

1. Introdução

A crise energética global e a preservação ambiental têm direcionado as empresas a olharem para as fontes de energia renováveis. Entre elas está o biodiesel, que normalmente é obtido por meio da reação de transesterificação catalítica entre um óleo vegetal ou uma gordura animal, com álcoois de cadeia curta. O biodiesel compreende uma mistura de ésteres de ácidos graxos possuindo características semelhantes às dos combustíveis fósseis, o que torna possível usá-lo como um substituto do óleo diesel, ou até mesmo em misturas de biodiesel/diesel.¹

Em dezembro de 2004, foi lançado o Programa Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB), com o objetivo principal de garantir a produção economicamente viável do combustível, tendo entre as finalidades, a inclusão social e o desenvolvimento regional. Após o lançamento deste programa, entrou em vigor no Brasil a lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que introduziu a obrigatoriedade da adição de biodiesel ao diesel. Em 2008 passou a ser obrigatória a adição de 2% de biodiesel ao diesel comercial, conhecido como B2 e em 2010 o teor obrigatório já era de 5%.

Desde 1º de novembro de 2014 até os dias atuais, o diesel S10 e S500 comercializado no Brasil correspondem a uma mistura B7 (com 7 % de biodiesel adicionado ao diesel), conforme estabelecido na Medida Provisória nº 647 de 28/05/2014. A lei da presidência da república nº 13.263 de 23 de março de 2016, prevê que dentro de 12 meses da promulgação da lei, a quantidade de biodiesel adicionado ao diesel será de 8 % (B8), no prazo de 24 meses, 9 % (B9) no prazo de 36 meses, 10 % (B10). Após este período e tendo sido concluídos os testes necessários para validação da mistura em motores do ciclo diesel, o teor de biodiesel adicionado ao diesel vendido ao consumidor brasileiro passará a ser de 15 % (B15).² O governo brasileiro ampliou a disponibilidade no mercado nacional com o diesel com baixo teor de enxofre (S10). Atualmente está

disponível no mercado o diesel S500 e o S10 (contendo no máximo 500 mg kg⁻¹ e 10 mg kg⁻¹ de enxofre, respectivamente) para o uso rodoviário (*on road*).

Desde 1º de janeiro de 2014, o óleo diesel S1800 (máximo de 1800 mg kg⁻¹ de enxofre) passou a ser usado apenas no setor *offroad* (óleo diesel não-rodoviário). Esse setor atende apenas aos segmentos de termoelétricas, ferrovia e mineração. Vale lembrar que, em ambientes confinados, é proibido o seu uso, sendo então comercializado o óleo diesel S500.

O volume produzido de biodiesel no Brasil no ano de 2015 foi de 4 milhões de m³ com a predominância de biodiesel de soja e de sebo bovino. Já a produção de diesel foi bem maior, fechou 2015 com uma produção de 49,5 milhões de m³.³

O Brasil ainda não é autossuficiente em diesel, sendo necessário importar esse combustível fóssil para atender a demanda interna. O déficit nacional de diesel no ano de 2015 gerou uma despesa de US\$ 3,4 bilhões com a importação do combustível.⁴ O aumento gradativo do teor de biodiesel ajuda a diminuir o déficit da balança comercial, contribuindo para a redução da dependência do diesel importado e favorecendo a indústria brasileira.

O volume movimentado desses combustíveis é considerável, quando comparado com outros países, porém temos carência de pesquisas científicas sobre essas particulares matrizes brasileiras: as combinações das duas fontes de biodiesel (soja/sebo) misturadas ao diesel de baixo teor de enxofre S10 e também ao diesel S500.

Optou-se por trabalhar com o B7 neste estudo por esta ser a atual mistura utilizada no país. Já o B20 é a mistura mais utilizada pela maioria das montadoras brasileiras para testes em motores, além de eventos internacionais de cunho sustentável: na Rio+20, os ônibus utilizados para o transporte de pessoas foram abastecidos com B20, os geradores do *Rock in Rio* utilizavam a mesma mistura, além da Federação das Empresas de Transportes - Fetranspor e da frota de ônibus de Curitiba. O relatório técnico do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento⁵ mostra que o uso do B20 gera significativas reduções nas emissões de monóxido de carbono (média de 20 %), hidrocarbonetos (média de 28 %) e materiais particulados (média de 23 %), e um leve aumento das emissões de óxido de nitrogênio (média de 3 %) quando comparado ao diesel fóssil puro.

Também foram analisados no estudo, os combustíveis puros, denominados B0 e B100.

No Brasil, a principal matéria-prima para obtenção do biodiesel é a soja, embora seja possível destacar também o babaçu, dendê, algodão, mamona e girassol. De acordo com a ANP, no ano de 2015, a soja representava 76,4 % das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel, seguido de gordura animal (19,3 %), óleo de semente de algodão (2,0 %) e outros materiais graxos (2,3 %) – Figura 1.³ Do mesmo modo, o óleo de soja é a matéria-prima mais utilizada nos Estados Unidos. Já na Alemanha, o óleo de colza é preferencialmente utilizado.⁶ O óleo de soja é composto por mais de 50 % de ácidos graxos linoleicos (C18:2) e no caso do sebo, a maior proporção é de ácidos graxos saturados (palmítico + esteárico), aproximadamente 44 %, seguido dos ácidos graxos oleicos (C18:1), em torno de 42 %, como pode ser visto na Tabela 1.

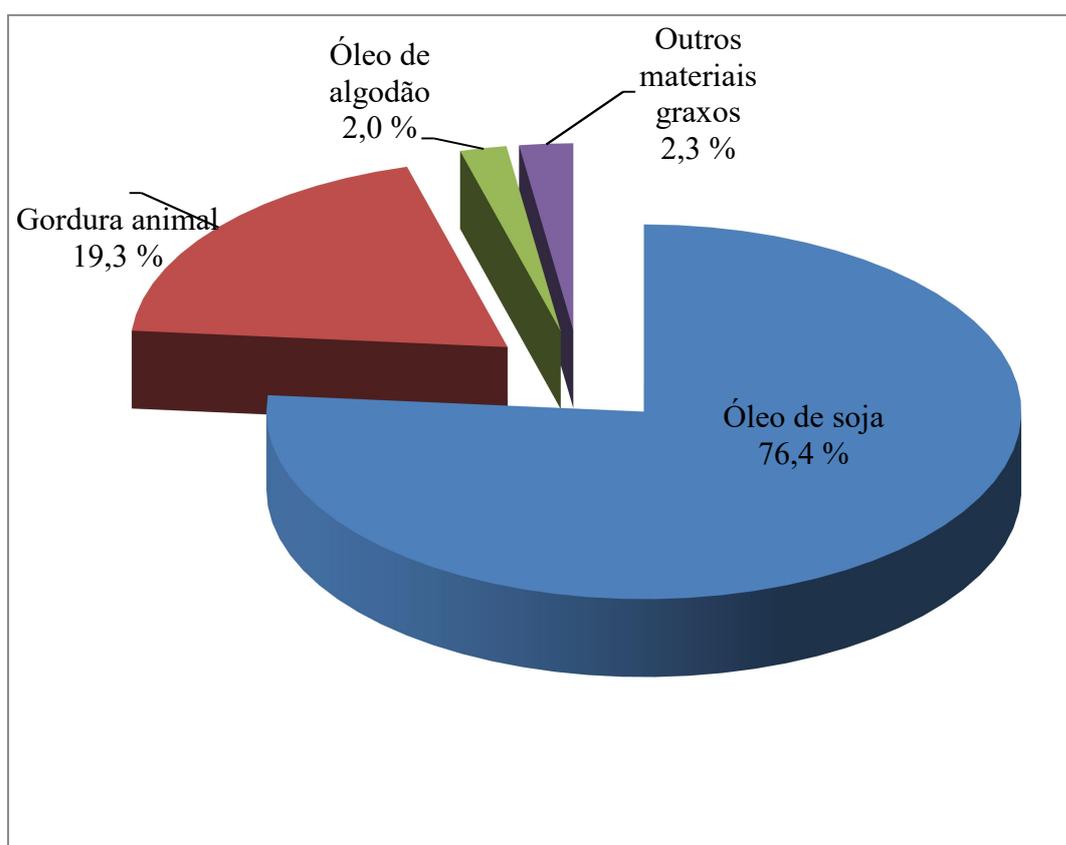


Figura 1. Distribuição das matérias primas para produção de biodiesel referente ao ano de 2015.

Fonte: Revista Biodieselbr, 2016.

Tabela 1. Composição química média de óleos e gorduras (% m m⁻¹).

Ácido graxo	Algodão	Dendê	Mamona	Sebo	Soja
Caprílico (C8:0)	0,1	-	-	-	-
Cáprico (C10:0)	-	-	-	0,1	-
Láurico (C12:0)	0,1	0,1	-	0,1	-
Mirístico (C14:0)	0,9	1,0	-	3,5	0,1
Palmítico (C16:0)	24,9	42,8	2,0	24,6	11,0
Estearico (C18:0)	2,3	4,5	-	19,2	4,0
Araquídico (C20:0)	0,1	-	-	0,6	0,3
Beénico (C22:0)	-	-	-	0,1	0,1
Miristoleico (C14:1)	-	-	-	1,2	-
Palmitoleico (C16:1)	-	-	-	5,6	0,1
Oleico (C18:1)	17,6	41,3	7,0	42,2	23,4
Gadoleico (C20:1)	-	-	-	0,9	-
Linoleico (C18:2)	53,3	10,1	4,0	1,1	53,2
Eicosadienóico (C20:2)	-	-	-	0,1	-
Linolênico (C18:3)	0,3	0,2	-	0,7	7,8
Ricinoleico (C18:1 OH)	-	-	87	-	-

NOTA O primeiro valor entre parênteses refere-se ao número de carbonos e o segundo valor ao número de insaturações. Fonte: adaptado de Lora *et al.*⁷

Ao contrário dos combustíveis fósseis que são relativamente mais estáveis e mantêm as características essenciais durante o armazenamento, o biodiesel degrada com o tempo. A oxidação do biodiesel é um processo muito complexo, que pode ser afetado por diversos fatores, tais como a própria composição do combustível e as condições de armazenamento. O perfil de ácidos graxos do biodiesel corresponde ao óleo ou gordura que está em maior proporção na mistura e é um fator de influência relevante nas propriedades do combustível.

O uso de biocombustíveis degradados provoca problemas operacionais no motor, tais como, o entupimento do filtro de combustível, a obstrução dos bicos injetores, a formação de depósitos na câmara de combustão do motor e em vários componentes do sistema de combustível, afetando negativamente o desempenho

do motor.^{8; 9} A instabilidade do combustível pode ser apontada, em alguns casos, por indicadores como o seu escurecimento e a presença de gomas solúveis e insolúveis no combustível.^{9; 10} Alterações na qualidade do biodiesel como o aumento da acidez (devido a hidrólise), a oxidação e a formação de produtos indesejáveis (por exemplo, polímeros e depósitos) foram estudadas por vários grupos de pesquisas.^{11; 12; 13; 14; 15; 16; 17; 18}

A resistência do biodiesel à degradação oxidativa durante o armazenamento é uma questão importante para a viabilidade e a sustentabilidade de tais combustíveis alternativos. Estabilidade ao armazenamento é a capacidade do combustível líquido resistir às mudanças nas suas características físicas e químicas provocadas pela sua interação com o ambiente.¹⁹ Vários autores têm conduzido testes de armazenamento do biodiesel a longo prazo e investigado o efeito do tempo nas propriedades físicas deste biocombustível.^{19; 20; 21} De acordo com os resultados obtidos por Das *et al.*¹⁹, a partir de 180 dias de armazenagem do biodiesel produzido a partir de óleo de karanja, o valor de peróxido e a viscosidade aumentaram com o aumento no tempo de estocagem do biodiesel, o que significa que a estabilidade oxidativa foi reduzida. Bondioli *et al.*²⁰ relataram que após um ano de armazenamento, o índice de peróxidos aumentou, porém as mudanças mais significativas foram registradas na estabilidade à oxidação analisada no Rancimat[®]. Bouaid *et al.*²¹ realizaram um estudo para um período de 30 meses e observaram que o valor ácido, o valor de peróxido, a viscosidade e as impurezas insolúveis aumentaram, enquanto o índice de iodo diminuiu com o aumento do tempo de estocagem das amostras de biodiesel.

Outra técnica analítica amplamente utilizada para monitorar a qualidade de misturas de diesel/biodiesel é a espectroscopia na região de infravermelho (FTIR), incluindo o acompanhamento da adulteração de combustível. FTIR tem muitas vantagens, sendo uma técnica não destrutiva, permite a determinação direta e rápida de várias propriedades, sem a necessidade de pré-tratamento da amostra. A literatura reporta a utilização de espectroscopia de infravermelho para o controle da transesterificação de óleos vegetais com metanol^{22; 23} e etanol²⁴, e a determinação da taxa de conversão desta reação.

A técnica de FTIR foi utilizada no desenvolvimento de metodologias que relacionam características espectrais com os parâmetros de qualidade específicos

dos óleos e gorduras, tais como, o índice de saponificação, o valor de peróxido, o valor de anisidina e a quantificação de ácidos graxos livres, entre outros. Recentemente, alguns estudos têm sido relatados usando o ensaio de FTIR de ácidos graxos livres.^{25; 26; 27; 28} A técnica de FTIR também foi utilizado na determinação do valor de anisidina.^{26; 27; 28; 29} Vários autores^{30; 31; 32} também empregaram FTIR para determinar o grau de insaturação a partir de misturas de ácidos graxos. Canoira *et al.*³³ monitorou o progresso da transesterificação envolvendo diferentes misturas de óleo de soja e gordura animal pela absorção das bandas no FTIR em 1465 cm⁻¹ e 1436 cm⁻¹.

Como o biodiesel e o diesel têm diferentes grupos químicos, os espectros de infravermelho destes combustíveis têm bandas específicas, portanto, esta técnica pode também ser usada para quantificar a percentagem de biodiesel em misturas de biodiesel/diesel.³⁴ As normas ABNT NBR 15568³⁵ e ASTM D7371³⁶ estabelecem condições para quantificação de biodiesel no diesel por espectroscopia na região do infravermelho médio, empregando um modelo de calibração multivariada, com base no PLSR (Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais). A norma DIN EN 14078³⁷ também é indicada para a quantificação de biodiesel no diesel por espectroscopia na região do infravermelho médio, porém não faz uso da calibração multivariada.

Por outro lado, o uso de um acessório de refletância total atenuada horizontal (HATR) na espectroscopia FTIR, bem como a própria espectroscopia Raman, são ferramentas menos utilizadas, apesar de permitir determinações quantitativas rápidas e sem preparação de amostras ou uso de solventes,^{38; 39} estando completamente em linha com os preceitos ecológicos da Química Verde.

Em resumo, há muitas publicações sobre a estabilidade oxidativa e o armazenamento de biodiesel e óleos vegetais, embora existam poucos trabalhos publicados para as misturas de biodiesel/diesel das particulares matrizes brasileiras (soja/sebo misturadas ao S10/S500). No entanto, a preservação da qualidade do biodiesel é necessária para difundir a sua utilização como um combustível alternativo. A degradação dessas misturas durante longos períodos de armazenagem deve, portanto, ser objeto de estudo e pesquisa, especialmente no Brasil, tendo em conta as novas leis nacionais sobre o uso do diesel de baixo teor de enxofre S10. Neste contexto, o presente trabalho propõe duas técnicas rápidas e ainda pouco exploradas, a espectroscopia de infravermelho-médio

utilizando um acessório horizontal HATR e o Raman, para avaliar a hidrólise e a estabilidade oxidativa de misturas Bx, onde o x significa o percentual de biodiesel misturado ao diesel.

1.1. Óleo diesel

O óleo diesel é constituído por hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e, em menor quantidade, aromáticos, com tamanhos de cadeia de 10 a 28 átomos de carbono, e com faixa de destilação situada entre 150 °C a 400 °C.⁴⁰ Por se tratar de um derivado de petróleo, encontra-se presente em sua composição, em menores quantidades, compostos sulfurados, oxigenados e nitrogenados. A quantidade desses compostos presente no diesel, além da proporção dessas três classes de hidrocarbonetos, interfere em sua qualidade.

No Brasil, o óleo diesel de uso rodoviário pode ser classificado como tipo A ou tipo B. A definição pela ANP para óleo diesel A é um “combustível produzido nas refinarias, nas centrais de matérias-primas petroquímicas e nos formuladores, destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel, de uso rodoviário, sem adição de biodiesel”. Já o óleo diesel Bx é um “óleo diesel tipo A com adição de biodiesel no teor estabelecido (x %), conforme a legislação vigente”⁴¹.

As especificações referentes ao óleo diesel de uso rodoviário comercializado no Brasil constam na resolução ANP n° 50/2013⁴¹. Com o objetivo de garantir a qualidade do óleo diesel, algumas modificações foram feitas e publicadas nas resoluções ANP n° 13/2015⁴² e ANP n° 69 de 2014⁴³. O diesel deve atender à especificação, principalmente quanto às exigências do sistema de injeção do motor, do sistema de filtragem e de exaustão.

O óleo diesel S10, conhecido como diesel de baixo teor de enxofre, passa por um processo de hidrotreamento para redução deste elemento, melhorando algumas propriedades, tais como teor de água, estabilidade oxidativa e número de cetano. O número de cetano é um indicativo adimensional da qualidade de ignição do diesel e é determinado por meio de um ensaio padronizado do

combustível empregando um motor mono-cilíndrico, no qual compara-se o seu atraso de ignição em relação a um combustível padrão com um número de cetano conhecido.

Outra importante propriedade é a volatilidade do óleo diesel. Ela pode ser verificada pela determinação do ponto de fulgor, a fim de garantir a segurança durante o seu transporte, estocagem e manuseio; e pela determinação de uma curva de destilação do diesel, para garantir que a vaporização do combustível na câmara de combustão seja total, evitando a formação de resíduos e favorecendo a combustão completa.⁴⁰ A Tabela 2 apresenta algumas propriedades do diesel mostrando os componentes do motor e o desempenho destes podem ser impactados quando essas propriedades estiverem fora das especificações.

Tabela 2. Relação entre as propriedades do diesel e suas consequências.

Propriedades	Consequências
Densidade	Potência, emissões e economia de combustível
Viscosidade	Atomização e lubrificação do sistema de injeção
Destilação	Potência, fumaça, depósitos no motor
Número de cetano	Fumaça, partida a frio, ruído, economia de combustível e emissões
Teor de enxofre	Desgaste de cilindros e anéis, depósitos no motor e emissões
Resíduo de carbono	Depósito de coque em partes do motor
Estabilidade a oxidação	Estocagem, filtros, bicos injetores e bomba injetora
Teor de cinzas	Aumento do entupimento de filtros
Corrosividade ao cobre	Vida útil dos tanques, linhas e partes internas do motor
Ponto de entupimento de filtro a frio	Entupimento de filtro e escoamento do combustível
Teor de água e sedimentos	Entupimento de filtro, desgaste de bomba, desgaste do bico injetor, borra no tanque e corrosão

Fonte: Petrobras, 2012.⁴⁴

Em contrapartida, as condições operacionais do processo de

hidrotratamento também provocam a remoção de compostos polares que atuam como promotores naturais das propriedades lubrificantes do óleo diesel, os antioxidantes naturais, que bloqueiam reações de propagação de formação de peróxidos e/ou hidroperóxidos e condutores de cargas elétricas.⁴⁵

O documento orientativo da ANP sobre Orientações e Procedimentos para o Manuseio e Armazenagem de Óleo Diesel B⁴⁶ informa que o óleo diesel B deve ser estocado preferencialmente pelo prazo de até um mês. O combustível estocado por período superior, considerando suas condições de armazenagem, pode deteriorar-se, apresentando formação de material insolúvel. O biodiesel pode dissolver ferrugem e outras impurezas provenientes de tanques de armazenamento e transporte. A presença de ar nestes tanques pode favorecer a oxidação do combustível. Portanto, como medida preventiva é importante manter os tanques no limite máximo permitido, reduzindo assim a quantidade de ar em contato com o combustível.

1.2. Biodiesel

O biodiesel, segundo a ANP, é 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”.⁴⁷

A síntese do biodiesel se baseia numa reação de transesterificação, na qual os triacilglicerol presentes nas matérias primas (óleo vegetal, gordura animal, por exemplo) reagindo com um álcool, em presença de catalisador, transformam-se em moléculas de ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa e tem como subproduto o glicerol, Figura 2.⁴⁸

Devido ao caráter reversível da reação, o agente transesterificante (álcool) geralmente é adicionado em excesso, contribuindo assim, para aumentar o rendimento da reação, bem como permitir a separação do éster do glicerol.⁴⁹

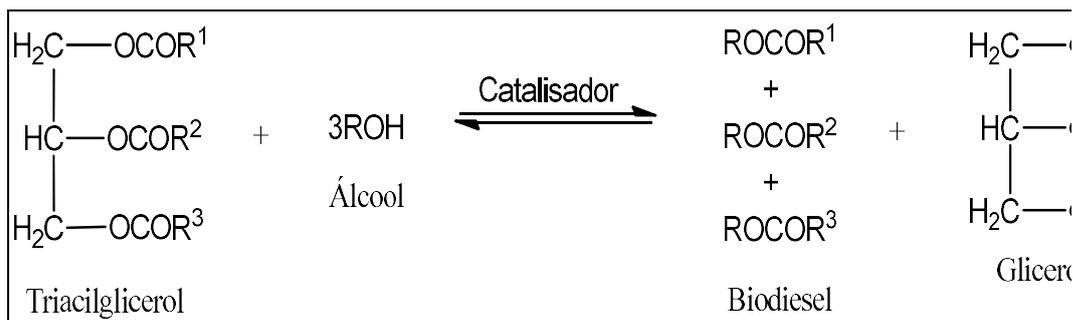


Figura 2. Reação de transesterificação para produção do biodiesel.

O primeiro passo do processo de transesterificação é a reação da base com metanol, produzindo água (ácido conjugado) e alcóxido (base conjugada), Figura 3. Os alcóxidos metálicos são os catalisadores mais utilizados, sendo que estes podem ser adicionados diretamente ao meio de reação ou produzidos *in situ*, mediante a dissolução de hidróxido de sódio ou de potássio no álcool.⁵⁰



Figura 3. Produção *in situ* do metóxido de potássio

O alcóxido, agindo como nucleófilo, ataca o átomo de carbono deficiente em elétrons do grupo carbonila do triacilglicerídeo, conduzindo à formação do intermediário tetraédrico; a ruptura da ligação entre carbono e oxigênio do glicerídeo no intermediário tetraédrico conduz ao produto carbonilado (éster metílico) e ao diacilglicerídeo, este último formado após a remoção do átomo de hidrogênio do metanol, obtendo o ânion metóxido, permitindo a continuidade do processo reacional, Figura 4. Diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo para a mistura de ésteres metílicos e glicerol.⁴⁹

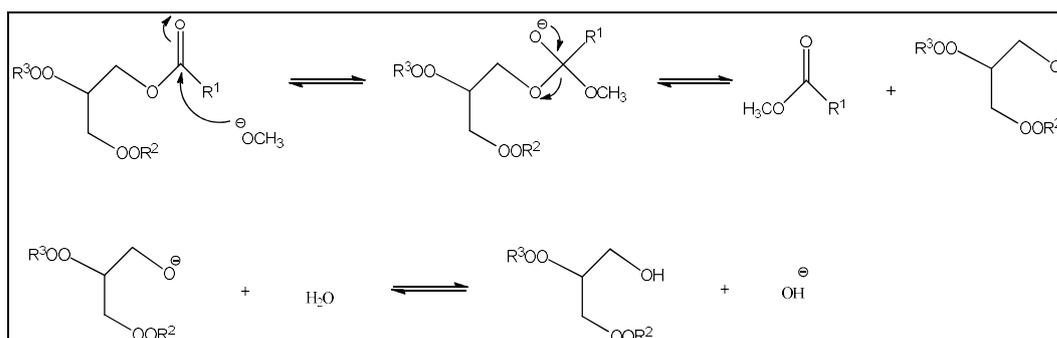


Figura 4. Esquema de intermediários da transesterificação básica de óleos vegetais.

A alteração da qualidade do biodiesel, como, por exemplo, elevação da sua acidez em decorrência dos processos de oxidação e a formação de produtos indesejáveis (polímeros e depósitos), tem sido objeto de estudo de pesquisas¹⁷. A oxidação do biodiesel pode levar à formação de espécies insolúveis, que podem ocasionar formação de depósitos e consequente saturação dos filtros. Fatores como exposição ao ar e à luz influenciam a estabilidade oxidativa do biodiesel. Essa susceptibilidade é devida ao fato de muitos óleos vegetais possuírem uma quantidade significativa de ácidos graxos com duplas ligações.

O biodiesel pode sofrer alterações nas suas propriedades ao longo do tempo devido a reações de natureza hidrolítica, microbiológica e oxidativa com o ambiente no qual está estocado. Tratam-se de processos de degradação que podem ser acelerados pela exposição ao ar, umidade, metais, luz e calor, ou mesmo a ambientes com presença de microrganismos.

Os processos de degradação oxidativa do biodiesel dependem da natureza dos ácidos graxos utilizados na sua produção, do grau de insaturação dos ésteres que o compõem, do processo de produção adotado, umidade, temperatura, luz, além da presença de antioxidantes intrínsecos, como os carotenos. Dentre as implicações negativas deste processo, ao longo do tempo de estocagem, podemos destacar o aumento na viscosidade, a elevação da acidez – capaz de gerar processos corrosivos abióticos e a formação de gomas e compostos poliméricos indesejáveis.⁵¹

A formação de ácidos em decorrência dos processos de oxidação e as demonstrações dos malefícios que um biodiesel oxidado traz para os sistemas de injeção de combustível mostram que a estabilidade à oxidação é, portanto, um parâmetro importante para o controle da qualidade do biodiesel.⁵²

O processo de oxidação é um problema, tanto para os produtores, quanto para os consumidores de combustíveis, pois está ligado ao tempo no transporte e estocagem, e isso leva ao contato com diferentes tipos de superfícies.

A grande desvantagem do biodiesel é relatada como sendo a instabilidade de suas propriedades devido ao seu elevado caráter higroscópico e alta

susceptibilidade à oxidação. Estudos revelam que a capacidade do biodiesel em absorver água é muitas vezes maior que a do diesel de petróleo, o que aumenta a probabilidade da incidência de processos corrosivos e seu potencial corrosivo através da presença de radicais livres. A instabilidade oxidativa advém das cadeias carbônicas insaturadas presentes na sua estrutura molecular, as quais atuam como sítios desestabilizadores da molécula, que permitem a entrada de oxigênio. Os radicais livres liberados levam à formação de peróxidos relativamente instáveis, que se decompõem, promovendo a elevação da acidez e a subsequente polimerização.⁵²

O mecanismo detalhado da decomposição do peróxido, entretanto, é dependente das condições de reações específicas aplicadas, desde o comportamento do radical e é suscetível à estrutura, solvente e efeito estereo eletrônico.

O processo de oxidação do biodiesel divide-se em oxidação primária e secundária:

1.2.1. Oxidação primária

A peroxidação ocorre por reações classificadas nas etapas de iniciação, propagação e terminação, como é mostrado na Figura 5. Na etapa de iniciação ocorre uma quebra homolítica entre o carbono e o hidrogênio, formando radicais livres, possivelmente catalisados pela superfície do material. Essa homólise pode ser ocasionada pela ação da luz ou calor. Na propagação, o oxigênio reage rapidamente com o radical livre, formando um radical peróxido (ROO \cdot). Apesar de não ser tão reativo quanto o radical livre carbônico, o radical peróxido é suficientemente reativo para remover outro hidrogênio do hidrocarboneto, formando o hidroperóxido (ROOH) e outro radical livre que irá reagir com o oxigênio, dando continuidade ao ciclo de propagação.

Na etapa de terminação, dois radicais reagem entre si, formando dímeros e polímeros, que são produtos estáveis. O processo de combinação de dois radicais requer baixa energia de ativação.^{53; 54}

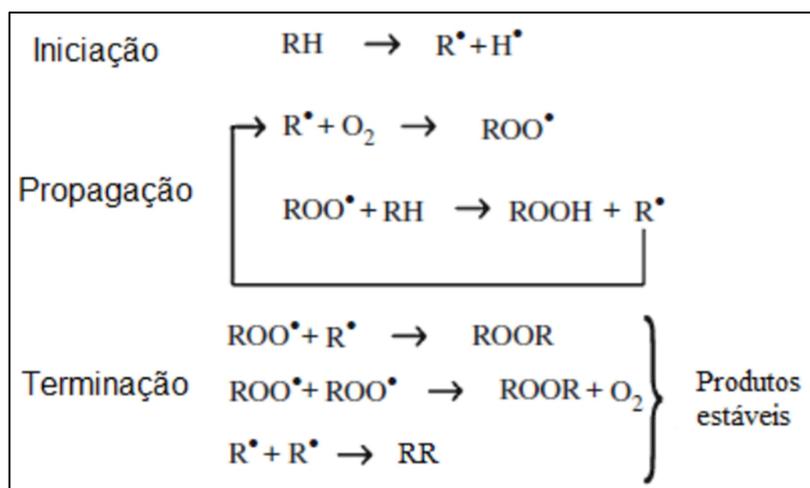


Figura 5. Reações radicalares do processo de oxidação.

Fonte: Candeia *et al.*⁵⁵

Se o nível de hidroperóxido aumentar drasticamente (período de indução), pode seguir dois comportamentos distintos: alcançar o estado estacionário, estabilizando-se, ou decrescer. Isso vai depender da quantidade de oxigênio, da temperatura e da presença de metais que podem catalisar a decomposição do hidroperóxido.²⁰

1.2.2. Oxidação secundária

Uma vez que os hidroperóxidos são formados, eles podem ser decompostos formando compostos voláteis, hidrocarbonetos (etano, pentano, n-hexano), aldeídos (pentanal, hexanal, hexenal, 2-octenal, 2-nonenal), cetonas (1,5-octadien-3-ona, 1-octen-3-ona) ou ácidos carboxílicos (ácido fórmico)⁵⁶ (Figura 6), a formação destes últimos poderão aumentar a acidez do biodiesel. Os produtos com alto peso molecular formados, como, por exemplo, polímeros, irão conferir um aumento da viscosidade do biodiesel, e as gomas, poderão se depositar no fundo dos tanques de armazenagem.⁵³

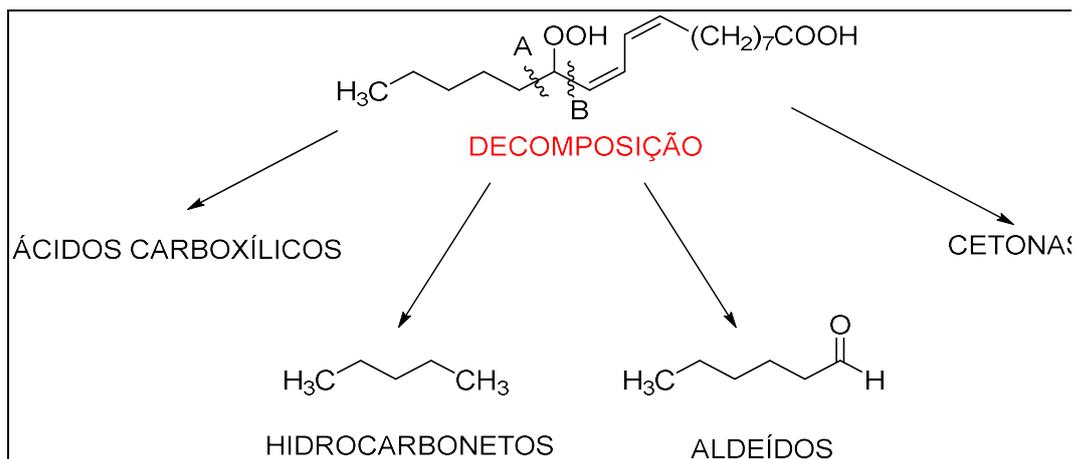


Figura 6. Decomposição dos produtos primários do processo oxidativo (peróxidos).⁵⁶

Um aumento de concentração de hidroperóxidos eleva o número de cetano do biodiesel, entretanto, após se decompor, pode gerar uma diminuição desse valor. Portanto, o número de cetano não é uma boa propriedade para avaliar a estabilidade oxidativa.⁵⁷

O biodiesel produzido a partir de sebo bovino apresenta vantagens sobre aquele de origem vegetal, como baixo custo dessa gordura, quando comparado com os óleos vegetais, maior poder calorífico, alto índice de cetano e principalmente, maior estabilidade oxidativa, decorrente da alta concentração de ácidos graxos saturados na sua estrutura (45 a 70) % m m⁻¹. A desvantagem do sebo está nas propriedades a frio, como o ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP do inglês, *cold filter plugging point*), ponto de névoa e o ponto de fluidez. As ligações intermoleculares nas cadeias saturadas não são mais efetivas, gerando um produto menos fluido, porém muito estável. Por este motivo, a mistura soja/sebo pode ajustar estas propriedades, de tal modo que possa ser utilizado em regiões frias em determinadas épocas do ano, pois o biodiesel de soja é rico em cadeias hidrocarbônicas insaturadas (cerca de 75 % m m⁻¹). Contudo, as insaturações geram pontos de instabilidade na molécula, levando o biodiesel de soja a exibir elevada tendência à oxidação, o que impõe a necessidade do emprego de aditivos antioxidantes para que sejam retardados os processos de degradação por oxidação.⁵²

Cini *et al.*⁵⁸ observaram uma significativa diferença entre os dados dos testes de Rancimat[®] e de estufa, independentemente do antioxidante utilizado.

Todos os ensaios realizados com o método de estufa apresentaram período de armazenagem superior ao maior valor obtido pelo Rancimat[®]. Os autores mostraram que o método acelerado em estufa, o qual utiliza temperaturas que mais se assemelham às condições reais de armazenagem, é o mais indicado para a determinação do tempo de estocagem.

Segundo a norma brasileira ABNT NBR 15512⁵⁹, não é recomendável o contato de biodiesel com alguns metais ou plásticos, pois isto poderá aumentar a concentração de sedimentos no produto em caso de contato por um longo período. Deve-se evitar contato do produto com os seguintes metais: cobre, chumbo, cádmio, estanho, zinco, ligas metálicas que contenham esses metais e aços galvanizados. O biodiesel é permeável a recipientes plásticos fabricados com polietilenos e polipropilenos, devendo-se evitar a utilização destes para seu armazenamento.

A alta temperatura e a exposição ao ar são fatores importantes que afetam a estabilidade do biodiesel. Contudo, esta é significativamente afetada quando estes dois fatores estão presentes ao mesmo tempo. A presença de água no biodiesel pode também promover a oxidação (oxidação hidrolítica), no entanto, em menor extensão.⁶⁰

Bondioli *et al.*²⁰ mostraram que o comportamento de envelhecimento, tanto cineticamente, quanto em termos de via de degradação, é diferente para amostras de biodiesel a temperatura ambiente e a temperaturas mais altas, representando uma limitação para qualquer método acelerado de avaliação de armazenamento de biodiesel.

O biodiesel pode ser aditivado com compostos antioxidantes naturais ou artificiais, que reduzem sua taxa de degradação e mitigam os efeitos do processo de oxidação.

Os principais e mais utilizados antioxidantes sintéticos são o butil-hidroxi-anisol (BHA), o butil-hidroxitolueno (BHT), o terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e o propil galato (PG) e os tocoferóis.⁶¹

Vários estudos mostram que o TBHQ é mais eficiente ao retardar o processo de oxidação de biodiesel de soja que os demais antioxidantes, sendo o mais utilizado atualmente pelas usinas brasileiras.^{17; 62; 63}

Os compostos de origem natural que têm sido estudados como potenciais

antioxidantes são: cardanol, ácido caféico, ácido ferúlico, além de resíduos agrícolas.^{64; 65}

A concentração do antioxidante varia de acordo com a matéria-prima utilizada na síntese de biodiesel. Um biodiesel com alto teor de sebo irá necessitar uma menor quantidade de antioxidantes, uma vez que o sebo é bastante estável devido a sua composição. Em contrapartida, um biodiesel 100 % soja terá a adição de uma quantidade maior para garantir sua estabilidade, já que mais de 50 % da composição do óleo de soja são ácidos graxos poli-insaturados.⁶⁶

A ação dos antioxidantes se dá pela remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou a propagação da reação, através da doação de um átomo de hidrogênio a estas moléculas, Figura 7. O átomo de hidrogênio do antioxidante é removido pelos radicais livres com maior facilidade que os hidrogênios alílicos das cadeias insaturadas do biodiesel, formando, assim, espécies inativas e um radical inerte, que é estabilizado por ressonância, interrompendo a reação em cadeia. Sendo assim, o hidrogênio da cadeia do biodiesel será removido com menor frequência, aumentando sua estabilidade à oxidação.⁶⁷

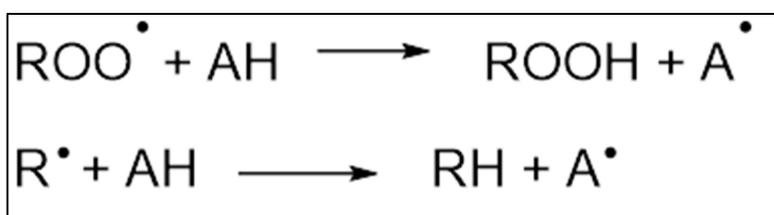


Figura 7. Reações entre os radicais livres e o antioxidante, onde ROO• e R• são radicais livres, AH é o antioxidante e A• é um radical inerte. Fonte: Frankel⁶⁸

O volume movimentado no Brasil das misturas diesel/biodiesel é considerável, quando comparado com outros países, porém temos carência de pesquisas científicas sobre essas particulares matrizes brasileiras: as combinações das duas fontes de biodiesel (soja/sebo) misturadas ao diesel de baixo teor de enxofre S10 e também ao diesel S500. Metodologias convencionais de determinação da estabilidade oxidativa possuem baixa precisão, sofrem interferências pela matriz diesel, são demoradas uma vez que em alguns casos, por exemplo, o Rancimat, foi desenvolvido inicialmente para óleos vegetais e

adaptado para B100 e posteriormente para misturas Bx e não representam a etapa de terminação do processo oxidativo, sendo esta a causadora da formação de depósitos no sistema de injeção.

Percebe-se a necessidade de avaliar o comportamento dos combustíveis, conforme mencionado anteriormente e desenvolver metodologias que permitam acompanhar em tempo real e de forma precisa os processos de oxidação e hidrólise, como, por exemplo, as técnicas espectroscópicas de IR e Raman.