

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais



CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL E MISTURAS DURANTE A ESTOCAGEM EM
AÇO CARBONO E EM AÇO INOXIDÁVEL: ESTUDO COMPARATIVO

Carmem R. C. Borges

Dissertação de Mestrado
Porto Alegre, Junho de 2013
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL E MISTURAS DURANTE A ESTOCAGEM EM
AÇO CARBONO E EM AÇO INOXIDÁVEL: ESTUDO COMPARATIVO

Carmem R. C. Borges

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Dimitrios Samios e co-orientação da Profa. Dra. Clarisse Maria Sartori Piatnicki, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2013

AGRADECIMENTOS

- Ao Eduardo May pelo companheirismo e apoio irrestrito.
- À profa. Clarisse Maria Sartori Piatnicki e ao prof. Dimitrios Samios, Mestres que têm o dom de transformar as pessoas para melhor e foram fundamentais na realização deste trabalho.
- Ao prof. Marcos Ferrão pela valiosa contribuição na análise multivariada dos resultados.
- A Yara Patricia da Silva que compartilhou seu conhecimento analítico, além das excelentes sugestões para organização dos experimentos.
- Ao José Antônio Duarte da Silva, sempre presente, pela incansável ajuda na elaboração de tabelas, gráficos e formatação do texto.
- Aos amigos do Laboratório de Combustíveis pelo incentivo e competência na realização dos ensaios.
- Ao LABCOM / CECOM – IQ, pelo apoio para a realização deste estudo.
- À empresa BSBios da cidade de Passo Fundo por disponibilizar as amostras de biodiesel.
- À Refinaria Alberto Pasqualini da cidade de Canoas por ceder a amostra de óleo Diesel.
- À empresa SurTec do Brasil Ltda. por fornecer o aditivo para a solução decapante.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Histórico.....	4
2.2. Obtenção do Biodiesel.....	4
2.3. Especificações do Biodiesel	6
2.4. Produção e uso do Biodiesel	8
2.5. Qualidade do Biodiesel e suas blends com Diesel	9
2.6. Estabilidade à Oxidação	10
2.7. Corrosividade	13
2.8. Emissões	16
2.9. Viscosidade Cinemática	16
2.10. Índice de Acidez	17
2.11. Tratamento estatístico dos resultados	18
3. EXPERIMENTAL	21
3.1. Materiais e Procedimentos	21
3.1.1. Preparação das Amostras.....	21
3.1.2. Ensaios	23
3.1.2.1. Estabilidade à Oxidação	24
3.1.2.2. Viscosidade Cinemática	25
3.1.2.3. Índice de Acidez	26
3.1.2.4. Potencial de Circuito Aberto	27
3.1.2.5. Medidas de Infravermelho	28
3.1.2.6. Microscopia Eletrônica	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1. Avaliação das Chapas Metálicas por imagens de superfície.....	29
4.2. Amostras de B100	29
4.2.1. Período de Indução (PI)	31

4.2.2. Índice de Acidez (IA)	32
4.2.3. Viscosidade Cinemática (VC).....	33
4.3. Amostras de B20	36
4.3.1. Período de Indução (PI)	37
4.3.2. Índice de Acidez (IA)	38
4.3.3. Viscosidade Cinemática (VC).....	39
4.4. Amostras de B5	40
4.4.1. Período de Indução (PI)	41
4.4.2. Índice de Acidez (IA)	41
4.4.3. Viscosidade Cinemática (VC).....	42
4.5. Potencial de Circuito Aberto (OCP)	43
4.6. Análise Multivariada.....	48
4.6.1. Avaliação para as Amostras de B100	48
4.6.2. Avaliação para as Amostras de B20	51
4.6.3. Previsão da estabilidade à oxidação a partir da avaliação dos espectros de infravermelho das amostras B100	53
5. CONCLUSÃO	57
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de transesterificação para produção de Biodiesel.

Figura 2. Reação de oxidação via radical livre para o Biodiesel: RH ácido graxo insaturado; R• radical livre; ROO• radical peróxido e ROOH hidroperóxido.

Figura 3. Molécula de Terc-butil hidroquinona (TBHQ).

Figura 4. Armazenamento do Biodiesel, utilizando vidros transparentes, em contato com chapas de aço inoxidável.

Figura 5. Armazenamento das amostras em caixas térmicas.

Figura 6. Variação da temperatura, dentro das caixas térmicas, durante o período de armazenamento.

Figura 7. Equipamento Rancimat.

Figura 8. Sistema para determinação da viscosidade cinemática.

Figura 9. Micrografias obtidas por MEV do aço inoxidável antes da imersão (T0) e após 180 dias de armazenamento (T7), com e sem antioxidante, imerso em B100, B20 e B5. Aumento de 500 X.

Figura 10. Micrografias obtidas por MEV do aço carbono antes da imersão (T0) e após 180 dias de armazenamento (T7), com e sem antioxidante, imerso em B100, B20 e B5. Aumento de 500 X.

Figura 11. Variação do período de indução do B100 com o tempo de imersão para aço carbono e aço inoxidável. S/A: sem antioxidante; C/A: com antioxidante. A linha tracejada indica o valor da especificação da ANP.

Figura 12. Variação do índice de acidez do B100 com o tempo de imersão para aço carbono e aço inoxidável. S/A: sem antioxidante; C/A: com antioxidante. A linha tracejada indica o valor máximo do IA especificado pela ANP.

Figura 13. Variação da viscosidade cinemática do B100 com o tempo de imersão para aço carbono e aço inoxidável. S/A: sem antioxidante; C/A: com antioxidante.

Figura 14. Variação do período de indução do B20 com o tempo de imersão para aço carbono e aço inoxidável. S/A: sem antioxidante; C/A: com antioxidante.

Figura 15. Variação do índice de acidez do B20 com o tempo de imersão para aço carbono e aço inoxidável. S/A: sem antioxidante; C/A: com antioxidante. A linha tracejada indica o valor máximo especificado pela norma ASTM D7467-10.

Figura 16. Variação da viscosidade cinemática do B20 com o tempo de imersão para aço carbono e aço inoxidável. S/A: sem antioxidante; C/A: com antioxidante.

Figura 17. Variação do índice de acidez do B5 com o tempo de imersão para aço carbono e aço inoxidável. S/A: sem antioxidante; C/A: com antioxidante.

Figura 18. Variação da viscosidade cinemática do B5 com o tempo de imersão para aço carbono e aço inoxidável. S/A: sem antioxidante; C/A: com antioxidante.

Figura 19. Variação do potencial de circuito aberto do B100 com o tempo de imersão para aço carbono e aço inoxidável. S/A: sem antioxidante; C/A: com antioxidante.

Figura 20. Variação do potencial de circuito aberto do B20 com o tempo de imersão para aço carbono e aço inoxidável. S/A: sem antioxidante; C/A: com antioxidante.

Figura 21. Variação do potencial de circuito aberto do B5 com o tempo de imersão para aço carbono e aço inoxidável. S/A: sem antioxidante; C/A: com antioxidante.

Figura 22. Dendrograma dos resultados dos ensaios de estabilidade à oxidação, viscosidade cinemática e índice de acidez das amostras de B100 ao longo de 180 dias.

Figura 23. Escores (dispersão das amostras) no plano da primeira e segunda componente para a PCA com os ensaios de estabilidade à oxidação, viscosidade

cinemática e índice de acidez das amostras de B100 empregando os dados autoescalados.

Figura 24. Pesos (dispersão das variáveis) da primeira e segunda componentes para a PCA com os resultados dos ensaios de estabilidade à oxidação, viscosidade cinemática e índice de acidez das amostras de B100 empregando os dados autoescalados.

Figura 25. Dendrograma dos resultados dos ensaios de estabilidade à oxidação, viscosidade cinemática e índice de acidez das amostras de B20 armazenadas ao longo de 180 dias.

Figura 26. Escores (dispersão das amostras) no plano da primeira e segunda componente para a PCA com os resultados para os ensaios de estabilidade à oxidação, viscosidade cinemática e índice de acidez das amostras de B20 empregando os dados autoescalados.

Figura 27. Pesos (dispersão das variáveis) da primeira e segunda componentes dos ensaios de estabilidade à oxidação, viscosidade cinemática e índice de acidez das amostras de B20 empregando os dados autoescalados.

Figura 28. Espectros de infravermelho por HATR para as amostras B100.

Figura 29. Variação do RMSECV em função do número de variáveis latentes.

Figura 30. Faixas espectrais do FTIR-HATR empregadas na construção do modelo siPLS.

Figura 31. Valores de referência *versus* valores previstos pelo PLS/FTIR-HATR para o modelo siPLS da amostra de B100.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Especificações para o Biodiesel (B100) no Brasil, Estados Unidos e Europa.

Tabela 2. Resultados dos ensaios de IA^a, PI^b e VC^c para B100 com antioxidante.

Tabela 3. Resultados dos ensaios de IA^a, PI^b e VC^c para B100 sem antioxidante.

Tabela 4. Resultados dos ensaios de IA^a, PI^b e VC^c para B20 com antioxidante.

Tabela 5. Resultados dos ensaios de IA^a, PI^b e VC^c para B20 sem antioxidante.

Tabela 6. Resultados dos ensaios de IA^a e VC^c para B5 com antioxidante.

Tabela 7. Resultados dos ensaios de IA^a e VC^c para B5 sem antioxidante.

Tabela 8. Resumo dos resultados de PI, IA e viscosidade cinemática. C, aço carbono; I, aço inoxidável; c/,com; s/, sem; anti, antioxidante.

Tabela 9. Potencial de Circuito Aberto (mV) para B100, B20 e B5 com antioxidante.

Tabela 10. Potencial de Circuito Aberto (mV) para B100, B20 e B5 sem antioxidante.

Tabela 11. Resultados para os modelos empregando iPLS.

Tabela 12. Resultados para os modelos empregando siPLS.

ABREVIATURAS

B100 – Biodiesel de soja

B20 – Mistura de 20% de Biodiesel com 80% de Diesel, (v/v)

B5 - Mistura de 5% de Biodiesel com 95% de Diesel, (v/v)

FAME – Ésteres metílicos de ácidos graxos

S500 – Óleo Diesel metropolitano com teor de enxofre, máximo, de 500 mg/kg

TBHQ – Terc-butil-hidroquinona

AINOX – Aço Inoxidável

ACARB – Aço Carbono

IA – Índice de Acidez

VC – Viscosidade Cinemática

EO – Estabilidade à Oxidação

PI – Período de Indução

OCP – Potencial de Circuito Aberto, do inglês Open Circuit Potential

HCA – Análise Hierárquica por Agrupamento

PCA – Análise de Componentes Principais

PC – Componente Principal

PLS – Mínimos Quadrados Parciais, do inglês Partial Least Squares

iPLS – Intervalo por Mínimos Quadrados Parciais

siPLS – Sinergismo por Mínimos Quadrados Parciais

RMSECV – Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada, do inglês Root Mean Square Error of Cross Validation

kV – quilo volt

MID-IR – Espectroscopia de infravermelho médio

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier do inglês Fourier Transform Infrared

HATR – Reflexão Total Atenuada Horizontal do inglês Horizontal Attenuated Total Reflectance

RESUMO

O Biodiesel é obtido a partir de óleos vegetais, gorduras animais, óleo de fritura, e matérias graxas de alta acidez. A introdução do Biodiesel na matriz energética brasileira contribui para a preservação ambiental e diminui a dependência dos derivados do petróleo. O monitoramento de parâmetros indicativos da qualidade do produto em todos os elos da cadeia, do produtor até a bomba de abastecimento nos postos revendedores, bem como sua utilização em veículos automotivos, tem por meta preservar a confiança do consumidor, visando os mercados nacional e internacional. O objetivo geral deste trabalho é investigar a estabilidade do Biodiesel de soja (B100) e suas blendas com óleo Diesel (B20 e B5), com e sem adição de antioxidante, e sua compatibilidade com aço inoxidável e aço carbono, ao longo de seis meses de imersão. As placas metálicas permaneceram imersas em amostras do combustível nesse período, retirando-se periodicamente alíquotas para análise. Os resultados por Rancimat indicam que o B100 contendo antioxidante pode ser armazenado e transportado em aço carbono até o limite de 45 dias enquanto para o B20 esse prazo é de 180 dias, com ou sem adição de antioxidante. A avaliação dos dados por análise multivariada confirma estes resultados.

ABSTRACT

Biodiesel is produced from vegetable oils, animal fat, frying oil, grease and even materials of high acidity. Introduction of Biodiesel into the Brazilian energetic matrix contributes to environmental preservation and reduces dependence on petroleum. The aim of this study is to investigate the chemical stability of soybean Biodiesel (B100) and its blends with Diesel (B20 and B5), with and without addition of antioxidant, besides its compatibility with stainless and carbon steel, over a six months immersion period. The metallic plates remain immersed for one hundred and eighty days on fuel samples from which aliquots are periodically removed for analysis. The monitoring parameters indicative of the product quality in all chain links, from the producer to the supply pump at gas stations, as well as its use in vehicles, has the goal of preserving consumer confidence, targeting the domestic and international markets. Results by Rancimat essays indicate that, when added with an antioxidant B100 can be stored and transported in carbon steel up to a limit of 45 days while for B20 this period is 180 days, with or without addition of antioxidant. Multivariate data analyses, including infrared spectra confirms these results.

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda energética mundial, aliada às questões ambientais, tem levado à busca por fontes alternativas aos derivados do petróleo. Em 2030, o mundo necessitará 50% de energia a mais do que consome atualmente, o que requer a busca de combustíveis alternativos. Estudos demonstram que o biodiesel pode ser utilizado como combustível em misturas com óleo Diesel sem prejudicar o desempenho dos motores. Além de ser biodegradável e apresentar toxicidade mínima, o biodiesel pode substituir o óleo Diesel em diversas aplicações. A previsão de demanda de bio-óleo, na União Européia, é de 19,5 e 30,3 milhões de toneladas para 2012 e 2020, respectivamente,¹ enquanto a China espera alcançar 2 milhões de toneladas em 2020. No entanto, o total de Biodiesel produzido na China no final de 2008 foi inferior a 300 mil toneladas.²

Neste cenário, o Brasil apresenta vantagens do ponto de vista agrônômico, por se situar em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas anuais médias. Estas vantagens, associadas à disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas, implicam em grande potencial para a produção de Biodiesel¹ e colocam o país em quinto lugar em crescimento da produção, com aumento de mais de sete vezes entre 2007 e 2011.³

A principal matéria prima para a obtenção do biodiesel no Brasil é o óleo de soja, utilizado em aproximadamente 80,09% da produção.³ A introdução desse combustível na matriz energética diminui a dependência de derivados do petróleo e contribui para a preservação ambiental pela diminuição significativa das emissões de dióxido de carbono, causadoras do aquecimento global. Avaliações mostraram que o uso de B20 resultou em uma redução de 10% no aquecimento global e o do B100 em 50%.⁴ Praticamente não há emissões de sulfatos, compostos aromáticos e outras substâncias químicas que agridem o meio ambiente e a contribuição de dióxido de carbono é pequena quando o ciclo de vida é considerado (incluindo cultivo, produção do óleo e conversão para Biodiesel).^{1,5} Estudos^{1,6,7,8} apontam que o uso de biodiesel diminui a emissão de gases relacionados com o efeito estufa, tais como hidrocarbonetos, monóxido e dióxido de carbono, além de materiais particulados e óxidos de enxofre, esses últimos responsáveis pela chuva ácida. Para o biodiesel de soja a emissão desses gases pode variar por um fator de 5 em diferentes países. Além disto, na concentração de até 20% (B20) o Biodiesel não

requer modificações nos motores. O Biodiesel também apresenta melhores propriedades combustíveis, como o número de cetano e a capacidade de lubrificação.⁹

A molécula do Biodiesel apresenta similaridades com a do Diesel mineral, porém há diferenças quanto ao comportamento pós-produção em termos de estabilidade ao armazenamento. O Biodiesel apresenta cadeias carbônicas mais longas com duplas ligações, 11% de oxigênio, ausência de enxofre, maior poder de solvência, maior higroscopicidade e degradabilidade.^{10,11} Por outro lado, um maior grau de insaturações diminui a emissão de CO, porém eleva a de NO_x.^{12,13,14}

O armazenamento é um dos pontos críticos da sustentabilidade da cadeia do biodiesel cujas propriedades devem ser monitoradas para garantir sua qualidade. Contrariamente aos combustíveis fósseis, que são relativamente inertes e mantêm suas características ao longo da estocagem, o Biodiesel degrada rapidamente com o tempo devido, principalmente, à ação do ar, luz, temperatura e umidade bem como o contato com contaminantes. Alterações da qualidade do B100 e blendas (misturas de Biodiesel e óleo Diesel), como elevação da acidez, corrosividade e formação de polímeros e depósitos, foram observadas ao longo do tempo de estocagem.¹⁵

Este trabalho tem como objetivo geral investigar a estabilidade do Biodiesel de soja (B100) e blendas de biodiesel com óleo Diesel (B5 e B20), com e sem antioxidante, em contato com aço inoxidável e aço carbono, durante seis meses de armazenamento. Para isso foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- a) Monitorar a variação da viscosidade cinemática, estabilidade oxidativa (Período de Indução) e índice de acidez durante o armazenamento;
- b) Monitorar o potencial de circuito aberto durante o armazenamento;
- c) Relacionar a variação dos parâmetros viscosidade cinemática, estabilidade oxidativa e índice de acidez utilizando a análise multivariada.

O monitoramento dessas propriedades ao longo de todos os elos da cadeia, do produtor até a bomba de abastecimento nos postos revendedores, é importante para que seja preservada a qualidade do Biodiesel. Além disso, os parâmetros de qualidade também são fundamentais quando se avalia a possibilidade de exportação, para que o Biodiesel atenda às especificações estabelecidas internacionalmente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. HISTÓRICO

A história do aproveitamento de óleos e gorduras e seus derivados tiveram início no final do século XIX, quando Rudolph Diesel, inventor do motor à combustão interna, utilizou em seus ensaios petróleo cru e óleo de amendoim. Com o passar do tempo, tanto o motor quanto o combustível foram evoluindo na busca de maior eficiência e menor custo.⁶

Muitas publicações e referências reportadas por Knothe et al.,¹⁶ demonstram que óleos vegetais apresentam um comportamento satisfatório como combustível ou como fonte de combustíveis, embora tenha sido muitas vezes observado que a disseminação de seu uso é comprometida pelo custo, quando comparado aos combustíveis derivados do petróleo. Walton, em 1938, recomendou que, “para se obter o maior valor combustível de óleos vegetais, será necessário quebrar as suas ligações éster-glicerídicas e utilizar diretamente os ácidos graxos remanescentes. Não há registros de que experimentos práticos tenham sido realizados nesse sentido; os problemas serão provavelmente mais graves com o uso de ácidos graxos em comparação com o emprego de óleos derivados diretamente das unidades de esmagamento. É óbvio que os glicerídeos não apresentam qualquer valor combustível e mesmo assim, se utilizados, provavelmente causarão um aumento nas emissões de carbono em comparação com o gasóleo”. As afirmações de Walton foram indicativas o produto que hoje se denomina “Biodiesel”, dada a sua recomendação de que o glicerol deveria ser eliminado do combustível, muito embora nenhuma menção tenha sido feita em relação aos ésteres. Paralelamente, trabalhos admiráveis realizados na antiga colônia da Bélgica, o Congo Belga (conhecido como Zaire por muito tempo depois de sua independência), merecem reconhecimento. Aparentemente, a patente belga 422.877, concedida em 31 de agosto de 1937 ao pesquisador G. Chavanne (Universidade de Bruxelas, Bélgica), é o primeiro relato do que hoje é conhecido como Biodiesel. Ele descreve o uso de ésteres etílicos de óleo de palma (embora outros óleos vegetais e ésteres também tenham sido mencionados) como combustível análogo ao petrodiesel. Esses ésteres foram obtidos do óleo de palma por transesterificação em meio ácido (a catálise alcalina é mais comum atualmente). É de especial interesse um relatório técnico publicado em 1942 sobre a produção e uso como combustível de ésteres etílicos de óleo de

palma. Este relatório descreve o que deve ter sido o primeiro teste de campo com um ônibus urbano movido a Biodiesel em uma linha comercial de transporte de passageiros entre Bruxelas e Louvain em 1938. Foi observado que a diferença de viscosidade entre os ésteres e o Diesel convencional foi consideravelmente menor do que a do óleo vegetal de origem e que os ésteres eram perfeitamente miscíveis em outros combustíveis. Posteriormente, o uso de ésteres metílicos de óleo de girassol para reduzir a viscosidade de óleos foi divulgado em várias conferências técnicas realizadas entre 1980 e 1981 e estas comunicações marcam a redescoberta e eventual comercialização do Biodiesel. Uma pesquisa no Chemical Abstract revelou que o primeiro uso do termo “Biodiesel” na literatura técnica especializada deve ser creditado a um trabalho chinês publicado em 1988. O próximo artigo que empregou este termo foi publicado em 1991; a partir deste momento, o uso da palavra “Biodiesel” aumentou exponencialmente na literatura internacional. Atualmente, o Biodiesel pode ser produzido a partir de muitas matérias-primas, incluindo óleos vegetais, gorduras animais, óleos usados em frituras e até matérias graxas de alta acidez. Geralmente, fatores como a geografia, o clima e a economia local determinam quais os óleos vegetais que apresentam maior interesse e melhor potencial para emprego como Biodiesel. Assim, nos Estados Unidos, o óleo de soja é considerado como a principal matéria-prima e na Europa a preferência recai sobre o óleo de colza (canola).

2.2. OBTENÇÃO DO BIODIESEL

A Resolução ANP Nº 14, de 11.05.2012¹⁷ define o Biodiesel como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012 (Anexo à resolução Nº 14 de 11.05.2012).

Entre os métodos que têm sido investigados para reduzir a alta viscosidade de óleos vegetais, permitindo o seu uso em motores Diesel sem problemas operacionais, a transesterificação é o mais comum.¹⁶ Este processo transforma um éster carboxílico em outro, através da troca do grupo RO⁻ presente no éster original, por outro grupamento carbônico proveniente de um álcool (usualmente metanol), na presença de um catalisador (em geral uma base) ou em condições supercríticas,

dando origem à glicerina e a monoalquil ésteres (Biodiesel).^{18,19} A Figura 1 apresenta a reação de transesterificação.

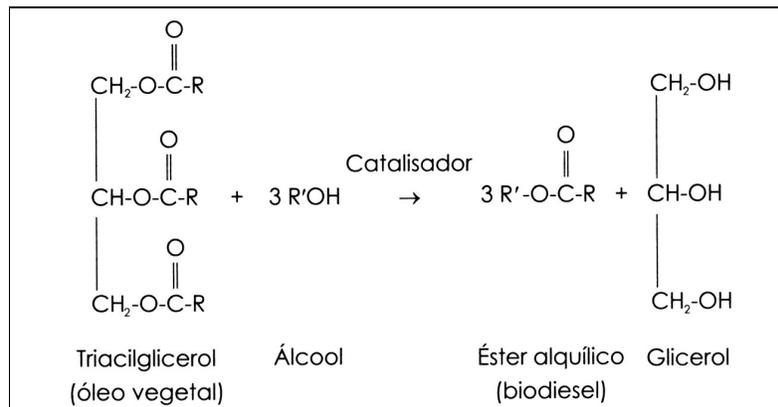


Figura 1. Reação de transesterificação para produção de Biodiesel. R representa uma mistura de várias cadeias de ácidos graxos. O álcool empregado é geralmente o metanol (R' = CH₃).¹⁹

A principal razão pela qual óleos vegetais e gorduras animais devam ser convertidos em alquil ésteres é o valor da viscosidade cinemática que, no Biodiesel, é muito mais próxima daquela do Diesel de petróleo. A alta viscosidade de matérias graxas conduz a problemas operacionais nos motores Diesel, especialmente a ocorrência de depósitos em várias partes do motor. Apesar de alguns tipos de motores e sistemas de injeção poder utilizar óleos vegetais, a maior parte dos motores exige a utilização de combustíveis com viscosidade inferior às dos óleos vegetais. O metanol é o álcool predominantemente utilizado em todo o mundo para a produção de ésteres de ácidos graxos para uso como Biodiesel. As razões é que o metanol é o mais barato dos alcoóis; nos Estados Unidos, o metanol é 50% mais barato que o etanol, seu competidor mais próximo. Em algumas regiões, mais notadamente no Brasil, a disponibilidade de matéria-prima e tecnologia permite a produção economicamente viável do etanol por processos fermentativos, resultando em um produto que é mais barato que o metanol. Nestas regiões, o Biodiesel de natureza etílica é um produto em potencial.¹⁶

O aumento do teor de ácidos graxos, com uma, duas, ou mais duplas ligações aumenta o grau de insaturação total do Biodiesel. A presença de posições alílicas (CH₂ vizinhos a duplas ligações) faz com que eles reajam com o oxigênio atmosférico por via radicalar, formando peróxidos que se decompõem dando origem a compostos de cadeia carbônica menores como, por exemplo, aldeídos. O maior

problema decorrente da decomposição dos peróxidos é a possibilidade de reação dos radicais livres com os sítios insaturados através de ligações cruzadas, dando origem a materiais poliméricos que causam depósitos nos sistemas de injeção dos motores, os bicos injetores, ou promovendo o travamento do cabeçote da bomba de injeção do combustível. A tendência à polimerização é mensurada através do método Rancimat, que permite determinar o tempo para o qual a taxa de oxidação de derivados graxos como o Biodiesel aumenta bruscamente. Outro fator de suma importância em relação à estabilidade à oxidação está relacionado com a composição química do óleo vegetal usado como matéria-prima. A presença de teores elevados de ácido linolênico (C_{18:3}) ou ácidos graxos com 4 ou mais insaturações resultará em uma tendência elevada de se oxidarem em função da presença de posições metilênicas bisalílicas, que são mais reativas do que os metilenos alílicos mencionados. A composição química em ácidos graxos e os teores individuais de cada um destes influenciarão em outros parâmetros, porém de forma menos crítica, como é o caso da viscosidade e da densidade. A viscosidade a 40 °C para o óleo de soja é de 32,7 mm²/s e 4,48 mm²/s para o Biodiesel metílico de soja.¹⁸

2.3. ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL

O principal critério para a qualidade do Biodiesel é o atendimento a um padrão apropriado. Atualmente, o padrão de qualidade americano, elaborado pela American Society of Testing and Materials (ASTM), através da norma ASTM D6751,²⁰ e o estabelecido na União Européia através da norma EN 14214 do Comitê Europeu de Normalização (CEN)²¹ figuram como os mais conhecidos e são geralmente usados como referência ou base para outros padrões.¹⁹ Espera-se que, na próxima revisão da norma EN 14214 o valor do Período de Indução (PI) para o Biodiesel passe de seis para oito horas.²²

A Tabela 1 compara as especificações para o índice de acidez, estabilidade à oxidação e viscosidade cinemática incluindo os limites e métodos para o B100, no Brasil, Estados Unidos e Europa.^{17,23} Nos países asiáticos, em razão do uso de óleo de peixe na síntese do biodiesel, há necessidade de revisão e harmonização das especificações em função de condições diversas como a utilização de tanques de ferro no armazenamento.²

Tabela 1. Especificações para o Biodiesel (B100) no Brasil, Estados Unidos e Europa.

	Brasil		Estados unidos		Europa	
	Limites	Método	Limites	Método	Limites	Método
VC a 40°C (mm ² /s)	3,0 a 6,0	NBR 10441 ASTM D445 EN 3104	1,9 a 6,0	ASTM D445	3,5 a 5,0	EN 3104 EN 3105
IA, máx. (mg KOH/g)	0,50	NBR 14448 ASTM D664 EN14104	0,50	ASTM D664	0,50	EN14104
EO (h)	6,0	EN 14112	3,0	EN14112	6,0	EN 14112

IA - Índice de Acidez EO - Estabilidade à Oxidação VC - Viscosidade Cinemática

A Estratégia Brasileira de Normalização 2009 – 2014, aprovada pela Resolução nº 4 de 30 de abril de 2009,²⁴ salienta a importância do envolvimento de universidades, laboratórios e institutos de pesquisa para essa atividade. Sob a ótica da inovação tecnológica, a utilização de normas técnicas tem contribuído decisivamente para a melhoria da qualidade e competitividade dos bens e serviços ofertados e passa a ser tema também para pesquisadores. A inovação aliada às atividades de pesquisa e desenvolvimento também é elemento estratégico para um crescimento econômico sustentado. As atividades de P&D são facilitadas pela existência de normas técnicas que orientam e auxiliam na sua execução por meio de insumos e parâmetros técnicos consolidados. A normalização é uma “entrada” para as atividades de pesquisa e desenvolvimento e é uma “saída” dessa atividade ao materializar e consolidar a inovação gerada por meio de uma norma técnica.

No cenário internacional, a participação do Brasil na International Organization for Standardization (ISO) é crescente e cada vez mais relevante através dos comitês da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). O Subcomitê ISO/TC 28/SC7 – Liquid Biofuels é o responsável pela normalização para biocombustíveis líquidos. O Brasil é signatário do Tratado de Barreiras Técnicas (TBT) da Organização Mundial do Comércio (OMC), o que significa que a normalização técnica elaborada pela ABNT não será empecilho à efetivação de acordos comerciais entre países membros. Esse acordo prioriza a adoção de normas internacionais para que evitar uma acusação de criação de barreiras técnicas ao comércio pelo Brasil, o que ocorre quando uma norma técnica ou parte dela é utilizada em um regulamento, ou seja, é tornada obrigatória. É muito importante que o País participe ativamente nas atividades da ISO e da International

Electrotechnical Commission (IEC) de forma a ter seus interesses representados nas normas internacionais.²⁵

Em dezembro de 2007 foi apresentada a proposta para o “White Paper on International Compatible Biofuel Standards”,²⁶ configurando uma evolução da adequação e uniformização dos parâmetros para controle da qualidade do Biodiesel. O trabalho incluiu a revisão de documentos técnicos produzidos pela ABNT, pela ASTM Internacional e pelo CEN. O relatório conjunto identifica 24 especificações para o Biodiesel que se enquadram em três categorias: especificações similares para o Brasil, Estados Unidos e países da Europa, consideradas compatíveis; especificações com diferenças que podem ser compatibilizadas no curto prazo (em até 12 meses) e especificações que apresentam diferenças fundamentais e são consideradas incompatíveis. Especialistas brasileiros, norte-americanos e europeus integram o núcleo do Grupo de Trabalho de Normas e Padrões do Fórum Internacional de Biocombustíveis. Além destes, são também membros do Fórum a China, a Índia e a África do Sul. O relatório indica muitos pontos em comum e poucos obstáculos ao comércio internacional de biocombustíveis. No caso do Biodiesel, seis das vinte e quatro especificações foram consideradas alinhadas e muitas diferenças podem ser superadas por meio da mistura de vários tipos de Biodiesel, criando-se um produto final que atenda a especificações regionais relativas à qualidade e a emissões.

Uma força tarefa constituída por representantes do Brasil, União Européia e Estados Unidos, elaborou o Projeto BIOREMA (Reference Materials for Biofuel Specifications)²⁷ iniciado em novembro de 2008, cujos objetivos são o desenvolvimento de materiais de referência certificados e obtenção de informações sobre a qualidade dos resultados através de comparações interlaboratoriais. Os resultados foram discutidos no Workshop BIOREMA realizado na Bélgica em outubro de 2010 e o relatório final de novembro de 2010 apresentou recomendações para as análises de Biodiesel.²⁸

O conhecimento analítico de caracterização do Biodiesel adquirido recentemente no Brasil leva a um aprimoramento de métodos internacionais adaptados para as matérias primas nacionais.

2.4. PRODUÇÃO E USO DE BODIESEL

A produção e o uso do Biodiesel no Brasil propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômica e social e também trazem a perspectiva da redução das importações de óleo Diesel, gerando divisas para o País.

Em 2010, a parcela de energia renovável na matriz energética do Brasil era de 47,5%. Destas fontes renováveis, 29,6% é proveniente da biomassa. A introdução do Biodiesel na matriz assumiu importância estratégica para o desenvolvimento nacional baseado nos seguintes pilares: redução da importação de energia, desenvolvimento e criação de trabalho em áreas rurais e redução do impacto ambiental devido ao uso de óleo renovável. Com referência à sustentabilidade ambiental do Biodiesel, alguns estudos mostram que a cadeia de produção de Biodiesel baseado em óleo de soja como matéria prima tem um balanço de energia positivo.⁸

A Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o Biodiesel na matriz energética brasileira, sendo que, desde 1º de janeiro de 2010 o óleo Diesel comercializado em todo o Brasil contém 5% de Biodiesel.²⁹ O uso de B10 (Diesel contendo 10% v/v de Biodiesel) poderá permitir a total substituição do óleo Diesel importado pelo Brasil.³⁰

Conforme dados de junho de 2012, existem 64 plantas produtoras de Biodiesel autorizadas pela ANP para operação no Brasil, correspondendo a uma capacidade total de 19.533 m³/dia. O óleo de soja corresponde a 80,09% da matéria-prima utilizada para a produção de Biodiesel nacional e a 71,26% da matéria-prima utilizada para a produção de Biodiesel na região sul.³ O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de Biodiesel no mundo, com uma produção anual, em 2010, de 2,4 bilhões de litros e uma capacidade instalada, no mesmo ano, de cerca de 5,8 bilhões de litros.²⁹

2.5. QUALIDADE DO BIODIESEL E SUAS BLENDS COM DIESEL

Devido ao aumento do uso de misturas de Biodiesel com Diesel de petróleo, a caracterização dessas misturas em diferentes proporções está se convertendo rapidamente em um aspecto importante na análise de Biodiesel.

As propriedades físicas e químicas do Biodiesel são determinadas principalmente pelo perfil dos ésteres metílicos de ácidos graxos presentes na

matéria-prima. Biodieseis obtidos de diferentes matérias primas contêm diferentes tipos e quantidades de ácidos graxos saturados e insaturados.³¹ O número de insaturações e o tamanho da cadeia dos ácidos graxos são os principais fatores que determinam as propriedades e desempenho do Biodiesel.²³

O óleo de soja apresenta aproximadamente 62,4% de ácidos graxos poli insaturados³¹ e a composição majoritária de ésteres de ácidos graxos do Biodiesel de soja é constituída de derivados dos ácidos linoléico (18:2), 53,8%; oléico, (18:1), 23,7%; palmítico (16:0), 11,6% e linolênico (18:3), 5,9%.²³

A espectroscopia na região do infravermelho médio (MID-IR) é utilizada para a determinação direta dos níveis de miscibilidade de Biodiesel no Diesel, possibilitando avaliar a composição e identificar a presença de impurezas.^{16,32} Como o Diesel e o Biodiesel apresentam grupamentos químicos distintos, os espectros de infravermelho das blendas apresentam bandas específicas permitindo a quantificação do Biodiesel em misturas com Diesel. A função carbonila dos ésteres metílicos ou etílicos do Biodiesel absorve radiação no infravermelho em uma banda única e estreita, em região do espectro diversa daquela do óleo Diesel.³³ Assim, a técnica pode ser utilizada para o monitoramento da reação de transesterificação de óleos vegetais para determinar a taxa de conversão ou para quantificar o percentual de Biodiesel presente em misturas Biodiesel:Diesel.

2.6. ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO

A estabilidade oxidativa é uma das propriedades mais importantes com relação ao desempenho do Biodiesel e refere-se à tendência do óleo de reagir com oxigênio à temperatura ambiente. Produtos da oxidação podem causar reações de polimerização e produzir sedimentos insolúveis com alto peso molecular e gomas levando a um aumento da viscosidade.²³ A estabilidade à oxidação depende da natureza da matéria prima (óleo ou graxa) utilizada na obtenção do Biodiesel. Oleaginosas como a soja apresentam uma significativa quantidade de ácidos graxos com alto grau de insaturação, que facilitam a oxidação do biocombustível, diminuindo o período de armazenamento do mesmo.⁵

A oxidação é, fundamentalmente, uma consequência das insaturações (C=C) e é incrementada se dois ou mais carbonos com ligação dupla estão presentes no ácido graxo. O grupo metileno (CH₂) localizado entre duas ligações duplas é um

grupo bisalílico do ácido linoleico, presente no Biodiesel de soja.³⁴ Nesse caso (éster metílico do ácido linolênico), as moléculas do éster possuem um carbono adjacente a duas ligações duplas, particularmente suscetível a este tipo de instabilidade oxidativa. Também a orientação da ligação dupla é importante com relação à estabilidade oxidativa. Geralmente, a configuração trans é mais estável do que a cis, porém todas as gorduras possuem, predominantemente, configuração cis.²³ A insaturação trans é mais estável do que a cis, porém insaturações trans conjugadas são mais suscetíveis à oxidação do que as cis.³⁵

A oxidação de ácidos graxos insaturados, através de reação via radical livre, forma os hidroperóxidos que degradam e formam os produtos de oxidação secundários, como os aldeídos, álcoois alifáticos, ésteres, ácidos graxos de cadeia curta (como o ácido fórmico) e polímeros (que aumentam a viscosidade).^{34,36} Stragevitch et al.³⁷ determinaram que, para o óleo de rícino, a primeira etapa da oxidação não é espontânea. O restante das etapas de reação que conduzem a produtos de oxidação secundários foram espontâneas, exceto para o α - e γ -linolenato na etapa de oxidação térmica. Ésteres etílicos e metílicos têm mostrado semelhante susceptibilidade à oxidação em fase gasosa.

Na comparação da oxidação dos ácidos oléico (cis-9, C18:1), linolênico (cis-9, 12, C18:2) e linolênico (cis 9, 12, 15, C18:3) com seus metil ésteres correspondentes, os ácidos livres são mais vulneráveis a se oxidarem.³⁸

A Figura 2 apresenta o esquema da reação de oxidação via radical livre para o Biodiesel. O processo de degradação oxidativa (Etapa 1, Iniciação) é iniciado pela extração de átomo de hidrogênio de um carbono adjacente a uma ligação dupla, denominada posição alílica, na molécula do ácido graxo. A formação dos primeiros radicais livres pode ser explicada pela ação da luz sobre o hidrogênio alílico, pela catálise de cátions de metais e pelo ataque do oxigênio diretamente na dupla ligação. Após (Etapa 2, Propagação), a reação dos radicais livres com o oxigênio molecular leva à formação de peróxidos e hidroperóxidos, que são os produtos primários de oxidação. Na sequência (Etapa 3, Terminação), dois radicais se combinam, formando produtos de oxidação secundários resultantes da cisão e rearranjo dos peróxidos.³⁹

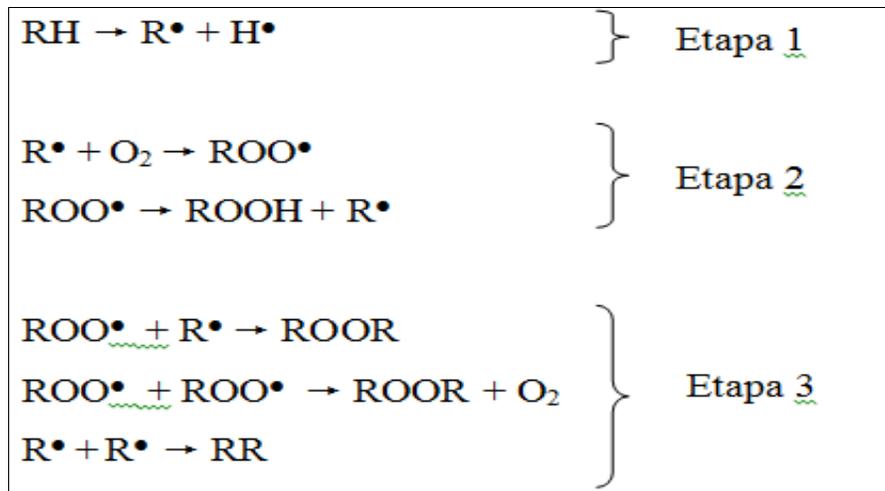


Figura 2. Reação de oxidação via radical livre para o Biodiesel: RH ácido graxo insaturado; R[•] radical livre; ROO[•] radical peróxido e ROOH hidroperóxido.³⁹

A literatura algumas vezes reporta o emprego dos termos estabilidade à oxidação e estabilidade ao armazenamento como sinônimos. No entanto há uma distinção: estabilidade ao armazenamento refere-se à estocagem por longos períodos em temperaturas baixas ou moderadas (0 a 49 °C), enquanto que a estabilidade oxidativa refere-se a situações nas quais o combustível é submetido a temperaturas mais elevadas por períodos de tempos menores do que os períodos de armazenamento, como acontece em veículos nas condições de operação dos motores em que o combustível é submetido a temperaturas superiores a 100 °C, mas por curtos períodos de tempo.³⁹

Resultados da literatura indicam que pequenas concentrações de metais apresentam praticamente o mesmo efeito de concentrações elevadas sobre a estabilidade à oxidação do Biodiesel e que uma quantidade maior de antioxidante não implica em uma maior estabilidade à oxidação.⁴⁰ Metais como o cobre e o chumbo favorecem significativamente a oxidação do Biodiesel, porém este efeito depende do tamanho da partícula e da espessura da camada de óxido sobre esta, enquanto ligas de alumínio e aço não causam oxidação.

A presença de metais reduz a estabilidade à oxidação do Biodiesel, em função da aceleração da oxidação de radicais livres pelo metal. Jair e Sharma⁴⁰ avaliaram o efeito da presença de vários metais na estabilidade à oxidação do Biodiesel durante seis meses de armazenamento e o cobre apresentou o efeito

catalítico mais significativo, seguido pelo Co, Mn, Ni e Fe.⁴¹ Jain e Sharma⁴² estabeleceram uma relação entre a estabilidade à oxidação e a estabilidade térmica para Biodiesel de óleo de *Jatropha curcas* contaminado com diferentes metais de transição e concluíram que o período de indução diminui com o aumento de insolúveis e com a diminuição na energia de ativação. A formação de insolúveis e o PI estão diretamente relacionados às reações de oxidação, principalmente a formação de compostos polares e polímeros.

O Biodiesel é compatível com aço carbono, aço inoxidável e alumínio.²⁹ Os principais constituintes do aço carbono e do aço galvanizado, Fe e Zn, mostraram-se compatíveis com o Biodiesel por um período de armazenamento de 56 dias, sem afetar a estabilidade à oxidação ou o índice de acidez.³⁸ Já bronze, latão, cobre, chumbo, estanho, zinco, ferro e níquel são incompatíveis, diminuindo a estabilidade à oxidação do Biodiesel e aumentando o seu poder corrosivo.^{14, 43}

O Biodiesel e suas misturas com óleo Diesel poderão apresentar formação de sedimentos decorrentes de reações de oxidação, quando em contato com materiais à base de cobre, chumbo, titânio, zinco, aços revestidos, bronze e latões. Portanto, o uso desses metais deve ser evitado, tanto no transporte como no armazenamento.²⁹

2.7. CORROSIVIDADE

O estudo da corrosão decorrente do uso de Biodiesel é de grande importância, pois além do tempo de armazenamento, há o contato com partes do motor compostas de uma variedade de metais e não metais. Por essa razão, motores com ignição por compressão estão ajustados somente para o uso de blendas com baixa concentração de Biodiesel em Diesel.

A corrosão metálica é a transformação de um material metálico ou liga metálica pela sua interação química ou eletroquímica num determinado meio de exposição, resultando na formação de produtos de corrosão e energia.⁴³ A extensão da corrosão depende do valor do potencial de oxidação do metal e de várias condições como temperatura e natureza do meio e do próprio metal. A corrosividade natural do Biodiesel deve-se também à presença de água, metanol, glicerol e ácidos graxos livres e catalisadores (Na^+ e K^+) remanescentes do processamento.³¹

Em veículos automotivos o Biodiesel entra em contato com uma larga variedade de materiais. Em virtude de o Biodiesel ser relativamente inerte e imiscível

com água, sua corrosividade pode ser considerada baixa. No entanto, comparado ao óleo Diesel, o Biodiesel apresenta maior tendência de dissolver as partes metálicas dos motores em razão de sofrer oxidação quando exposto ao ar e temperaturas elevadas. Formam-se então ácidos orgânicos e hidroperóxidos, que prejudicam a qualidade do Biodiesel e promovem processos corrosivos. Quanto às blendas de Biodiesel, entre os fatores que influenciam o desempenho e durabilidade de motores que utilizam o combustível estão a presença de oxigênio, ácidos graxos livres, grau de insaturação e natureza higroscópica do Biodiesel (30 vezes mais higroscópico do que o Diesel).⁴³

Não é simples calcular a concentração de metal liberada no meio via corrosão devido a fatores relacionados com a composição do material metálico, natureza do Biodiesel e condições ambientais. Há dificuldade, também, para identificar a forma das espécies metálicas presentes no Biodiesel, se livres ou associadas com moléculas orgânicas, e se diferentes espécies apresentam potencial catalítico similar na oxidação do combustível.³⁰

Geller et al.⁴¹ avaliaram os efeitos corrosivos de Biodiesel de gordura animal em relação a vários metais. Os resultados mostraram que aço carbono e aço inoxidável 316 não sofreram oxidação pelo período de um ano.

Em Biodiesel de canola, Hu et al.⁴⁴, avaliaram a corrosão de metais na temperatura de 43 °C durante 60 dias e verificaram uma corrosão maior para o aço carbono quando comparado ao aço inoxidável.

Ambrozin et al.⁴⁵ avaliaram a ação corrosiva de misturas Biodiesel/Diesel, contendo 3,5 e 20% (v/v) de Biodiesel etílico de soja sobre quatro materiais diferentes (zamak, que é uma liga de Zn; aço carbono 1010; aço inoxidável 420 e liga de alumínio), presentes em motores, bombas e tanques de armazenamento, além da variação de índice de acidez dessas misturas. Os ensaios foram realizados durante 3 meses em temperatura ambiente sendo o que o aço inoxidável 420 apresentou menor efeito de corrosão pelas misturas. O aço carbono, que é bastante utilizado em tanques de combustíveis, também apresentou baixas taxas de corrosão.

Outros autores, Aquino et al.,⁴⁶ avaliaram a influência da incidência de luz natural e temperatura na degradação do Biodiesel de soja após contato com íons metálicos bem como a corrosão de cobre, latão e zinco imersos em Biodiesel

comercial, o qual apresentou uma significativa degradação nas propriedades como alta viscosidade e baixa estabilidade à oxidação. Os resultados mostram que a ausência de luz e a temperatura ambiente são as condições mais favoráveis para o armazenamento do Biodiesel.

Sharma et al.⁴⁷ realizaram um trabalho de revisão dos efeitos da corrosão de Biodiesel e suas blendas em partes de motores. Cupons de aço carbono e de aço inoxidável foram expostos ao Biodiesel de soja, entre 60 e 115 dias, sem que houvesse perda de massa por 60 dias.

O Biodiesel é obtido a partir de óleos vegetais que contêm antioxidantes naturais como tocoferol, esterol e tocotrienol que permanecem no Biodiesel durante o processo de fabricação. Porém, as etapas de destilação e purificação destroem esses antioxidantes naturais, favorecendo a oxidação. Antioxidantes sintéticos, como os fenólicos, podem agir como inibidores de corrosão e são adicionados para tornar o Biodiesel estável e aceitável no mercado.⁴⁸ A utilização de aditivos (antioxidantes) ou uma mistura destes são necessários para tornar o Biodiesel estável e aceitável no mercado.^{48,49} Os antioxidantes melhoram a estabilidade oxidativa pela remoção dos radicais livres formados durante o estágio inicial da oxidação. Os radicais peróxidos são, deste modo, estabilizados e a reação é interrompida. Antioxidantes desaceleram a polimerização, mas não a inibem completamente.⁵⁰

Muñoz et al.³⁰ avaliaram em condições ambientais as propriedades do Biodiesel de soja armazenado em frasco âmbar, em contato com aço carbono e aço galvanizado, na ausência e presença do antioxidante terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e confirmaram uma maior estabilidade à oxidação na presença do mesmo.

O TBHQ (ver Figura 3) reage com produtos da oxidação primária do Biodiesel, desacelerando o processo de corrosão, e atua como inibidor da reação formando uma camada protetora na superfície metálica. Esse antioxidante pode doar um próton a um radical livre, regenerando a molécula do éster e interrompendo o mecanismo de oxidação por radicais livres. Dessa maneira, os derivados fenólicos transformam-se em radicais livres, os quais podem se estabilizar sem promover ou propagar reações de oxidação.⁵

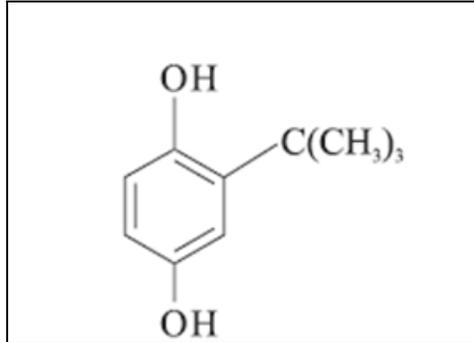


Figura 3. Molécula de terc-butil hidroquinona (TBHQ).⁵¹

A compatibilidade do aço inoxidável 316 e de aço carbono com Biodiesel obtido a partir de gordura animal foi observada por Haseeb et al.³¹ em estudo de corrosão a 38 °C, por um período de dez meses. Também Fernandes et al.³⁰ concluíram que aço carbono e aço galvanizado, com e sem o antioxidante TBHQ, são compatíveis com Biodiesel por um período de armazenamento de 56 dias. Por outro lado, Maia et al.,⁵² verificaram que a ação do TBHQ no Biodiesel de soja, entre outros antioxidantes, depende da temperatura. Estes estudos podem sugerir que, em temperaturas elevadas, o aço carbono seja mais suscetível à oxidação.

2.8. EMISSÕES

As emissões de gases do Biodiesel puro (B100) metílico de soja e colza associadas ao efeito estufa foram avaliadas na última década e os resultados indicam reduções de 40% a 60% nessas emissões, com exceção dos óxidos de nitrogênio (NO_x). Dorado et al.¹² constataram que um maior número de ligações duplas (maior grau de insaturação) implica em uma elevação na emissão de NO_x, mas com uma diminuição na emissão de CO. Os altos custos de produção, a baixa estabilidade oxidativa, o aumento da emissão dos NO_x e a busca de aplicações para os grandes volumes de coprodutos produzidos (glicerina e biomassa) são aspectos que ainda devem ser avaliados na utilização do Biodiesel.¹⁴

2.9. VISCOSIDADE CINEMÁTICA

A viscosidade cinemática é obtida pela medida do tempo de escoamento de um determinado volume de líquido que flui sob a ação da força de gravidade através de um viscosímetro capilar de vidro. Determina-se o tempo necessário, em segundos, para que um volume fixo de líquido escoe por gravidade através do capilar de um viscosímetro calibrado, a uma temperatura controlada. O produto do tempo de escoamento medido pela constante de calibração do viscosímetro resulta no valor da viscosidade cinemática. Este parâmetro afeta a atomização do combustível no momento de sua injeção na câmara de combustão e, em última análise, a formação de depósitos no motor. Quanto maior a viscosidade, maior a tendência do combustível em apresentar tais problemas. A viscosidade de biodieseis é, aproximadamente, uma ordem de magnitude inferior àquela do óleo vegetal de origem. A alta viscosidade é a principal propriedade do combustível que justifica a razão do abandono generalizado no emprego de óleos vegetais puros como combustível Diesel alternativo. No petrodiesel, a viscosidade é menor do que no Biodiesel, o que se reflete nos limites de viscosidade cinemática (todos determinados acima de 40 °C) das especificações do combustível. A viscosidade aumenta com o tamanho da cadeia (número de átomos de carbono) e com o aumento do grau de saturação. Esta regra também é verdadeira para o álcool empregado na reação, razão pela qual a viscosidade dos ésteres etílicos é ligeiramente superior àquela dos ésteres metílicos. Fatores como a configuração de duplas ligações influem na viscosidade (duplas ligações em configuração cis apresentam viscosidade inferior à da configuração trans), enquanto a posição das duplas ligações tem menor efeito sobre a viscosidade (resultados não publicados).¹⁶

Baseado em medidas da viscosidade cinemática de quatro diferentes biodieseis e suas blendas com óleo Diesel, encontrou-se uma relação viscosidade-temperatura similar à do óleo Diesel.⁵³

2.10. ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez é utilizado para estimar o nível de ácidos graxos livres ou produtos de degradação que podem estar presentes no Biodiesel e, frequentemente, o excesso de ácidos está associado a problemas de corrosão nos motores e degradação durante a estocagem do B100.⁹ O aumento do índice de acidez é devido à formação de ácido fórmico, ácido acético e ácido propiônico que podem causar

corrosão e futura dissociação de metais como o cobre que pode alimentar o processo de peroxidação.⁵⁴

Ambrozin et al.⁴⁵ verificaram que o índice de acidez de blends Biodiesel/Diesel, fator importante para a corrosão metálica, se manteve dentro das especificações estabelecidas pela ANP, mesmo após processos corrosivos.

Muñoz et al.³⁰ avaliaram em condições ambientais as propriedades do Biodiesel de soja armazenado em frasco âmbar, em contato com aço carbono e aço galvanizado, na presença do antioxidante terc-butil-hidroquinona (TBHQ) que evidenciou queda no índice de acidez nos primeiros dias para todas as amostras, com pequeno aumento ao longo do tempo, o que pode indicar a formação inicial de compostos orgânicos ácidos.

2.11. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS

Avanços tecnológicos de hardware e software permitem a aplicação de técnicas multivariadas para analisar estatisticamente uma grande quantidade de dados complexos rapidamente e com relativa facilidade. A despeito dos objetivos da pesquisa e a ênfase na interpretação dos resultados poderem variar, um pesquisador de qualquer área deve abordar todas as questões conceituais e empíricas levantadas nas discussões dos métodos estatísticos.

Análise multivariada se refere a todas as técnicas estatísticas que simultaneamente analisam múltiplas medidas sobre indivíduos ou objetos de investigação. Assim, qualquer análise simultânea de mais do que duas variáveis pode ser considerada, a princípio, como multivariada. Alguns autores estabelecem que o objetivo da análise multivariada é medir, explicar e prever o grau de relação entre variáveis estatísticas (combinações ponderadas de variáveis).⁵⁵

Em regressão múltipla, a variável estatística é determinada de modo a maximizar a correlação entre as variáveis múltiplas independentes e a única variável dependente. Devemos compreender não apenas seu impacto coletivo em satisfazer o objetivo da técnica, mas também a contribuição de cada variável separada para o efeito geral da variável estatística.^{56,57}

No cenário atual, é importante dispor de um modelo matemático que permita extrair um maior número de informações de um determinado conjunto de dados.

A Análise Hierárquica por Agrupamentos (HCA, do inglês, Hierarchical Cluster Analysis) é uma técnica analítica para gerar subgrupos significativos a partir de grupos de indivíduos ou de objetos. Seu objetivo específico é classificar uma amostra se dados em um número menor de grupos mutuamente excludentes, com base nas similaridades. Assim, se a classificação for bem sucedida, quando representados graficamente, os objetos dentro dos agrupamentos serão próximos, enquanto para objetos diferentes, os agrupamentos estarão distantes.^{56,58}

Por outro lado, a Análise por Componentes Principais (PCA, do inglês, Principal Component Analysis) é uma ferramenta quimiométrica que permite extrair informações relevantes de um determinado conjunto de dados de modo a relacioná-los entre si. Esse conjunto é organizado na forma de uma matriz (dados bidimensionais), onde as linhas e colunas podem representar amostras e variáveis, respectivamente. Neste sentido, com a PCA é possível realizar uma simplificação, diminuindo a dimensão original de dados, detectar resultados anômalos (*outliers*), selecionar variáveis importantes em determinado sistema, fazer modelamento classificação e previsão. Trata-se, portanto, de uma abordagem estatística usada para analisar inter-relações entre um grande número de variáveis e explicar essas variáveis em termos de suas dimensões inerentes comuns (fatores). O objetivo é encontrar um meio de condensar a informação contida em diversas variáveis originais em um conjunto menor de variáveis estatísticas (fatores) com uma perda mínima de informação. Na PCA, a dimensão dos dados originais é diminuída para um conjunto menor de dimensões chamadas de Componentes Principais (PC's). A partir dos dados das PC's são gerados dois novos conjuntos de dados chamados de *score* (contagem) e *loading* (carregamento). Estes dois conjuntos trazem informações, respectivamente, sobre as amostras e as variáveis. Antes de aplicar a PCA a dados numéricos é necessário efetuar algum tipo de pré-processamento nos dados originais. Os principais tipos de pré-processamento são o Centrado na Média (CM) e o Autoescalamento (AS). O pré-processamento CM é mais empregado para dados espectrais e o AS é mais empregado quando se quer dar a mesma importância para todas as variáveis.^{56,59}

O método de mínimos quadrados parciais por intervalos (iPLS) tem a finalidade de investigar e selecionar as regiões espectrais, identificando o conjunto de variáveis que podem resultar nos melhores modelos, eliminando informações não

relevantes, permitindo minimizar os erros de predição e desenvolver métodos de calibração mais robustos.⁶⁰ O espectro é subdividido em regiões menores equidistantes, onde são realizados modelos de PLS em cada sub-região utilizando o número de variáveis latentes mais adequado para cada intervalo.⁶¹

A partir do iPLS é possível também relacionar subintervalos de espectros, possibilitando a combinação de intervalos do espectro na construção de modelos, pelo algoritmo denominado de regressão por mínimos quadrados parciais por sinergismo (siPLS).⁶² Neste algoritmo, o valor de RMSECVs (erro quadrático médio de validação cruzada) é calculado para cada combinação de intervalos e a combinação de intervalos escolhida é a que apresentar menor RMSECV, fornecendo, em geral, coeficientes de correlação melhores e erros menores de predição em relação ao iPLS. Neste estudo foram aplicados os algoritmos iPLS e siPLS para quantificar a estabilidade à oxidação do B100.

Algumas aplicações recentes da regressão por mínimos quadrados parciais utilizando espectros no infravermelho vêm sendo amplamente divulgadas como o trabalho de Zhang et al.,⁶³ que empregaram espectros de blendas de Biodiesel e Diesel no infravermelho médio para prever a viscosidade dinâmica e cinemática.

Um estudo de Canha et al.⁶⁴ relata a utilização da espectroscopia no infravermelho próximo e modelos de calibração multivariada para prever o comportamento de amostras de Biodiesel e o efeito da adição de antioxidante na avaliação da estabilidade à oxidação. Também, Meira et al.,⁶⁵ empregaram a regressão por mínimos quadrados parciais e espectrofluorimetria com sucesso na determinação da estabilidade à oxidação em amostras de Biodiesel de óleo de soja.

3. EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS

3.1.1. Preparação das Amostras

As amostras foram preparadas, a partir de Biodiesel metílico de óleo de soja, fornecidos contendo 150 ppm de TBHQ e também sem antioxidante pela empresa BSBios da cidade de Passo Fundo, Rio Grande do Sul. Para as blendas, o óleo Diesel metropolitano (S500) foi fornecido pela Refinaria Alberto Pasqualini – Refap, da cidade de Canoas, Rio Grande do Sul. A empresa BSBios informou que utiliza como antioxidantes TBHQ (Terc-butil-hidroquinona) ou MTBHQ (metil-terc-butil-hidroquinona), diluídos em glicol. O Biodiesel sem antioxidante foi filtrado em tela de aço inoxidável com poro da ordem de 10^{-6} mol L⁻¹ (na indústria esta etapa é realizada após a adição do antioxidante). As blendas de óleo Diesel com 5% de Biodiesel (B5) e de óleo Diesel com 20% de Biodiesel (B20) foram preparadas volumetricamente e armazenadas em frascos de vidro, assim como o B100.

Chapas de aço inoxidável 316 e aço carbono 1020 adquiridas no comércio local foram cortadas em metalúrgica. Em uma das extremidades foram feitos dois furos no interior dos quais foi passado um fio de náilon para suspender as chapas na altura desejada dentro de frascos de vidro de 250 mL contendo 150 mL de amostra. Uma relação constante de 0,3 cm² mL⁻¹ foi mantida entre a área de metal a ser submersa e o volume de amostra sendo a área a ser submersa marcada com um estilete.

Para os ensaios de potencial de circuito aberto foram utilizadas três chapas em cada frasco, e para os demais ensaios duas chapas. Uma solução decapante composta de 400 mL de HCl P. A., 600 mL de água destilada e 40 mL do aditivo Surtec 426-B foi utilizada para limpeza das chapas de aço carbono 1020, as quais foram imersas na solução decapante por aproximadamente dois minutos. Posteriormente as mesmas foram lavadas em água corrente e imersas em solução de carbonato de sódio a 10% (m/v) por aproximadamente um minuto, secas com papel toalha e levadas à estufa por aproximadamente duas horas a 100 °C e armazenadas em dessecador.

As chapas de aço carbono foram lixadas com lixas d'água nas granulometrias de 150, 220, 600, 1200 e as de aço inoxidável nas granulometrias de 600 e 1200.

Depois de lixadas, as chapas foram desengorduradas com uma mistura de clorofórmio e acetona e secas com ar quente.

Para a realização dos experimentos foram utilizados frascos de vidro transparente com tampa plástica tipo rosca, lavados com sabão neutro, enxaguados em água corrente e água destilada e secos em estufa a 100 °C por 2 horas. Os frascos tiveram suas bordas revestidas com fita veda-rosca, foram envolvidos com papel alumínio e armazenados em caixas térmicas mantidas em temperatura ambiente, por 180 dias. As Figuras 4 e 5 mostram as condições de armazenamento das amostras.



Figura 4. Armazenamento do Biodiesel, utilizando vidros transparentes, em contato com chapas de aço inoxidável.



Figura 5. Armazenamento das amostras em caixas térmicas.

A temperatura no interior das caixas térmicas foi monitorada com a utilização de um termohigrômetro digital calibrado fabricado por TFA Dostmann/GmbH&Co.K6. A Figura 6 apresenta a variação de temperatura durante o armazenamento sendo registradas temperaturas entre 26,5 °C e 12,1 °C, correspondendo, respectivamente, a períodos de verão e inverno na cidade de Porto Alegre, RS.

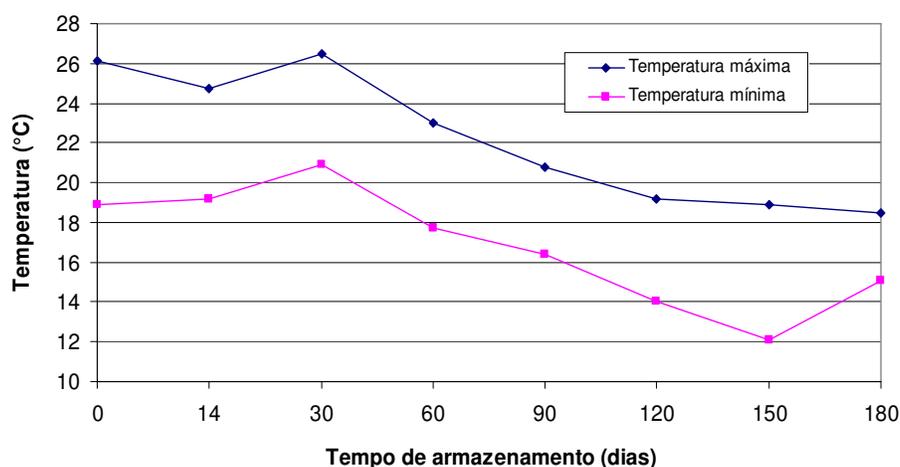


Figura 6. Variação da temperatura dentro das caixas térmicas durante o período de armazenamento.

Para as micrografias das chapas metálicas in natura e aquelas submersas em B100, B20 e B5, com e sem antioxidante, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, modelo JSM 6060, operando numa tensão de 20 kV.

3.1.2. Ensaios

Para os ensaios de estabilidade à oxidação, índice de acidez, viscosidade cinemática e infravermelho foram preparados três conjuntos de 14 amostras de B100, B20 e B5, com e sem antioxidante, totalizando 84 amostras, e respectivas chapas de aço inoxidável e aço carbono. Além destas foram preparadas 12 amostras, seis com antioxidante e seis sem antioxidante, para ensaios de potencial de circuito aberto. Todos os ensaios de avaliação das amostras, das condições iniciais das amostras (T0) aos tempos de armazenamento de 14, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 dias, foram realizados em triplicata, de acordo com o Regulamento Técnico ANP N° 4 / 2012 da Resolução ANP N° 14, de 1.5.2012 – DOU 18.5.2012.¹⁷

3.1.2.1. Estabilidade à Oxidação

Na determinação da estabilidade à oxidação foi utilizado o equipamento RANCIMAT, Modelo 743 (ver Figura 7). Para verificação do equipamento empregou-se uma solução padrão de condutividade Digimed de $146,9 \mu\text{S cm}^{-1}$. Como indicador de umidade foi utilizado uma peneira molecular com sílica gel e poros de 0,3 mm localizada na parte traseira do equipamento, balança analítica calibrada com incerteza de $\pm 0,1 \text{ mg}$, estufa na temperatura de $(150 \pm 3) ^\circ\text{C}$ para a secagem da peneira molecular, dessecador, béquer e pipetas Pasteur. A limpeza da vidraria e dos eletrodos foi feita com detergente, água destilada e acetona e o ensaio foi realizado de acordo com as seguintes normas:

EN 14112: 2003 – Derivados de gorduras e óleos – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos, determinação da estabilidade à oxidação (teste de oxidação acelerada). Do inglês Fat and Oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) determination of oxidation stability (accelerated oxidation test).⁶⁶

EN 15751: 2009 – Combustíveis automotivos – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos e misturas com óleo Diesel – Determinação da estabilidade à oxidação pelo método de oxidação acelerada. Do inglês Automotive fuels– Fatty Acid Methyl Esters (FAME) fuel and blends with Diesel fuel - Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method.⁶⁷



Figura 7. Equipamento Rancimat.

No equipamento Rancimat uma amostra de 3,0 gramas de Biodiesel puro ou de 7,5 gramas para as blends, é mantida em um recipiente de reação, à

temperatura de 110 °C e sob um fluxo de ar de 10 L h⁻¹. No início do experimento formam-se peróxidos, que são os principais produtos da primeira etapa de oxidação do Biodiesel. O fluxo de ar transporta os produtos voláteis para outro recipiente contendo 50 mL de água deionizada onde os mesmos são borbulhados e dissolvidos. Com o processo de oxidação continuada, formam-se compostos orgânicos voláteis, dentre estes, ácidos orgânicos de baixa massa molecular. A medida intermitente da condutividade elétrica da solução aquosa em função do tempo indica o período de indução, isto é, o tempo para o qual a condutividade aumenta rapidamente em razão de processos de oxidação acelerados. Esse tempo, da ordem de algumas horas, é denominado período de indução (PI). O PI é determinado pelo software do equipamento e é usado como indicador da estabilidade oxidativa da amostra.

3.1.2.2. Viscosidade Cinemática

O ensaio foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR 10441: 2007 – Produtos de Petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica.⁶⁸

Para a determinação da viscosidade cinemática foi utilizado um tubo viscosimétrico Cannon Fenske de rotina, do tipo capilar de vidro calibrado, e rolhas para as extremidades. O tubo viscosimétrico foi imerso com a amostra em um banho termostático modelo HVB 438 da marca Herzog, na temperatura de 40 °C, controlada através de um termômetro calibrado. Um cronômetro, também calibrado, foi utilizado para a medição do tempo de escoamento da amostra de uma primeira marca para uma segunda marca de tempo.

A viscosidade cinemática, ν , é o produto do tempo de escoamento medido pela constante de calibração do viscosímetro, expressa pela equação [1]:

$$\nu = C \times t \quad [1]$$

onde:

ν = viscosidade cinemática, mm²/s,

C = constante de calibração do viscosímetro, (mm²/s²), e

t = medida de tempo de escoamento, s.

Foram utilizados éter de petróleo P.A. ou hexano P.A. e HCl 1 mol L⁻¹ para a limpeza dos viscosímetros, água destilada para o enxágue e acetona P.A. para a

secagem. A Figura 8 apresenta o sistema para a determinação da viscosidade cinemática, composto pelo banho, tubo viscosimétrico e termômetro.

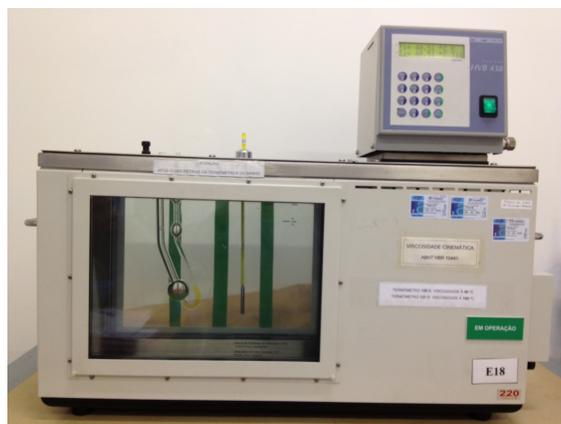


Figura 8. Sistema para determinação da viscosidade cinemática.

3.1.2.3. Índice de Acidez

Na determinação do índice de acidez foram utilizados um voltímetro eletrônico com precisão de $\pm 0,005$ V e sensibilidade de $\pm 0,002$ V, eletrodo de leitura pH padrão; eletrodo de referência, prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), com solução de (1 a 3) mol L⁻¹ de cloreto de lítio em etanol da Digimed e um agitador. Para as titulações foram utilizados uma bureta de 10 mL graduada em divisões de 0,05 mL e calibrada com precisão de 0,02 mL, com torneira de vidro e a ponta prolongada de 100 mm a 130 mm; béquer de vidro e suporte de titulação para manter os eletrodos, o agitador e a bureta na posição correta e balança analítica calibrada. Os reagentes utilizados foram cloreto de lítio em etanol da Digimed para o eletrólito de cloreto de lítio; ácido clorídrico P.A. da Merck (densidade 1,19) e isopropanol anidro P.A. da Fmaia para a solução-padrão alcoólica de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹; hidróxido de potássio da Haloquímica e isopropanol anidro para a solução padrão alcoólica de hidróxido de potássio 0,1 mol L⁻¹; água recém fervida e isenta de CO₂, utilizada juntamente com a solução alcoólica de KOH para padronização da solução padrão de HCl; ftalato ácido de potássio P.A. da Synth dissolvido em água destilada isenta de CO₂ e recém fervida; isopropanol e tolueno da Fmaia para o solvente de titulação; solução de ácido clorídrico 10% para limpeza e soluções tampão da Radiometer com pH 4, 7 e 11.

O ensaio foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR 14448:2009 – Óleos Lubrificantes e Fluidos Hidráulicos – Determinação do número de acidez pelo método de titulação potenciométrica,⁶⁹ que descreve os procedimentos para a determinação dos constituintes ácidos solúveis ou parcialmente solúveis em misturas de tolueno e isopropanol. É aplicável à determinação de ácidos cujas constantes de dissociação em água sejam maiores do que 10^{-9} .

Neste ensaio, vinte gramas de amostra são dissolvidos em uma mistura de 125 mL de solvente de titulação (5 mL de água + 495 mL de isopropanol + 500 mL de tolueno) e titulada potenciometricamente com solução padrão de hidróxido de potássio alcoólico 0,1 mol/L, usando um eletrodo combinado ou uma célula composta de um eletrodo indicador de vidro e um de referência. As leituras são plotadas em relação aos respectivos volumes de solução titulante e os pontos finais são tomados somente em inflexões bem definidas na curva resultante. Um ponto de inflexão é geralmente reconhecido quando vários incrementos sucessivos de 0,05 mL produzem uma variação de potencial maior do que 15 mV (correspondendo a 0,25 unidades na escala de pH) e no mínimo 30 % maior do que aqueles produzidos por incrementos anteriores ou subsequentes de igual volume. O índice de acidez é expresso pela equação [2] mostrada abaixo:

$$(A - B) \times \text{mol L}^{-1} \times 56,1 / m \text{ (mg KOH / g)} \quad [2]$$

onde:

- A é o volume, expresso em mililitros (mL), da solução alcoólica de KOH usado para titular uma amostra até o ponto final, localizado na inflexão da curva que corresponde ao ponto final do tampão aquoso básico (pH 11,0);
- B é o volume em mL de KOH alcoólico gasto para titular o solvente de titulação (branco);
- mol L^{-1} é a concentração da solução alcoólica de KOH;
- m é a massa da amostra, expressa em gramas (g);
- 56,11 é a massa molar do KOH em gramas (g).

3.1.2.4. Potencial de Circuito Aberto

Os ensaios de potencial de circuito aberto foram realizados, na temperatura ambiente, em um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30/FRA 2, empregando uma célula eletroquímica ou uma célula composta por um eletrodo de trabalho (placa de aço carbono ou aço inoxidável) e eletrodo de quase referência em platina.

Para as medidas de potencial de circuito aberto foram utilizados como eletrodos de trabalho as placas de aço carbono 1020 e aço inoxidável 316 e dois eletrodos de platina como contraeletrodo e quase-referência, respectivamente. A medida do potencial da célula está diretamente relacionada com o potencial de circuito aberto.

3.1.2.5. Medidas de Infravermelho

Os ensaios por espectroscopia na região do infravermelho foram realizados no equipamento Spectrum 400 (FT-IR / FT-NIR Spectrometer) da Perkin Elmer, na região do infravermelho médio (650 cm^{-1} a 4.000 cm^{-1}).

A calibração multivariada aplicada aos ensaios no infravermelho envolveu o processo de criação de um modelo que relaciona as concentrações dos componentes ou propriedades de amostras de referência com as absorvâncias, em mais de um comprimento de onda.

3.1.2.6. Microscopia Eletrônica

A superfície das chapas metálicas foi avaliada com o uso de um microscópio eletrônico de varredura JEOL-JSM 6060.

As chapas metálicas foram fixadas em porta amostra com a utilização de fita dupla face e analisadas em microscópio eletrônico de varredura.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. AVALIAÇÃO DAS CHAPAS METÁLICAS POR IMAGENS DE SUPERFÍCIE

Aspectos importantes para avaliação da qualidade do Biodiesel e das misturas de Diesel com Biodiesel após longos períodos de armazenamento envolvem umidade, contato com o ar, luminosidade, temperatura e também a natureza do material do tanque de armazenamento.

Nesse sentido, chapas de aço inoxidável 316 e aço carbono 1020 foram avaliadas através de micrografias realizadas nos tempos T0 e T7 (inicial e de 180 dias de imersão no B100 e blendas). Imagens nos tempos T1, T2, T3, T4, T5 e T6, também foram obtidas, porém não são apresentadas. As micrografias apresentadas nas Figuras 9 e 10 correspondem aos tempos inicial (T0) e final (T7).

Não foram observadas alterações visuais significativas na superfície das chapas metálicas quando comparadas com as chapas antes da imersão em B100, B20 ou B5, com e sem adição do antioxidante TBHQ.

Para o aço inoxidável, a imagem para o B20 após 180 dias, na ausência de antioxidante, comparada à inicial apresenta um escurecimento, que pode indicar a formação de um filme sobre a superfície do aço, enquanto para o B100 e B5 não há modificação, em presença ou ausência de antioxidante.

Já para o aço carbono, na ausência de antioxidante, não há alteração significativa nas imagens para o B100, B20 e B5 quando comparadas àquela do tempo inicial T0. No entanto, em presença de antioxidante, a superfície do aço carbono para o B20 e T7 mostra-se mais escura e com menos ranhuras visíveis, indicando novamente algum tipo de adsorção na superfície. No entanto, analisando outros parâmetros, observou-se que o B100 imerso em aço carbono, ainda que em presença de antioxidante, a estabilidade à oxidação ficou abaixo das especificações já após 60 dias.

4.2. AMOSTRAS DE B100

Os resultados de índice de acidez (IA), período de indução (PI) e viscosidade cinemática (VC), obtidos para as amostras de B100 investigadas estão reunidos nas tabelas 2 e 3, sendo as especificações definidas pela ANP para o B100, respectivamente, de 3,0 a 6,0 mm²/s para a VC de, no máximo, 0,50 mg KOH/g para o IA e de 6,0 h para a estabilidade à oxidação.

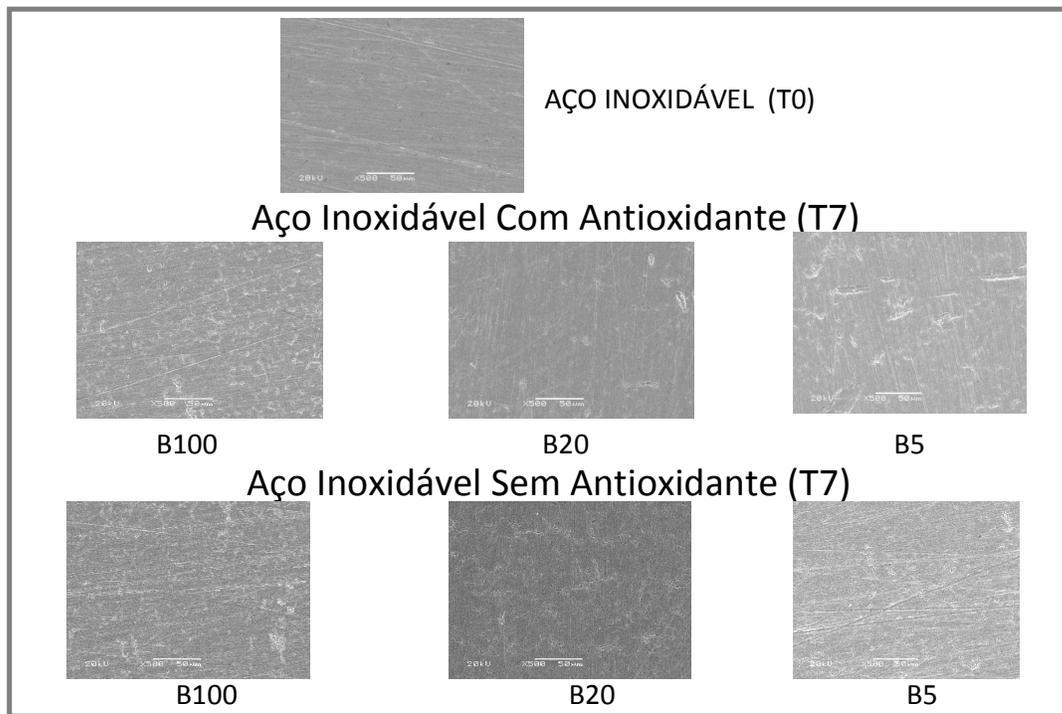


Figura 9. Micrografias do aço inoxidável obtidas por MEV antes da imersão (T0) e após 180 dias (T7), com e sem antioxidante, em B100, B20 e B5. Aumento de 500 X.

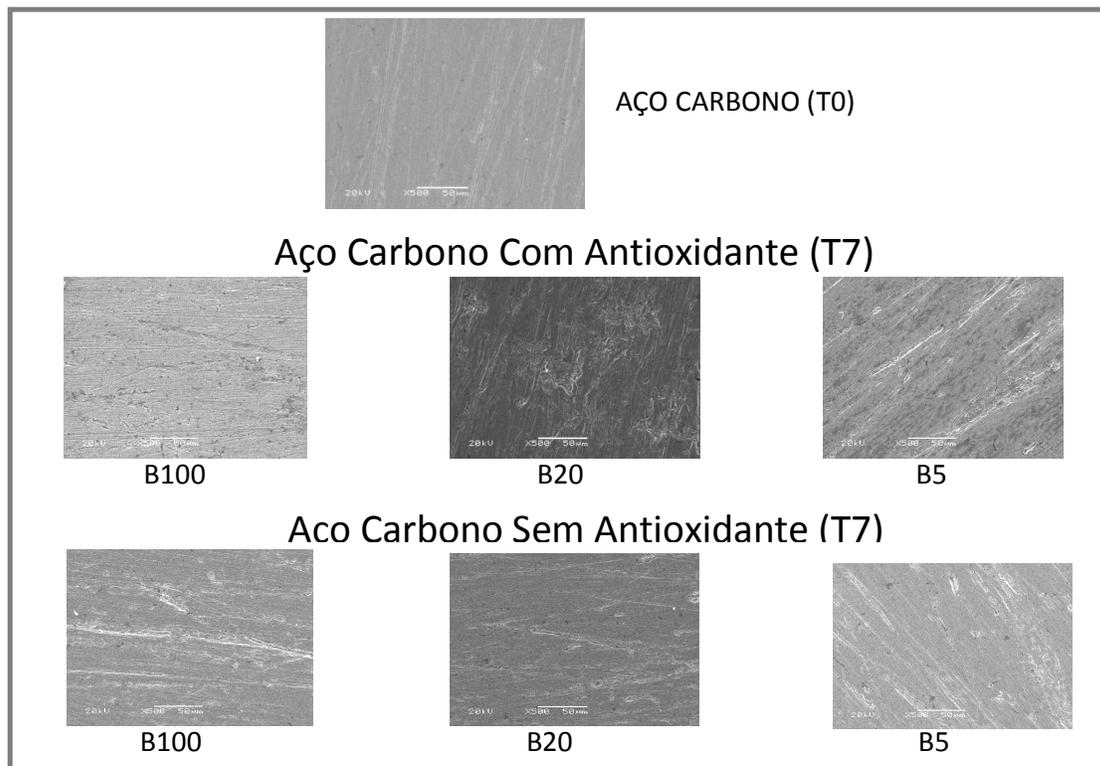


Figura 10. Micrografias do aço carbono obtidas por MEV antes da imersão (T0) e após 180 dias (T7), com e sem antioxidante, em B100, B20 e B5. Aumento de 500 X.

Tabela 2. Resultados dos ensaios de IA^a, PI^b e VC^c para B100 com antioxidante.

Tempo (dias)	B100 com anti - Aço Inox			B100 com anti - Aço Carbono		
	IA (mg KOH/g)	PI (h)	VC (mm ² /s)	IA (mg KOH/g)	PI (h)	VC (mm ² /s)
0	0,35	9,48	4,291	0,35	9,48	4,291
14	0,35	7,51	4,157	0,30	7,76	4,136
30	0,43	7,49	4,123	0,41	6,80	4,119
60	0,40	6,76	4,097	0,38	5,47	4,170
90	0,41	6,35	4,166	0,41	5,61	4,171
120	0,42	6,46	4,130	0,43	4,87	4,182
150	0,36	6,49	4,095	0,53	2,94	4,131
180	0,39	6,23	4,143	0,40	5,74	4,123

^a IA - Índice de Acidez, ^b PI – Período de Indução e ^c VC - Viscosidade Cinemática.

Tabela 3. Resultados dos ensaios de IA^a, PI^b e VC^c para B100 sem antioxidante.

Tempo (dias)	B100 sem anti - Aço Inox			B100 sem anti - Aço Carbono		
	IA (mg KOH/g)	PI (h)	VC (mm ² /s)	IA (mg KOH/g)	PI (h)	VC (mm ² /s)
0	0,31	6,71	4,093	0,31	6,71	4,093
14	0,37	3,42	4,175	0,28	3,69	4,191
30	0,38	3,31	4,210	0,32	3,42	4,190
60	0,35	3,27	4,155	0,35	3,12	4,151
90	0,38	2,58	4,235	0,33	2,25	4,208
120	0,46	2,36	4,250	0,43	2,37	4,237
150	0,34	2,40	4,226	0,42	1,15	4,240
180	0,40	2,02	4,240	0,40	1,60	4,224

^a IA - Índice de Acidez, ^b PI – Período de Indução e ^c VC - Viscosidade Cinemática.

4.2.1. Período de Indução (PI)

O período de indução das amostras de B100 em contato com placas de aço carbono ou aço inox indicou um comportamento decrescente ao longo do tempo, na ausência e presença de antioxidante como mostrado na Figura 11. No entanto, esse decréscimo é mais lento em aço inoxidável e em presença de antioxidante.

Por outro lado, em presença de antioxidante em contato com aço carbono a especificação ANP mantém-se por aproximadamente 45 dias, enquanto em aço inoxidável ela é mantida até 180 dias. Já na ausência de antioxidante, para ambos os materiais, o B100 perde a especificação em poucos dias.

Observa-se que, mesmo contendo antioxidante, o aço carbono é um material menos adequado do que o aço inoxidável para armazenagem de Biodiesel por períodos longos.

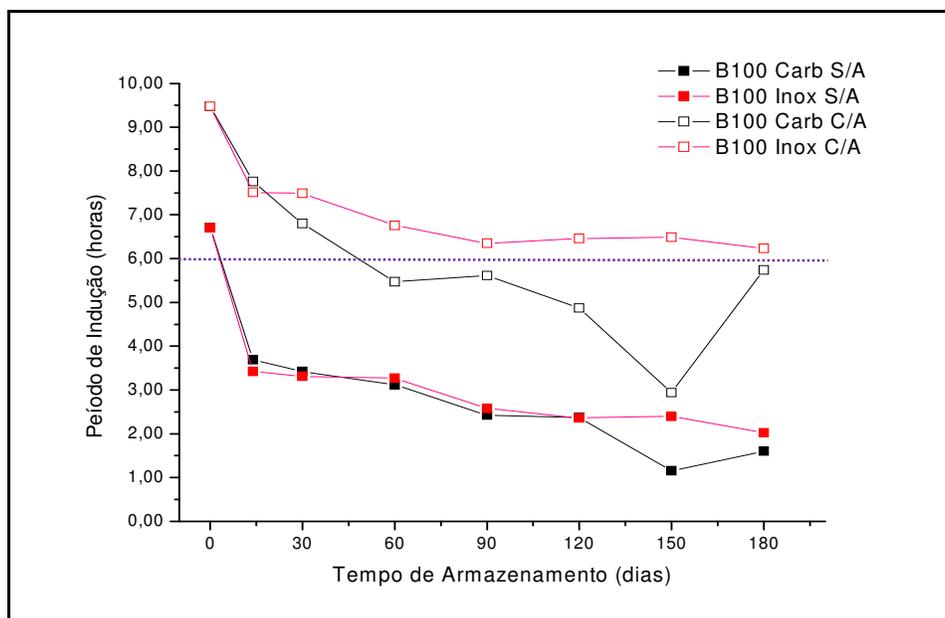


Figura 11. Variação do período de indução do B100 com o tempo de imersão para aço carbono e aço inoxidável. S/A: sem antioxidante; C/A: com antioxidante. A linha tracejada indica o valor da especificação da ANP.

Estes resultados mostram que o fator mais crítico para a estabilidade à oxidação do B100 é a presença de antioxidante, pois na sua ausência, o Biodiesel torna-se não conforme em 14 dias, com diminuição de aproximadamente 50% da estabilidade.

Antioxidantes sintéticos, como TBHQ, são mais efetivos, pois aumentam a energia de ativação da reação de oxidação.⁷⁰ Estes compostos interrompem a reação em cadeia de radicais livres e são caracterizados pela presença de grupos fenólicos, com hidrogênio dissociável, capazes de formar radicais livres estáveis.⁷¹

A literatura indica que os componentes dos aços utilizados têm pouca influência no PI, porém este decresce significativamente em presença de cobre e chumbo e levemente em alumínio e aço inoxidável.³⁸

4.2.2. Índice de Acidez (IA)

O índice de acidez apresentou um comportamento aleatório para todas as amostras de B100, com uma tendência de aumento com o tempo de imersão da placa de aço, como mostra a Figura 12.

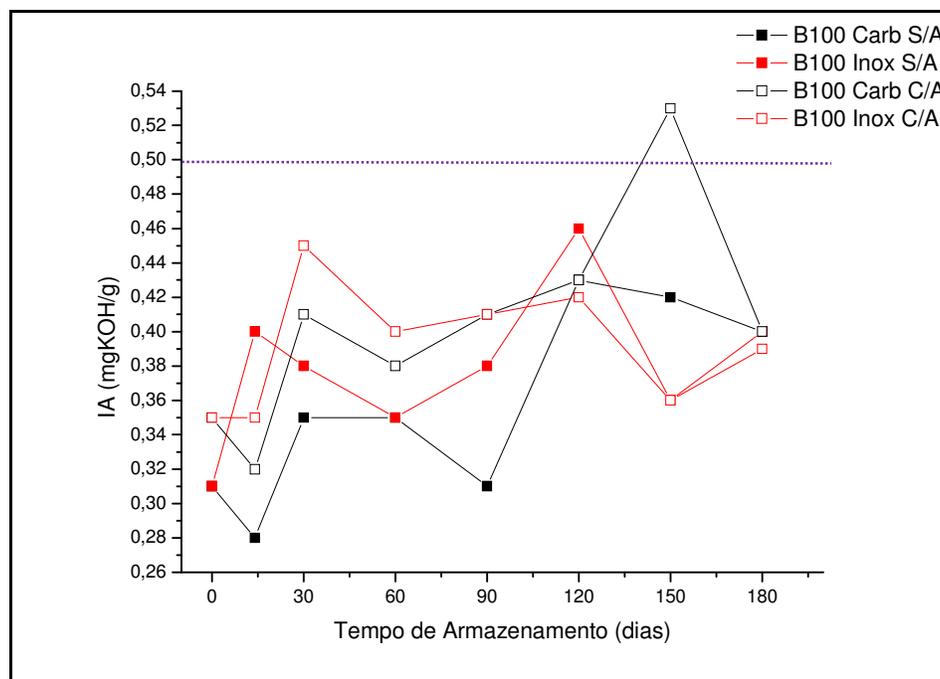


Figura 12. Variação do índice de acidez do B100 com o tempo de imersão para aço carbono e aço inoxidável. S/A: sem antioxidante; C/A: com antioxidante. A linha tracejada indica o valor máximo do IA especificado pela ANP.

A presença do antioxidante causa um aumento do índice de acidez ao longo do tempo, entre 11% (aço inoxidável) e 14% (aço carbono), para ambos os materiais. Essa variação é maior, da ordem de 30%, na ausência de antioxidante. No entanto, em qualquer caso, para o B100, o valor do IA manteve-se dentro da especificação da ANP.

4.2.3. Viscosidade Cinemática (VC)

A formação de produtos poliméricos, durante a oxidação secundária, leva ao aumento da viscosidade e pode causar a formação de gomas e sedimentos que entopem os filtros.³⁴

Os valores da viscosidade cinemática do B100, mostrados na Figura 13, ao longo de 180 dias de armazenamento, mantiveram-se dentro da especificação da ANP que é de 3,0 a 6,0 mm² s⁻¹ na faixa entre 4,093 mm² s⁻¹ e 4,291 mm² s⁻¹.

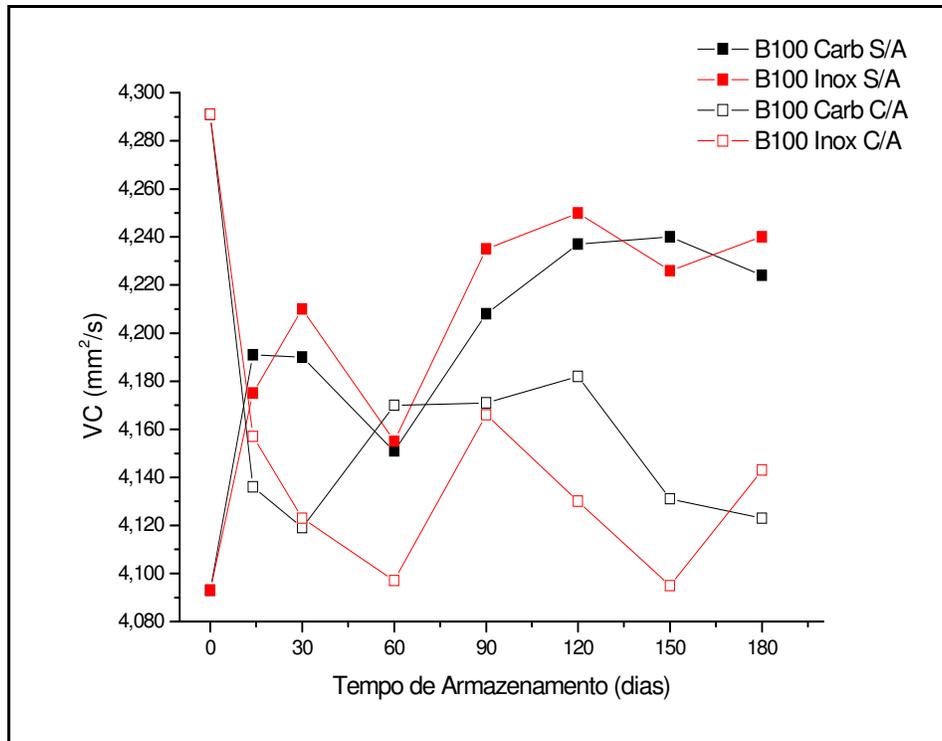


Figura 13. Variação da viscosidade cinemática do B100 com o tempo de imersão para aço carbono e aço inoxidável. S/A: sem antioxidante; C/A: com antioxidante.

Decorridos 15 dias de armazenamento houve uma diminuição da viscosidade para as amostras contendo antioxidante e um aumento para as amostras sem antioxidante. Ao final de 180 dias as amostras contendo antioxidante permaneceram com valores de viscosidade mais baixos, indicando que a presença do antioxidante dificulta o aumento do grau de insaturação da cadeia carbônica.

Barreto ET al.⁷² investigaram a estabilidade de Biodiesel de óleo de soja armazenado em temperatura ambiente (18-33 °C), em três tanques de diferentes materiais, por um período de 26 semanas (104 dias) e concluíram que o tipo de tanque utilizado não interferiu nos parâmetros avaliados, entre outros, viscosidade cinemática e índice de acidez. Houve um leve aumento da viscosidade durante o armazenamento devido ao aumento de frações pesadas e o índice de acidez apresentou um aumento explicado pela degradação oxidativa que causa um aumento no teor de ácidos carboxílicos. Após um aumento inicial, os valores se estabilizam devido à formação de um filme sobre o metal e se mantém dentro dos

limites sem causar corrosão no aço carbono. Os resultados indicaram que a preservação da qualidade do Biodiesel por até 25 dias de armazenamento.

Bryan Moser⁷³ avaliou Biodiesel de óleo de soja por 12 meses. Propriedades como estabilidade oxidativa, índice de acidez e viscosidade cinemática foram avaliadas nas temperaturas de 15, 22 e 40 °C. A estabilidade oxidativa sofreu redução significativa, enquanto o índice de acidez e a viscosidade cinemática tiveram um pequeno aumento, mais acentuado na temperatura de 40 °C.

Shahabuddin et al.⁷⁴ avaliaram a estabilidade oxidativa de Biodiesel de óleo de palma, jatropha, coco e blendas, durante o armazenamento no escuro, em frascos de vidro cobertos com papel alumínio, na temperatura ambiente (26 °C) e no intervalo de uma semana a 90 dias, por ensaios de viscosidade e índice de acidez, entre outros. A viscosidade cinemática se manteve dentro dos limites, mas o índice de acidez não se manteve.

Para o metil éster de soja, a viscosidade aumenta linearmente com o aumento da temperatura (200 °C), devido à formação de polímeros. O índice de acidez também aumenta linearmente com o aumento da temperatura (150 °C) devido à degradação térmica.⁷⁵

McCormick e Westbrook⁷⁶ verificaram que, se a estabilidade do B100 estiver acima de certo nível (neste caso a especificação definida é 3h) as blendas preparadas serão muito mais estáveis. Se o período de indução do B100 for de 7 h ele poderá estar fora da especificação para a estabilidade oxidativa em 4 meses. A estabilidade do B100 é o fator que mais afeta a estabilidade do B5 e do B20, independentemente do óleo Diesel utilizado no preparo das blendas.

Borsato et al.⁵ avaliaram a cinética da oxidação de Biodiesel de óleo de soja em presença de TBHQ, determinando o tempo de estocagem e observaram que, em temperaturas mais altas, o início da reação de oxidação independe da presença ou não do antioxidante. Uma ação protetora mais efetiva do antioxidante ocorre em temperaturas mais baixas já que reações de oxidação do B100 ocorrem à temperatura ambiente. O período de indução que precede a propagação do processo oxidativo do B100, quando comparado com o B100 sem antioxidante, foi retardado para o ensaio contendo o antioxidante. O Biodiesel contendo TBHQ pode apresentar um tempo de estocagem, a 25 °C, três vezes maior que o tempo verificado para o B100 sem antioxidante.

Sena e Silva⁷⁷ avaliaram a estabilidade de Biodiesel de soja, entre outros, durante o armazenamento em frascos protegidos da luz e em temperatura ambiente por oito meses. Os valores de índice de acidez não ultrapassaram o valor permitido pela especificação da ANP.

Barreto et al.⁷⁸ avaliaram as propriedades físico-químicas de bio-óleo de soja (obtido pelo craqueamento térmico de óleo de soja) armazenado em tanque de aço carbono, entre outros, durante 26 semanas (182 dias). A viscosidade variou ao longo do tempo apresentando um leve aumento, porém dentro dos limites especificados pela ANP. Nos testes de índice de acidez observou-se um aumento, porém o produto não se mostrou corrosivo.

Cavalcanti¹⁰ observou que, para o Biodiesel metílico de soja submetido a condições de estocagem, tanto em frascos de vidro quanto em recipientes de aço por um período de quatro meses, ocorreram mudanças sensíveis nos teores de água e período de indução, enquanto as alterações em termos de densidade e viscosidade foram pouco significativas.

4.3. AMOSTRAS DE B20

As especificações para a mistura de óleo Diesel contendo 6 a 20% de Biodiesel, para uso experimental em frotas cativas ou em equipamento industrial específico, estão definidas na Resolução ANP N° 2, de 12 de janeiro de 2011, conforme o Regulamento Técnico N° 1/2011. Neste experimento a viscosidade cinemática tem valores especificados entre 2,0 e 5,0 mm² s⁻¹, a estabilidade à oxidação é de 20 horas e não há valor definido para o índice de acidez.⁷⁹ Para essa mesma mistura, as especificações definidas pela norma ASTM D7467-10 são de 1,9 a 4,1 mm² s⁻¹ para a viscosidade cinemática, 0,3 mg KOH/g, no máximo, para o índice de acidez e 6,0 h para a estabilidade à oxidação.⁸⁰ No presente estudo, os valores do índice de acidez e da estabilidade à oxidação dessa norma foram utilizados como parâmetros para avaliação dos resultados das blends B20, cujos resultados estão listados nas tabelas 4 e 5, para amostras com antioxidante e sem antioxidante, respectivamente.

Tabela 4. Resultados dos ensaios de IA^a, PI^b e VC^c para B20 com antioxidante.

Tempo (dias)	B20 com anti - Aço Inox			B20 com anti - Aço Carbono		
	IA (mg KOH/g)	PI (h)	VC (mm ² /s)	IA (mg KOH/g)	PI (h)	VC (mm ² /s)
0	0,22	43,89	2,724	0,22	43,89	2,724
14	0,25	20,47	2,758	0,16	27,72	2,765
30	0,20	29,61	2,799	0,18	28,53	2,796
60	0,22	24,34	2,782	0,23	22,96	2,809
90	0,24	24,44	2,753	0,22	19,44	2,764
120	0,26	19,53	2,872	0,26	20,22	2,803
150	0,25	22,48	2,838	0,22	18,29	2,808
180	0,24	17,34	2,858	0,23	19,53	2,869

^a IA - Índice de Acidez, ^b PI – Período de Indução e ^c VC - Viscosidade Cinemática.

Tabela 5. Resultados dos ensaios de IA^a, PI^b e VC^c para B20 sem antioxidante.

Tempo (dias)	B20 sem anti - Aço Inox			B20 sem anti - Aço Carbono		
	IA (mg KOH/g)	PI (h)	VC (mm ² /s)	IA (mg KOH/g)	PI (h)	VC (mm ² /s)
0	0,20	30,80	2,842	0,20	30,80	2,842
14	0,18	21,50	2,764	0,08	20,31	2,758
30	0,13	21,69	2,760	0,25	18,62	2,807
60	0,24	15,44	2,795	0,25	18,44	2,819
90	0,26	14,81	2,773	0,23	14,37	2,817
120	0,30	14,98	2,842	0,25	13,78	2,849
150	0,25	13,12	2,836	0,28	15,04	2,829
180	0,24	12,83	2,850	0,22	13,21	2,877

^a IA - Índice de Acidez, ^b PI – Período de Indução e ^c VC - Viscosidade Cinemática.

4.3.1. Período de Indução (PI)

A Figura 14 apresenta a variação do período de indução ao longo de 180 dias de armazenamento.

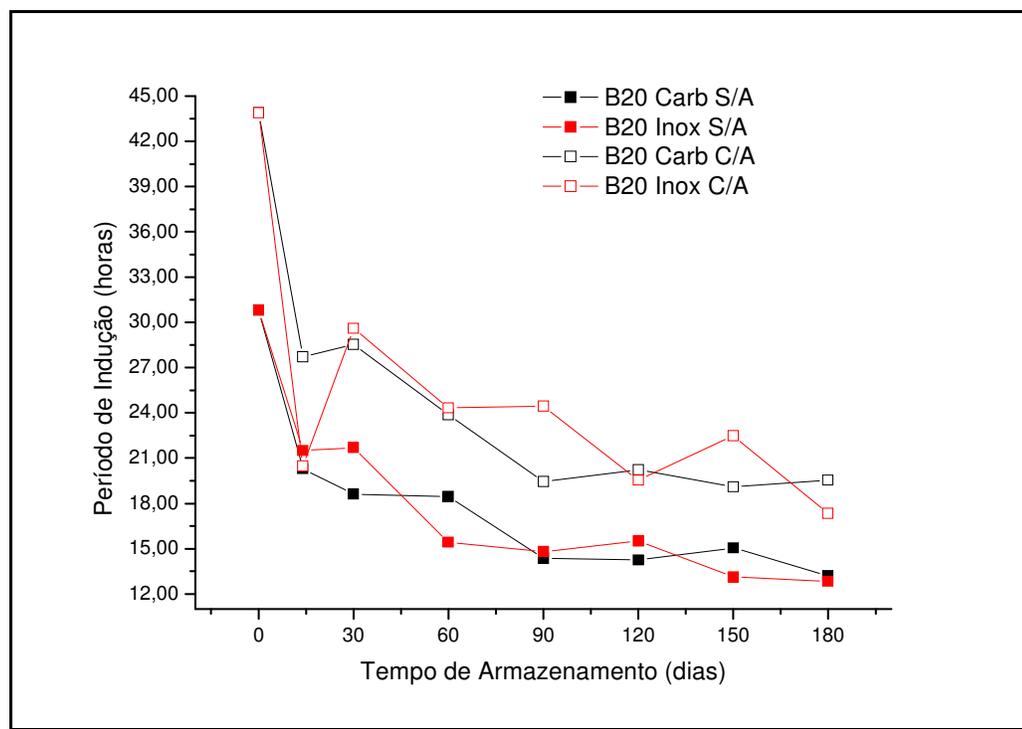


Figura 14. Variação do período de indução do B20 com o tempo de imersão para aço carbono e aço inoxidável. S/A: sem antioxidante; C/A: com antioxidante.

A presença do antioxidante no Biodiesel causa uma diminuição do PI com o tempo, de 55% para o aço inoxidável e de 60% para o aço carbono, praticamente a mesma variação percentual observada na ausência de antioxidante. No entanto, o antioxidante, quando presente, mantém um Período de Indução mais elevado em torno de 30% após 180 dias de imersão, tanto para o aço carbono como para o aço inoxidável.

4.3.2. Índice de Acidez (IA)

Como mostra a Figura 15, para o índice de acidez, além de não apresentar variação significativa ao longo do tempo, todos os resultados se encontram dentro da especificação, de acordo com a ASTM D7467-10,⁸⁰ de no máximo 0,3 mg KOH/g.

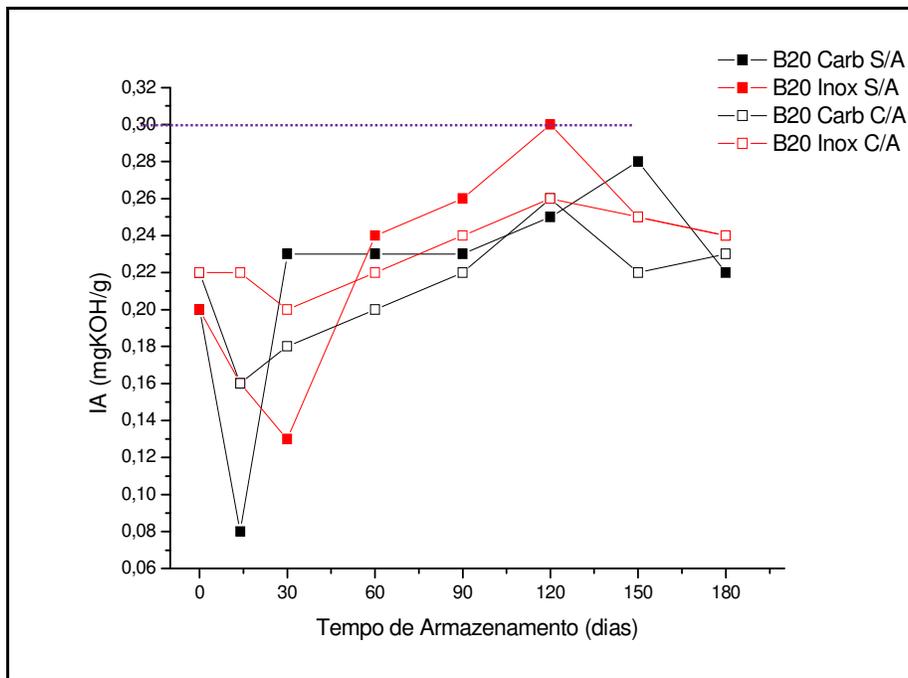


Figura 15. Variação do índice de acidez do B20 com o tempo de imersão para aço carbono e aço inoxidável. S/A: sem antioxidante; C/A: com antioxidante. A linha tracejada indica o valor máximo especificado pela norma ASTM D7467-10.

Neste caso, o comportamento do IA com o tempo praticamente independe do material e da presença ou ausência de antioxidante.

4.3.3. Viscosidade Cinemática (VC)

Da mesma forma que para o índice de acidez, como mostra a Figura 16, não há variação significativa da viscosidade cinemática ao longo do tempo: todos os resultados se encontram dentro da especificação deste parâmetro de acordo com a norma ASTM D7467-10,⁸⁰ de 1,9 a 4,1 mm² s⁻¹ e Resolução ANP N° 2, de 12 de janeiro de 2011, conforme o Regulamento Técnico N° 1/2011,⁷⁹ de 2,0 a 5,0 mm² s⁻¹.

Portanto, o comportamento da viscosidade cinemática com o tempo praticamente independe do material e da presença ou ausência de antioxidante.

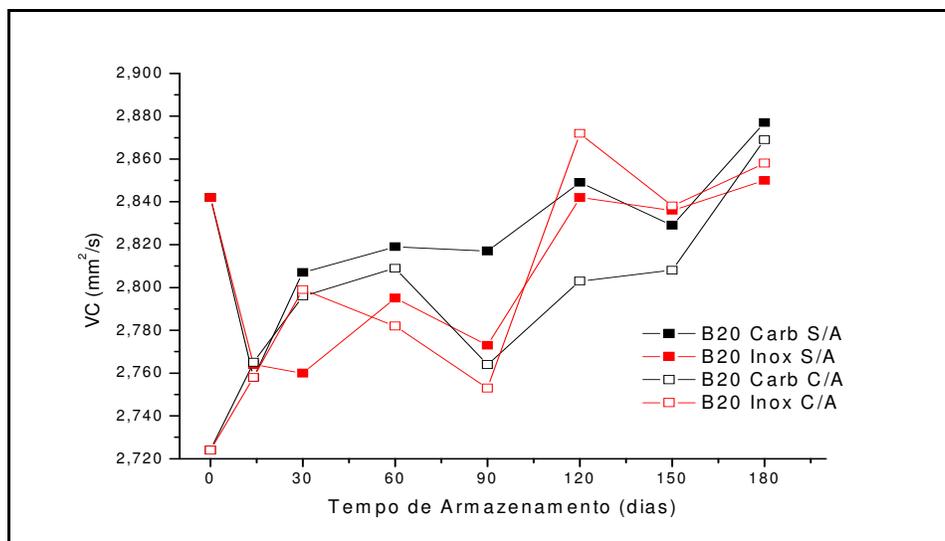


Figura 16. Variação da viscosidade cinemática do B20 com o tempo de imersão para aço carbono e aço inoxidável. S/A: sem antioxidante; C/A: com antioxidante.

4.4. AMOSTRAS DE B5

As especificações para a mistura de óleo Diesel com 5% de Biodiesel estão definidas na Resolução ANP N° 65, de 12 de dezembro de 2011.⁸¹ Para a viscosidade cinemática o valor definido é de 2,0 a 5,0 mm² s⁻¹, enquanto que para os ensaios de estabilidade à oxidação e índice de acidez não há valor definido.

Os resultados dos ensaios de índice de acidez e viscosidade cinemática para o B5 estão listados nas Tabelas 6 e 7, para amostras com antioxidante e sem antioxidante respectivamente.

Tabela 6. Resultados dos ensaios de IA^a e VC^c para B5 com antioxidante.

Tempo (dias)	B5 com anti - Aço Inox			B5 com anti - Aço Carbono		
	IA (mg KOH/g)	PI (h)	VC (mm ² /s)	IA (mg KOH/g)	PI (h)	VC (mm ² /s)
0	0,20	-	2,510	0,20	-	2,510
14	0,18	-	2,754	0,20	-	2,613
30	0,20	-	2,578	0,20	-	2,565
60	0,19	-	2,598	0,20	-	2,589
90	0,20	-	2,627	0,21	-	2,605
120	0,24	-	2,632	0,24	-	2,634
150	0,18	-	2,626	0,18	-	2,644
180	0,20	-	2,691	0,20	-	2,677

^a IA - Índice de Acidez e ^c VC - Viscosidade Cinemática.

Tabela 7. Resultados dos ensaios de IA^a e VC^c para B5 sem antioxidante.

Tempo (dias)	B5 sem anti - Aço Inox			B5 sem anti - Aço Carbono		
	IA (mg KOH/g)	PI (h)	VC (mm ² /s)	IA (mg KOH/g)	PI (h)	VC (mm ² /s)
0	0,16	-	2,663	0,16	-	2,663
14	0,19	-	2,576	0,15	-	2,606
30	0,20	-	2,576	0,17	-	2,573
60	0,17	-	2,597	0,15	-	2,594
90	0,26	-	2,646	0,20	-	2,618
120	0,24	-	2,670	0,22	-	2,620
150	0,20	-	2,643	0,18	-	2,642
180	0,23	-	2,680	0,21	-	2,654

^a IA - Índice de Acidez e ^c VC - Viscosidade Cinemática.

4.4.1. Período de Indução (PI)

Em razão da baixa concentração de Biodiesel frente à concentração de Diesel os ensaios para determinação do período de indução para as amostras de B5 não foram concluídos. Sendo o tempo de ensaio Rancimat previsto em mais de sete dias e tendo havido interrupções frequentes de fornecimento de energia elétrica não foi possível realizar o ensaio.

4.4.2. Índice de Acidez (IA)

Como mostra a Figura 17, não há variação significativa no índice de acidez ao longo do tempo para as amostras contendo antioxidante, enquanto as amostras sem antioxidante apresentaram em 180 dias um aumento de pelo menos 30% no índice de acidez. Em qualquer caso, porém, a especificação de no máximo 0,3 mg KOH/g foi mantida.

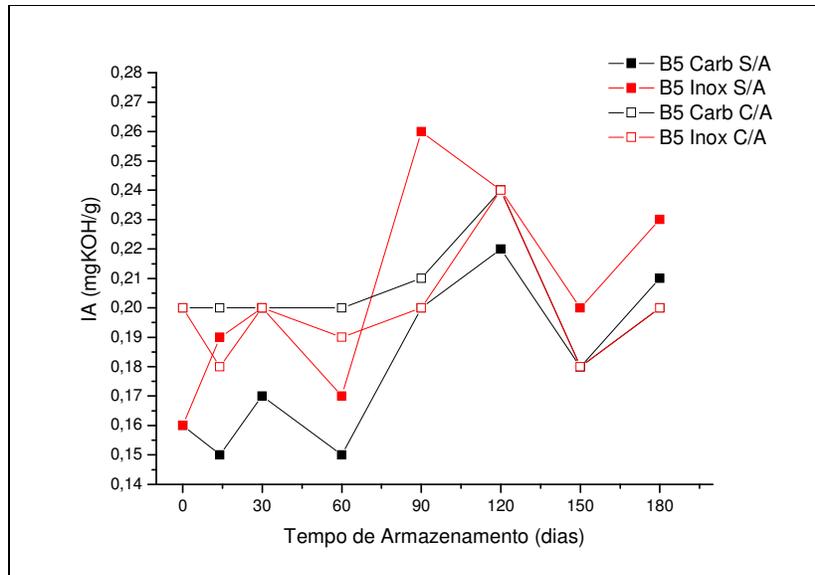


Figura 17. Variação do índice de acidez do B5 com o tempo de imersão para aço carbono e aço inoxidável. S/A: sem antioxidante; C/A: com antioxidante.

4.4.3. Viscosidade Cinemática (VC)

Da mesma forma que para o índice de acidez, como mostra a Figura 18, não há variação significativa da viscosidade cinemática ao longo do tempo: todos os resultados se encontram dentro da especificação deste parâmetro de acordo com a Resolução ANP N° 65.⁸¹

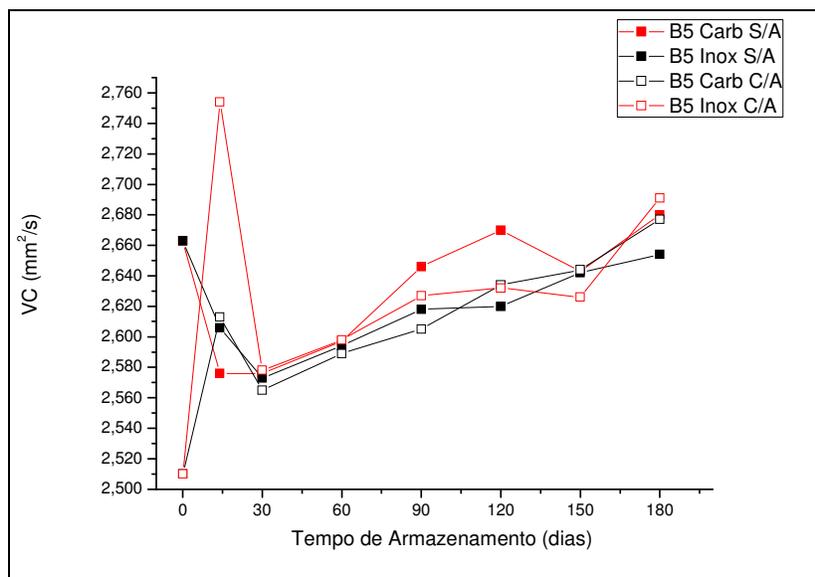


Figura 18. Variação da viscosidade cinemática do B5 com o tempo de imersão para aço carbono e aço inoxidável. S/A: sem antioxidante; C/A: com antioxidante.

A Tabela 8 apresenta, para cada um dos parâmetros avaliados até aqui, o tempo em dias, para o qual as especificações dos produtos são mantidas. O parâmetro mais crítico é evidenciado para o B100 na ausência de antioxidante. Quer armazenado em aço inoxidável ou em aço carbono, o produto degrada rapidamente e deixa de atender a especificação do período de indução em 7 dias.

Tabela 8. Resumo dos resultados de PI, IA e VC para o B100, B20 e B5.

Amostra	PI (dias)				IA (dias)				Viscosidade (dias)			
	C	I	C	I	C	I	C	I	C	I	C	I
	c/a	c/a	s/a	s/a	c/a	c/a	s/a	s/a	c/a	c/a	s/a	s/a
B100	45	180	7				180				180	
B20		180					180				180	
B5	-	-	-	-			180				180	

C - Aço Carbono I - Aço Inoxidável c/a - com antioxidante s/a - sem antioxidante

Por estes resultados, o aço inoxidável pode ser substituído pelo aço carbono durante a armazenagem por 45 dias, desde que em presença de antioxidante e em condições controladas de temperatura e proteção da umidade e da luz.

4.5. POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP)

Os resultados das medidas de potencial de circuito aberto para o B100, B20 e B5 estão listados nas Tabelas 9 e 10 para amostras com e sem antioxidante.

Tabela 9. Potencial de Circuito Aberto (mV) para B100, B20 e B5 com antioxidante.

Tempo (dias)	B100		B20		B5	
	Aço Inox	Aço Carbono	Aço Inox	Aço Carbono	Aço Inox	Aço Carbono
0	-0,281	-0,281	0,018	0,018	-0,192	-0,192
14	-0,259	-0,277	-0,086	0,013	0,137	0,157
30	0,004	-0,106	-0,200	-0,033	-0,178	-0,031
60	0,094	-0,096	-0,094	-0,228	0,067	0,288
90	-0,081	0,099	-0,236	-0,240	-0,270	-0,268
120	-0,064	-0,143	-0,150	-0,221	-0,135	-0,180
150	0,047	-0,023	-0,097	-0,095	-0,144	-0,130
180	-0,137	-0,143	-0,055	-0,063	-0,232	-0,699

Tabela 10. Potencial de Circuito Aberto (mV) para B100, B20 e B5 sem antioxidante.

Tempo (dias)	B100		B20		B5	
	Aço Inox	Aço Carbono	Aço Inox	Aço Carbono	Aço Inox	Aço Carbono
0	-0,354	-0,354	0,012	0,012	-0,044	-0,044
14	-0,182	-0,010	-0,191	-0,007	0,397	-0,021
30	0,031	0,042	-0,093	-0,006	-0,215	-0,183
60	0,171	-0,019	0,117	-0,338	0,352	0,354
90	-0,041	-0,033	-0,247	-0,198	-0,264	-0,261
120	0,091	-0,090	0,026	-0,150	-0,216	-0,234
150	-0,289	-0,036	0,017	0,014	-0,031	-0,169
180	-0,781	-0,088	-0,163	-0,168	0,029	0,063

As Figuras 19, 20 e 21 apresentam os gráficos com as variações do potencial de circuito aberto para o B100, B20 e B5, respectivamente, ao longo de 180 dias de armazenamento.

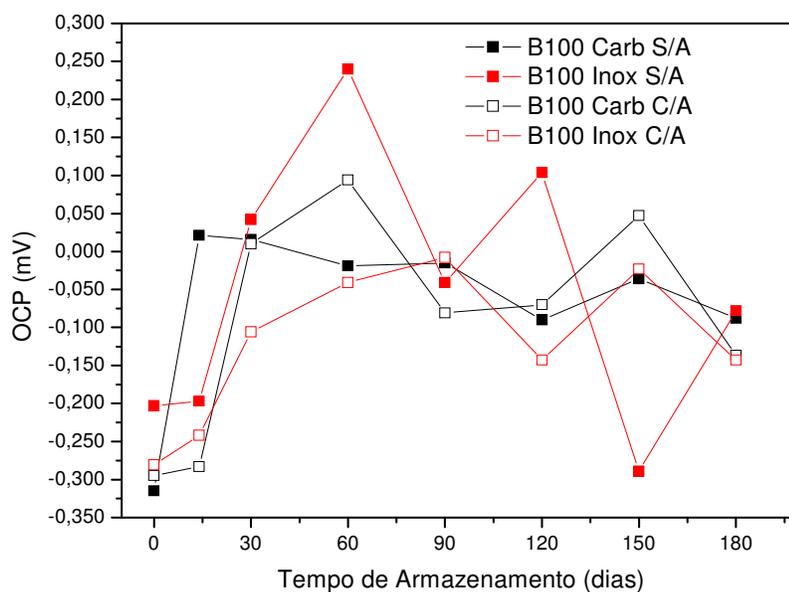


Figura 19. Variação do potencial de circuito aberto do B100 com o tempo de imersão para aço carbono e aço inoxidável. S/A: sem antioxidante; C/A: com antioxidante.

Os resultados para o B100 indicam que, após um deslocamento inicial para potenciais mais positivos, o OCP praticamente estabiliza nesses potenciais tanto para aço carbono como para aço inoxidável, na ausência ou presença de antioxidante. No entanto, na ausência de antioxidante, o aço inoxidável apresenta uma variação aleatória do potencial de circuito aberto ao longo do tempo.

Para o B20, ao longo dos primeiros 30 dias é possível observar para ambos os aços um comportamento inverso, ou seja, deslocamento do OCP para potenciais menos positivos para o aço carbono e mais positivos para o aço inoxidável. Após esse tempo, o comportamento de ambos mostra-se aleatório, com deslocamentos ora para potenciais mais negativos, ora mais positivos.

Já para o B5, os potenciais de circuito aberto estão, ainda que com grande dispersão, deslocados para valores significativamente mais positivos em relação ao B100 e ao B20, indicando uma maior resistência à corrosão, o que é esperado em razão da baixa concentração de Biodiesel no Diesel.

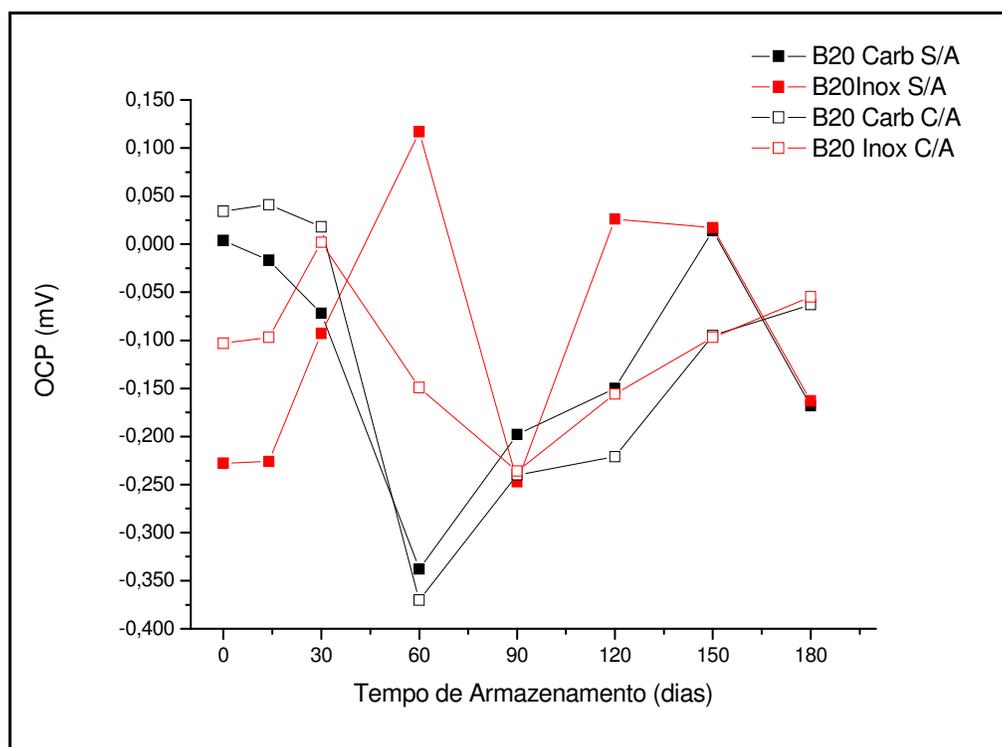


Figura 20. Variação do potencial de circuito aberto do B20 com o tempo de imersão para aço carbono e aço inoxidável. S/A: sem antioxidante; C/A: com antioxidante.

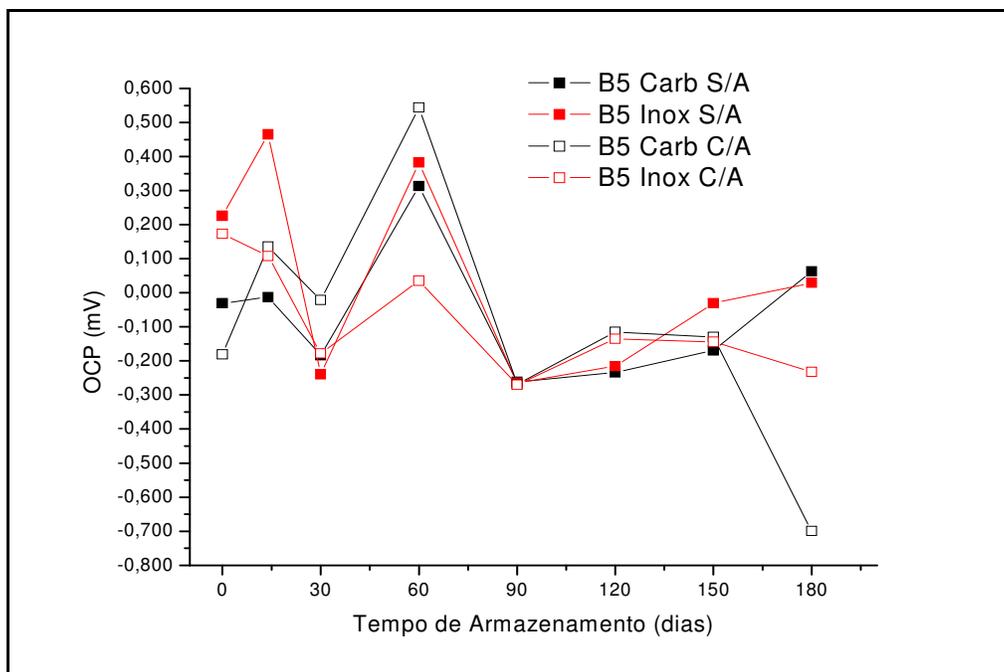


Figura 21. Variação do potencial de circuito aberto do B5 com o tempo de imersão para aço carbono e aço inoxidável. S/A: sem antioxidante; C/A: com antioxidante.

O potencial de circuito aberto é um potencial misto e representa o somatório dos potenciais de todas as reações que ocorrem sobre a superfície do metal no meio considerado. Quando o metal é passível de corrosão, esse potencial é denominado potencial de corrosão. O valor do OCP de um metal versus o tempo decorrido pode fornecer uma estimativa do quanto esse metal está ativo, ou seja, sua taxa de oxidação. Quanto mais negativo este valor em um determinado meio, mais ativo se encontra o metal, indicando que as reações de oxidação do metal estão predominando sobre as de redução.⁷¹

De acordo com Gentil⁸² o potencial de corrosão varia com o tempo, porém o seu valor guarda uma relação com a fração anodicamente ativa da área total do metal exposta ao meio. Para uma fração de área anódica menor corresponde um potencial de corrosão mais positivo, enquanto para uma fração de área maior, corresponde um potencial menos positivo. Ou seja, dependendo da adsorção de espécies presentes no Biodiesel nas áreas anódica (ativas) do aço carbono, o potencial de circuito aberto, no caso o potencial de corrosão, pode variar de acordo com a extensão do processo de adsorção. Além disso, deve-se levar em conta que o IA do Biodiesel tende a aumentar com o tempo, o que pode causar um

deslocamento dos valores do OCP do aço imerso neste meio para valores mais negativos com o aumento do teor de Biodiesel, como observado para o B100, especialmente na ausência de antioxidante.

A estabilidade à oxidação durante o armazenamento de Biodiesel e suas blendas tem sido estudada por vários pesquisadores e depende do grau de saturação de metil ésteres de ácidos graxos. Yang et al.³⁸ verificaram que o PI geralmente aumenta com a concentração de metil ésteres saturados e diminui com a concentração de cadeias poli-insaturadas.

Cavalcanti et al.⁸³ em um trabalho de armazenamento de B100, B20 e B5, com e sem antioxidante, em recipientes de aço ISI 1020 (cilindro fechado, deixado ao relento, dotado de tampa rosqueada polimérica, respiro curvo e curto) por 120 dias na região sul observaram o comportamento de amostras de B100, com e sem antioxidante. Estas apresentaram no início do experimento índices de estabilidade oxidativa superiores ao PI mínimo estabelecido pela especificação (6 horas), porém o aditivo antioxidante não foi suficiente para garantir a manutenção desta propriedade por mais de 30 dias, quando foi observada a queda do PI para valores inferiores há 6 horas. Esta condição também foi observada no presente trabalho, porém para as amostras de B20 foram encontrados valores de PI superiores aos limites reportados na literatura.

De maneira geral, o índice de acidez apresentou um leve aumento ao longo de 180 dias de armazenamento, o que pode indicar a formação inicial de compostos orgânicos ácidos responsáveis pelo aumento da corrosão.³⁰ Por outro lado, com exceção do B5, a presença do antioxidante parece não afetar significativamente a acidez do Biodiesel e das blendas com Diesel durante o tempo de armazenamento.

Em estudos realizados por Fernandes et al.³⁰ a estabilidade à oxidação e o índice de acidez do Biodiesel, com e sem antioxidante, em contato com aço carbono e aço galvanizado não foram afetados em um período de três meses.

Yang et al.³⁸ verificaram que o PI é geralmente diretamente proporcional à concentração de FAMES saturados e inversamente proporcional à concentração de FAMES poli-insaturados.

Dantas³⁹ utilizou Biodiesel etílico de soja e de mamona bem como blendas de ambos com “Diesel Interior” na proporção de 5% e 20%, em volume. As amostras foram armazenadas em recipientes de borossilicato translúcidos e fechados com

tampa de polipropileno com uma pequena entrada de ar, expostas e não expostas à luz visível, em uma sala climatizada a 25 ± 2 °C e avaliadas mensalmente durante 120 dias. O autor concluiu que as condições e o tempo de armazenamento de 120 dias provocaram variações significativas decrescentes na estabilidade oxidativa e crescentes no índice de acidez e viscosidade cinemática, o que ficou mais evidenciado para as amostras armazenadas na presença de luz. Os resultados de índice de acidez corroboraram com os ensaios de estabilidade oxidativa, porque houve redução significativa do período de indução e aumentos significativos do teor de acidez em função do tempo e condições de armazenamento.

Melo⁸⁴ avaliou a estabilidade ao armazenamento de Biodiesel de soja, mamona e blendas soja/mamona na proporção de 10, 20 e 30% de Biodiesel de mamona em Biodiesel de soja, em recipientes de vidro translúcido fechado exposto à luz por 60 dias, na temperatura de aproximadamente 27 ± 2 °C. O autor concluiu que, para o Biodiesel de soja, os parâmetros físico-químicos permaneceram dentro dos limites estabelecidos, com exceção da estabilidade oxidativa e do índice de acidez após 60 dias. Nas condições de armazenamento, após 60 dias, o Biodiesel não mais atendeu à regulamentação da ANP.

Em estudo de amostras B100, B20 e B5 de Biodiesel de soja em temperatura ambiente, por 190 dias, Yang et al.³⁶ não verificaram efeitos na viscosidade cinemática.

Tang et al.⁸⁵ constataram que blendas de Biodiesel de soja (B20 e B5) mantiveram os valores de viscosidade cinemática e índice de acidez adequados no período de dois meses, porém a estabilidade à oxidação foi menor que 6 horas.

4.6. ANÁLISE MULTIVARIADA

A análise hierárquica por agrupamentos (do inglês Hierarchical Cluster Analysis - HCA) foi aplicada para a avaliação conjunta dos resultados das técnicas de estabilidade à oxidação, viscosidade cinemática e índice de acidez para o B100 e o B20.

4.6.1. Avaliação para as Amostras de B100

A Figura 22 apresenta o Dendrograma para os resultados das amostras de B100, onde a HCA gerou dois grupos distintos, destacados nas cores verde e vermelho, diferenciados pela presença ou não de antioxidante. Este fato confirma os

resultados encontrados pela análise univariada, indicando que a presença do antioxidante modifica os resultados para as amostras de B100 ao longo do tempo.

A análise dos componentes principais (PCA) explicou 84,9% da variância em dois componentes principais (PC). A PC1 é responsável por 51,5% da variância e a PC2 por 33,4% da variância.

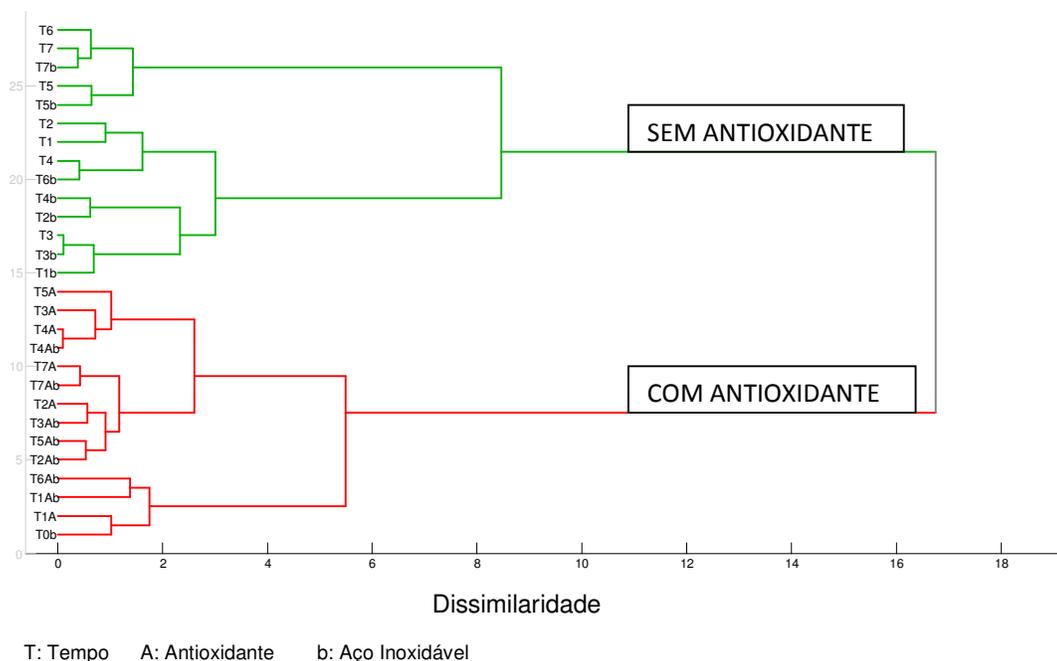


Figura 22. Dendrograma dos resultados dos ensaios de estabilidade à oxidação, viscosidade cinemática e índice de acidez das amostras de B100 ao longo de 180 dias.

Na Figura 23 pode-se observar a formação de dois grupos analogamente àqueles apresentados no Dendrograma. Para a PC1, o grupo de amostras com antioxidante aparece com escores positivos e o grupo de amostras sem antioxidante aparece com escores negativos.

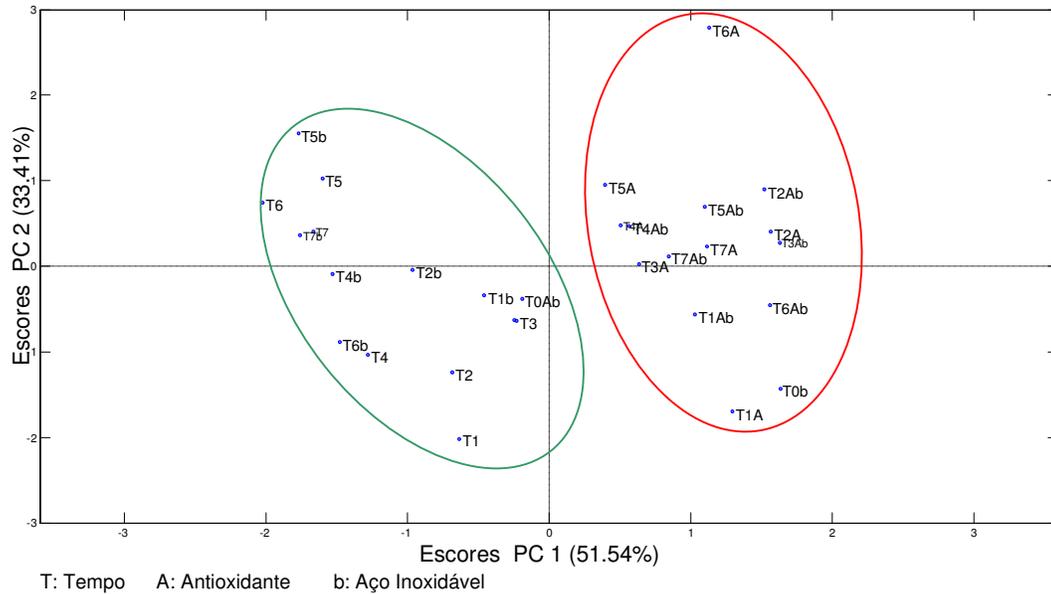


Figura 23. Escores (dispersão das amostras) no plano da primeira e segunda componente para a PCA com os ensaios de estabilidade à oxidação, viscosidade cinemática e índice de acidez das amostras de B100 empregando os dados autoescalados.

A avaliação dos dados da PC2, na Figura 27, mostra que ela é regida pelo índice de acidez. A ausência de antioxidante resulta em um aumento desse índice ao longo do tempo. Os resultados da análise univariada mostram comportamento semelhante do B100 com e sem antioxidante, em relação ao índice de acidez.

A avaliação dos dados da PC1, na Figura 24, mostra valores positivos para a estabilidade à oxidação inversamente proporcionais aos valores negativos da viscosidade cinemática. Os resultados da análise univariada mostram que, de modo geral, a viscosidade cinemática variou muito pouco com a diminuição da estabilidade oxidativa.

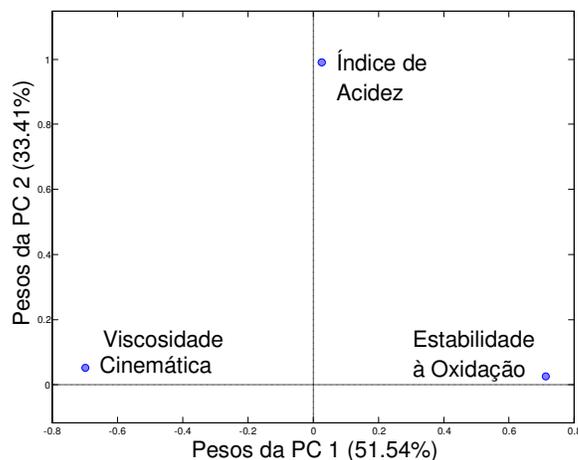


Figura 24. Pesos (dispersão das variáveis) da primeira e segunda componentes para a PCA com os resultados dos ensaios de estabilidade à oxidação, viscosidade cinemática e índice de acidez das amostras de B100 empregando os dados autoescalados.

4.6.2. Avaliação para as Amostras de B20

A Figura 25 apresenta o Dendrograma para os resultados das amostras de B20, onde a HCA gerou três grupos distintos, destacados nas cores azul, verde e vermelho. O grupo vermelho foi formado por amostras com menor tempo de armazenamento (T0, T1 e T2), o grupo verde formado por amostras com tempo intermediário de armazenamento (T3 e T4) e o grupo azul pelas amostras com maior tempo de armazenamento (T5, T6 e T7). Em alguns casos, algumas amostras que apresentavam antioxidante situaram-se no grupo anterior, como por exemplo, T5A no grupo verde e T5 no grupo azul. Como pode ser observado, a diferenciação dos grupos é definida pelo fator tempo e a presença de antioxidante é um fator secundário.

A análise dos componentes principais (PCA) explicou 84,6% da variância em dois componentes principais (PC). A PC1 é responsável por 62,8% da variância e o PC2 por 21,8% da variância.

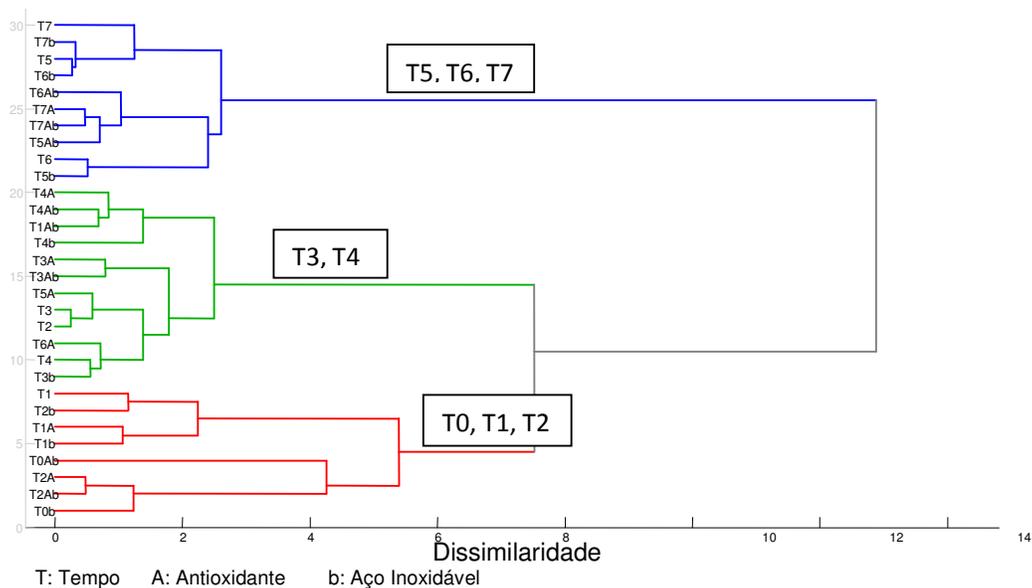


Figura 25. Dendrograma dos resultados dos ensaios de estabilidade à oxidação, viscosidade cinemática e índice de acidez das amostras de B20 armazenadas ao longo de 180 dias.

A avaliação dos dados da PC1, na Figura 26, mostra valores positivos para a estabilidade à oxidação. A viscosidade cinemática variou inversamente com a estabilidade à oxidação.

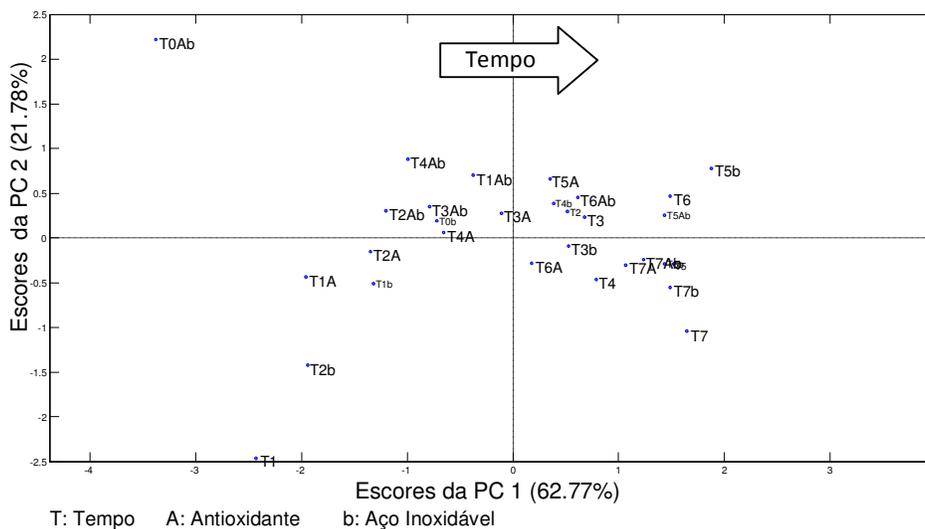


Figura 26. Escores (dispersão das amostras) no plano da primeira e segunda componente para a PCA com os resultados para os ensaios de estabilidade à oxidação, viscosidade cinemática e índice de acidez das amostras de B20 empregando os dados autoescalados.

A avaliação dos dados da PC2, na Figura 27, mostra que ela é regida pelo índice de acidez que variou inversamente aos valores da viscosidade cinemática.

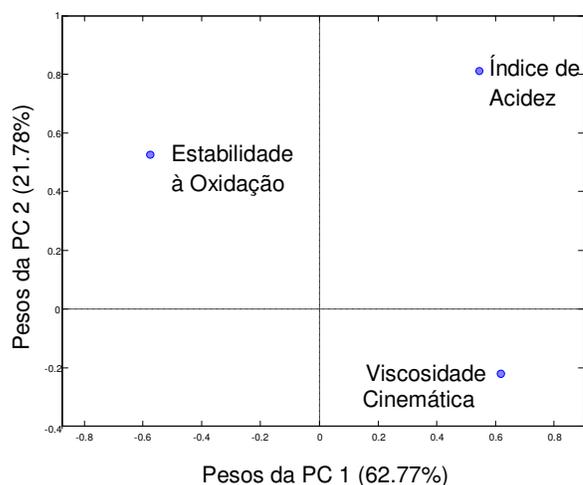


Figura 27. Pesos (dispersão das variáveis) da primeira e segunda componentes dos ensaios de estabilidade à oxidação, viscosidade cinemática e índice de acidez das amostras de B20 empregando os dados autoescalados.

Com relação às diferentes chapas de aço empregadas durante o armazenamento das amostras nenhum efeito representativo foi observado através da análise conjunta das propriedades de estabilidade à oxidação, índice de acidez e viscosidade cinemática.

4.6.3. Previsão da estabilidade à oxidação a partir da avaliação dos espectros de infravermelho das amostras B100

Finalizando os estudos com análise multivariada, das amostras empregadas ao longo deste trabalho, foram obtidos espectros no infravermelho empregando refletância total atenuada. Os espectros obtidos para as amostras de B100 para todos os tempos de coleta são apresentados na Figura 28. Nestes espectros são predominantes as bandas de estiramento C – H na região entre 2800 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} característica das cadeias de hidrocarbonetos presentes no Biodiesel. Além desta, destaca-se a banda entre 1730 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} referente ao estiramento C=O das carbonilas dos ésteres de Biodiesel.

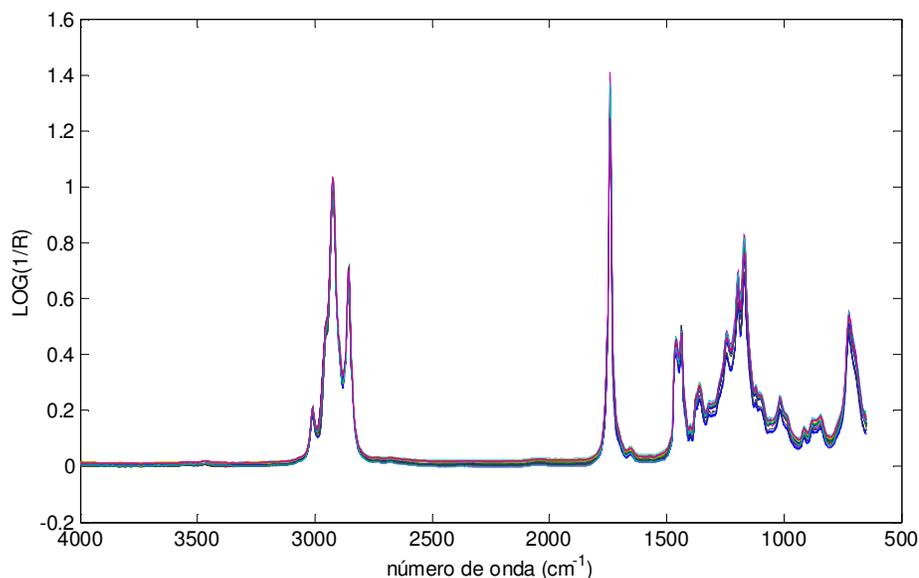


Figura 28. Espectros de infravermelho por HATR para as amostras B100.

A partir dos dados espectrais, em conjunto com os dados do Rancimat para as amostras de B100, foram construídos modelos de calibração multivariada empregando os algoritmos mínimos quadrados parciais por intervalo (iPLS) e mínimos quadrados parciais por sinergismo de intervalos (siPLS). Para o iPLS os espectros foram divididos em 4, 8, 16 e 32 intervalos, sendo obtidos quatro modelos diferentes empregando o melhor intervalo em cada caso. Já para o siPLS as mesmas subdivisões de espectros foram empregadas (4, 8, 16 e 32) sendo combinados dois a dois ou três a três, produzindo um total de seis novos modelos. Os resultados para os respectivos modelos encontram-se sumarizados nas Tabelas 11 e 12, empregando os dados espectrais centrados na média e validação cruzada.

Tabela 11. Resultados para os modelos empregando iPLS.

Modelo	Intervalo	VLs	R ²	RMSECV
I4MEO	3	9	0,7737	0,9746
I8MEO	6	7	0,7215	1,0655
I16MEO	15	6	0,8205	0,8445
I32MEO	30	3	0,7998	0,8800

Tabela 12. Resultados para os modelos empregando siPLS

Modelo	Intervalos	VLs	R ²	RMSECV
S2I8	2, 4	7	0,8354	0,8004
S3I8	2, 4, 6	8	0,8059	0,8698
S2I16	7, 15	6	0,8306	0,8252
S3I16	7, 11, 13	8	0,8495	0,7645
S2I32	12, 30	7	0,9042	0,6171
S3I32	6, 9, 12	10	0,8312	0,8392

O melhor modelo empregando o algoritmo iPLS foi aquele no qual o espectro foi dividido em 16 intervalos e somente o intervalo 2 foi empregado na construção deste modelo, utilizando 6 variáveis latentes. Já para o algoritmo siPLS o melhor modelo obtido foi aquele para o qual o espectro foi dividido em 32 intervalos, sendo combinados os intervalos 12 e 30, utilizando 7 variáveis latentes. Comparando os modelos descritos anteriormente, o modelo siPLS apresentou RMSECV menor que o modelo iPLS, sendo por isso escolhido como o mais robusto. Os intervalos 12 e 30 correspondem à banda de estiramento do CH₂ e banda de deformação fora do plano do HRC=CRH, respectivamente, indicando que as possíveis alterações observadas mediante o ensaio de estabilidade à oxidação ocorreram na porção insaturada das cadeias.

Na Figura 29 é apresentado o gráfico que representa a variação do RMSECV em função do número de variáveis latentes para o modelo siPLS selecionado. Observa-se que o menor erro é alcançado para 7 variáveis latentes.

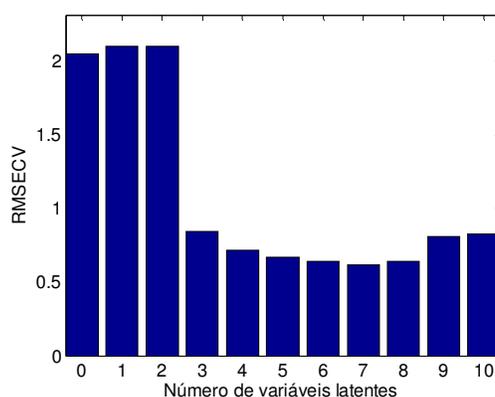


Figura 29. Variação do RMSECV em função do número de variáveis latentes.

Na Figura 30 estão representadas as duas faixas espectrais selecionadas, do total de amostras, para a construção do modelo (intervalos 3 e 21).

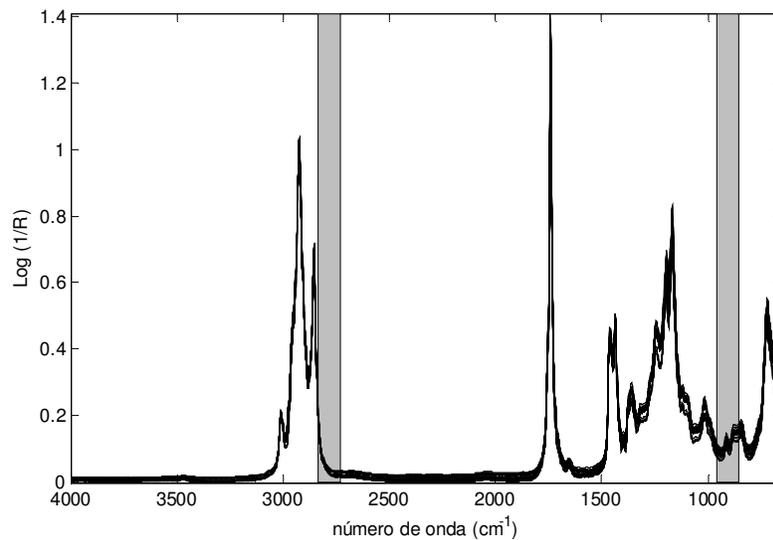


Figura 30. Faixas espectrais do FTIR-HATR empregadas na construção do modelo siPLS.

Os valores obtidos pelo método de referência (Rancimat) versus o método alternativo aqui proposto, o qual emprega calibração multivariada por PLS dos dados de infravermelho, foram bastante concordantes, conforme pode ser observado na Figura 31, a qual apresentou coeficiente de determinação (R^2) de 0,9042.

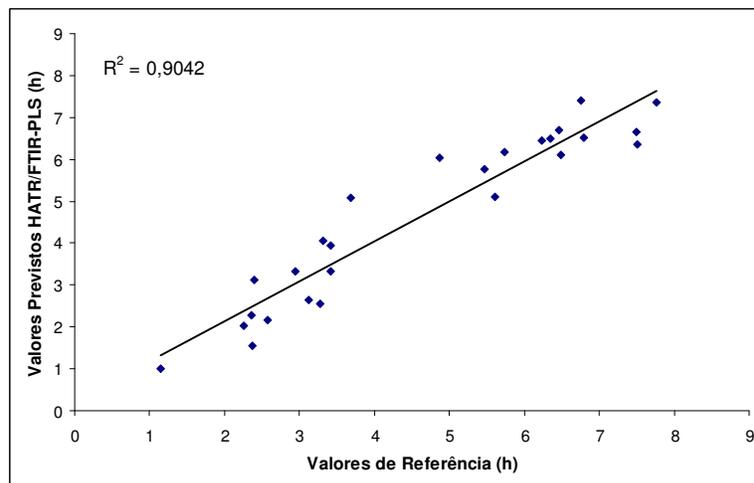


Figura 31. Valores de referência versus valores previstos pelo PLS/FTIR-HATR para o modelo siPLS da amostra de B100.

Os resultados obtidos concordam também com a proposta de outros autores ^{64, 86, 87} na utilização da análise multivariada.

5. CONCLUSÃO

As conclusões aqui reportadas são válidas exclusivamente para as condições experimentais especificadas, enfatizando-se que o período de realização dos experimentos teve início durante o verão e terminou ao final do outono, com uma variação na temperatura ambiente entre 12 e 26 graus Celsius, aproximadamente.

As imagens dos cupons metálicos de aço carbono e aço inoxidável obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura antes e após 180 dias de imersão em B100 e B5, na presença e ausência do antioxidante TBHQ, não apresentaram alterações visuais significativas na superfície. Já para o B20 em aço carbono, com e sem antioxidante, bem como para o aço inoxidável na ausência de antioxidante, há um escurecimento da imagem, sugerindo a formação de um filme sobre a superfície metálica após o período de 180 dias. Ambos, aço carbono e aço inoxidável, evidenciaram serem materiais compatíveis para o armazenamento de Biodiesel e blendas no período de seis meses.

O período de indução das amostras de B100 e blendas em contato com placas de aço carbono ou aço inoxidável apresentou valores decrescentes ao longo do tempo, na ausência e presença de antioxidante. No entanto, esse decréscimo é mais lento em aço inoxidável quando em presença de antioxidante. Em aço carbono e em presença de antioxidante, a especificação da ANP para o B100 se mantém por aproximadamente 45 dias, enquanto em aço inoxidável ela é mantida por até 180 dias. Já na ausência de antioxidante, para ambos os materiais, o B100 perde a especificação em aproximadamente 7 dias. Observou-se que, para esse indicador de qualidade, como esperado, mesmo contendo antioxidante, o aço carbono é um material menos adequado do que o aço inoxidável para armazenagem de B100 por períodos longos, porém seu custo é menor. Adicionalmente, o uso de aço carbono requer uma logística de armazenagem, transporte, distribuição e consumo mais rápida e rigorosa.

Todas as amostras de B100 apresentaram uma tendência de aumento com o tempo de imersão das placas de aço para o valor do índice de acidez enquanto os valores da viscosidade cinemática mantiveram-se dentro da especificação. Decorridos 15 dias de armazenagem houve uma diminuição da viscosidade para as amostras contendo antioxidante e um aumento para as amostras sem antioxidante para ambos os materiais. Ao final de 180 dias as amostras contendo antioxidante

permaneceram com valores menores de viscosidade indicando que a presença do antioxidante dificulta o aumento do grau de insaturação da cadeia carbônica.

Quanto ao potencial de circuito aberto (OCP), os resultados para o B100 mostram que, após um deslocamento inicial para potenciais mais positivos, o valor do OCP praticamente estabilizou nesses potenciais, tanto para aço carbono como para aço inoxidável, na ausência ou presença de antioxidante. No entanto, na ausência de antioxidante, o aço inoxidável apresenta uma variação aleatória do potencial de circuito aberto ao longo do tempo. Isto se dá, segundo a literatura, provavelmente em razão de variações da magnitude de sítios anódicos em contato com o B100.

Para a blenda B20, a presença de óleo Diesel aumentou significativamente o período de indução comparativamente ao B100, independentemente do material e da presença ou não de antioxidante, porém houve uma diminuição significativa do período de indução em 60 dias, que foi mais pronunciada na ausência de antioxidante.

Por outro lado, para o B20, tanto o índice de acidez como a viscosidade cinemática, mantiveram as especificações em todas as situações experimentais investigadas. Foi também observado um deslocamento do OCP para potenciais menos positivos para o aço carbono e mais positivos para o aço inoxidável ao longo dos primeiros 30 dias na ausência ou presença de antioxidante. Após esse tempo, o comportamento de ambos mostrou-se aleatório, com deslocamentos ora para potenciais mais negativos, ora mais positivos, que ainda carecem de interpretação.

Também para a blenda B5 os índices de acidez e viscosidade cinemática mantiveram as especificações, porém não foi possível determinar o PI, em razão do baixo teor de biodiesel. Já os potenciais de circuito aberto mostraram grande dispersão e um deslocamento para valores significativamente mais positivos em relação ao B100 e ao B20, indicando uma maior resistência à corrosão, que é esperada em razão da baixa concentração de Biodiesel no Diesel.

Na análise multivariada dos resultados, nenhum efeito representativo foi observado com relação à natureza das chapas de aço empregadas durante o armazenamento das amostras através da análise conjunta das propriedades de estabilidade à oxidação, índice de acidez e viscosidade cinemática.

Para o B100, a análise multivariada confirmou os resultados encontrados pela análise univariada, ou seja, a presença do antioxidante é predominante na modificação dos parâmetros físico-químicos e químicos ao longo do tempo. Por outro lado, de modo geral, a viscosidade cinemática varia muito pouco com a diminuição da estabilidade oxidativa. Quanto ao B20, o fator tempo é determinante no PI e a presença ou não de antioxidante é um fator secundário.

Entre os algoritmos mínimos quadrados parciais por intervalo (iPLS) e mínimos quadrados parciais por sinergismo de intervalos (siPLS), este último mostrou-se mais robusto. Assim, comparando o método de referência (Rancimat) com a calibração multivariada dos dados de infravermelho, o coeficiente de determinação (R^2) de 0,9042 indica a concordância entre ambos para o B100.

Os experimentos realizados sugerem estudos complementares, destacados a seguir, para a otimização do processo de armazenamento e utilização do biodiesel.

I. Identificar e avaliar a concentração de metal eventualmente liberada no processo de corrosão, envolvendo a composição do material metálico, matéria prima de origem do biodiesel e condições ambientais.

II. Investigar o provável fenômeno de interação entre o metal e o biodiesel (e suas blendas), na presença ou ausência de antioxidante.

III. Ampliar o uso de análise multivariada na comparação de outros parâmetros de qualidade do biodiesel.

Finalmente, comparando os resultados para as amostras B100, B20 e B5, conclui-se que a blenda B20 mantém características de desempenho similares às do Diesel de petróleo ao longo de 180 dias.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Atabani, A.E; Silitong, A.S.; Badruddin I.A.; Mahlia, T.M.I.; Masjuki, H.H.; Mekhilef, S.. A comprehensive reiew on Biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.16, 2012, p 2070-2093.
2. Oguma, M.; Lee Y.J.; Goto, S.. An overview of Biodiesel in asian countries and the harmonization of quality standards. *International Journal of Automotive Technology*, v.13, Nº 1 2012, p 33-41.
3. ANP. Boletim mensal de Biodiesel. www.anp.gov.br (Acesso em julho de 2012).
4. Xue, X.; Collinge, W.O.; Shrake, S.O.; Bilec, M.M.; Landis, A.E.. Regional life cycle assessment of soybean derived Biodiesel for transportation fleets. *Energy policy*, v. 48, 2012, p 1305-1321.
5. Borsato, D.; Maia, E.C.R.; Dall'Antonia, L.H.; Silva, H.C.; Pereira, J.L.. Cinética da oxidação de Biodiesel de óleo de soja em mistura com TBHQ: Determinação do tempo de estocagem. *Química Nova*, v. 35, Nº 4, 2012, p 733-737.
6. Suarez, P.A.Z.; Menegheti, S.M.P... 70º Aniversário do Biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. *Química Nova*, v. 30, Nº 8, 2007, p 2068-2071.
7. Kleinová, A.; Cvengrosová, Z.; Cvengros, J.. Oxidative stability of FAME prepared from degraded rapeseed oils. *Fuel*, 106 2013, p 749-756.
8. Padula, A.D.; Santos, M.S.; Ferreira, L.; Borenstein, D.. The emergence of the Biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects. *Energy Policy* 44, 2012, p 395-405.
9. Gonçalves, M.A.; Gonzaga, F.B.; Fraga, I.C.S.; Ribeiro, C.M.; Sobral, S.P.; Rego, E.C.P.; Santana, E.B.; Oliveira, L.M.; Silva, V.F.; Leal, R.V.P.; Santo Filho, D.M.E.; Siqueira, J.R.; Barbosa, T.P.; Rodrigues, J.M.; Cunha, V.S.; Skrobot, V.L.; Costa, C.B.; Pessoa Júnior, A.R.; Carneiro, H.S.P.; Colares, H.; Caliman, E.; Alves, M.V.S.. Avaliação de laboratórios brasileiros na determinação de alguns parâmetros de qualidade de biocombustíveis.

Química Nova, v. 36, nº 3, 2013, p 393-399.

10. Cavalcanti, E.. Estabilidade ao armazenamento de Biodiesel metílico de soja & misturas / Projeto Rede ARMAZBIODI. Seminário ANP, Rio de Janeiro, julho de 2010.
11. Sharma, M.P.; Jain, S.. Stability of Biodiesel and its blends: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.14, 2010, p 667-678.
12. Dorado, M.P.; Redel-Macías, M.D.; Pinzi, S.; Leiva-Candia, D.E.; Cubero-Atienza, A.J.. Influence of fatty acid unsaturation degree over exhaust and noise emissions through Biodiesel combustion. *Fuel* 109, 2013, p 248-255.
13. Hoekman, S. K.; Robbins, C.. Review of the effects of Biodiesel on NOx emissions. *Fuel Processing Technology* 96, 2012, p 237-249.
14. Lião, L.M; Monteiro, M.R.; Ambrozin, A.R.. Biodiesel: Métodos de análise e sua influência em materiais metálicos e poliméricos. *Revista Processos Químicos*, Jul/Dez 2007, p 32-41.
15. Borsato, D.; Dall'Antonia, L.H.; Guedes, C.L.B.; Maia, E.C.R.; Freitas, H.R.; Moreira, I.; Spacino, K.R.. Aplicação do delineamento simplex-centroide no estudo da cinética da oxidação de Biodiesel B100 em misturas com antioxidantes sintéticos. *Química Nova*, v. 33, nº 8, 2010, p 1726-1731.
16. Knothe, G.; Gerpen, J.V.; Karhl, J.; Ramos, L.P.; Manual de Biodiesel, tradução do original "The Biodiesel Handbook" por Luis Pereira Ramos. Edgard Blücher: São Paulo, 2006.
17. Brasil, ANP, Resolução ANP Nº14, de 11.5.2012. Diário oficial da União, 18 de maio de 2012.
18. Dabdoub, M.J.; Bronzel, J.L.; Rampin, M.A.. Biodiesel: Visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Química Nova*, v.32, Nº 3, 2009, p 776-792.
19. Lobo, I.P.; Ferreira, S.L.C.; Cruz, R.S.. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, v.32, nº 6, 2009, p 1596-1608.
20. ASTM D6751-12 Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels. November 2012.

21. CEN. EN 14214 - Liquid petroleum products - Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications - Requirements and test methods. 2012.
22. Lapuerta, M.; Rodríguez-Fernández, J.; Ramos, Á.; Álvarez, B.. Effect of the test temperature and anti-oxidant addition on the oxidation stability of commercial Biodiesel fuels. Fuel 93, 2012, p 391-396.
23. Hoekman, S.K.; Broch, A.; Robins C.; Cenicerros E.; Natarajan, M.. Review of Biodiesel composition, properties, and specifications. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.16, 2012, p 143-169.
24. Comitê Brasileiro de Normalização. Estratégia Brasileira de Normalização 2009-2014. <http://www.abinee.org.br/informac/arquivos/cbnebn.pdf> (Acesso em abril de 2012).
25. ABNT. Boletim ABNT. v. 8, nº 91, março 2010. p 9, 17.
26. INMETRO. White Paper on Internationally Compatible Biofuel Standards, Ficha técnica. www.inmetro.gov.br/painelsetorial/biocombustiveis/biorema.asp (Acessado em fevereiro de 2012).
27. INMETRO. Biorema Project. www.inmetro.gov.br/painelsetorial/biocombustiveis/biorema.asp (Acessado em fevereiro de 2012).
28. INMETRO. Evaluation of results of ILC BIOREMA Biodiesel. www.inmetro.gov.br/painelsetorial/biocombustiveis/biorema.asp (Acesso em fevereiro de 2012).
29. ANP. Biodiesel – Introdução, www.anp.gov.br (Acesso em abril de 2012).
30. Fernandes, D.M.; Montes, R.H.O.; Almeida, E.S.; Nascimento, A.N.; Oliveira, P.V.; Richter, E.M.; Muñoz, R.A.. Storage stability and corrosive character of stabilised Biodiesel exposed to carbon and galvanised steels. Fuel 107, 2013, p 609-614.
31. Haseeb, A.S.M.A.; Fazal, M.A.; Jahirul, M.A.; Masjuki, H.H.. Compatibility of automotive materials in Biodiesel: A review. Fuel 90, 2011, p 922-931.
32. Santos, F.; Castilho-Almeida, E.W.; Miranda, A.M.M.; Jorio, A.; Ferreira,

- E.H.M.; Achete, C.A.; Armond, R.A.S.Z.; Anconi, C.P.; Almeida, W.B.. Estudo teórico e experimental de espectros infravermelho de ésteres de ácido graxo presentes na composição do Biodiesel de soja. *Química Nova*, v. 35, nº 9, 2012, p 1752-1757.
33. Guarieiro, L.N.; Pinto, A.C.; Aguiar, P.F.; Ribeiro, N.M.. Metodologia analítica para quantificar o teor de Biodiesel na mistura Biodiesel:Diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho. *Química Nova*, v. 31, nº 2, 2008, p 421-426.
 34. Pullen, J.; Saeed, K.. An overview of Biodiesel oxidation stability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.16, 2012, p 5924-5950.
 35. Karavalakis, G.; Stournas, S.; Karonis, D.. Evaluation of the oxidation stability of Diesel/Biodiesel blends. *Fuel* 89, 2010, p 2483-2489.
 36. Yang, Z.; Hollebone, B.; Wang, Z.; Yang, C.; Landriault, M.. Effect of storage period on the dominant weathering processes of Biodiesel and its blends with Diesel in ambient conditions. *Fuel* 104, 2013, p 342-350.
 37. Stragevitch, L.; Santos, V.M.L.; Silva, J.A.B.; Longo, R.L.. Thermochemistry of Biodiesel oxidation reactions: A DFT study. *Fuel*, 90 2011, p 811-817.
 38. Yang, Z.; Hollebone, B.; Wang, Z.; Yang, C.; Landriault, M.. Factors affecting oxidation of commercially available Biodiesel products. *Fuel Processing Technology* 106, 2013, p 366-375.
 39. Dantas, M. B.. Universidade Federal da Paraíba – Tese de Doutorado em química, Blendas de Biodiesel: Propriedades de fluxo, estabilidade térmica e oxidativa e monitoramento durante armazenamento, 2010.
 40. Jain, S.; Sharma, M.P.. Effect of metal contaminants and antioxidants on the storage stability of *Jatropha curcas* Biodiesel. *Fuel* 109, 2013, p 379-383.
 41. Geller, D.P.; Adams, T.T., Goodrum, J.W.; Pendergrass, J.. Storage stability of poultry fat and Diesel fuel mixtures: Specific gravity and viscosity. *Fuel* 87, 2008, p 92-102.
 42. Siddharth, J.; Sharma, M.P.. Correlation development between the oxidation and thermal stability of Biodiesel. *Fuel*, 102 2012, p 354-358.

43. Ambrozin, A.R. P.; Kuri, S.E.; Monteiro, M.R.. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. *Química Nova*, v. 32, Nº 7, 2009, p 1910-1916.
44. Hu, E.; Xu, Y.; Hu, X.; Pan, L.; Jiang, S.. Corrosion behaviors of metals in Biodiesel from rapeseed oil and methanol. *Renewable Energy* 37, 2012, p 371-378.
45. Ambrozin, A.R.P.; Monteiro, M.R.; Kuri, S.E.. Avaliação da ação corrosiva de misturas Biodiesel-Diesel sobre materiais. III Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Rio de Janeiro/RJ, 2010.
46. Aquino, I.P.; Hernandez, R.P.B.; Chicoma, D.L.; Pinto, H.P.F.; Aoki, I.V.. Influence of light, temperature and metallic ions on Biodiesel degradation and corrosiveness to copper and brass. *Fuel* 102, 2012, p 795-807.
47. Sharma, Y.C.; Korstad, J.; Singh, B.. A critical review on corrosion of compression ignition (CI) engine parts by Biodiesel and Biodiesel blends and its inhibition. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, 2012, p 3401-3408.
48. Sharma, Y.C.; Singh, B.; Upadhyay, S.N.. Advancements in development and characterization of Biodiesel: A review. *Fuel* 87, 2008, p 2355-2373.
49. Cavalcanti, E.; Tomachuk, C.R.; Araújo, F.; Ferraz, O.; Marques, L.G.. Controle da estabilidade oxidativa de Biodiesel de soja através de mistura de aditivos antioxidantes. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Recife/PE, 2009.
50. Focke, W.W.; Westhuizen, I.; Grobler, A.B.L.; Nshoane, K.T.; Reddy, J.K.; Luyt, A. S.. The effect of synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. *Fuel* 94, 2012, p 227-233.
51. Ramalho, V. C.; Jorge, N.. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Quim. Nova*, v. 29, nº 4, 2006, p 755-760.
52. Maia, E. C.; Borsato, D.; Moreira, I.; Spacino, K. R.; Rodrigues, P. R.; Gallina, A. L.. Study of the Biodiesel B100 oxidative stability in mixture with antioxidants. *Fuel Processing Technology* 92, 2011, p 1750-1755.

53. Jain, S.; Sharma, M.P.. Review of different test methods for the evaluation of stability of Biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, 2010, p 1937-1947.
54. Strömberg, N.; Saramat, A.; Eriksson, H.. Biodiesel degradation rate after refueling. *Fuel*, 105 2013, p 301-305.
55. Morgano, M.A.; Queiroz, S.C.; Ferreira, M. M. C.. Aplicação da Análise Exploratória na Diferenciação de Vegetais. *Brasilian Journal of Food Technology* 2(1,2), 1999, p 73-79.
56. Joseph Jr.; Black, W.C.; Babin, B.J.; Anderson, R.E.; Tatham, R.L.. Análise Multivariada de Dados, tradução de Adonai Schlup Sant'Anna. Bookman: Porto Alegre, 2009.
57. Lira, L.F.B.; Vasconcelos, F.V.C.; Pereira, C. F.; Paim, A.P.S.; Stragevitch, L.; Pimentel, M.F.. Prediction of properties of Diesel/Biodiesel blends by infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Fuel* 89, 2010, p 405-409.
58. Correia, P.R.M.; Ferreira, M.M.C.. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: Explorando Procedimentos Quimiométricos para Tratamento de Dados Analíticos. *Quimica Nova* v. 30, Nº 2, 2007, p 481- 487.
59. Arruda, M.A.Z.; Poppi, R.J.; Pereira Filho, E.R.; Matos, G.D.. Análise exploratória em química analítica com emprego de quimiometria: PCA e PCA de imagens. *Revista Analytica*, Agosto/Setembro 2003, p 38-50.
60. Norgaard, L.; Saudland, A.; Wagner, J.; Nielsen, J.P.; Munck, L.; Engelsen, S.B.. Interval Partial Least-Squares Regression (iPLS): A comparative chemometric study with an example from near-infrared spectroscopy. *Appl Spectrosc*, v. 54, 2000, p 413-419.
61. Borin, A.; Poppi, R.J.. Application of mid infrared spectroscopy and iPLS for the quantification of contaminants in lubricating oil. *Vibrational Spectroscopy* 37, 2005, p 27-32.
62. Munck, L.; Nielsen, J.P.; Moller, B.; Jacobsen, S.; Sondergaard, I.; Engelsen, S.B.; Norgaard, L.; Bro, R.. Exploring the phenotypic expression of a regulatory proteome-altering gene by spectroscopy and chemometrics.

- Analytica Chimica Acta 446, 2001, p 171-186.
63. Zhang, W.; Yuan, W.; Zhang, X.; Coronado, M.. Predicting the Dynamic and kinematic Viscosities of Biodiesel – Diesel Blends Using Mid- and Near-Infrared Spectroscopy. Applied Energy 98, 2012, p 122-127.
 64. Canha, N.; Felizardo, P.; Menezes, J.C.; Correia, M.J.N.. PMultivariate near infrared spectroscopy models predicting the oxidative stability of biodiesel: Effect of antioxidants addition. Fuel 97 2012, p 352-357.
 65. Ferrão, M. F; Viera, M. S.; Pazos, R. E.P.; Fachini, D.; Gerbase, A.E.; Marder, L.. Simultaneous determination of quality parameters of Biodiesel/Diesel using HATR-FTIR spectra and PLS, iPLS regressions. Fuel 90, 2011, p 701-706.
 66. BS – EN 14112 Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated. oxidation test). April 2003.
 67. CEN. DIN EN 15751 Automotive fuels – Fatty acid methyl Ester (FAME) fuel and blends with diesel fuel – Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method. English version of DIN EN 15751:2009-10.
 68. ABNT. NBR 10441 – Produtos de Petróleo – Líquidos Transparentes e Opacos – Determinação da Viscosidade Cinemática e Cálculo da Viscosidade Dinâmica. 2ª edição. 10/ 09/ 2007.
 69. ABNT. NBR 14448 – Óleos lubrificantes e fluidos hidráulicos – Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica 3ª edição. 06/ 03/ 2009.
 70. Dunn, R.O.. Antioxidants for improving storage stability of Biodiesel. Biofuels 83, 2008, p 304-318.
 71. Silva, Y.P.. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Dissertação de Mestrado em química, Estudo da estabilidade oxidativa de Biodiesel empregando técnicas eletroquímicas e efeito das condições e tempo de estocagem em aço carbono, 2009.
 72. Barreto, C.K.; Oliverira, C.C.; Souza, P.A.Z.; Rubim, J.C.. Evaluation of the stability during storage of a Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of soybean oil. Biomass and Bioenergy, v. 37, 2012, p 42-48.

73. Moser, B.R.. Influence of extended storage on fuel properties of methyl esters prepared from canola, palm, soybean and sunflower oils. *Renewable Energy*, v. 36, 2011, p 1221-1226.
74. Shahabuddin, M.; Kalam, M.A.; Masjuki, H.H.; Bhuiya, M.M.K.; Mofijur, M.. An experimental investigation into Biodiesel stability by means of oxidation and property determination. *Energy*, v. 44, 2012, p 616-622.
75. Jain, S.; Sharma, M.P.; Thermal stability of Biodiesel and its blends: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.15, 2011, p 438-448.
76. McCornick, R.L.; Westbrook, S.R.. Storage Stability and Biodiesel Blends. *Energy Fuels*, v. 24, 2010, p 690-698.
77. Silva, M.M.; Sena, D.R.. Estudo comparativo da estabilidade ao armazenamento de biodieseis provenientes de diferentes óleos vegetais. VI Jornada de iniciação científica, desenvolvimento tecnológico e inovação. Vitória/ES, 24 e 25 de novembro de 2011.
78. Barreto, C.C.K.; Oliveira, C.C.; Souza, G.G.; Suarez, P.A.Z.; Rubim, J.C.. Avaliação das propriedades físico-químicas do bio-óleo de soja durante armazenamento. III Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Rio de Janeiro/RJ, 2010.
79. Brasil, ANP, Resolução Nº2, de 12.01.2011. Diário Oficial da União de 13 de janeiro de 2011 – Retificada no Diário Oficial de 3 de fevereiro de 2011.
80. ASTM. ASTM D7467 – 10 Standard specification for Diesel fuel oil, Biodiesel blend (B6 to B20). October 2010.
81. Brasil, ANP, Resolução ANP Nº 65, de 09.12.2011. Diário oficial da União, 12 de dezembro de 2011.
82. Gentil, V.. Corrosão, LCT 3ª edição, 1996.
83. Zimmer, A.; Bucker, F.; Hidalgo, G.E.N.; Bento, F.M.; Piatnicki, C.; Cavalcanti, E.H.S.; Pacheco, H.G.J.; Resende, V.L.; França R.; Teixeira, R M.; Viscardi, S.. Vida de prateleira e avaliação dos níveis de contaminação do diesel S500, biodiesel metílico de soja e de misturas de B5 e B20 armazenadas em recipientes de aço por 120 dias na região sul. 5º Congresso da Rede

Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2012.

84. Melo, M.A.R.. Universidade Federal da Paraíba – Dissertação de Mestrado em química, Monitoramento da estabilidade oxidativa no armazenamento de Biodiesel metílico de soja/mamona e blends em recipientes de vidro, 2009.
85. Tang, H.; Abunasser, N; Wang, A.; Clark, B.; Wadumesthrige, K.; Zeng, S.; Kim, M.; Salley, S.; Hirschlieb, G.; Wilson, J.; Simon Ng, K.. Quality survey of Biodiesel blends sold at retail stations. *Fuel* 87 2008, p 2951-2955.
86. Meira, M.; Quintella, C.M.; Tanajura, A.S.; Silva, H.R.G.; Fernando, J.D.S; Neto, P.R.C.; Pepe, I.M.; Santos, M.A.; Nascimento, L.L.. Determination of the oxidation stability of biodiesel and oils by spectrofluorimetry and multivariate calibration. *Talanta* 85 2011, p 430-434.
87. Lira, L.F.B.; Albuquerque, M.S.; Pacheco, J.G.A.; Fonseca, T.M.; Cavalcanti, E.H.S.; Stragevitch, L.; Pimentel, M.F.. Infrared spectroscopy and multivariate calibration to monitor stability quality parameters of biodiesel. *Microchemical Journal* 96 2010, p 126-131.