1000 mg/kg C	9,07	8,90	41,45	41,43
	8,73		41,41	

Nas Figuras 5.3 e 5.4, são apresentados os gráficos com as médias obtidas na Tabela 5.2. As escalas utilizadas nos gráficos representados nas Figuras 5.3 e 5.4 são as mesmas com o objetivo de facilitar a comparação visual entre os dois casos e os antioxidantes identificados conforme citado no item 4.2 de materiais e métodos.

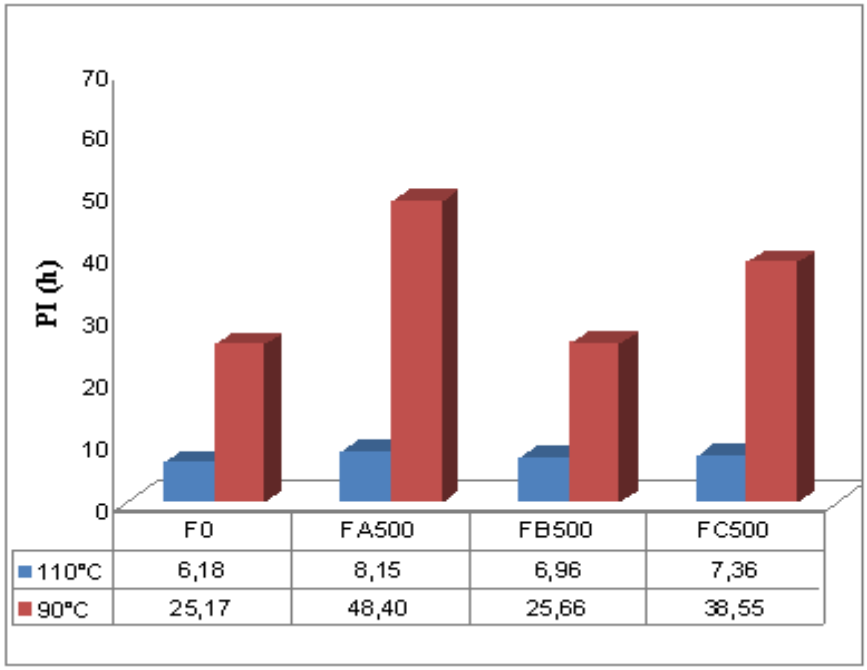


Figura 5.3: PI do biodiesel FERTIBOM sem antioxidante e com 500 mg/kg de antioxidantes nas temperaturas de 90 °C e 110 °C

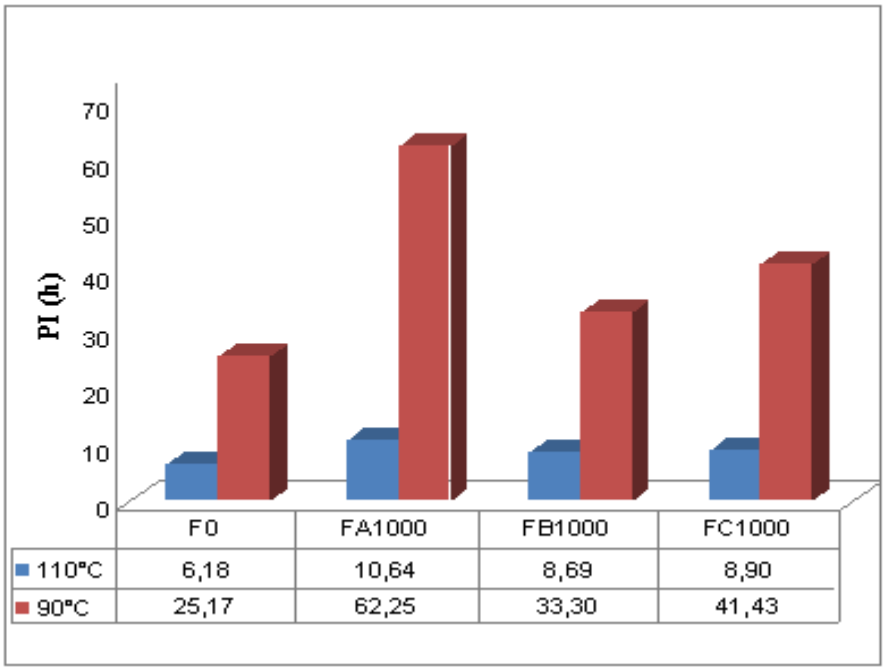


Figura 5.4: PI do biodiesel FERTIBOM sem antioxidante e com 1000 mg/kg de antioxidantes nas temperaturas de 90 °C e 110 °C

Observa-se que os resultados obtidos no biodiesel FERTIBOM são semelhantes aos do IVIG nos seguintes quesitos:

- A adição dos antioxidantes aumenta nos casos estudados, o tempo de indução do biodiesel original.
- O aumento da concentração de antioxidante aumenta o PI, conforme o esperado.
- A temperatura do teste influencia no tempo de indução, havendo um aumento de TI quando a temperatura é reduzida de 110 °C para 90 °C, conforme o esperado.
- A temperatura do teste não alterou a ordem de atuação dos antioxidantes.

A mudança no comportamento dos resultados é observada na ordem de atuação dos antioxidantes avaliados, notando-se:

- A ação dos antioxidantes em ordem decrescente: A > C > B independente da concentração usada de antioxidante.
- O antioxidante bifenólico (A) é mais eficiente do que o antioxidante amínico (C), que por sua vez é mais eficiente que o antioxidante fenólico (B).

Os resultados mostram que o efeito do antioxidante no PI é função de sua composição química e da composição química do biodiesel. Além disso, é possível aumentar o PI mesmo de um biodiesel no estado oxidado, como no caso do IVIG, colocando-o dentro da especificação do Regulamento Técnico ANP n° 4 de 03/02/2010, com o uso de uma quantidade adequada de antioxidante.

5.2 - Índice de acidez (IA) do biodiesel:

Efeito do antioxidante e da temperatura

O ensaio de índice de acidez foi realizado nas misturas biodiesel / antioxidante nas concentrações de 500 mg/kg e 1000 mg/kg recém preparadas, ou seja, antes do ensaio no Rancimat (AR).

5.2.1 - Biodiesel IVIG

Os resultados encontrados de IA nas concentrações de 500 e 1000 kg/mg para as amostras são mostrados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Resultados obtidos no ensaio de índice de acidez com o biodiesel IVIG concentrações de 500 e 1000 kg/mg, antes do Rancimat.

Identificação	**Indice de acidez (mg KOH/g)**	
	IA	**Média**
Sem antioxidante	0,34	0,34
	0,34	
500 mg/kg A	0,40	0,37
	0,34	
1000 mg/kg A	0,39	0,39
	0,39	
500mg/kg B	0,40	0,40
	0,40	
1000mg/kg B	0,40	0,40
	0,39	
500mg/kg C	0,40	0,40
	0,40	
1000 mg/kg C	0,45	0,42
	0,39	

Nas Figuras 5.5 e 5.6, são apresentados os gráficos com as médias obtidas na Tabela 5.3. As escalas utilizadas nos gráficos representados nas Figuras 5.5 e 5.6 são as mesmas com o objetivo de facilitar a comparação visual entre os dois casos e os antioxidantes identificados conforme citado no item 4.2 de materiais e métodos.

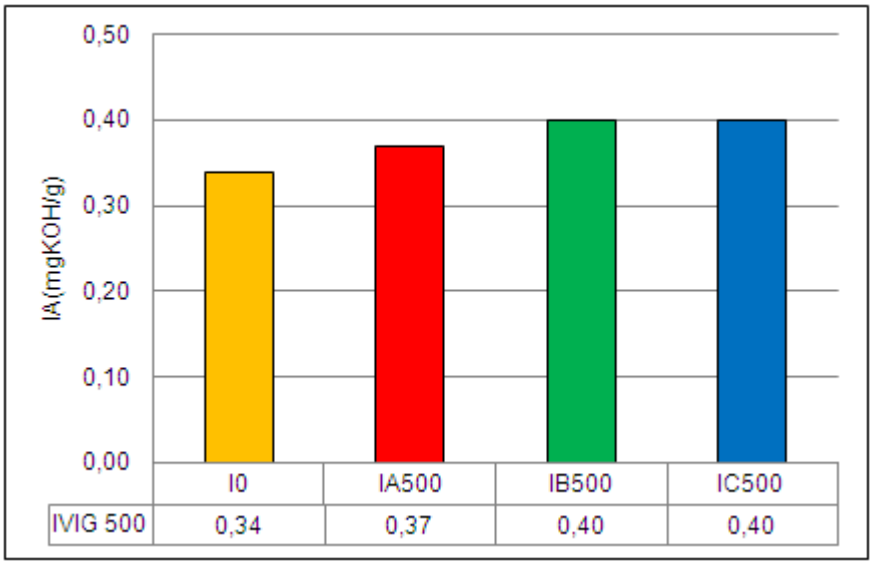


Figura 5.5: IA do biodiesel IVIG sem antioxidante e com 500 mg/kg de antioxidantes – AR

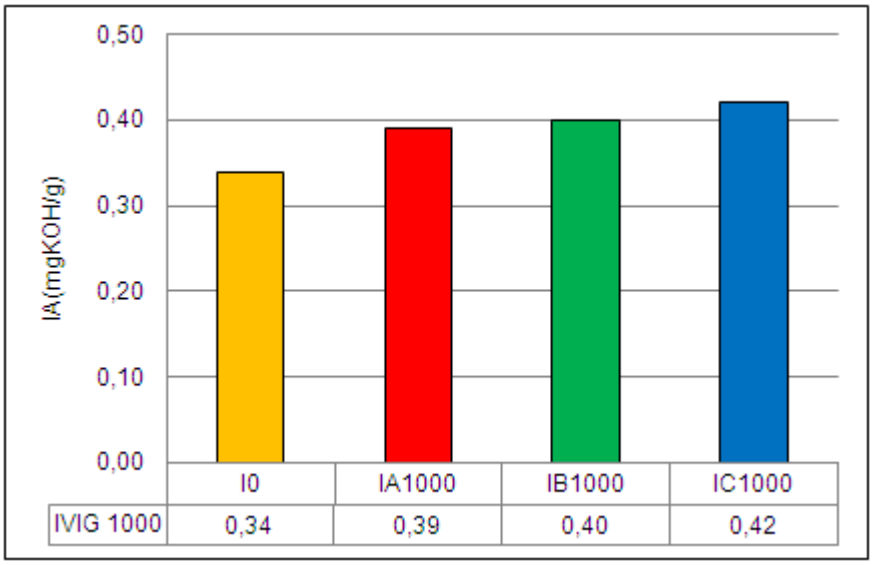


Figura 5.6: IA do biodiesel IVIG sem antioxidante e com 1000 mg/kg de antioxidantes – AR

Analisando os resultados observa-se que:

- A adição dos antioxidantes aumenta, nos casos estudados, o IA. Entretanto mesmo assim, o biodiesel estaria dentro da especificação do Regulamento Técnico ANP n° 4 de 03/02/2010, independente da concentração utilizada.
- Todos os antioxidantes atuam da mesma forma, ou seja, não há uma variação significativa entre os valores da acidez final.

5.2.2 - Biodiesel FERTIBOM

Os resultados encontrados de IA nas concentrações de 500 e 1000 kg/mg para as amostras são mostrados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Resultados obtidos no ensaio de índice de acidez com o biodiesel FERTIBOM concentrações de 500 e 1000 kg/mg, antes do Rancimat.

Identificação	**Indice de acidez (mg KOH/g)**	
	IA	**Média**
Sem antioxidante	0,28	0,28
	0,28	
500 mg/kg A	0,33	0,31
	0,28	
1000 mg/kg A	0,34	0,34
	0,34	
500mg/kg B	0,28	0,31
	0,34	
1000mg/kg B	0,32	0,34
	0,369	
500mg/kg C	0,34	0,34
	0,34	
1000 mg/kg C	0,40	0,40
	0,40	

Nas Figuras 5.7 e 5.8, são apresentados os gráficos com as médias obtidas na Tabela 5.4. As escalas utilizadas nos gráficos representados nas Figuras 5.7 e 5.8 são as mesmas com o objetivo de facilitar a comparação visual entre os dois casos e os antioxidantes identificados conforme citado no item 4.2 de materiais e métodos.

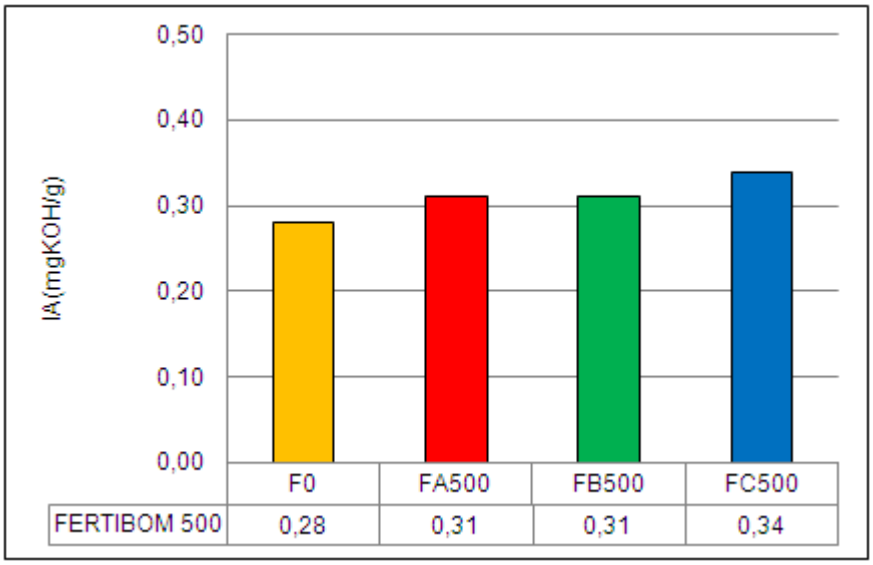


Figura 5.7: IA do biodiesel FERTIBOM sem antioxidante e com 500 mg/kg de antioxidantes – AR

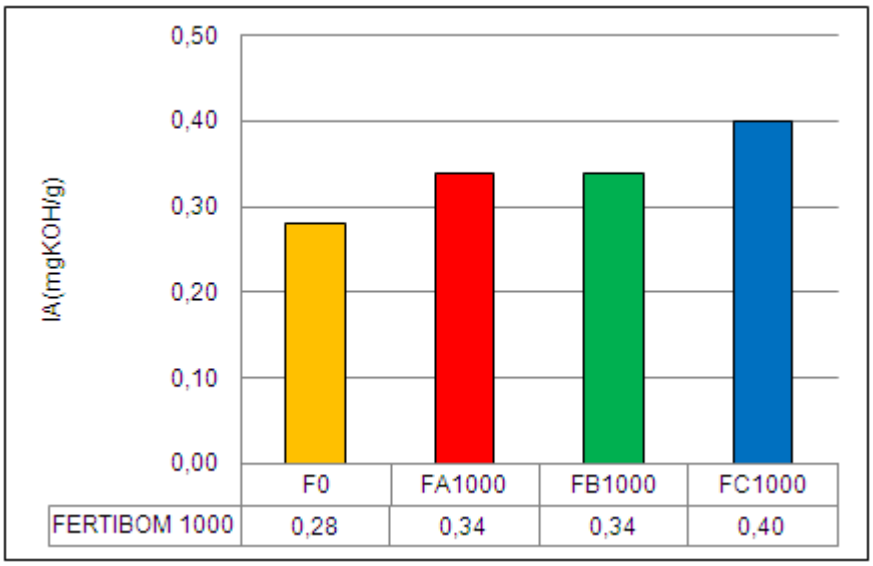


Figura 5.8: IA do biodiesel FERTIBOM sem antioxidante e com 1000 mg/kg de antioxidantes – AR

Analisando os resultados observa-se que:

- Da mesma forma que para o biodiesel IVIG, a adição dos antioxidantes aumenta nos casos estudados, o IA, e apesar disto, nos três casos o biodiesel continuaria dentro da especificação do Regulamento Técnico ANP n° 4 de 03/02/2010, independente da concentração utilizada.
- O comportamento do antioxidante bifenólico (A) e fenólico(B) são semelhantes e, com acidez final inferior ao do antioxidante amínico (C).

Os resultados de índice de acidez das misturas, biodiesel com antioxidantes mostram semelhança entre o biodiesel IVIG e o biodiesel FERTIBOM. Nos dois casos, a presença de antioxidante aumenta a acidez. Porém, no biodiesel FERTIBOM aditivado com antioxidante amínico (C), ocorre aumento do IA comparando-se com os outros dois antioxidantes, sinalizando que, a acidez após a adição do antioxidante é função do biodiesel.

5.3 - Espectroscopia no infravermelho - FTIR

5.3.1 - Antioxidantes

Foram obtidos os espectros dos antioxidantes puros e identificados os principais grupos funcionais conforme as Figuras: 5.9 a 5.11 e Tabelas 5.1 a 5.3.

Nos espectros podem ser observadas as bandas características dos componentes ativos de cada antioxidante: dois fenólicos e um amínico.

✓ Antioxidante A

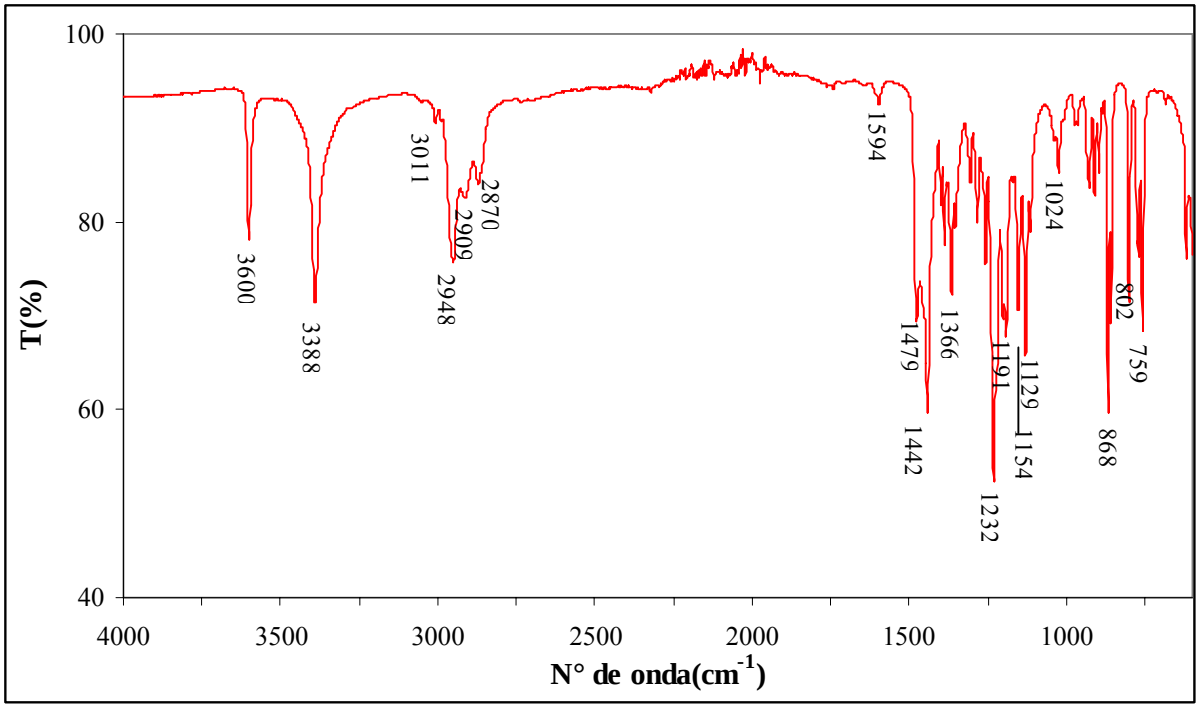


Figura 5.9: Espectro do antioxidante A = 2,2'-metileno-bis (4-metil-6-tert-butil fenol)

Tabela 5.5: Dados espectrais de IV do antioxidante A

Número de onda (cm^{-1})	**Vibração**
3600 e 3388	Estiramento da ligação O-H. A presença de duas bandas representa duas hidroxilas em posições diferentes.
3011	Estiramento da ligação C-H (C_{sp}^{2} – H).
2948, 2908 e 2870	Estiramento assimétrico e simétrico da ligação CH_3 e CH_2
1594	Vibração da ligação dupla C=C do anel aromático.
1479 e 1442	Deformação angular de cadeia - $(CH_2)_n$
1366	Deformação angular assimétrica do grupamento CH_3.
1232, 1191 e 1154	Deformação axial da ligação C–O em fenóis.
1129	Banda indicando a substituição em fenóis substituídos.
868, 802 e 759	Deformação angular C-H fora do plano.

✓ Antioxidante B

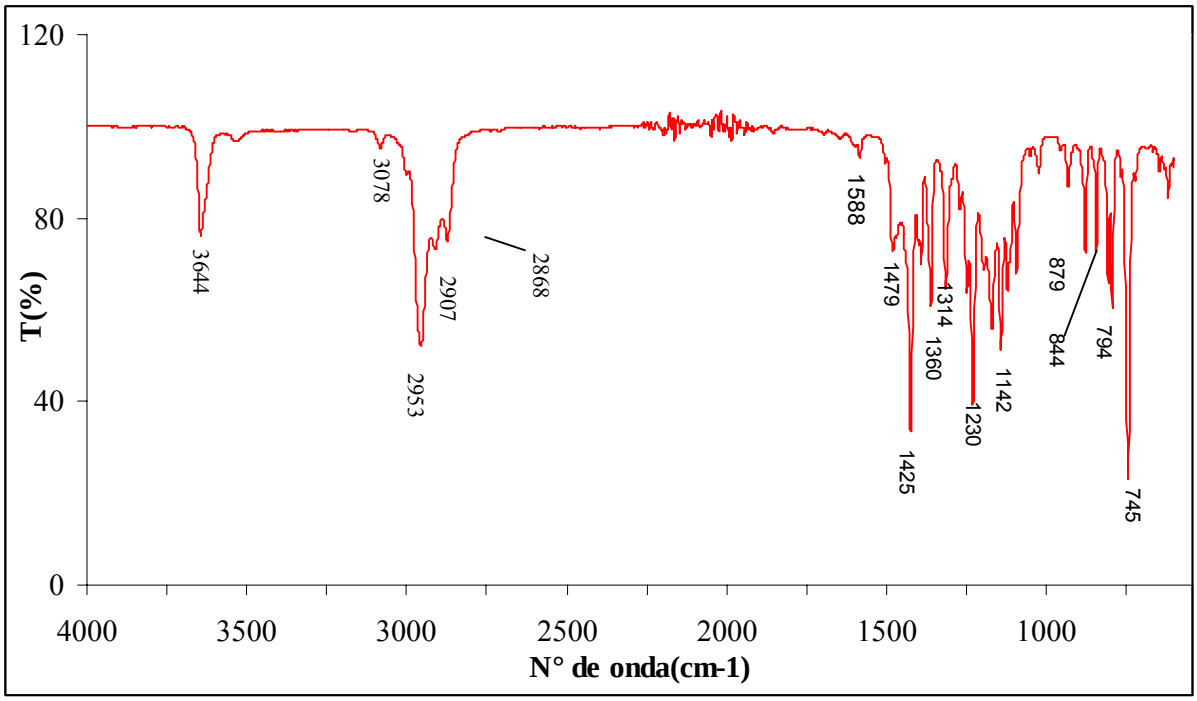


Figura 5.10: Espectro do antioxidante B = 2, 6 di-terc-b2, 6 di-terc-butil 4 metil fenol

Tabela 5.6: Dados espectrais de IV do antioxidante B

Número de onda (cm^{-1})	**Vibração**
3644	Estiramento da ligação O-H livre
3078	Estiramento da ligação C-H (C_{sp}^{2} –H).
2953, 2907 e 2868	Estiramento assimétrico e simétrico da ligação CH_3 e CH_2
1568	Vibração da ligação dupla C=C do anel aromático.
1479 e 1425	Deformação angular de cadeia $-(CH_2)_n$
1360	Deformação angular assimétrica do grupamento CH_3.
1230 e 1142	Deformação axial da ligação C–O em fenóis.
879, 844, 794 e 745	Deformação angular C-H fora do plano.

✓ Antioxidante C.

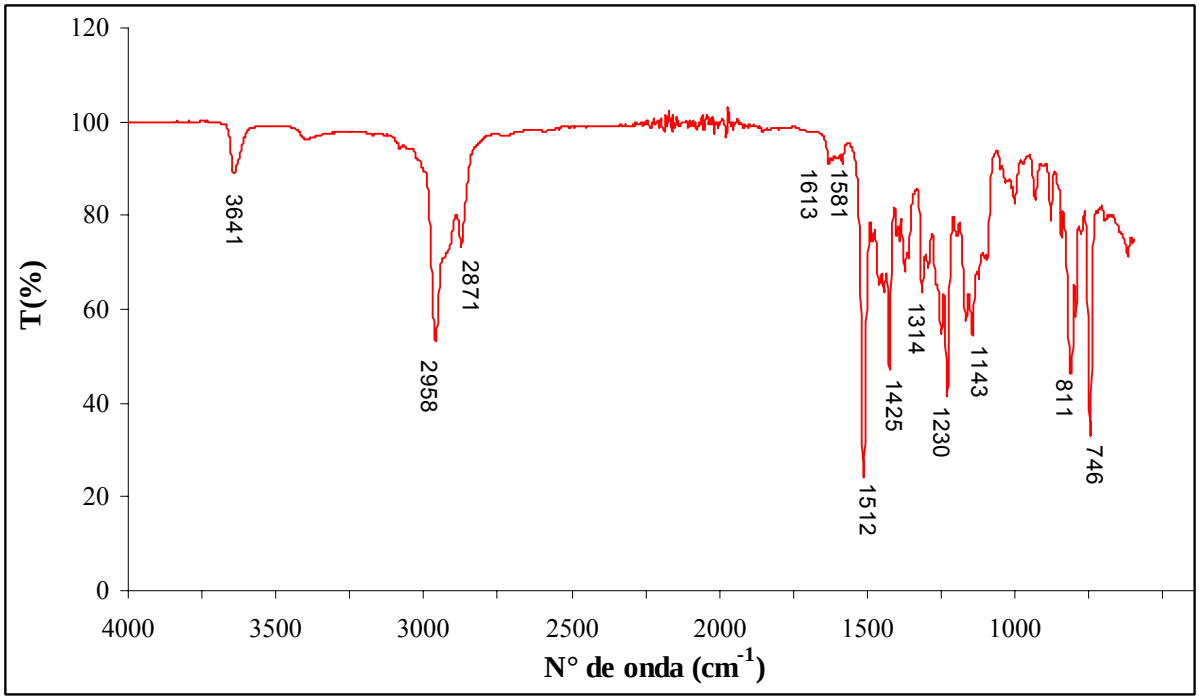


Figura 5.11: Espectro do antioxidante C = . N,N'-di-sec-butil-p-fenilenodiamina

Tabela 5.7: Dados espectrais de IV do antioxidante C

Número de onda (cm^{-1}	**Vibração**
3641	Estiramento da ligação N-H, de amina.
2958 e 2671	Estiramento assimétrico e simétrico da ligação CH_3 e CH_2
1613 e 1581	Vibração da ligação dupla C=C do anel aromático. A banda 1581 representa o grupo fenila ligado a átomos com pares de elétrons livres.
1512	Vibrações de estiramento do anel.
1425	Deformação angular de cadeia $-(CH_2)_n$
1360	Deformação angular assimétrica do grupamento CH_3.
1314	Estiramento C-N.
1230 e 1142	Deformação axial da ligação C–O em fenóis.
811 e 746	Deformação angular C-H fora do plano.

5.3.2 - Biodiesel aditivado com antioxidante

No intuito de verificar a interferência do antioxidante no espectro do biodiesel, foram feitas sobreposições dos espectros dos biodiesel sem antioxidante IVIG e FERTIBOM com o biodiesel aditivados com 1000 mg/kg, com cada antioxidante antes do Rancimat.

Avaliando os espectros não foi observada nenhuma interferência do antioxidante no espectro do biodiesel, conforme dados espectrais do biodiesel IVIG e FERTIBOM observados na Tabela 5.8. Assim, quaisquer alterações observadas, nos espectros depois do teste do Rancimat serão resultantes da degradação do biodiesel. Reações secundárias, interações entre o antioxidante e produtos de degradação são, também possíveis de serem observadas.

Tabela 5.8: Dados espectrais do biodiesel IVIG e FERTIBOM

Número de onda (cm^{-1})	**Vibração**
3002 a 3009	Estiramento da ligação C-H (C_{sp}^{2}–H) de alceno.
2953 a 2852	Estiramento assimétrico e simétrico da ligação CH_3 e CH_2
1750 - 1670	Estiramento C=O da carbonila referente ao éster.
1460 a 1435	Deformação angular de CH_2 e CH_3
1242 a 1244	Estiramento da ligação –O-C(O)-C- de ésteres de cadeia longa
1177 e 1178	Estiramento da ligação C-O de éster.
720 a 721	Deformação angular assimétrica CH_2, característico de cadeias longas $(CH_2)_n$.

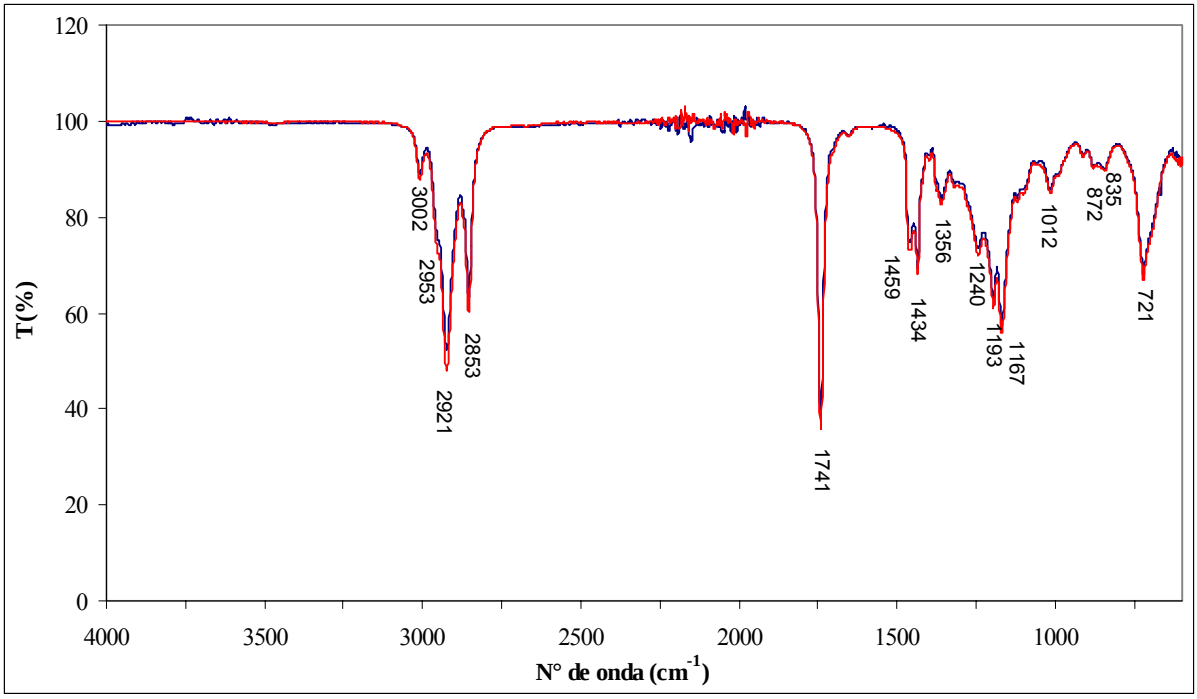


Figura 5.12: Espectros biodiesel IVIG sem antioxidante (azul) e com antioxidante A (vermelho)

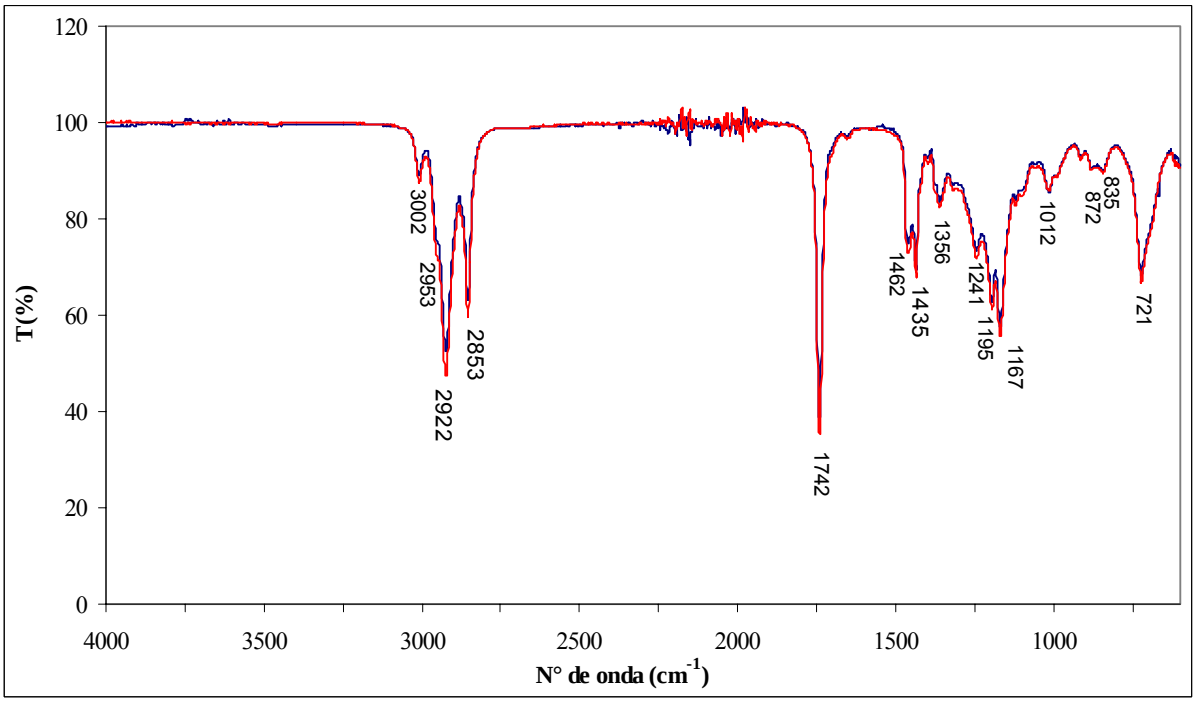


Figura 5.13: Espectros biodiesel IVIG sem antioxidante (azul) e com antioxidante B (vermelho)

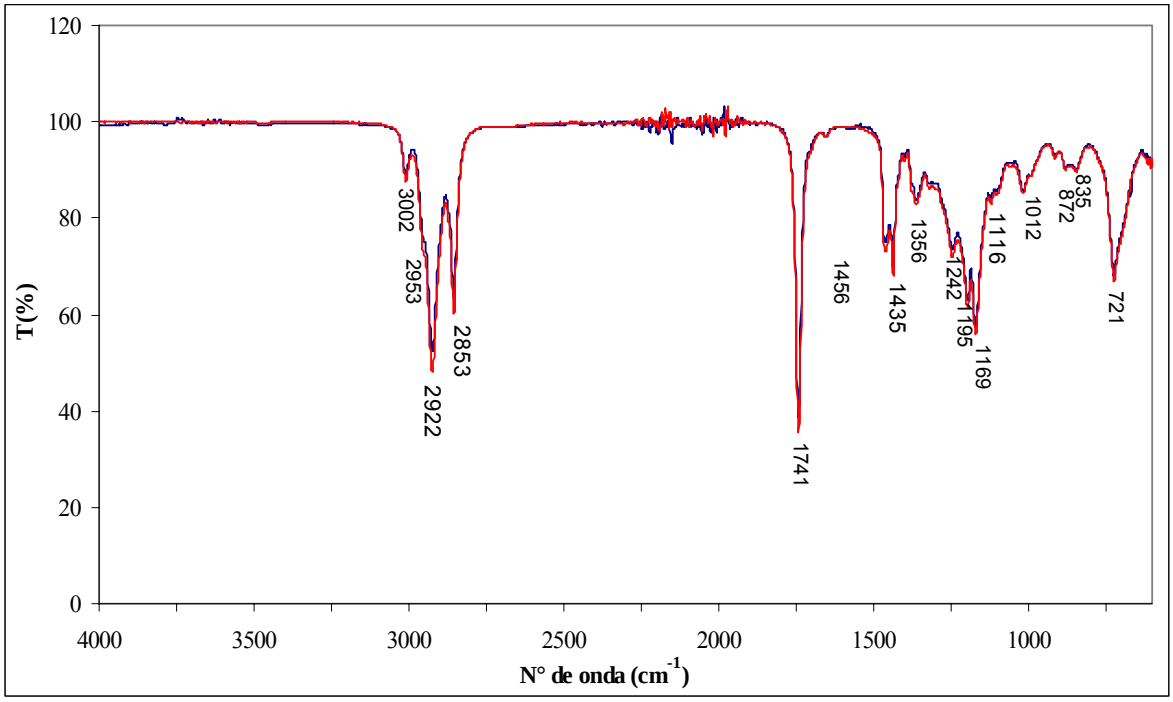


Figura 5.14: Espectros biodiesel IVIG sem antioxidante (azul) e com antioxidante C (vermelho)

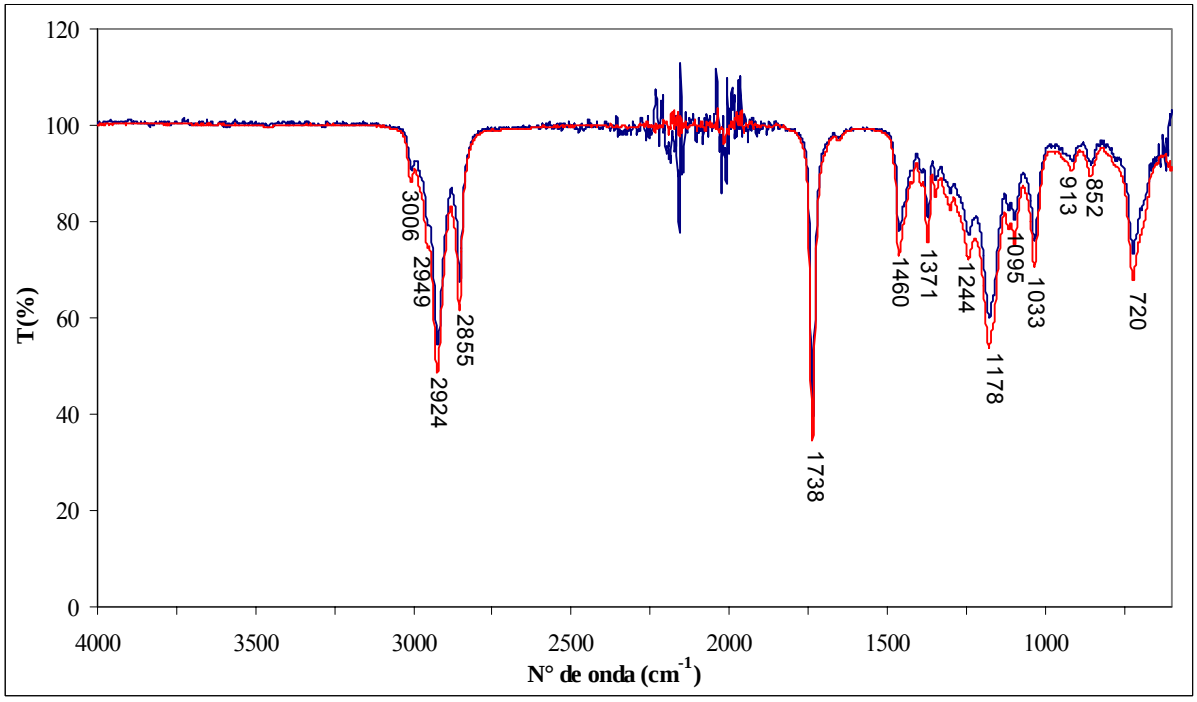


Figura 5.15: Espectros biodiesel FERTIBOM sem antioxidante (azul) e com antioxidante A (vermelho)

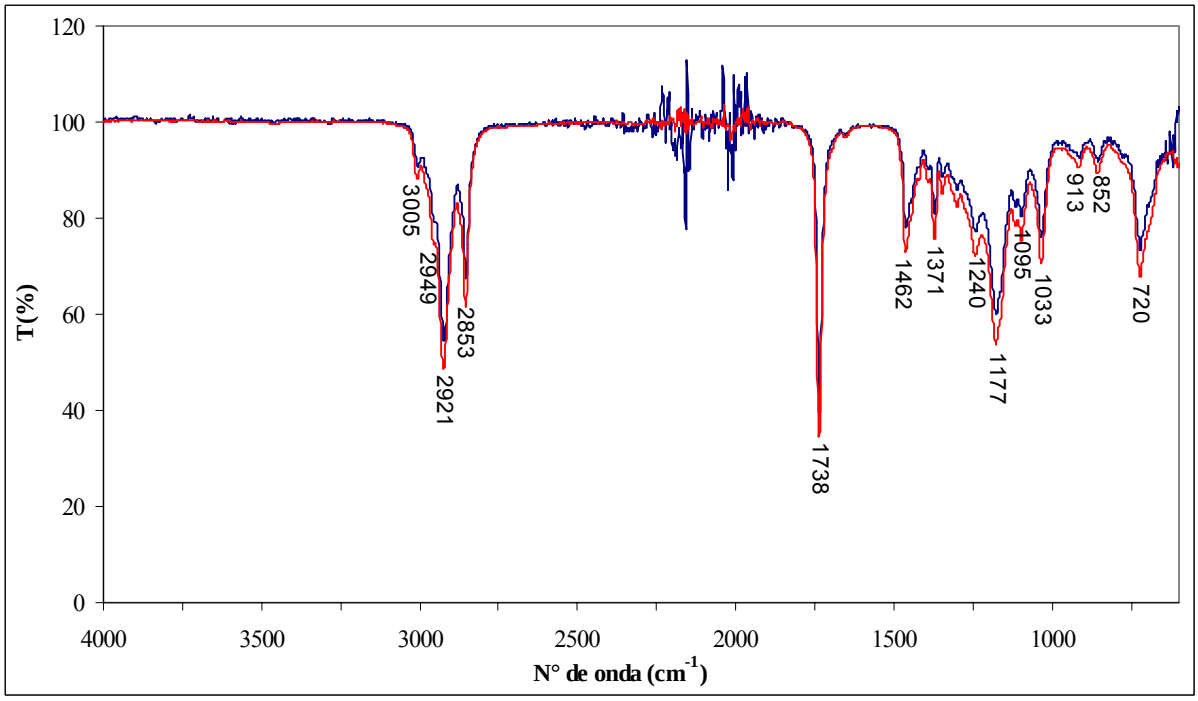


Figura 5.16: Espectros biodiesel FERTIBOM sem antioxidante (azul) e com antioxidante B (vermelho)

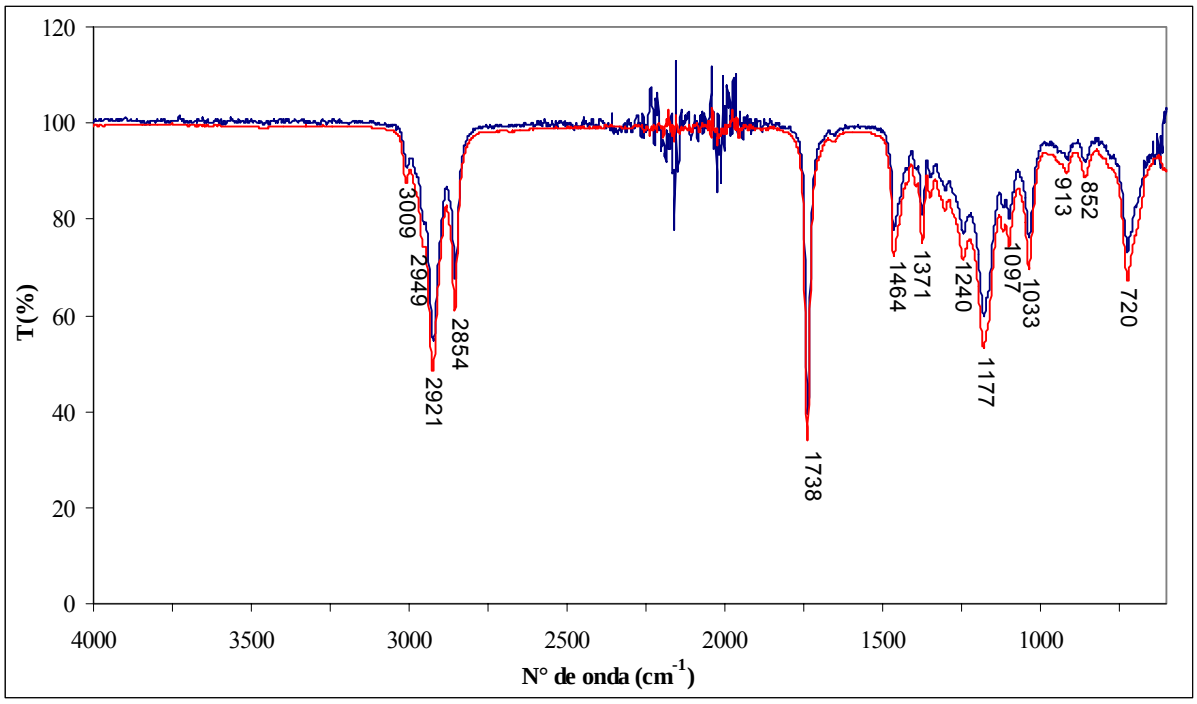


Figura 5.17: Espectros biodiesel FERTIBOM sem antioxidante (azul) e com antioxidante C (vermelho)

Conforme as Figuras 5.12 a 5.17, os perfis das sobreposições dos biodiesel e antioxidantes são similares. As diferenças observadas entre os valores de número de onda de algumas bandas estão dentro da faixa de abrangência do número de onda relacionado com a vibração.

5.3.3 – Efeito do antioxidante na composição do biodiesel degradado

Para a realização das análises dos espectros do biodiesel IVIG e FERTIBOM sem antioxidante e com os diferentes antioxidantes os gráficos foram sobrepostos.

Os teores de antioxidante, tipo de biodiesel e temperatura utilizadas foram considerados conjuntos separados.

As análises de FTIR sobrepostas são apresentadas na seguinte ordem:

- ✓ Biodiesel IVIG sem antioxidante + biodiesel IVIG com 500 e 1000 mg/kg dos antioxidante A,B e C, antes do Rancimat.
- ✓ Biodiesel IVIG sem antioxidante + biodiesel IVIG com 500 e 1000 mg/kg dos antioxidante A,B e C, depois do Rancimat a 110 °C.
- ✓ Biodiesel IVIG sem antioxidante + biodiesel IVIG com 500 e 1000 mg/kg dos antioxidante A,B e C, depois do Rancimat a 90 °C.
- ✓ Biodiesel FERTIBOM sem antioxidante + biodiesel FERTIBOM com 500 e 1000 mg/kg dos antioxidante A,B e C, antes do Rancimat.
- ✓ Biodiesel FERTIBOM sem antioxidante + biodiesel FERTIBOM com 500 e 1000 mg/kg dos antioxidante A,B e C, depois do Rancimat a 110 °C.
- ✓ Biodiesel FERTIBOM sem antioxidante + biodiesel FERTIBOM com 500 e 1000 mg/kg dos antioxidante A, B e C, depois do Rancimat a 90 °C.

Para facilitar a interpretação e os cálculos, os espectros foram subdivididos em intervalos de número de onda (cm^{-1}), ressaltando que estes incluem as bandas mais características do biodiesel.

Os valores de área total (AT) e altura total (HT) foram os parâmetros selecionados para a comparação entre os diferentes espectros. Nos intervalos, que englobam duas ou mais bandas, a altura corresponde à altura da banda de maior intensidade. Estes valores são obtidos diretamente no software do IV.

Dentre os intervalos inicialmente selecionados, a interpretação dos resultados está baseada apenas, nas bandas características dos estiramentos –OH (3500 – 3200 cm^{-1}) e C=O (1750 – 1670 cm^{-1}).

No intervalo de 1490 cm^{-1} a 970 cm^{-1} a comparação entre os espectros, com vistas a avaliar os deslocamentos verticais característicos da formação de polímeros, foi apenas visual.

Os resultados dos espectros obtidos na aditivação do biodiesel com 500 mg/kg dos diferentes antioxidantes são semelhantes aos com 1000 mg/kg. Deste modo serão mostrados

neste item os dados referentes aos testes com 1000 mg/kg de antioxidante.Os resultados referentes a concentração de 500 mg/kg estão no Anexo B.

Os intervalos inicialmente selecionados são os mostrados na Tabela 5.5.

Tabela 5.9: Intervalos selecionados para a análise de espectros

Faixa de número de onda (cm^{-1})	**Grupo funcional responsável pela vibração de interesse**
3500 - 3200	-OH
3050 - 2750	-CH
1750 - 1670	-C=O
1490 - 1400	$–CH_2$
1395 - 1335	$–CH_3$
1310 - 1050	-O-C(O)-C
1040 - 970	-C-O adjacentes a C-C

5.3.3.1 - Biodiesel IVIG

I. Biodiesel IVIG sem antioxidante + biodiesel IVIG com 1000 mg/kg dos antioxidante A, B e C, antes do Rancimat

Na sobreposição dos espectros (Figura 5.18) do biodiesel IVIG sem antioxidante e biodiesel com antioxidantes, não foi percebida nenhuma diferença significativa entre elas. Não é possível visualizar individualmente cada um, embora os espectros estejam em cores diferentes: I0 azul, IA1000 vermelho, IB1000 preto e IC1000 verde. Nota-se, ainda, Figura 5.18 a ausência da absorção na faixa de 3500 – 3200 cm^{-1} referente a vibração –OH.

Na vibração referente à carbonila (-C=O) (Figura 5.19), característica dos ésteres, foram calculados a área total (AT), altura total (HT) e a razão (RAT/HT), no intuito de acompanhar

possíveis produtos de interação entre o antioxidante e o biodiesel no instante da mistura (Figura 5.20).

A banda carbonila está presente em outros grupos funcionais tais como: ácido carboxílico, aldeído, anidrido, haleto de acila e cetona. Com a formação de produtos de oxidação a banda característica da carbonila dos ésteres, com absorção característica no n ° de onda 1750 - 1670 cm $^{-1}$ poderá sofrer deslocamento e alargamento e indicando possível formação destes produtos de oxidação.

Na mistura do biodiesel com os antioxidantes observa-se um aumento, se comparado ao biodiesel puro, da intensidade da banda, da área e altura do estiramento da carbonila, igualmente para os três antioxidantes. Porém a relação RAT/HT menor na presença dos antioxidantes se comparada com o biodiesel sem antioxidante significa que não houve alargamento da banda –C=O, indicando a ausência de reação entre o biodiesel e os antioxidantes à temperatura ambiente.

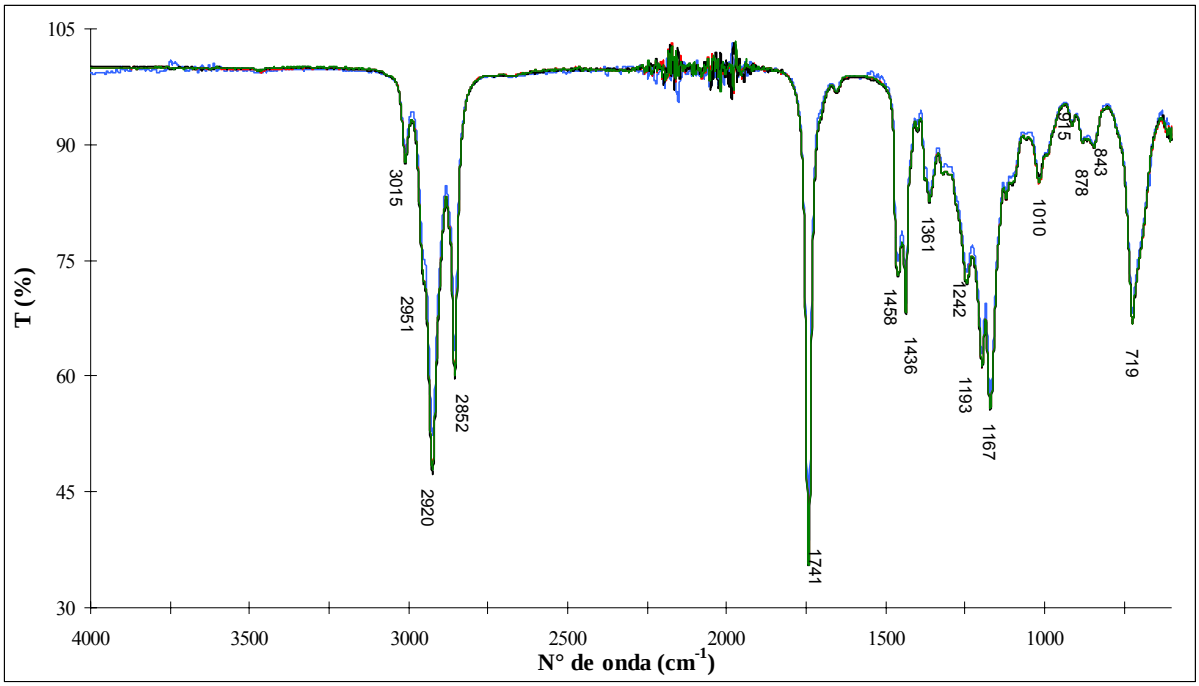


Figura 5.18: Espectros I0 (azul), IA1000 (vermelho), IB1000 (preto) e IC1000 (verde), 1000 mg/kg – sobreposições – antes do Rancimat

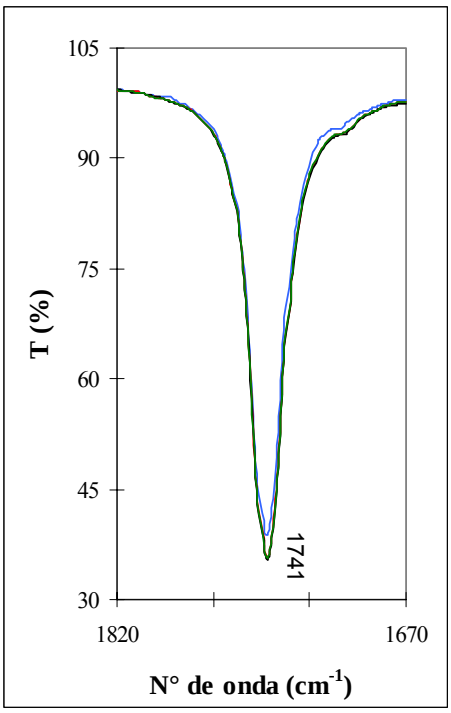


Figura 5.19 Espectros I0 (azul), IA1000 (vermelho), IB1000 (preto) e IC1000 (verde), 1000 mg/kg – sobreposições da banda de –C=O – antes do Rancimat

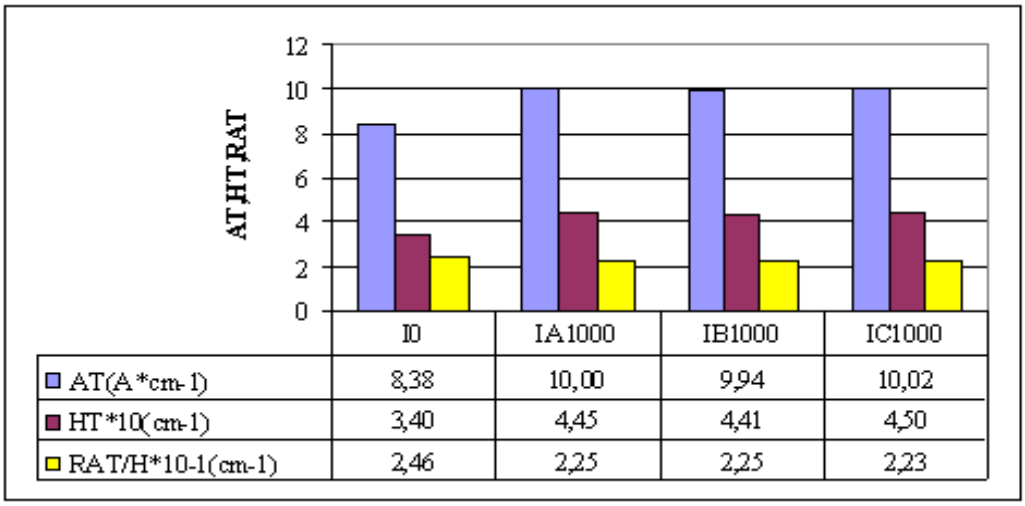


Figura 5.20: Valores de área total, altura total e razão (RAT/HT) – antes do Rancimat

Na Figura 5.21, não é observado nenhum deslocamento vertical das bandas do espectro, no intervalo de 1490 - 970 cm^{-1}, significando a não formação de compostos poliméricos. A incidência de deformações e deslocamentos nesta região comprovaria a formação de compostos poliméricos (LI *et al.*, 2003).

É possível também observar que neste intervalo,as amostras possuem as mesmas bandas indicando, que não houve reação entre o antioxidante a o biodiesel, confirmado o observado na Figura 5.20.

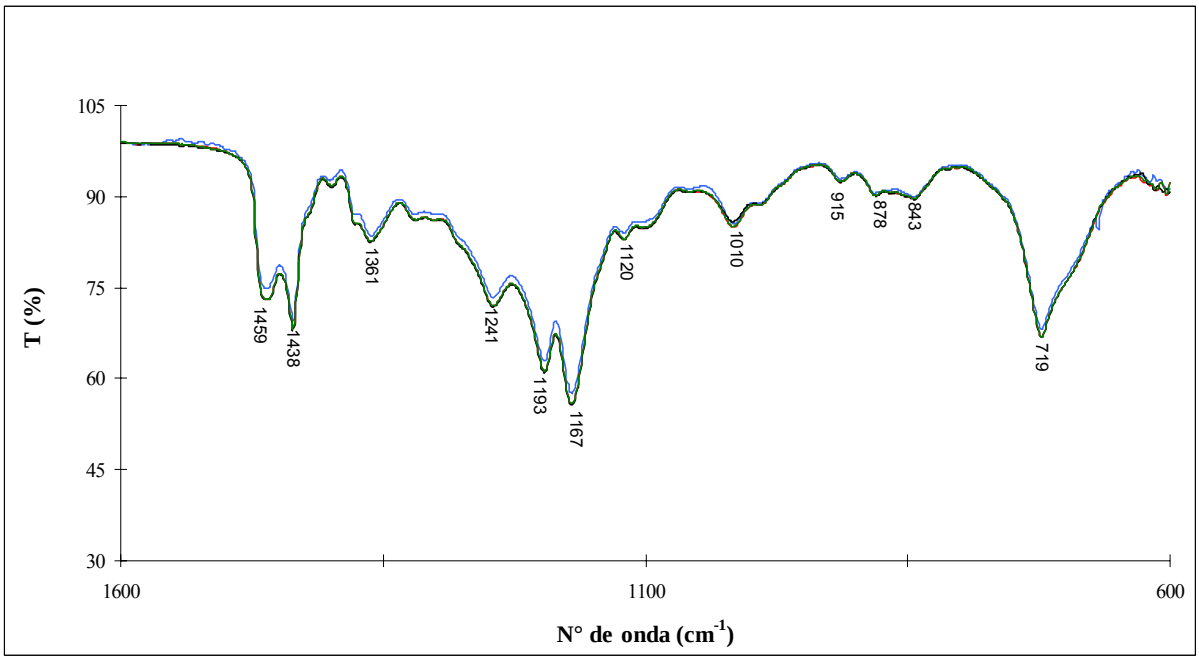


Figura 5.21: Espectros I0 (azul), IA1000 (vermelho), IB1000 (preto) e IC1000 (verde), 1000 mg/kg – sobreposições da banda, referente as vibrações $–CH_2$, $–CH_3$, –O–C(O)–C e –C–O adjacentes a –C–C (1490-970 cm^{-1}) – antes do Rancimat

II. Biodiesel IVIG sem antioxidante + biodiesel IVIG com 1000 mg/kg dos antioxidante A, B e C, depois do Rancimat 110 °C

Nos espectros do biodiesel IVIG com 1000 mg/kg de antioxidantes, conforme Figura 5.22, nota-se o surgimento da absorção na faixa de 3500 - 3200 cm^{-1} referente a vibração –OH. Isto pode ser visto, claramente, nas Figuras 5.23 e 5.24.

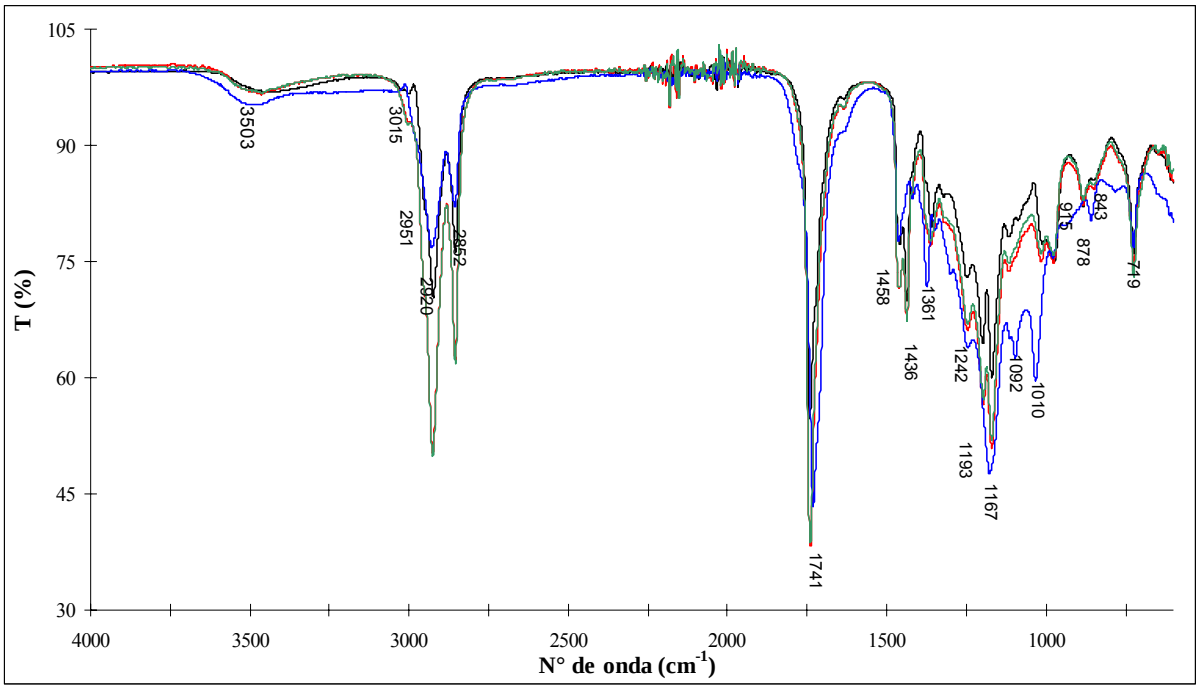


Figura 5.22: Espectros I0 (azul), IA1000 (vermelho), IB1000 (preto) e IC1000 (verde), 1000 mg/kg – sobreposições – depois do Rancimat 110 °C

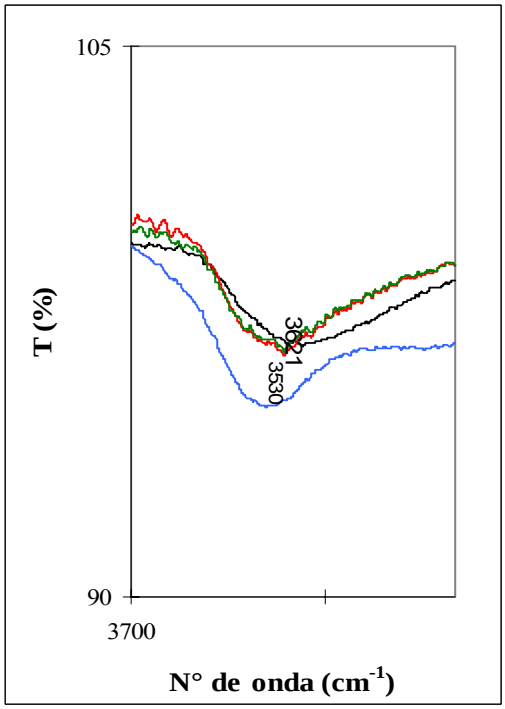


Figura 5.23: Espectros I0 (azul), IA1000 (vermelho), IB1000 (preto) e IC1000 (verde), 1000 mg/kg – sobreposições referente a vibração –OH – depois do Rancimat 110 °C

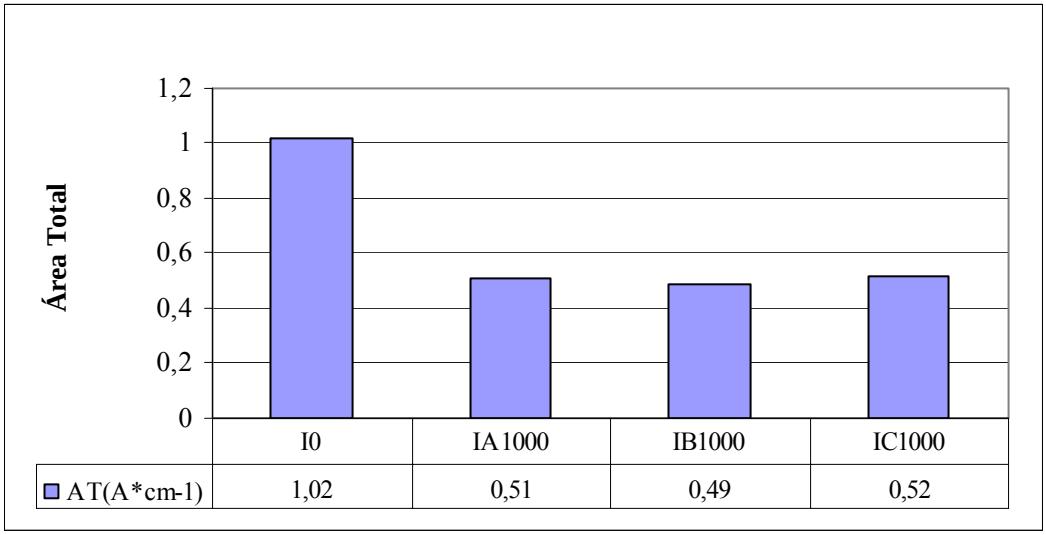


Figura 5.24: Valores de área total, altura total e razão (RAT/HT), vibração -OH – depois do Rancimat 110 °C

A intensidade da banda de - OH é maior no biodiesel IVIG sem antioxidante (I0), indicando presença de álcoois e ácidos ou absorção de água, possíveis produtos de oxidação como mostram os valores, obtidos para AT desta vibração (Figura 5.24). No biodiesel sem antioxidante há uma maior formação destes produtos de degradação.

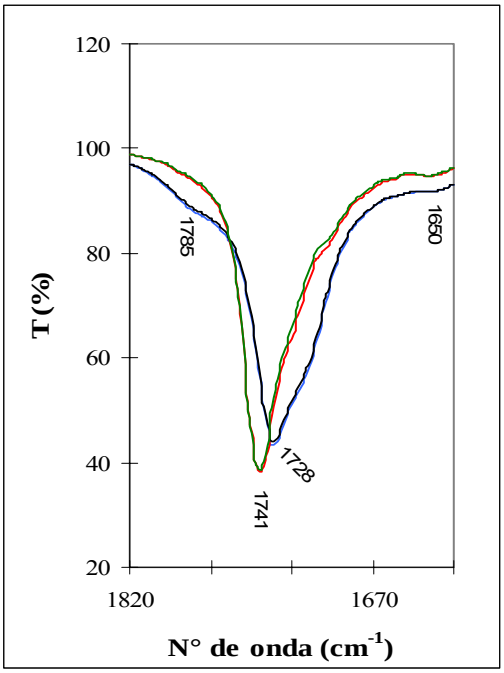


Figura 5.25: Espectros I0 (azul), IA1000 (vermelho), IB1000 (preto) e IC1000 (verde), 1000 mg/kg – sobreposições referente a vibração –C=O – depois do Rancimat 110 °C

A vibração do estiramento –C=O (Figura 5.25) no biodiesel oxidado apresenta comportamento característico de produtos de degradação contendo a ligação –C=O, além do éster original.

Observa-se um deslocamento e um alargamento desta banda que nos ésteres situa-se em torno de 1740 cm^{-1}. Este comportamento indica a presença possível de compostos contendo os seguintes grupamentos funcionais, mostrados a seguir, assim como suas faixas de absorção, não considerando compostos fenólicos:

- Ácidos carboxílicos – 1711 cm^{-1} a 1703 cm^{-1}.
- Aldeídos – 1737 cm^{-1} a 1747 cm^{-1}.
- Anidridos – 1755 ± 15 cm^{-1} e 1830 cm^{-1} ± 10 cm^{-1}.
- Cetonas – 1715 cm^{-1} a 1632 cm^{-1}.
  1906 cm^{-1} a 1699 cm^{-1} (cíclicas).
- Ésteres - 1750 cm^{-1} a 1735 cm^{-1} (saturados)
  1730 cm^{-1} a 1711 cm^{-1} (α e β insaturados).

Na Figura 5.25 observa-se que:

- Na presença dos antioxidantes A (bifenólico) e C (amínico) não houve deslocamento vertical e alargamento das bandas de –C=O.
- Houve um deslocamento e alargamento da banda de –C=O maior no biodiesel sem antioxidante (I0) e no biodiesel com antioxidante B (fenólico)

A relação RAT/HT (Figura 5.26) é uma medida do alargamento da banda, ou seja, é um parâmetro que se relaciona com o grau de degradação do biodiesel. Os resultados mostram que os antioxidantes atuam na preservação da estrutura do biodiesel em relação a formação de compostos carbonilados. Dentre os antioxidantes estudados, os antioxidantes o B (fenólico) foi o menos efetivo para retardar as reações de oxidação pré-existentes.

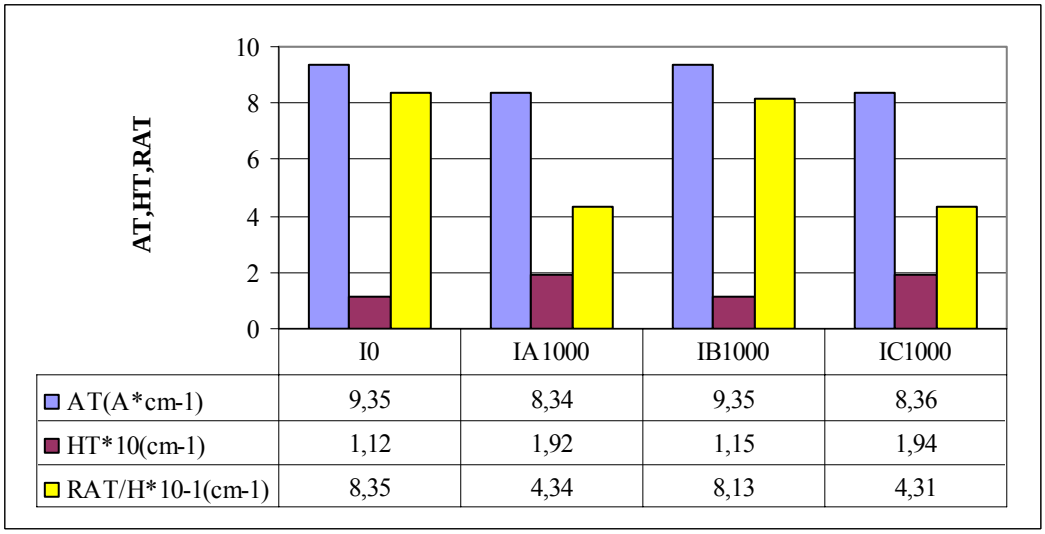


Figura 5.26: Valores de área total, altura total e razão (RAT/HT) - antes do Rancimat

Na Figura 5.27 observa-se deslocamento vertical das bandas dos espectros indicando a possibilidade de formação de compostos poliméricos. Analisando estes espectros pode se afirmar que no caso o biodiesel sem antioxidante ocorre uma formação de compostos poliméricos. Dentre os antioxidantes avaliados, os antioxidantes A (bifenólico) e C (amínico) têm o mesmo comportamento na formação de polímeros. Na presença do antioxidante B (fenólico) houve uma menor formação de compostos poliméricos.

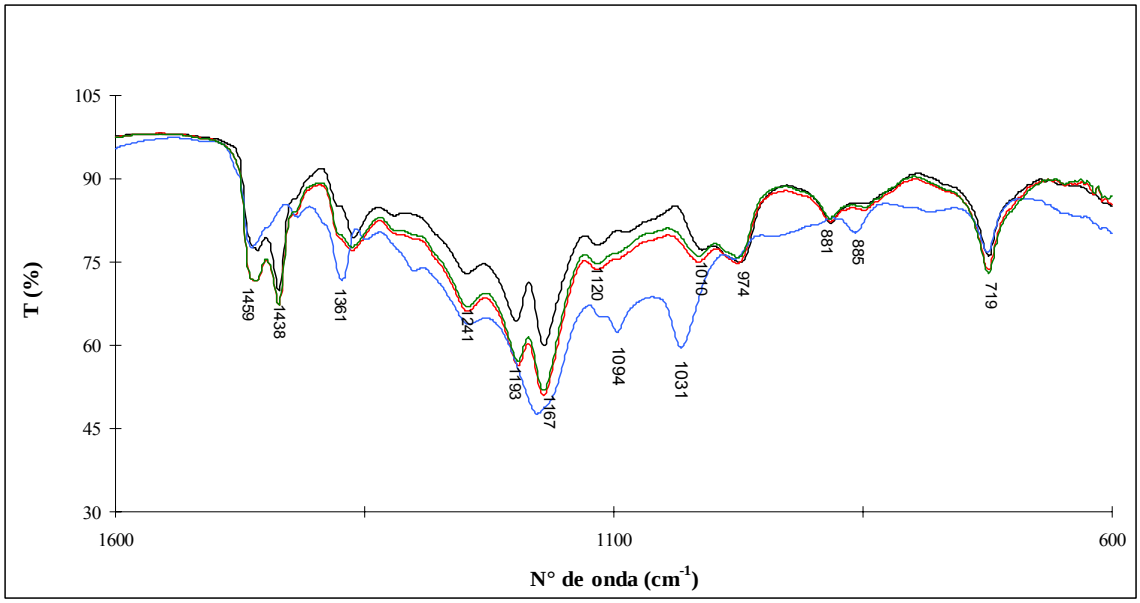


Figura 5.27: Espectros I0 (azul), IA1000 (vermelho), IB1000 (preto) e IC1000 (verde), 1000 mg/kg – sobreposições da banda, referente as vibrações – CH_2, -CH_3, -O-C(O)-C e –C-O adjacentes a -C-C (1490 - 970 cm^{-1}) – depois do Rancimat 110 °C

III Biodiesel IVIG sem antioxidante + biodiesel IVIG com 1000 mg/kg dos antioxidante A, B e C, depois do Rancimat 90 °C

Os resultados obtidos estão mostrados nas Figuras 5.28 a 5.33.

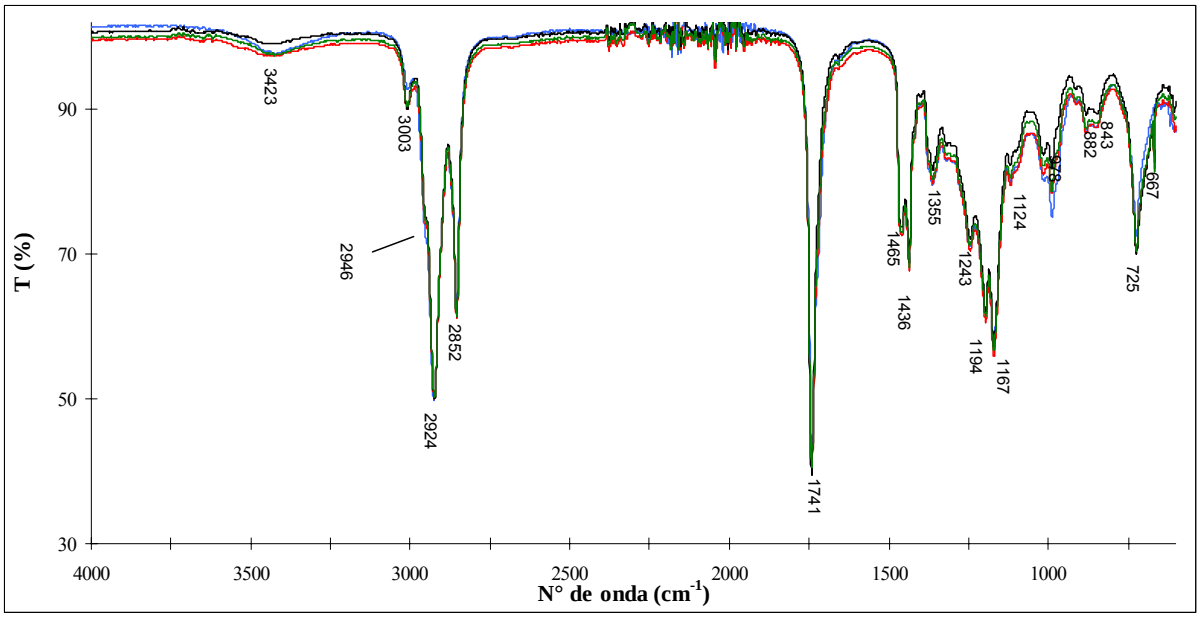


Figura 5.28: Espectros: I0 (azul), IA1000 (vermelho), IB1000 (preto), IC1000 (verde), 1000 mg/kg – sobreposições referente a vibração –C=O – depois do Rancimat 90 °C

A diminuição da temperatura não alterou a composição do biodiesel em relação à hidroxila, a carbonila e a formação de polímeros mostrado na formação de produtos de degradação.

Em relação a intensidade da banda de –OH (Figuras 5.29 a 5.31), o comportamento dos antioxidantes foi diferente do encontrado para a temperatura do teste do Rancimat a 110 °C. Há um aumento da área da banda da hidroxila e este efeito é mais pronunciado para o antioxidante C (amínico), indicando, neste caso, que na presença deste antioxidante, a diminuição da temperatura, resulta numa maior formação de produtos de degradação hidroxilados ou uma maior absorção de água.

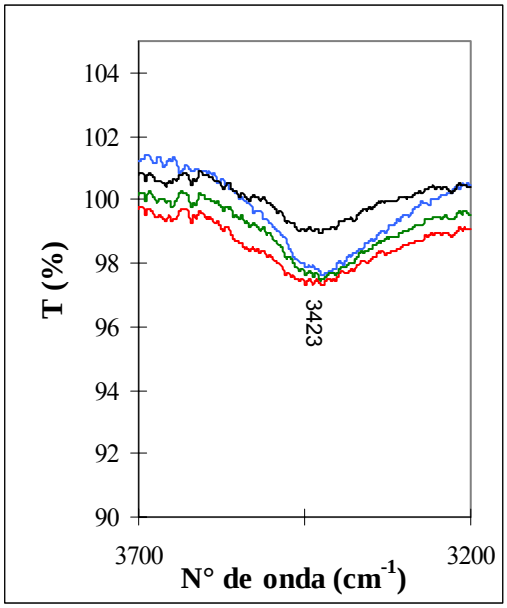


Figura 5.29: Espectros I0 (azul), IA1000 (vermelho), IB1000 (preto) e IC1000 (verde), 1000 mg/kg – sobreposições referente a vibração –OH – depois do Rancimat 90 °C

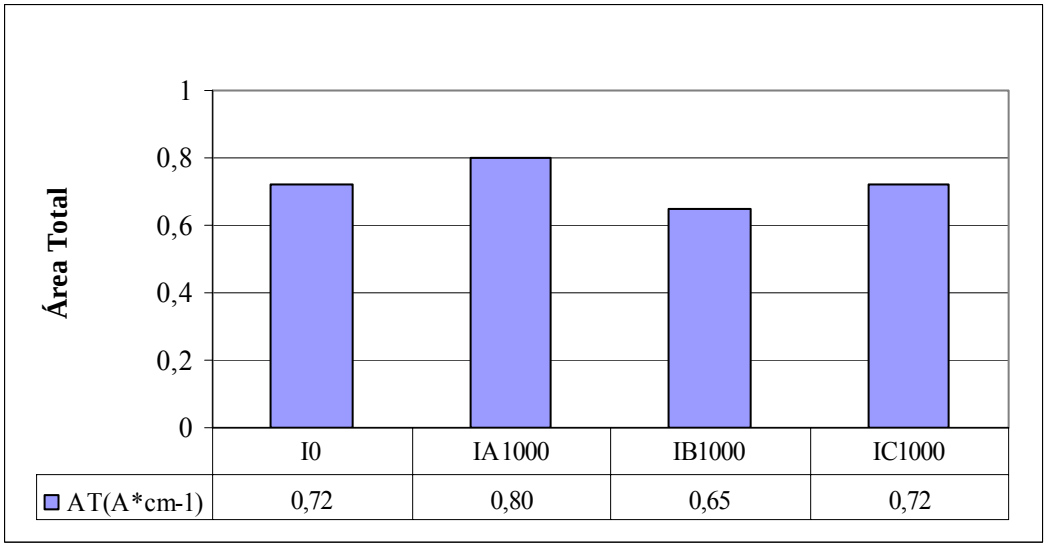


Figura 5.30: Valores de área total – depois do Rancimat a 90 °C

Comparando os resultados das Figuras 5.31 e 5.32, nota-se que não houve diferença entre os resultados obtidos com o biodiesel sem antioxidante e o biodiesel com antioxidantes.

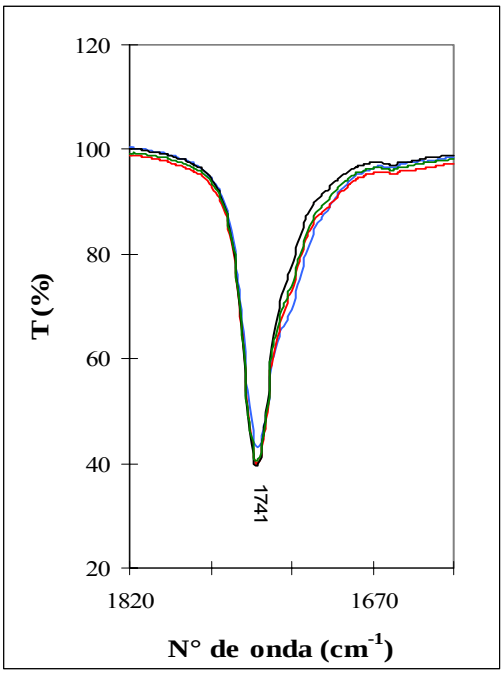
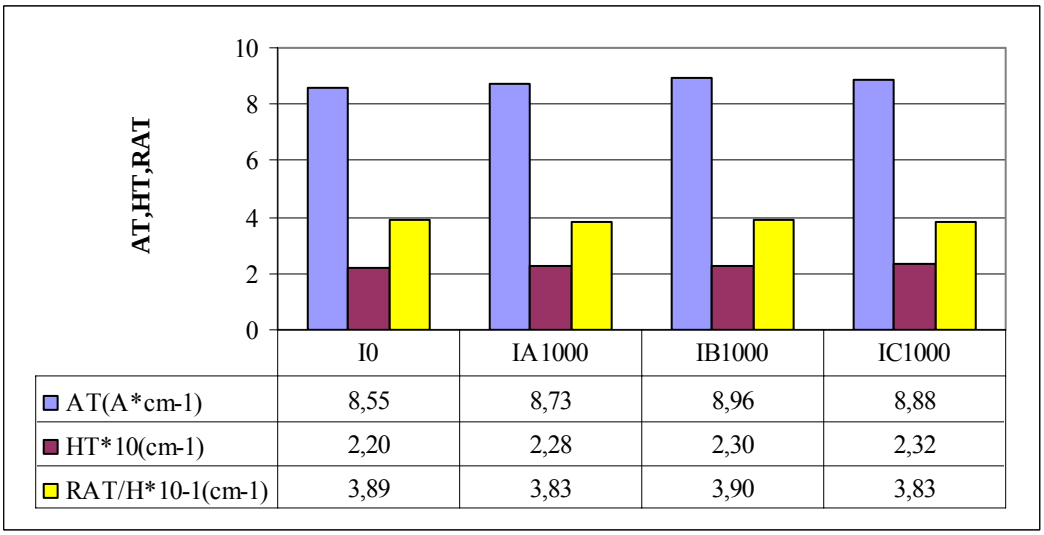


Figura 5.31- Espectros I0 (azul), IA1000 (vermelho), IB1000 (preto) e IC1000 (verde), 1000 mg/kg referente a vibração –C=O, depois do Rancimat a 90 °C



	I0	IA1000	IB1000	IC1000
AT(A*cm-1)	8,55	8,73	8,96	8,88
HT*10(cm-1)	2,20	2,28	2,30	2,32
RAT/H*10-1(cm-1)	3,89	3,83	3,90	3,83

Figura 5.32: Valores de área total, altura total e razão (RAT/HT) – depois do Rancimat a 90 °C

Na temperatura de 90 °C, não é observado nenhum deslocamento significativo vertical das bandas do espectro na região de 1490 cm^{-1} a 970 cm^{-1} correspondente a faixa onde ocorre à formação de compostos poliméricos, possivelmente porque este biodiesel conforme foi verificado através dos resultados de estabilidade a oxidação (PI = 0,17h) já em processo de oxidação(Figura 5.33).

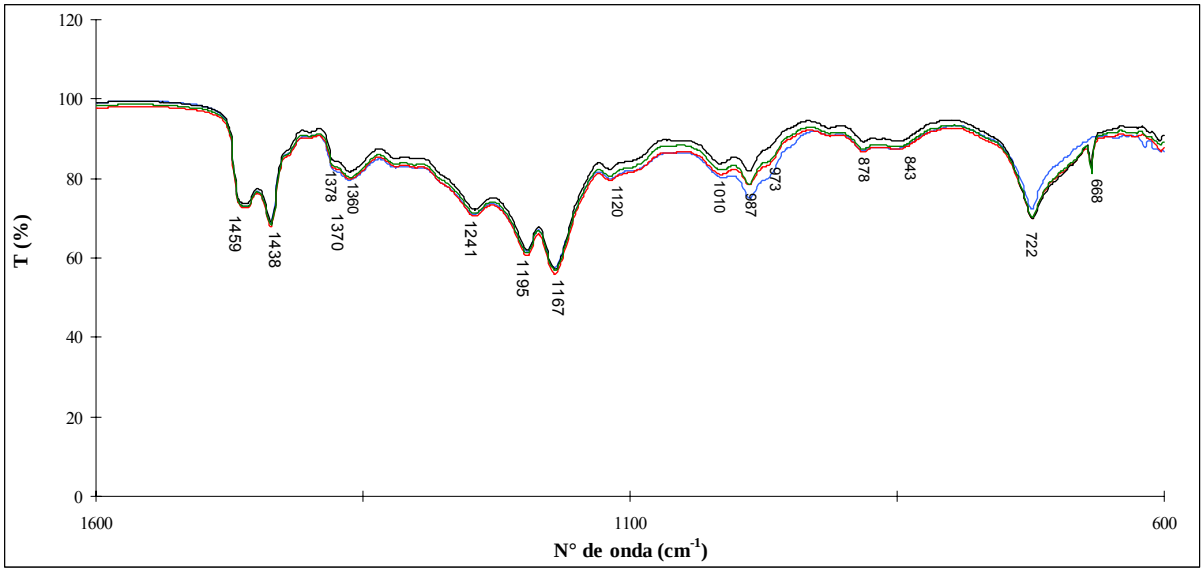


Figura 5.33: Espectros I0 (azul), IA1000 (vermelho), IB1000 (preto) e IC1000 (verde), 1000 mg/kg referente as vibrações $–CH_2$, $-CH_3$, -O-C(O)-C e –C-O adjacentes a -C-C(1490-970 cm^{-1}) – depois do Rancimat a 90 °C

5.3.3.2 - Biodiesel FERTIBOM

IV. Biodiesel FERTIBOM sem antioxidante + biodiesel FERTIBOM com 1000 mg/kg dos antioxidante A, B e C, antes do Rancimat

Na sobreposição dos espectros (Figura 5.34) do biodiesel FERTIBOM sem antioxidante e biodiesel com antioxidantes não foi percebida nenhuma diferença significativa. Não é possível visualizar individualmente cada um, embora os espectros estejam em cores diferentes: F0 azul, FA1000 vermelho, FB1000 preto e FC1000 verde. Nota-se, ainda, a ausência da absorção na faixa de 3500 – 3200 cm^{-1} referente a vibração –OH.

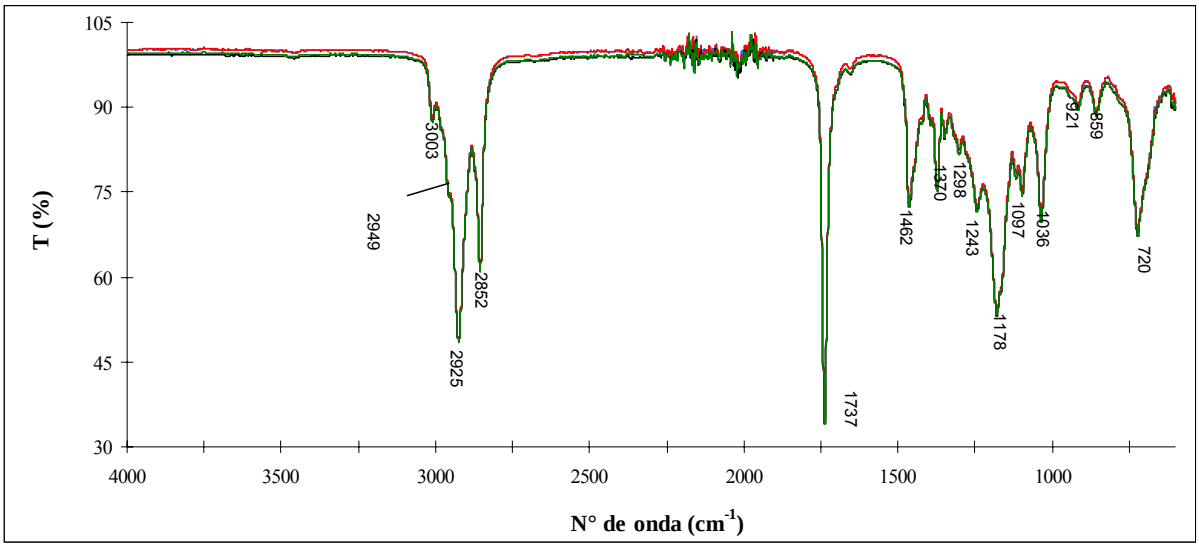


Figura 5.34: Espectros F0 (azul), FA1000 (vermelho), FB1000 (preto) e FC1000 (verde), 1000 mg/kg – sobreposições – antes do Rancimat

Na vibração referente a carbonila (-C=O), analisando os resultados, de RAT/HT, nota - se que não houve alargamento da banda de –C=O, ou seja, não houve reação entre o biodiesel e o antioxidante à temperatura ambiente(Figuras 5.35 e 5.36).

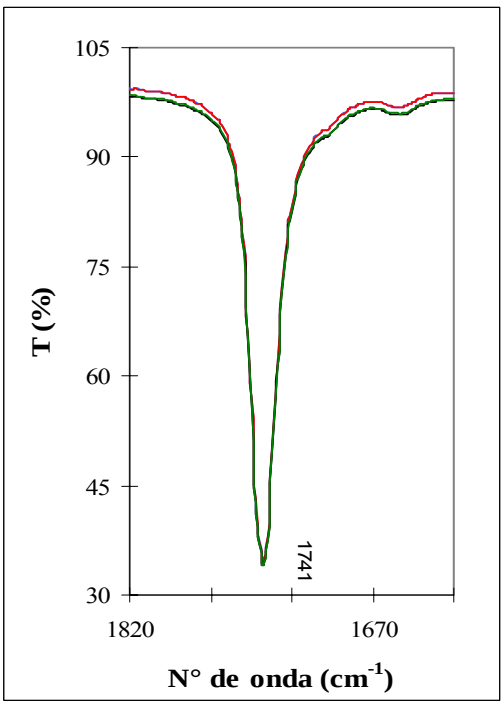


Figura 5.35: Espectros F0 (azul), FA1000 (vermelho), FB1000 (preto) e FC1000 (verde), 1000 mg/kg – sobreposições da banda de –C=O – antes do Rancimat

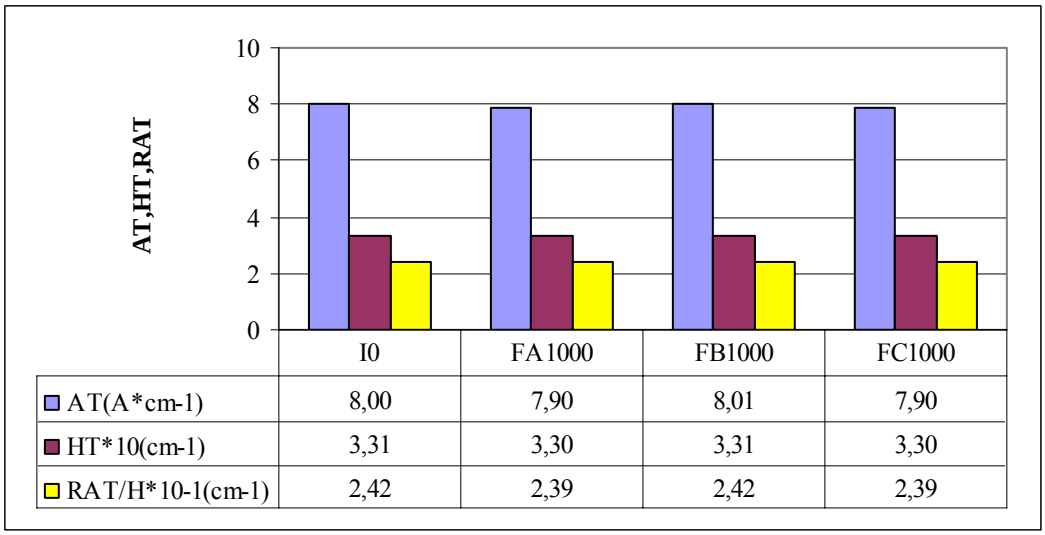


Figura 5.36: Valores de área total, altura total e razão (RAT/HT) – antes do Rancimat

Na Figura 5.37, não é observado nenhum deslocamento vertical das bandas do espectro, na faixa do espectro (1490 - 970 cm^{-1}) correspondente a formação de compostos poliméricos.

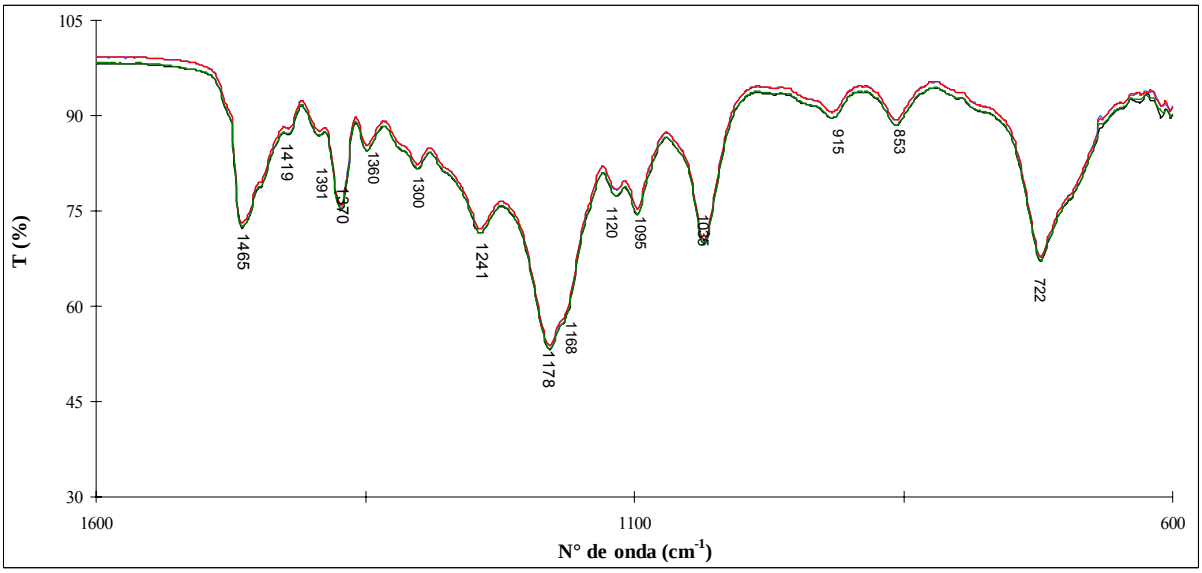


Figura 5.37: Espectros F0 (azul), FA1000 (vermelho), FB1000 (preto) e FC1000 (verde), 1000 mg/kg – sobreposições da banda de –C=O – antes do Rancimat., 1000 mg/kg – sobreposições da banda, referente as vibrações – CH_2, -CH_3, -O-C(O)-C e –C-O adjacentes a -C-C (1490-970 cm^{-1}) – antes do Rancimat

V. Biodiesel FERTIBOM sem antioxidante + biodiesel FERTIBOM com 1000 mg/kg dos antioxidante A, B e C, depois do Rancimat a 110 °C

Os resultados obtidos com 1000 mg/kg de antioxidante estão nas Figuras 5.38 a 5.43.

Nota-se o surgimento da absorção na faixa de 3500 - 3200 cm^{-1} referente a vibração – OH. Isto pode ser visto, claramente, nas Figuras 5.39 e 5.40. A intensidade da banda de - OH é maior no biodiesel FERTIBOM com o antioxidante fenólico (B), indicando presença de alcoóis e ácidos ou absorção de água, possíveis produtos de oxidação como mostram os valores, obtidos para AT desta vibração (Figura 5.39).

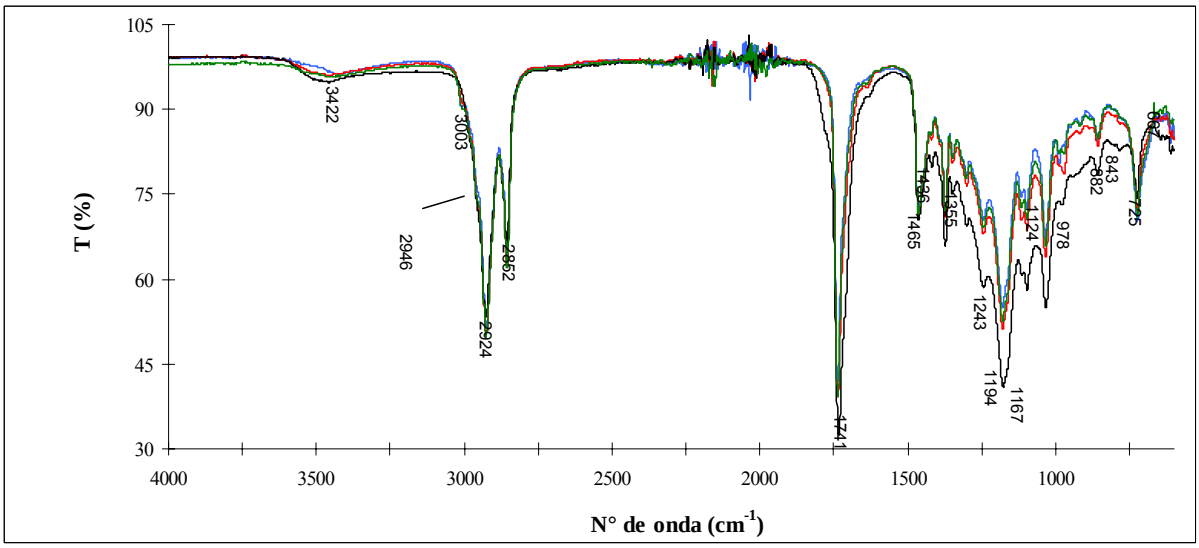


Figura 5.38: Sobreposições: F0 (azul), FA1000 (vermelho), FB1000 (preto), FC1000 (verde), 1000 mg/kg- depois do Rancimat a 110 °C

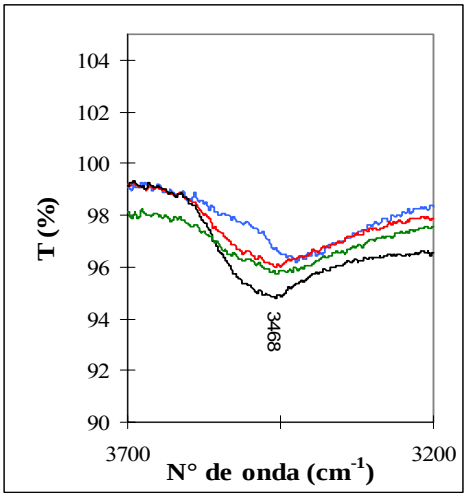


Figura 5.39: Sobreposições: F0 (azul), FA1000 (vermelho), FB1000 (preto), FC1000 (verde), referente a vibração – OH - depois do Rancimat a 110 °C

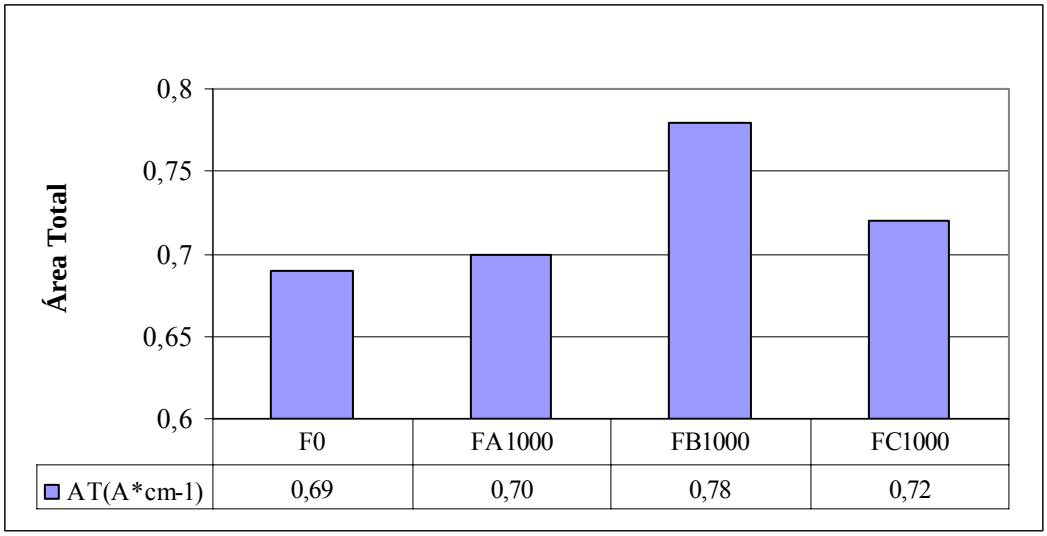


Figura 5.40: Valores de área total – Depois do Rancimat a 110 °C

A vibração do estiramento –C=O (Figura 5.41) no biodiesel oxidado apresenta comportamento característico de produtos de degradação contendo a ligação –C=O, além do éster original.

Observa-se um deslocamento e um alargamento desta banda que nos ésteres situa-se em torno de 1740 cm^{-1}. Este comportamento indica a presença possível de compostos carbonilados, com já foi citado anteriormente na interpretação dos resultados do biodiesel IVIG depois do Rancimat na temperatura de 110 °C.

Na Figura 5.41 observa-se que:

- Na presença dos antioxidantes A (bifenólico) e C (amínico) não houve deslocamento vertical e alargamento das bandas de –C=O.
- Houve um deslocamento e alargamento da banda de –C=O maior no biodiesel com antioxidante B (fenólico)

Os resultados obtidos na relação RAT/HT (Figura 5.42) estam relacionados com o grau de degradação do biodiesel e mostram que os antioxidantes atuam na preservação da estrutura do biodiesel em relação a formação de compostos carbonilados. Dentre os antioxidantes estudados, os antioxidantes o B (fenólico) foi o menos efetivo para retardar as reações de oxidação pré-existentes.

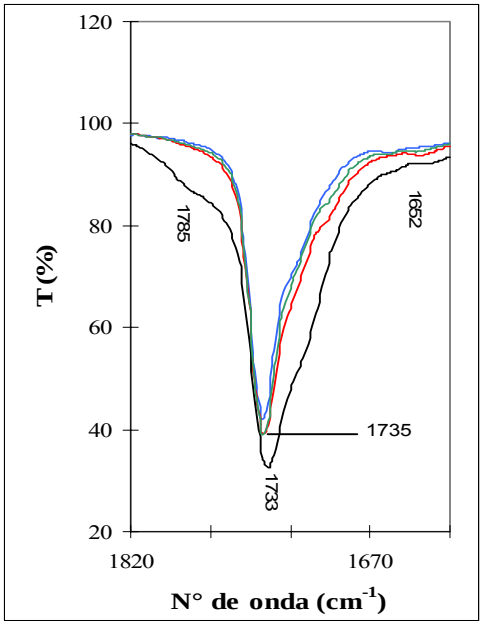
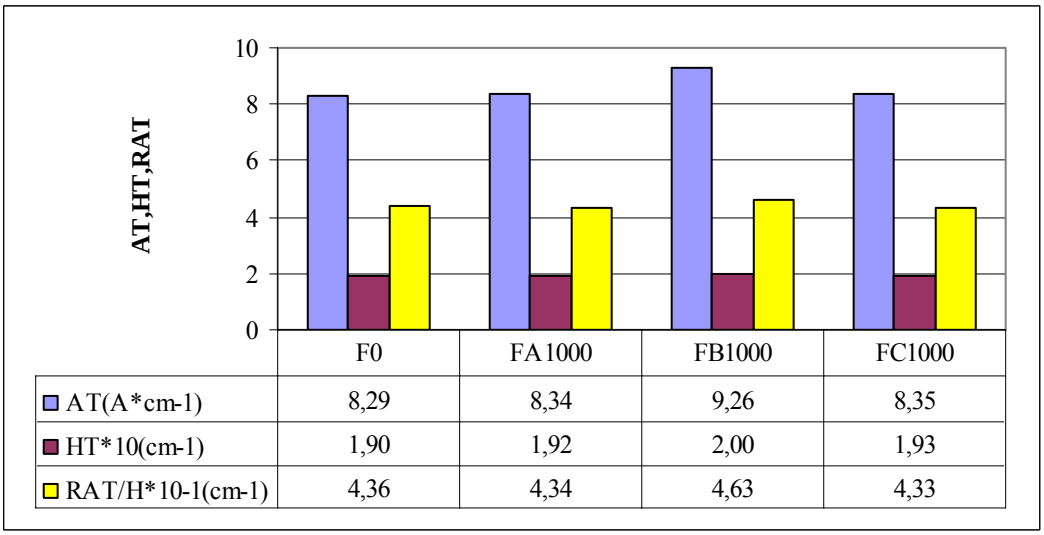


Figura 5.41: Sobreposições: F0 (azul), FA1000 (vermelho), FB1000 (preto), FC1000 (verde), referente a vibração –C=O - depois do Rancimat 110 °C



	F0	FA1000	FB1000	FC1000
AT(A*cm-1)	8,29	8,34	9,26	8,35
HT*10(cm-1)	1,90	1,92	2,00	1,93
RAT/H*10-1(cm-1)	4,36	4,34	4,63	4,33

Figura 5.42: Valores de área total, altura total e razão (RAT/HT) – depois do Rancimat 110 °C

A atuação do antioxidante B em relação à formação de polímeros segue o mesmo comportamento observado em relação a carbonila, ou seja, o antioxidante B não consegue retardar a formação de polímeros. Percebe-se, também, que a adição dos antioxidantes A (bifenólico) e C (amínico) pouco influenciam no biodiesel (Figura 5.43).

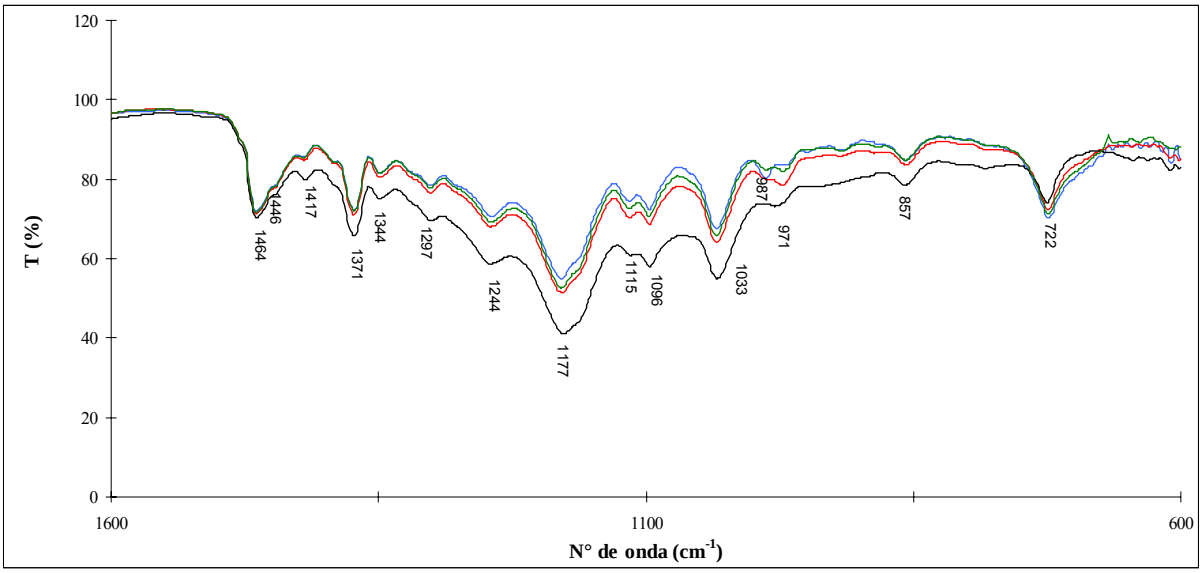


Figura 5.43: Sobreposições: F0 (azul), FA1000 (vermelho), FB1000 (preto), FC1000 (verde), 1000 mg/kg referente as vibrações –CH2, -CH3, -O-C(O)-C e –C-O adjacentes a -C-C(1490 - 970 cm $^{-1}$), depois do Rancimat 110 °C

VI. - Biodiesel FERTIBOM sem antioxidante + biodiesel FERTIBOM com 1000 mg/kg dos antioxidante A, B e C, depois do Rancimat a 90 °C.

Os resultados obtidos com 1000 mg/kg de antioxidante estão nas Figuras 5.44 a 5.49.

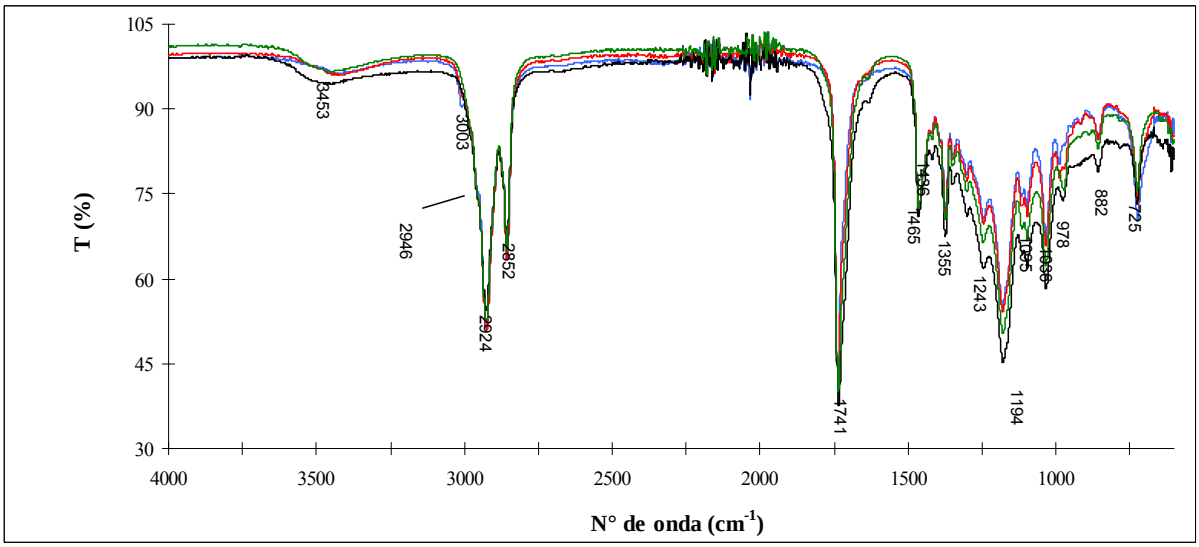


Figura 5.44: Sobreposições: F0 (azul), FA1000 (vermelho), FB1000 (preto), FC1000 (verde), 1000 mg/kg – depois do Rancimat a 90 °C

Com a diminuição da temperatura, nota-se um aumento da área da banda da hidroxila (Figuras 5.45 e 5.46) e este efeito é mais pronunciado para o antioxidante B (fenólico), indicando, neste caso, que na presença deste antioxidante com a redução da temperatura, ocorre maior formação de produtos de degradação hidroxilados ou uma maior absorção de água.

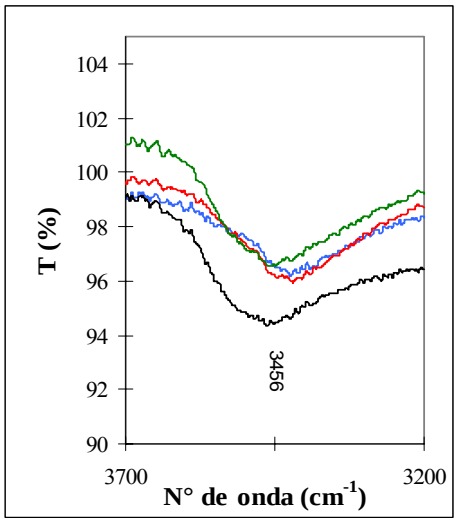


Figura 5.45: Sobreposições: F0 (azul), FA1000 (vermelho), FB1000 (preto), FC1000 (verde), 1000 mg/kg referente a vibração –OH, depois do Rancimat a 90 °C

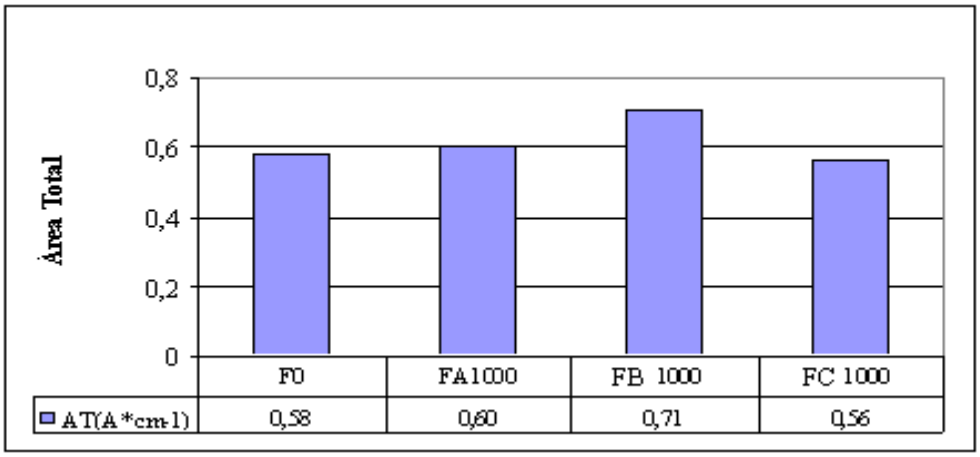


Figura 5.46: Valores de área total – Depois do Rancimat a 90 °C

Comparando os resultados das Figuras 5.47 e 5.48 referentes a vibração do estiramento –C=O, nota-se que houve alargamento e deslocamento desta banda. Este comportamento indica a presença possível de compostos carbonilados, sendo mais pronunciada a formação destes produtos no antioxidante B(fenólico) e no antioxidante C(amínico) sendo mais evidente no antioxidante B.

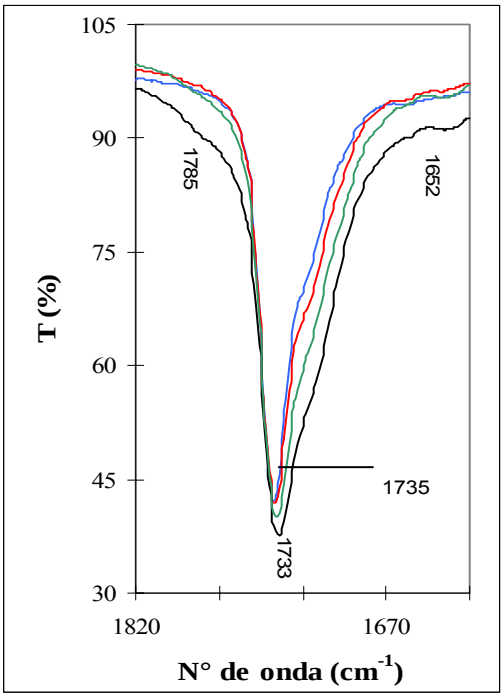


Figura 5.47: Sobreposições: F0 (azul), FA1000 (vermelho), FB1000 (preto), FC1000 (verde), 1000 mg/kg referente a vibração –C=O, depois do Rancimat 90 °C.

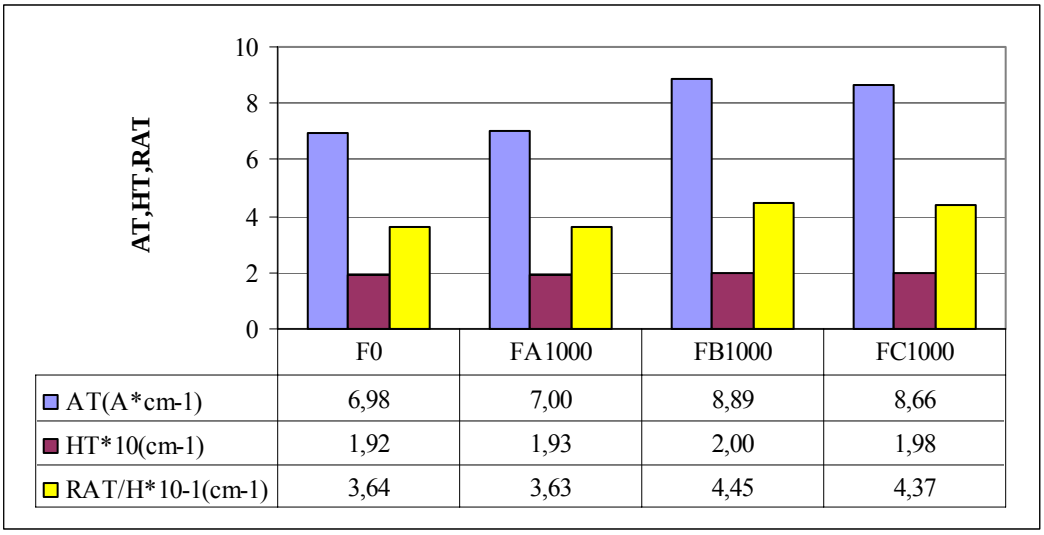


Figura 5.48: Valores de área total, altura total e razão (RAT/HT) – depois do Rancimat a 90 °C

Com a redução da temperatura do teste para 90°C a atuação do antioxidante B(fenólico) e C(amínico) em relação à formação de polímeros não conseguem retardar a formação de polímeros, sendo a formação de polímeros mais pronunciada com o uso do antioxidante B(fenólico) (Figura 5.49).

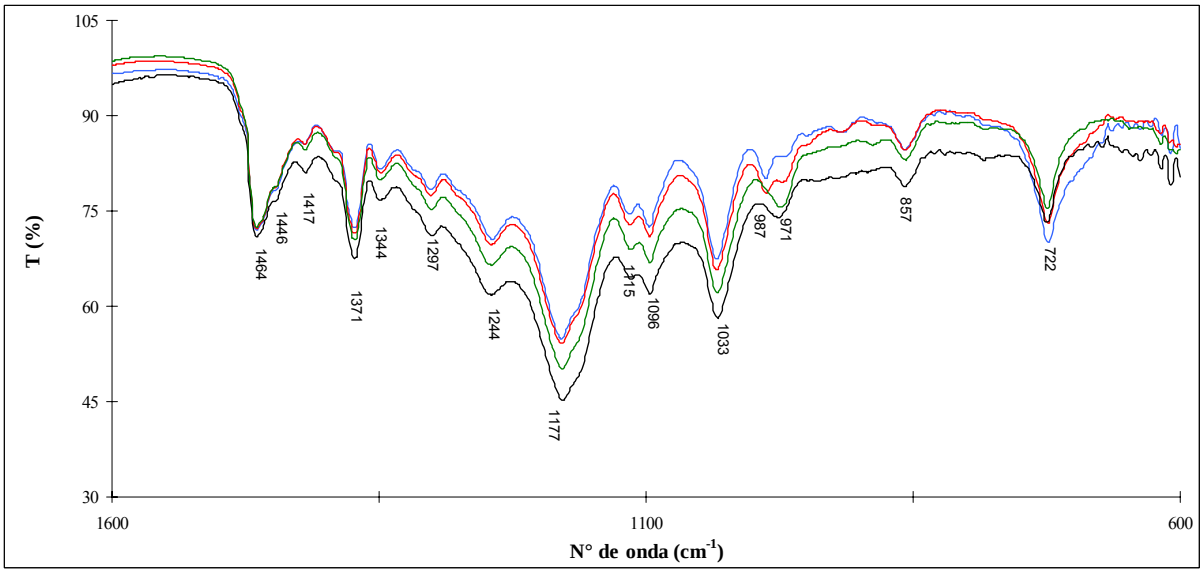


Figura 5.49: Sobreposições: F0 (azul), FA1000 (vermelho), FB1000 (preto), FC1000 (verde), 1000 mg/kg referente as vibrações –CH2, -CH3, -O-C(O)-C e –C-O adjacentes a -C-C(1490-970 cm-1) - depois do Rancimat 90 °C.

A formação de produtos de oxidação avaliados através dos cálculos de área total, e razão das bandas de hidroxila e carbonila e os polímeros por comparação no deslocamento vertical da região de 1490 cm^{-1} a 970 cm^{-1}, observados, tanto para o biodiesel IVIG quanto para o FERTIBOM obtiveram comportamento semelhante na aditivação destes com o antioxidante B (fenólico) com relação à maior formação de produtos de oxidação. Convém ressaltar que os produtos analisados são os produtos que não são arrastados pelo fluxo de ar para a célula de condutividade, ou seja, são produtos mais pesados, resultantes da degradação da cadeia alifática dos ésteres.

Capítulo 6 – Conclusões e Sugestões

⇨ A eficiência do antioxidante é função do tipo de biodiesel, ou seja, a atuação dos antioxidantes vai depender do tipo de rota de transesterificação utilizada no processo de obtenção do biodiesel.

⇨ Variando a temperatura do teste de estabilidade a oxidação, observou-se que não houve diferença na ordem de atuação entre os antioxidantes, significando que a temperatura de 110 ºC proposta pela norma EN 14112 é adequada. A diminuição da temperatura proposta pelo método só aumentaria o tempo de análise.

⇨ As diferenças de atuação de cada antioxidante notada no teste de estabilidade à oxidação dependem da composição do biodiesel.

⇨ Os resultados de índice de acidez mostraram que a adição de antioxidantes, nas duas concentrações elevou o índice de acidez do biodiesel, medido antes do teste do Rancimat.

⇨ Os espectros de absorção de FTIR do biodiesel metílico de soja IVIG e o biodiesel etílico de soja FERTIBOM são semelhantes

⇨ A técnica de FTIR mostrou-se eficiente, para avaliar a formação de produtos de oxidação.

Os resultados encontrados são muitos promissores. Para continuidade do trabalho, sugere-se:

⇨ Avaliar outras bandas de absorção do infravermelho com potencial para a elucidação dos processos de oxidação, tais como as deformações angulares de CH_3 e CH_2.

⇨ Avaliar a oxidação não no tempo de indução, mas sim em um tempo pré-fixado o que permitiria avaliar os efeitos dos antioxidantes em condições de tempo iguais.

⇨ Estudar mais detalhadamente o mecanismo de oxidação.

Referências

ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS. Disponível em http://www.aboissa.com.br. Acesso em 08/05/2010.

ABREU, F.R.; LIMA, D.G.; HAMÚ, E.H.; WOLF, C.; SUAREZ, P.A.Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. *Journal of Molecular Catalysis*, v.29, p.209, 2004.

AGROCIM. Disponível em: http://www.agrocim.com.br. Acesso em 10 de maio de 2010.

ANP - Agência Nacional do Petróleo. Resolução nº 04 de 03.02.2010. Disponível em: http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp

ANP - Agência Nacional do Petróleo. Boletim mensal do biodiesel http://www.anp.gov.br Acesso em 01 /09/2010.

ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras, *Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos*, v.19, p.353, 2001.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm. Acesso 12/06/2010.

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

BOLDO, C.; ULLMANN, J. *Biodiesel properties influence on the fuel: injection equipment*. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE BIODIESEL, 2002, Curitiba. Anais eletrônicos. Disponível em: http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.html. Acesso em 11/06/2010.

BONDIOLI P, GASPAROLI A, LANZANI A, FEDELI E, VERONESE S AND SALA M, Storage stability of biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.72, pp.699–702, 1995.

BONDIOLI P, GASPAROLI A, BELLA L D and TAGLIABUE S, *Evaluation of biodiesel storage stability using reference methods*. European Journal of Lipid Science and Technology v.104, pp.777–784, 2002.

BONDIOLI, P., GASPAROLI, A., BELLA L D., TAGLIABUE, S., LACOSTE, F. and LAGARDERE, L. *Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year.* European Journal of Lipid Science and Technology, v. 105, p. 735-741, 2003.

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

BORSCHIVER, S. *A multidisciplinaridade da Química atuando na produção de fonte alternativa de energia e como produtora de produtos de maior valor agregado*. Revista Brasileira de Engenharia Química, v. 22, n. 3, 2006.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. *Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids*. Transactions of the ASAE, v.44, n.6, p.1429-1436, 2001.

CANDEIA, R.A et al. *Análise comparativa do biodiesel derivado de soja obtido com diferentes álcoois*. Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 1, 2006.

_____,.*Cd 12b-92 Oil Stability Index (OSI), in Official Methods and Recommended Practices of the AOCS* 5th Ed, ed by Firestone D. AOCS Press, Champaign, IL ,1999.

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

CONCEIÇÃO, M.M.; CANDEIA, R.A.; SILVA, F.C; BEZERRA, A.F.; FERNANDES JR., V.J.; SOUZA, A.G. *Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.11 , p.964-975, 2005.

DABAGUE, R. Programa de testes para o uso da mistura diesel/biodiesel. In: Seminário Paranaense de Biodiesel, 1, 2003, Londrina. Anais Eletrônicos. Disponível em: http://www.tecpar.br/cerbio/seminario-palestras.htm. Acesso em 15/05/2010.

_____,*.D 6751 Standard specification for biodiesel fuel (B100) blend stock for distillate fuels*, in Annual Book of ASTM Standards, v. 05.04. ASTM International, West Conshohocken, PA ,2007.

DUNN R O, *Analysis of oxidative stability of methyl soyate by pressurized differential scanning calorimetry.* Transactions of the ASAE, v.43, pp.1203–1208, 2000.

DUNN R O AND KNOTHE G, *Oxidative stability of biodiesel in blends with jet fuel by analysis of Oil Stability Index*. Journal of the American Oil Chemists' Society, v.80, pp.1047–1048, 2003.

DUNN R O, *Oxidative stability of soybean oil fatty acid methyl esters by Oil Stability Index (OSI)*. Journal of the American Oil Chemists' Society v. 82, pp.381–387, 2005.

_____, *Oxidative stability of biodiesel by dynamic mode pressurize differential scanning calorimetry (P-DSC).* Transactions of the ASAE, v. 49, pp.1633–1641, 2006.

_____, *Effect of temperature on the Oil Stability Index (OSI) of biodiesel*. Energy Fuels v.22, pp.657–662, 2008.

DU PLESSIS L M, DE VILLIERS J B M AND VAN DER WALT W H, *Stability studies on methyl and ethyl esters of sunfl owerseed oil.).* Journal of the American Oil Chemists' Society v.62, pp.748–752 ,1985.

DURÃES, F.O.M. *Agoenergia para o Biodiesel. Revista de Política Agrícola*, v. 1, p.118, jan/fev. 2009.

FANGRUI, M.; HANNA, M.A. *Biodiesel Production: a review. Bioresource Technology*, v.70, 1999.

FELIZARDO, P.M.G. *Produção de Biodiesel Apartir de Óleos Usados de Frituras*. Relatório de Estágio Submetido ao Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior Técnico. Lisboa, 2003.

FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A. *Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia*. Química Nova, v.28, pp.19-23, 2005.

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

FURIGO JÚNIOR, A.; BLANCO, A.; NASATO, D.S.; COLPANI, G.L. *Biodiesel.* Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico. Disciplina Engenharia Bioquímica. Fevereiro de 2007.

GEORGIEV, A., KARAMACHEVA, I., TOPALOVA, L. *Evaluation of the antioxidation activity of ionol and piperidone towards transformer oil using FT-IR spectroscopy*. Journal of Molecular Structure, v. 797, pp. 25-33, 2006.

GERPEN, J.V. *Biodiesel processing and production*. Fuel Processing Technology, v.86, pp. 1097-1107, 2005.

GILES H N, *Methods for assessing stability and cleanliness of liquid fuels, in Significance of Tests for Petroleum Products*, 7th Ed, ed by Rand SJ, ASTM International, West Conshohocken, PA, pp. 108–118, 2003

GUNSTONE, F.D. *Reaction of Oxygen and Unsaturated Fatty Acids*. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 61, pp. 441-447, 1984.

HADORN, H.; ZURCHER, K. *Zurbestimmung der oxydationsstabilitat von olen und fetten. Deustsche Ledensmittel Rundschau*, v.70, pp. 57-65, 1974.

IAPAR – Uso de óleo bruto de girassol em motor diesel. Disponível em: http://www.iapar.br/arquivos/File/biodiesel/oleobruto.pdf. Acesso em 08/06/2010

KOCHHAR, S.; GERTZ, C. *New Theoretical and Practical Aspects about Frying Process*. European Journal of Lipid Science and Technology, v.106, pp.713-805, 2004.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K.R. *Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to óleo diesel fuels components*. Fuel, v.84, pp.1059-1065, 2005.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. *Manual do Biodiesel*. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

KNOTHE, G. *Some aspects of biodiesel oxidative stability*, Fuel Processing Technology, v.88, pp. 669–677, 2007.

KUCEK, K.T. *Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino*. 2004. 106p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

LACOSTE, F.; LAGARDERE, L. *Quality parameters evolution during biodiesel oxidation using Rancimat test.* European Journal of Lipid Science and Technology, v. 105, pp. 145 – 155, 2003.

LI, F., LAROCK, R.C. *Synthesis, Structure and Properties of New Tung Oil – Styrene – Divinylbenzene Copolymers Prepared by Thermal Polimerization*, Biomacromolecules, v.4, pp.1018 – 1025, 2003.

Lei Número 11.097 de 13 de janeiro de 2005
Disponível em: http://www.biodiesel.gov.br/docs/lei11097_13jan2005.pdf.. Acesso em 11/05/2010.

MA, F., HANNA, M. A. *Biodiesel Production: a review*[1]. *Bioresource Technology*, v.70, pp.1-15, 1999.

MAHAMUNI, N.N; ADEWUYI, Y.G. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Method To Monitor Soy Biodiesel and Soybean Oil in Transesterification Reactions, Diesel-Biodiesel Blends, and Blend Adulteration with Soy Oil*. Energy & Fuels, 23, 3773–3782, 2009

McCORMICK, R.L.; GRABOSKI, M.S.; ALLEMAN, T.L.; HERRING, A.M. *Impact of biodiesel source material and chemical structure on emissions of criteria pollutantes from a heavy-duty engine.* Environmental Science & Technology, v.35, p, 1742, 2001.

MEHER, L.C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S.N. *Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.10, pp.248–268, 2006.

MITTELBACH M AND GANGL S, *Long storage stability of biodiesel made from rapeseed and used frying oil*. Journal of the American Oil Chemists' Society, v.7,pp.573–577, 2001.

MONYEM A, Canakci M and Van Gerpen J H, *Investigation of biodiesel thermal stability under simulated in-use conditions*. Applied Engineering in Agriculture v. 16, pp.373–378, 2000.

MORRETTO E.; FEET R. *Tecnologia de óleos e gorduras ma industria de alimentos*. São Paulo: Secretaria da Industria, Comércio, Ciência e Tecnologia, 1998.

MOURA K.R.M. *Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR) e a avaliação da estabilidade térmica.* 2008. 126p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

NETO, P.R.C.; ROSSI, L.F.S.; ZAGONEL, G.F.; RAMOS, L.P. *Utilization of used frying oil for the production of biodiesel.* Química Nova, v.23, pp.531-537, 2000.

NUNES, A.G. et al. *Análise da cadeia produtiva da soja*, 2003. Disponível em: http://graodesoja.siteuol.com.br. Acesso em 13/05/2010

OLIVEIRA, F.C.C.; SUAREZ, P.A.Z.; DOS SANTOS, W.L.P. *Biodiesel: Possibilidades e Desafios*. Química Nova na Escola, v.28, pp.3-8, 2008.

OLIVEIRA, J.S.; MONTALVÃO, R.; DAHER, L.; SUAREZ,P.A.Z; RUBIM, J.C. *Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies.* Talanta v.69, pp.1278–1284, 2006.

POKORNÝ, J.; SCHMIDT, S.; PARKÁNYIOVÁ J. *Ultraviolet – visible spectrophotometry in analysis of lipid oxidation*, in: A. Kamal – Eldin, J. Pokorný (Eds.), Analysis of Lipid Oxidation, AOCS Press, Champaign, IL, 2005, pp. 17-39.

PRANKL, H. *High biodiesel quality required by European standards*. European Journal of Lipid Science and Technology, v. 104, pp.371-375, 2002.

_____., *Stability of Biodiesel*, in The Biodiesel Handbook, ed by Knothe G, Krahl J and Van Gerpen J. AOCS Press, Champaign, IL, pp.127-136,2005.

PROTOCOLO DE KYOTO.
Disponível em: http://www.brasilescola.com/geografia/protocolo-kyoto.htm. Acesso em 15/05/2010.

PUBCHEM. - www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov . Acesso em 12/09/2010.

SAAD, E.B.; DOMINGOS, A.K.; CÉSAR-OLIVEIRA, M.A.F.; WILHELM, H.M.; RAMOS, L.P. *Variação da qualidade do biodiesel em função da matéria-prima de origem vegetal*. In: CÂMARA, G.M.S. e HEIFFIG, L.S. (coord.): Agronegócio de Plantas Oleaginosas: Matérias-Primas para Biodiesel. Piracicaba: ESALQ, 2006.

SALIM, V.M.M. Notas de Aula da Disciplina Catálise. Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Março de 2008.

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

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. New York: John Wiley & Sons, 1998.

SOARES, I.P; REZENDE, T.F; FORTES, I.C.P *Study of the Behavior Changes in Physical-Chemistry Properties of Diesel/Biodiesel (B2) Mixtures with Residual Oil and Its Quantification by Partial Least-Squares Attenuated Total Reflection Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (PLS/ATR FTIR).* Energy & Fuels ,v.23, pp. 4143–4148,2009.

SOARES, M.S. *Processamento de óleo de soja utilizando ultra-filtração em miscela na etapa de degomagem e na obtenção de lecitina*. Campinas, 2004. 182p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

SOLOMONS, T.W.G., FRYHLE, C.B. *Química Orgânica*. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

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

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

STAVINOHA L L and HOWELL S, *Potential analytical methods for stability testing of biodiesel and biodiesel blends*, Alternative Fuels 1999. Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, pp. 79–83; Paper No. 1999-01-3520 ,1999.

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

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

TECPAR – *Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras* www.tecbio.com.br . Acesso em 15/06/2010.

TEIXEIRA, M.A., CARVALHO, M.G. *Regulatory mechanism for biomass renewable energy in Brazil: a case study of the brazilian babassu oil extraction industry*. Energy, v.32, p. 999, 2007.

VERLEYEN T, VAN DYCK S and ADAMS C A, *Accelerated stability tests, in Analysis of Lipid Oxidation*, ed by Kamal-Eldin A and Pokorný, Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, pp. 210–233 ,2005.

ZAGONEL, G.F. *Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica em meio alcalino.* Curitiba, 2000. 70p. Dissertação (Mestrado) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.

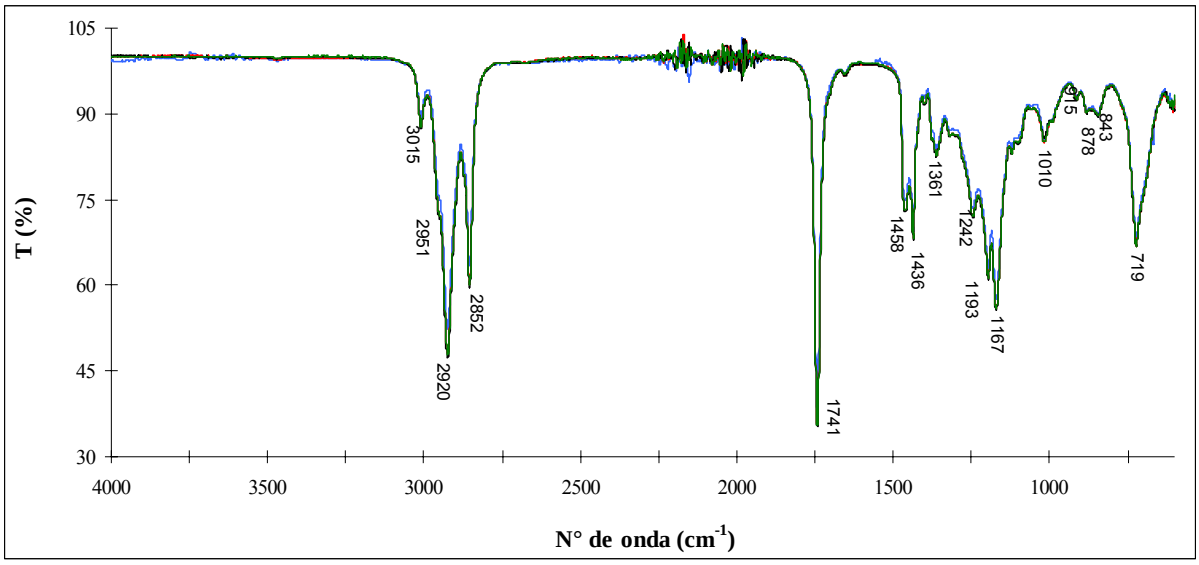
WESTBROOK S R, *Fuels for land and marine diesel engines and for nonaviation gas turbines, in Significance of tests for petroleum products*, 7th Ed, ed by Rand SJ. ASTM International, West Conshohocken, PA, pp. 63–81 (2003).

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

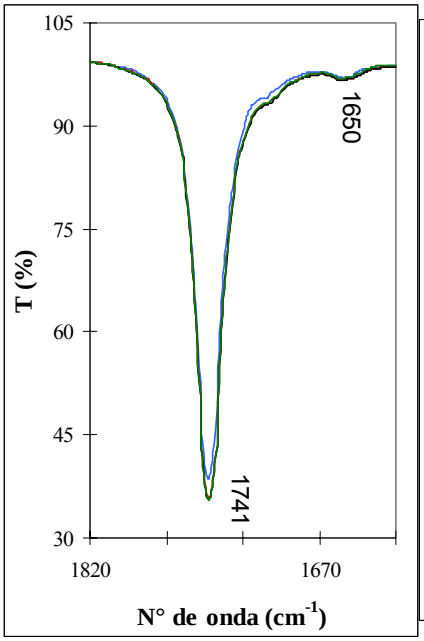
Anexos

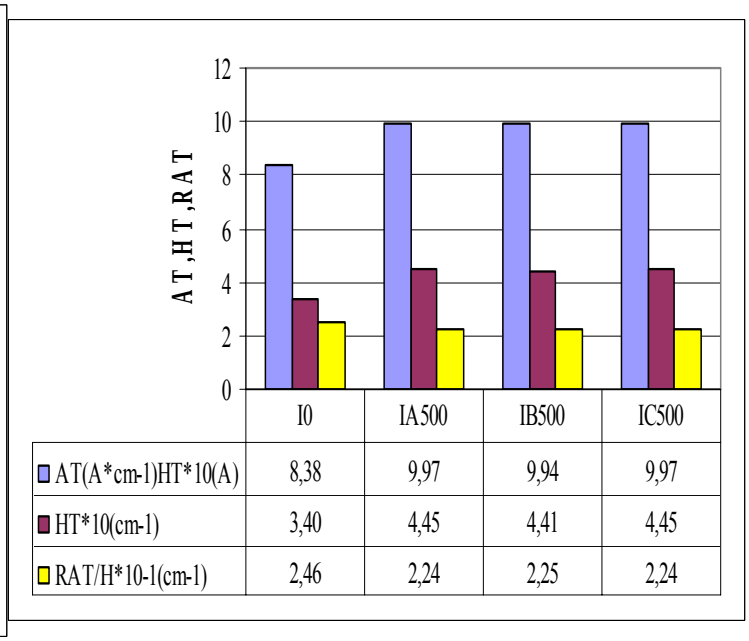
Espectros de FTIR

Biodiesel IVIG sem antioxidante + biodiesel IVIG com 500 mg/kg dos antioxidante A, B e C, antes do Rancimat.



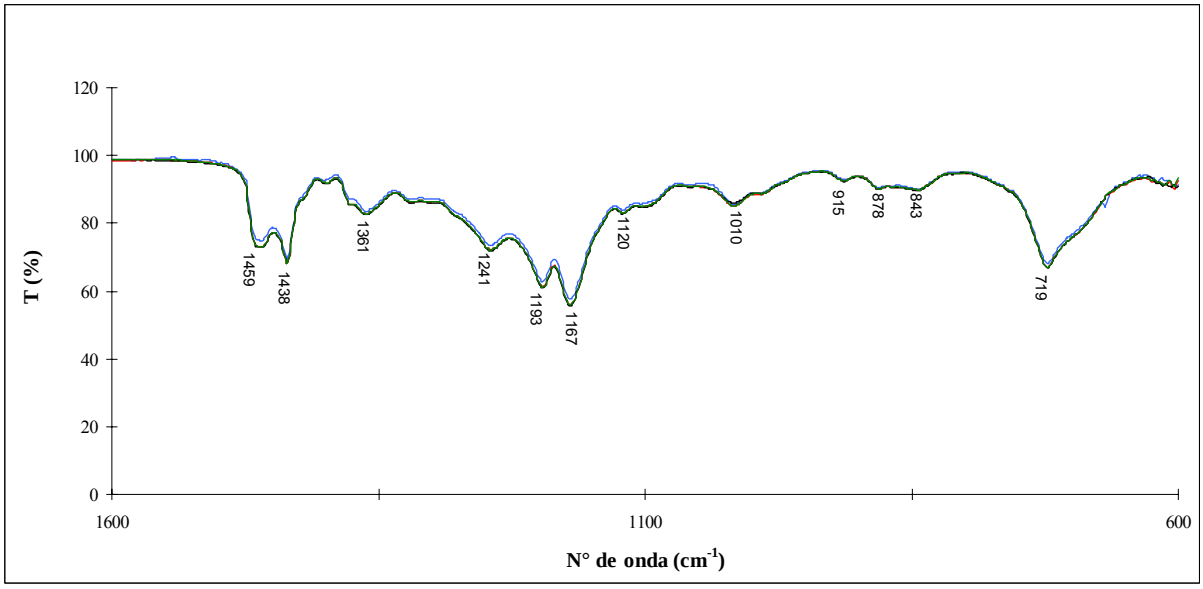
Espectros do biodiesel IVIG sem antioxidante e com antioxidantes A,B e C, 500 mg/kg – sobreposições antes do Rancimat.



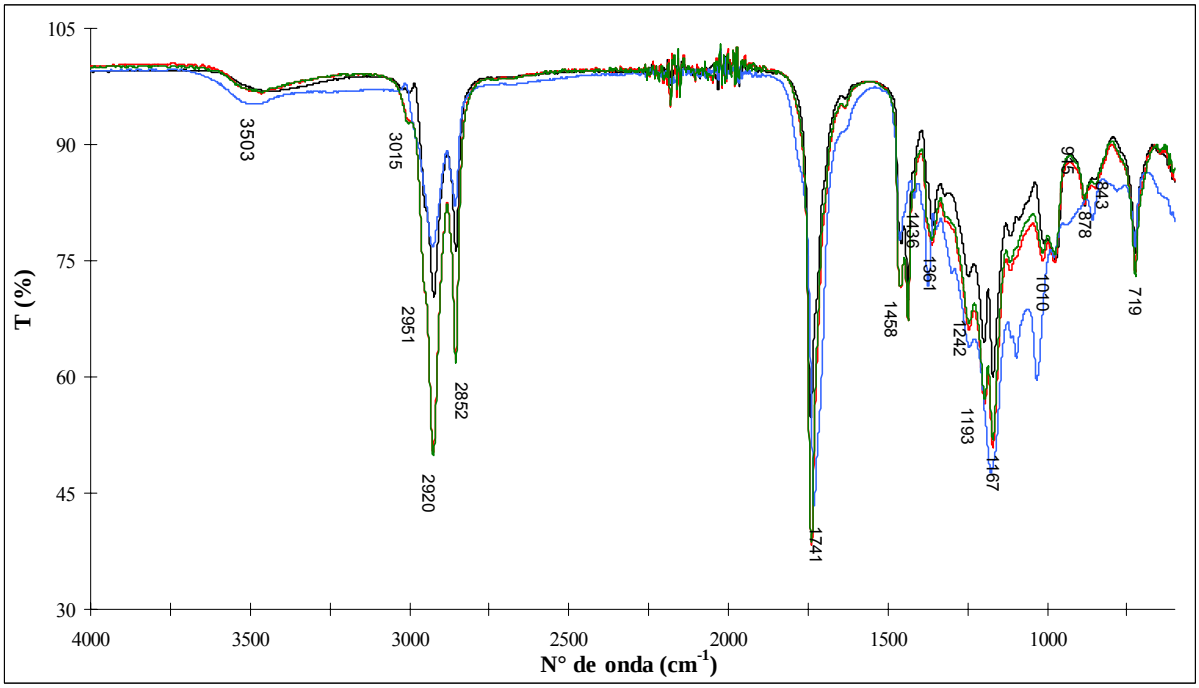


	I0	IA500	IB500	IC500
AT(A*cm-1)HT*10(A)	8,38	9,97	9,94	9,97
HT*10(cm-1)	3,40	4,45	4,41	4,45
RAT/H*10-1(cm-1)	2,46	2,24	2,25	2,24

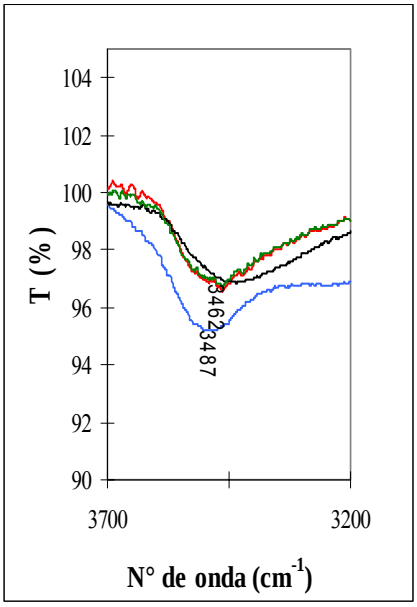
Espectro da banda de –C=O do biodiesel IVIG sem antioxidante e com antioxidantes A,B e C, 500 mg/kg – sobreposições antes do Rancimat e resultados de AT e HT.

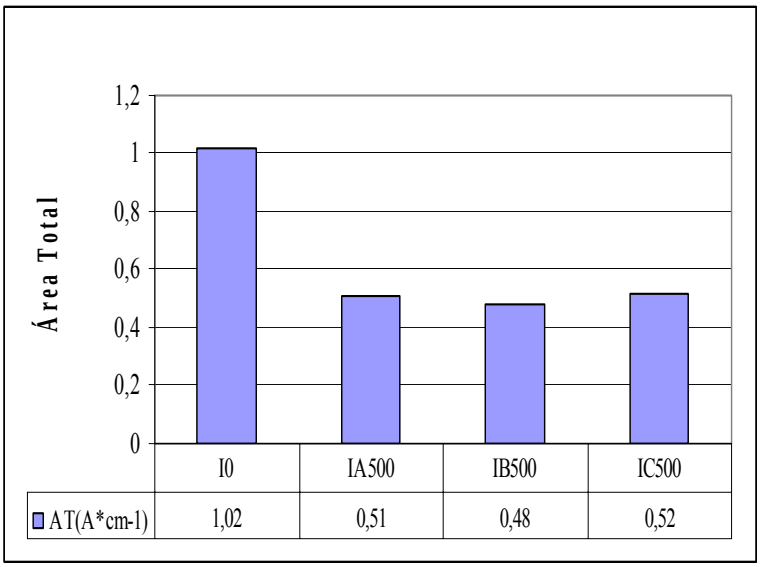


Espectro das bandas, referente as vibrações – CH_2, -CH_3, -O-C(O)-C e –C-O adjacentes a -C-C(1490-970 cm^{-1}) do biodiesel IVIG sem antioxidante e com antioxidantes A, B e C, 500 mg/kg – sobreposições antes do Rancimat.

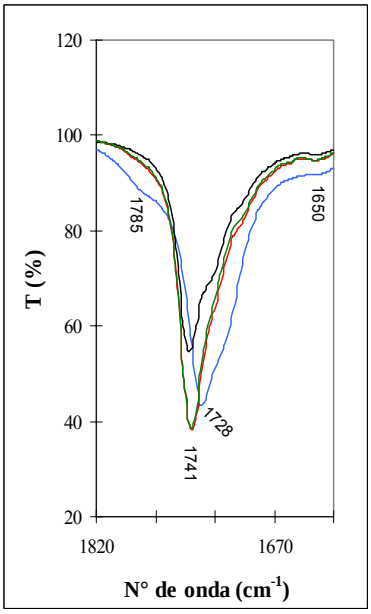


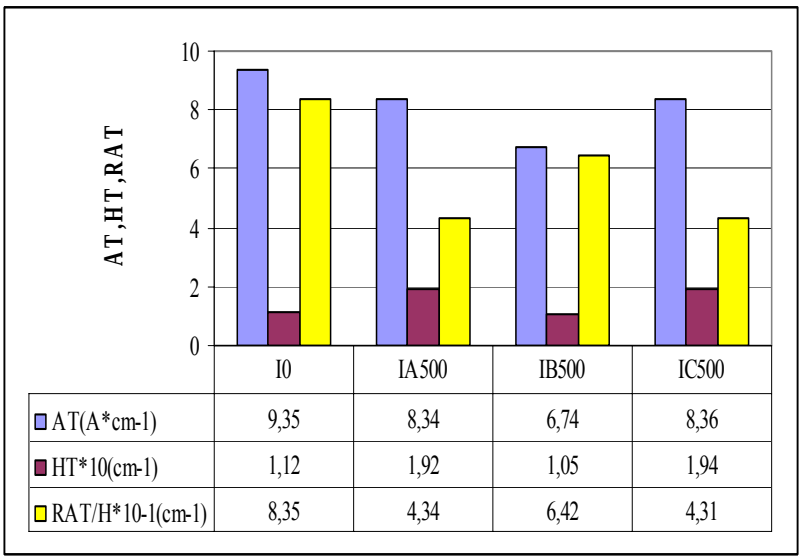
Sobreposições: I0 (azul), IA500 (vermelho), IB500 (preto) e IC500 (verde) - depois do Rancimat 110 °C.



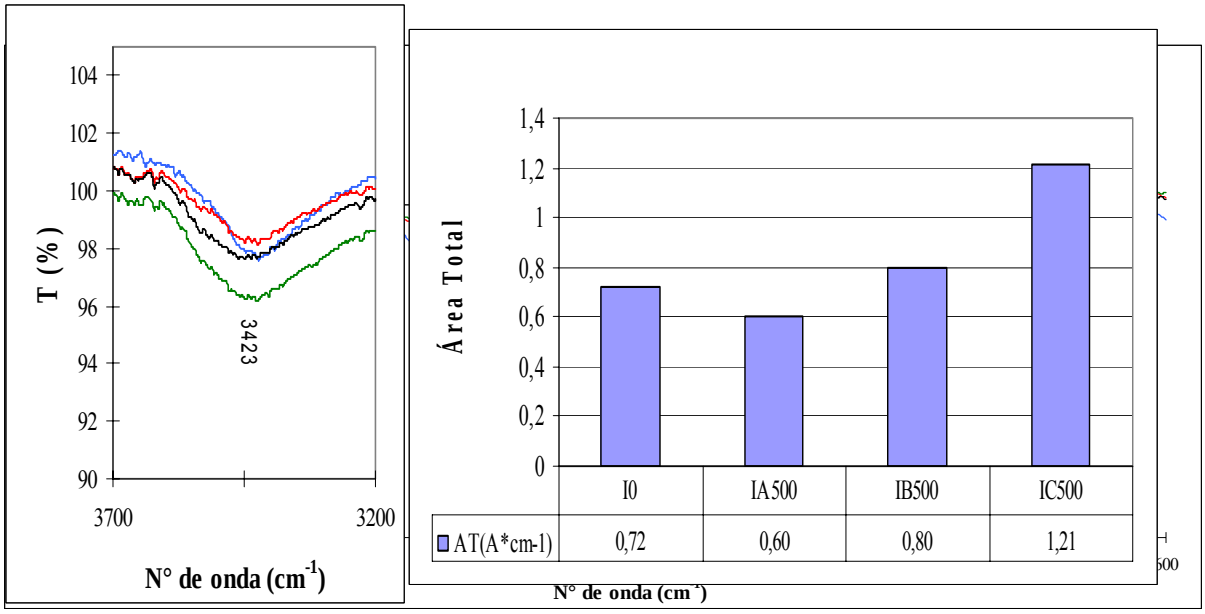


Espectro da banda de –OH do biodiesel IVIG sem antioxidante e com antioxidantes A,B e C, 500 mg/kg – sobreposições depois do Rancimat 110 °C e resultados de AT e HT.

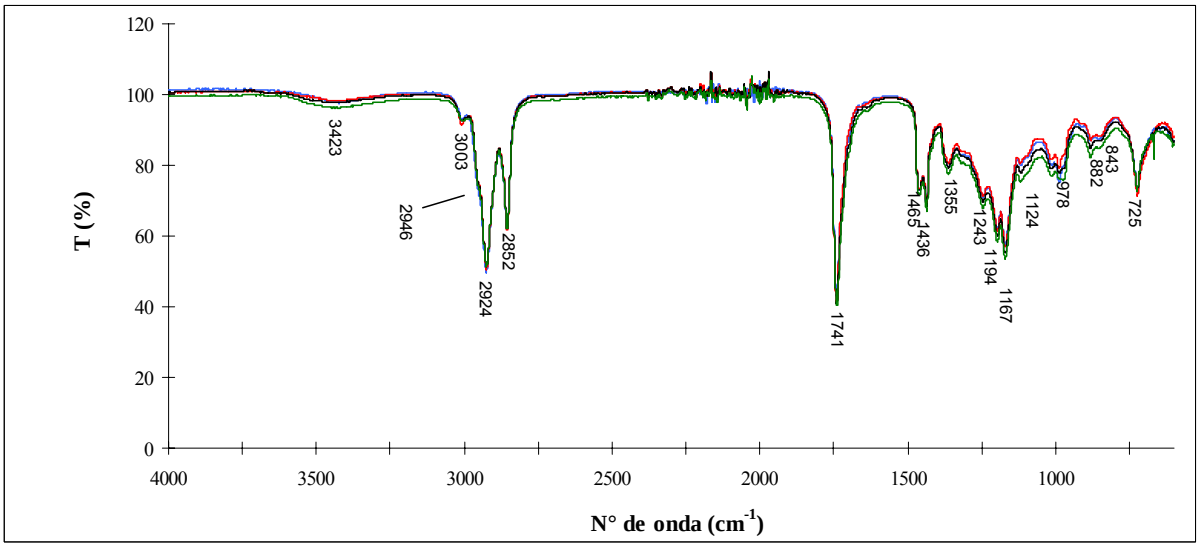




Espectro da banda de –C=O do biodiesel IVIG sem antioxidante e com antioxidantes A,B e C, 500 mg/kg – sobreposições depois do Rancimat 110 °C e resultados de AT e HT.

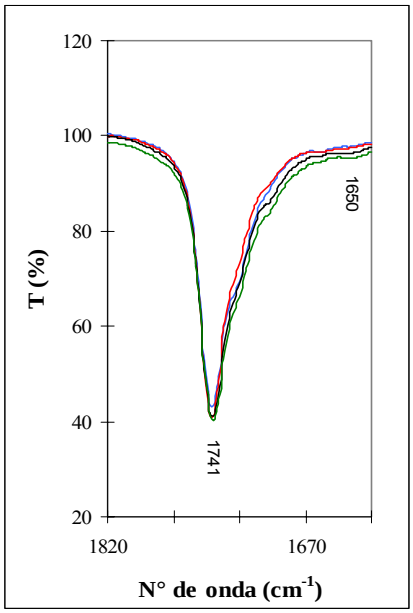


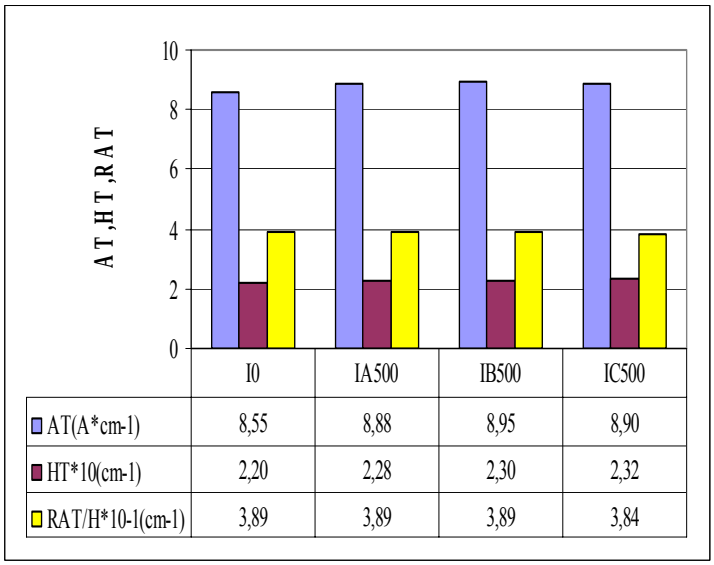
Espectro das bandas, referente as vibrações – CH_2, -CH_3, -O-C(O)-C e –C-O adjacentes a -C-C (1490 - 970 cm^{-1}) do biodiesel IVIG sem antioxidante e com antioxidantes A, B e C, 500 mg/kg – sobreposições depois do Rancimat – 110 °C.



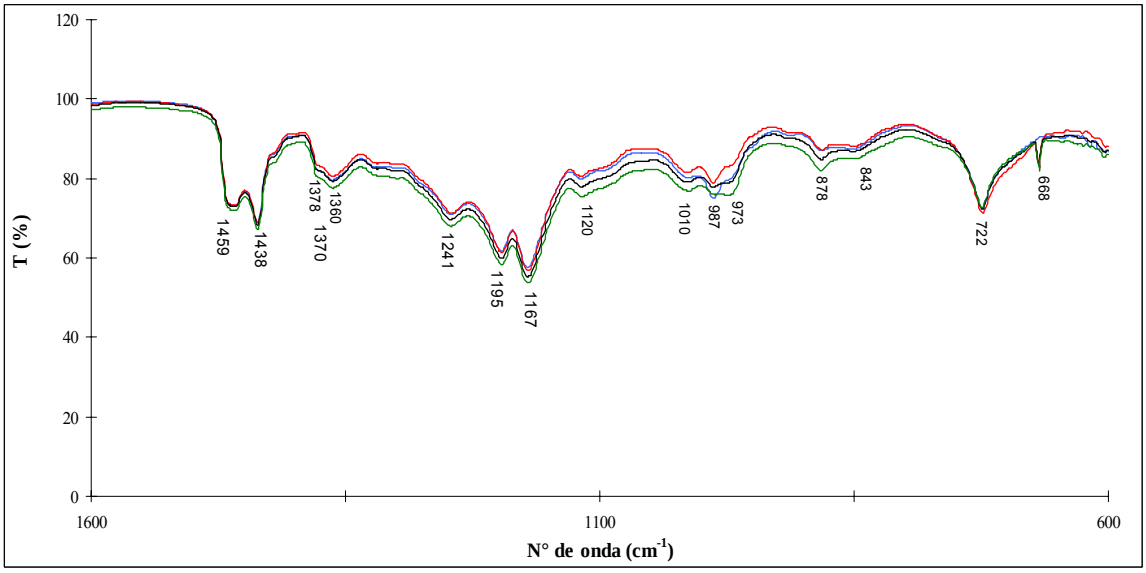
Sobreposições: I0 (azul), IA500 (vermelho), IB500 (preto) e IC500 (verde) - depois do Rancimat 90 °C.

Espectro da banda de –OH do biodiesel IVIG sem antioxidante e com antioxidantes A, B e C, 500 mg/kg – sobreposições depois do Rancimat 90 °C e resultados de AT e HT.

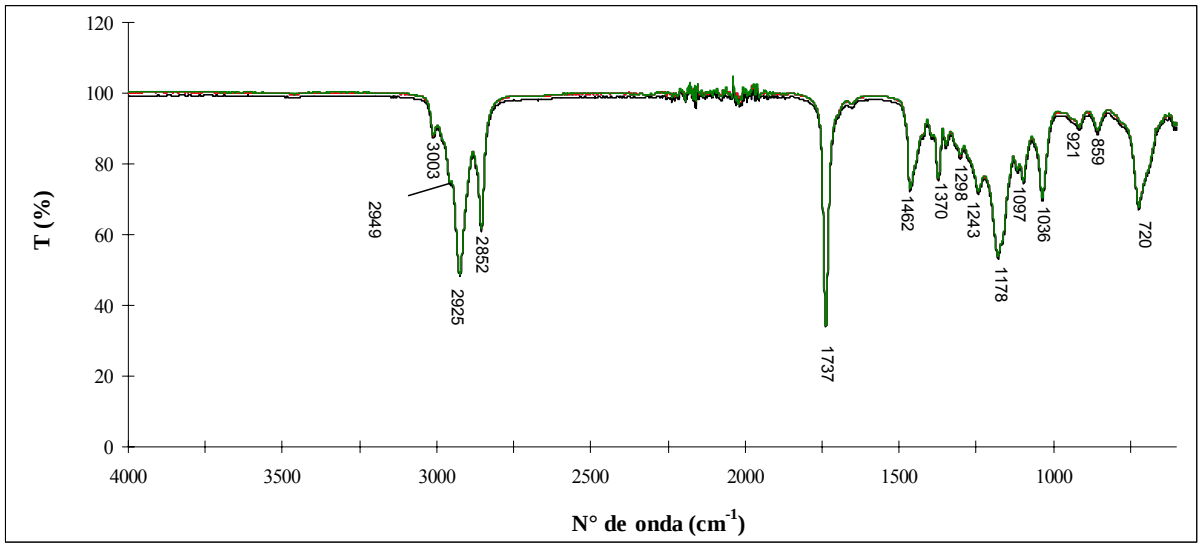




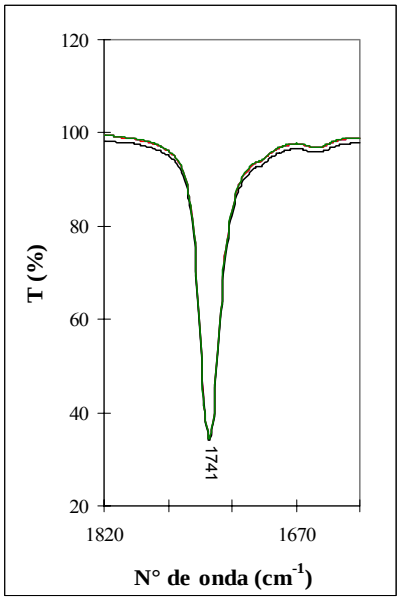
Espectro da banda de –C= O do biodiesel IVIG sem antioxidante e com antioxidantes A, B e C, 500 mg/kg – sobreposições depois do Rancimat 90 °C e resultados de AT e HT.

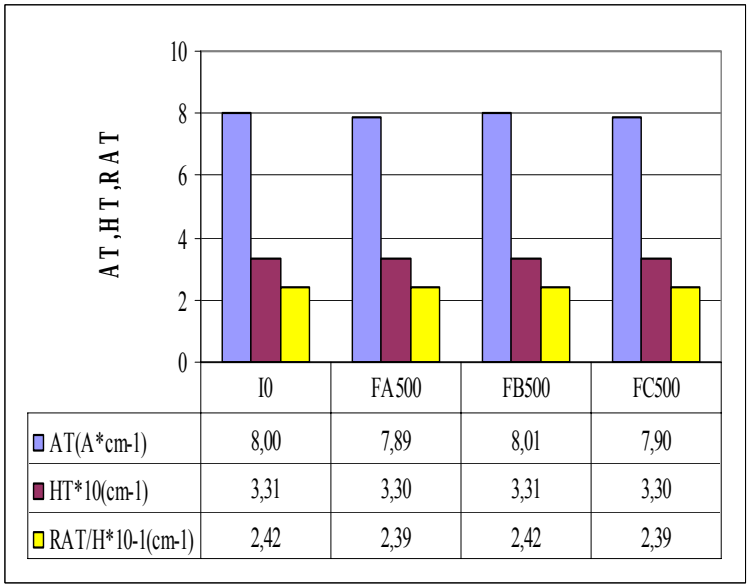


Espectro das bandas, referente as vibrações – CH_2, -CH_3, -O-C(O)-C e –C-O adjacentes a -C-C (1490 - 970 cm^{-1}) do biodiesel IVIG sem antioxidante e com antioxidantes A, B e C, 500 mg/kg – sobreposições depois do Rancimat - 90 °C.

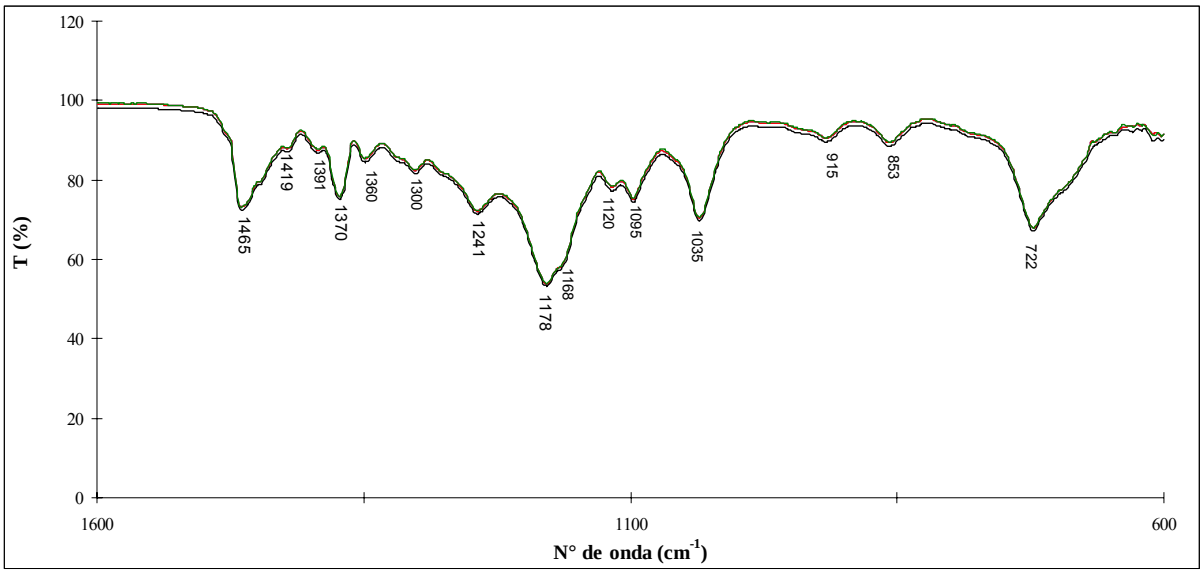


Sobreposições: F0 (azul), FA500 (vermelho), FB500 (preto), FC500 (verde) - antes do Rancimat.

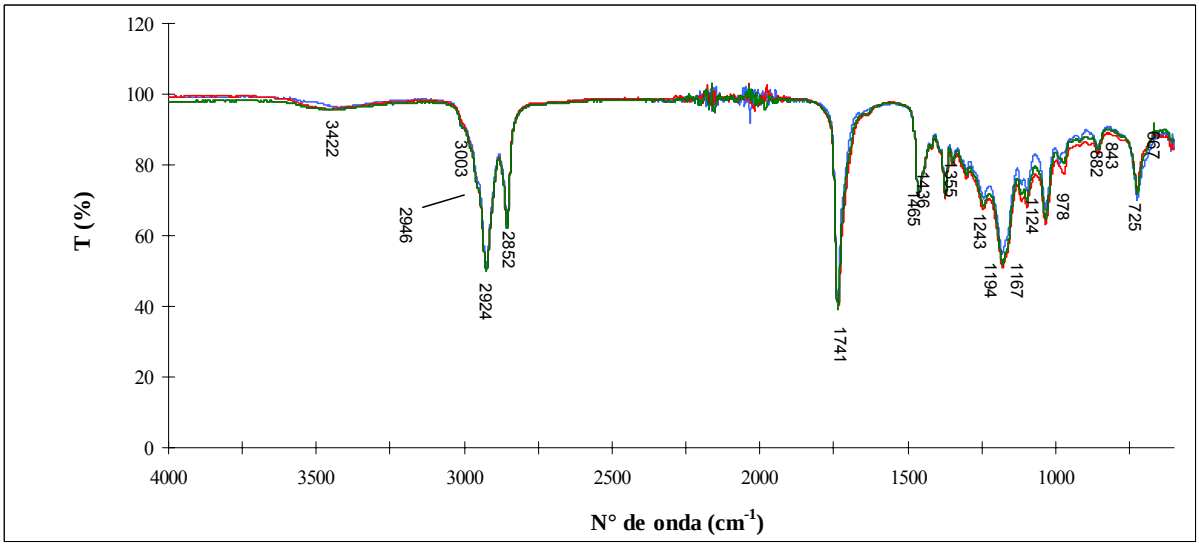




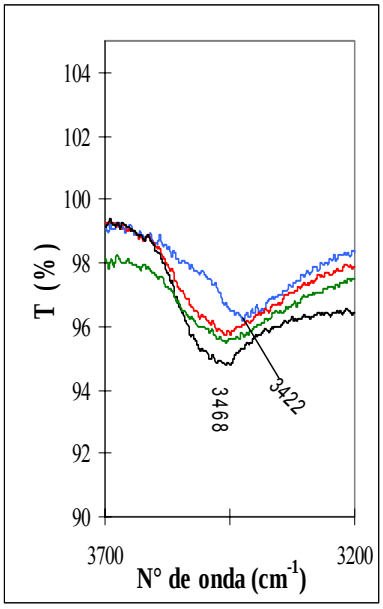
Sobreposições: F0 (azul), FA500 (vermelho), FB500 (preto), FC500 (verde), referente a vibração –C=O e valores de AT e HT e RAT – antes do Rancimat

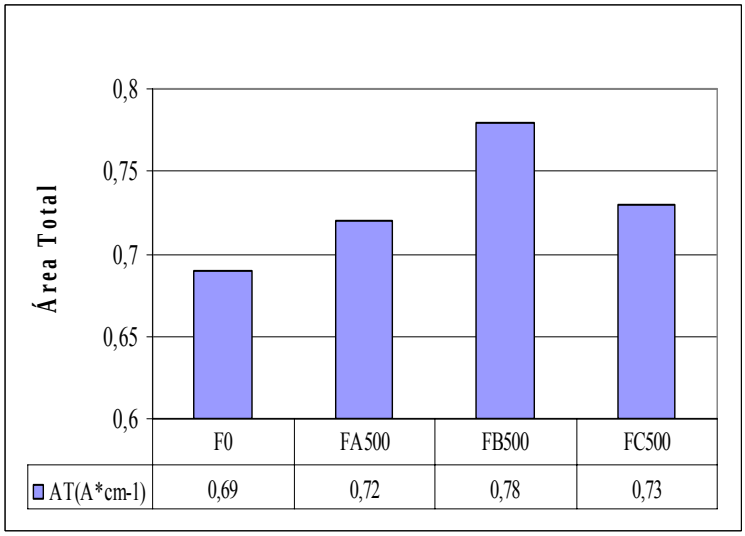


Sobreposições: F0 (azul), FA500 (vermelho), FB500 (preto), FC500 (verde), referente as vibrações – CH_2, -CH_3, -O-C(O)-C e –C-O adjacentes a -C-C (1490 - 970 cm^{-1}) – antes do Rancimat.

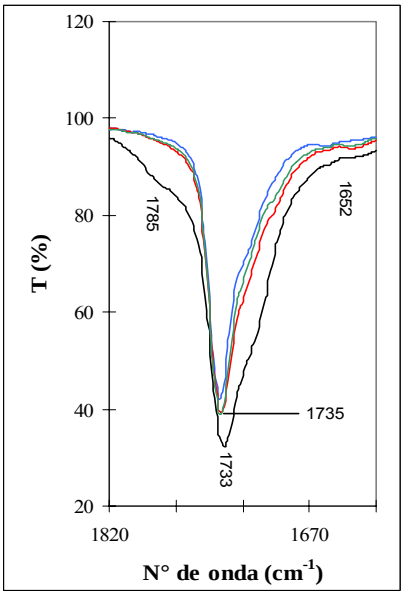


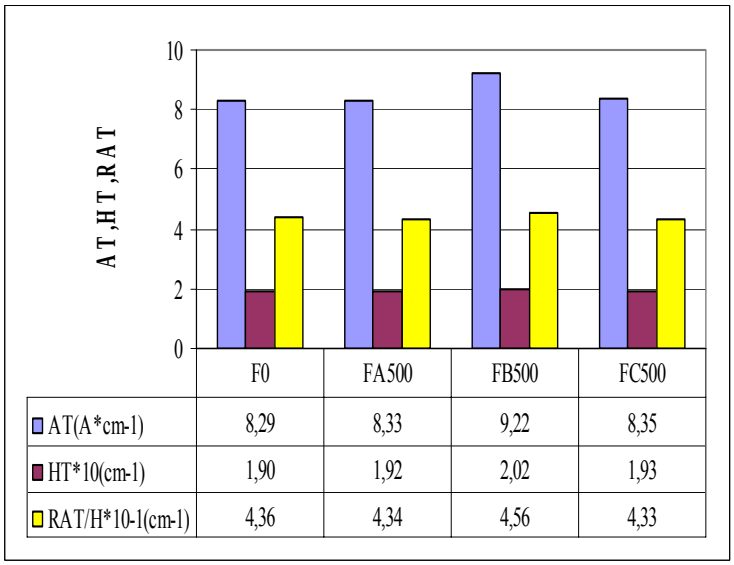
Sobreposições: F0 (azul), FA1000 (vermelho), FB1000 (preto), FC1000 (verde) - depois do Rancimat 110 °C.



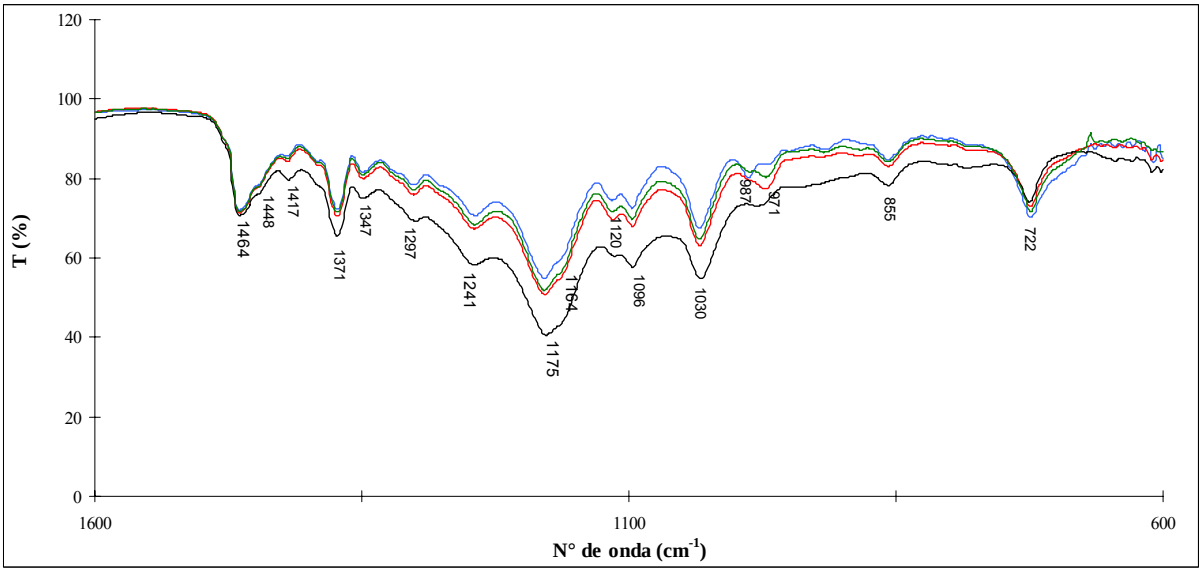


Sobreposições: F0 (azul), FA500 (vermelho), FB500 (preto), FC500 (verde), referente a vibração –OH e valores de AT- depois do Rancimat a 110 °C.

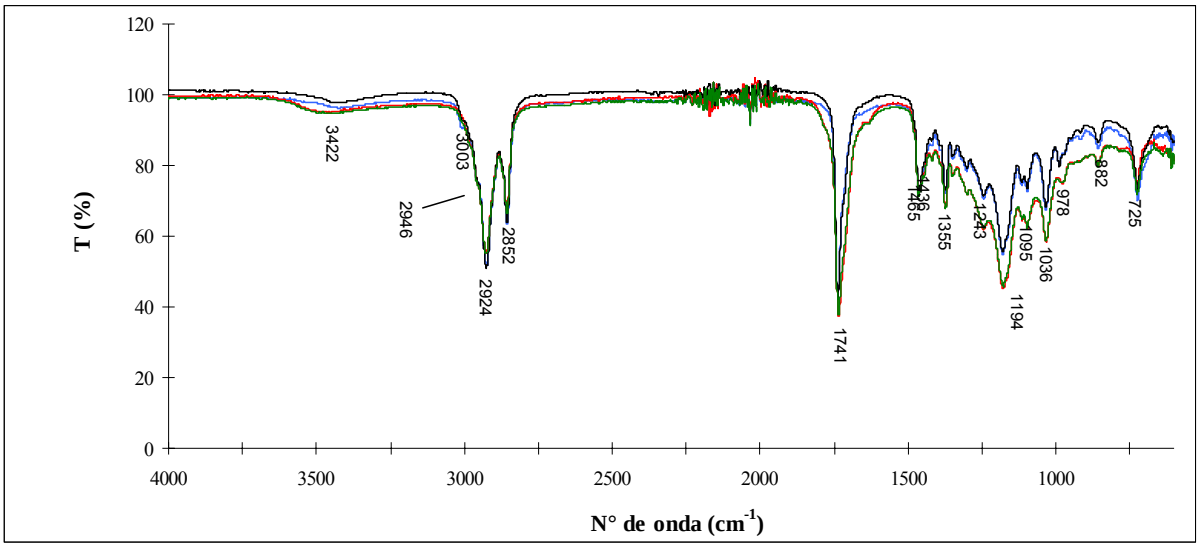




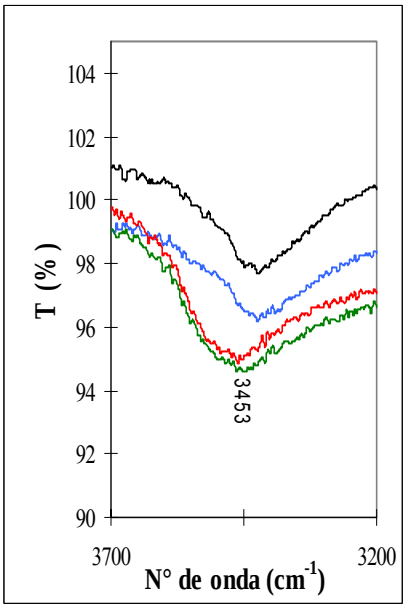
Sobreposições: F0 (azul), FA500 (vermelho), FB500 (preto), FC500 (verde), referente a vibração –C=O, depois do Rancimat 110 °C.

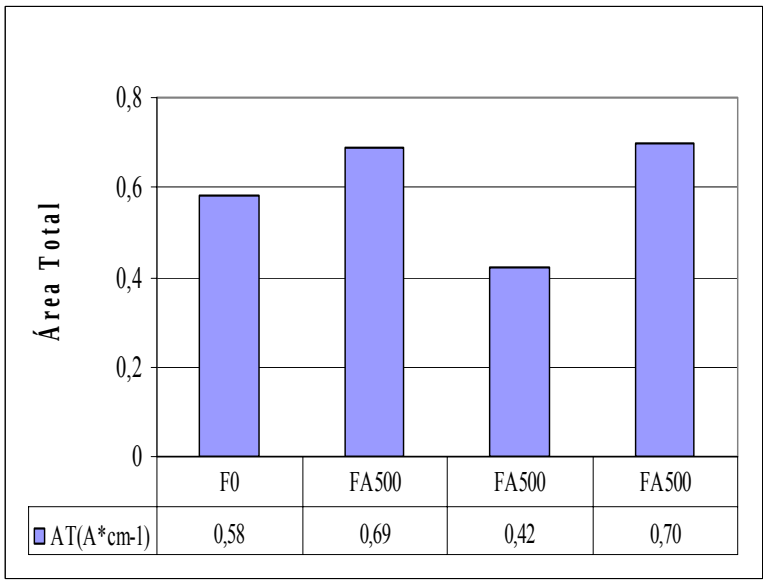


Sobreposições: F0 (azul), FA500 (vermelho), FB500 (preto), FC500 (verde), referente as vibrações –CH_2, -CH_3, -O-C(O)-C e –C-O adjacentes a -C-C (1490 - 970 cm^{-1})- depois do Rancimat 110 °C.

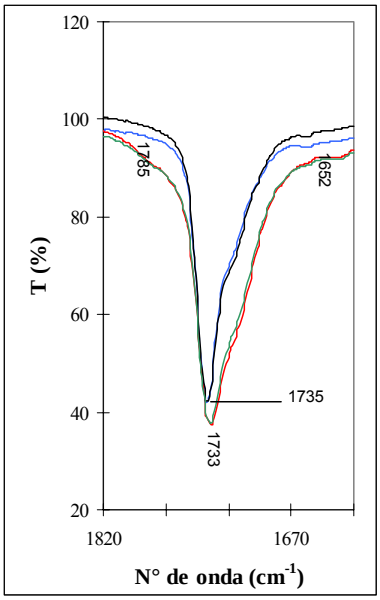


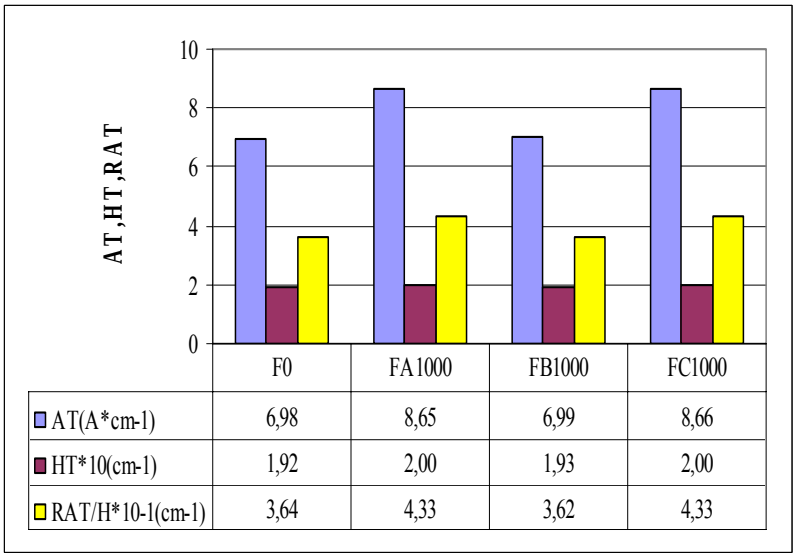
Sobreposições: F0 (azul), FA500 (vermelho), FB500 (preto), FC500 (verde) - depois do Rancimat 90 °C.



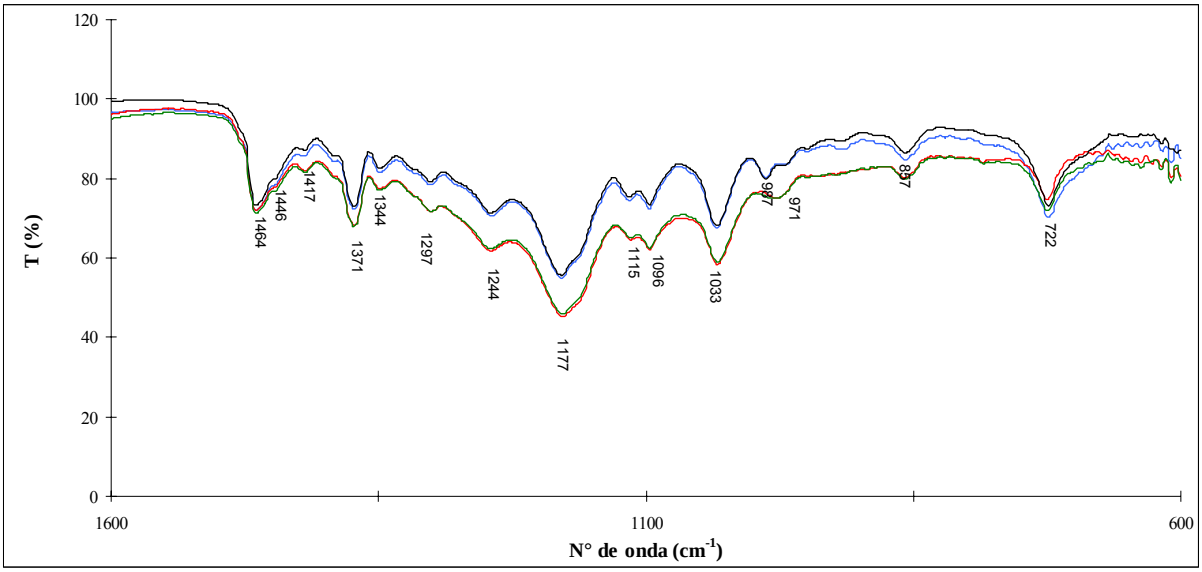


Sobreposições: F0 (azul), FA500 (vermelho), FB500 (preto), FC500 (verde), referente a vibração –OH e valores de AT - depois do Rancimat a 90 °C.





Sobreposições: F0 (azul), FA500 (vermelho), FB500 (preto), FC500 (verde), referente a vibração –C=O e valores de AT, HT e RAT/HT- depois do Rancimat 90 °C.



Sobreposições: F0 (azul), FA500 (vermelho), FB500 (preto), FC500 (verde), referente as vibrações –CH_2, -CH_3, -O-C(O)-C e –C-O adjacentes a -C-C (1490 - 970 cm^{-1}), depois do Rancimat 90 °C.

Resolução ANP

RESOLUÇÃO ANP Nº 4/2010 - DOU 3.2.2010

O Diretor-Geral da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, no uso de suas atribuições, considerando o disposto no inciso I, art. 8º da Lei nº 9.478, de 06 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 e com base na resolução de Diretoria nº 70, de 2 de fevereiro de 2010,considerando o disposto no art. 1º da Resolução CNPE nº 06, de 16 de setembro de 2009, que estabelece em 5 (cinco) por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel, a partir de 1º de janeiro de 2009, resolve:

Art. 1º Fica alterado o parágrafo único do art. 1º da Resolução ANP nº 07, de 19 de março de 2008, que passa a vigorar com a seguinte redação:

"Art.1º .....

Parágrafo único. O biodiesel deverá ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 5%, em volume, a partir de 1º de janeiro de 2009."

Art. 2º Ficam alterados o item 2.1 Métodos ABNT e a Tabela I do Regulamento Técnico ANP nº 01/2008, parte integrante da Resolução ANP nº 07, de 19 de março de 2008, que passam a ser dispostos da seguinte forma:

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 1/2008

1. Objetivo

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

2. Normas Aplicáveis

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

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

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

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

2.1. Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos - Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e ºAPI - Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo - Determinação da corrosividade - método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo - Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo - Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel - Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15341	Biodiesel - Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15342	Biodiesel - Determinação de monoglicerídeos, diglicerídeos em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15343	Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel - Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel de mamona
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de sódio por espectrometria de

	absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15586	Produtos de petróleo - Determinação de microrresíduo de carbono
NBR 15764	Biodiesel - Determinação do teor total de ésteres por cromatografia em fase gasosa
NBR 15771	Biodiesel - Determinação de glicerina livre - Método Volumétrico

2.2. Métodos ASTM

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

2.3. Métodos EN/ ISO

MÉTODO	TÍTULO

EN 116	Determination of Cold Filter Plugging Point
EN ISO 2160	Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test
EN ISO 3104	Petroleum Products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products – Laboratory determination of density – Hydrometer method
EN ISO 3679	Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup method
EN ISO 3987	Petroleum Products – Lubricating oils and additives – Determination of sulfated ash
EN ISO 5165	Diesel fuels – Determination of the ignition quality of diesel fuels – Cetane engine
EN 10370	Petroleum Products – Determination of carbon residue – Micro Method
EN ISO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube
EN ISO 12662	Liquid Petroleum Products – Determination of contamination in middle distillates
EN ISO 12937	Petroleum Products – Determination of water – Coulometric Karl Fischer Titration
EN 14103	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value
EN 14105	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content – (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol content
EN 14107	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) –

	Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN ISO 20846	Petroleum Products – Determination of low sulfur content – Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products – Determination of sulfur content of automotive fuels – Wavelength- dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Especificação do Biodiesel

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

Índice de Iodo (5)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110ºC, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (8)

Nota:
(1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
(2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
(3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130ºC, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
(4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.
(5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:
a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;
b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;
c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;
d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.
(6) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
(7) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
(8) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.
(9) O limite máximo de 19ºC é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.
(10) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.