

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

BRUNA ELÓI DO AMARAL

**ESTABILIDADE DE BLENDS DE DIESEL E BIODIESEL EM CONDIÇÕES
DISTINTAS DE TEMPERATURA E UMIDADE**

Belo Horizonte – MG

2018

BRUNA ELÓI DO AMARAL

**ESTABILIDADE DE BLENDS DE DIESEL E BIODIESEL EM CONDIÇÕES
DISTINTAS DE TEMPERATURA E UMIDADE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de mestre.

Área de conhecimento: Energia e Materiais

Orientadora: Vânia Márcia Duarte Pasa

Coorientador: Daniel Bastos de Rezende

Belo Horizonte – MG

2018

BRUNA ELÓI DO AMARAL

**ESTABILIDADE DE BLENDA DE DIESEL E BIODIESEL EM CONDIÇÕES
DISTINTAS DE TEMPERATURA E UMIDADE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de mestre.

APROVADA em 10 de agosto de 2018.

| | |
|---|---------|
| Profa. Dra. Vânia Márcia Duarte Pasa | DQ/UFMG |
| Dr. Daniel Bastos de Rezende | UFMG |
| Profa. Dra. Camila Nunes Costa Corgozinho | DQ/UFMG |
| Dra. Larissa Noemi Silva Freitas | ANP |

Belo Horizonte – MG

2018

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por iluminar e guiar sempre meu caminho.

Aos meus pais, minhas irmãs e ao Luís Gustavo por serem meu apoio e minha fonte de força e inspiração.

A todos amigos e familiares que participaram de alguma forma do meu desenvolvimento profissional e pessoal, especialmente ao Tio Bilica e à Tia Lisa.

À professora Vânia pela orientação e pelos ensinamentos para a vida.

Ao Daniel pelas ideias e por me orientar nessa jornada.

Aos professores do programa de pós-graduação em Engenharia Química pela contribuição na minha formação profissional e à Fernanda pela disponibilidade e atenção de sempre.

Aos amigos do LEC/UFMG, pelo companheirismo e aprendizado diário. Especialmente à Núbia, Rô, Soninha, Júlio, Nilva, Júlia e Flávia pelo apoio de diversas formas.

À CAPES e à Minaspetro pelo apoio financeiro.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Obrigada!

*“Look how far you’ve come already...
...and it’s getting easier all the time.”*

Liz Ryan

RESUMO

As blendas de diesel e biodiesel têm grande relevância no mercado, uma vez que buscam suprir necessidades que abrangem tanto a área econômica, como a ambiental. Contudo, a inserção do biodiesel na matriz do combustível comercializado, acarretou em problemas de estabilidade para o produto. Tais problemas são dependentes da composição das blendas, do tempo e das condições de armazenamento. Com este trabalho, objetivou-se avaliar a estabilidade de blendas de diesel com biodieseis produzidos com soja e com sebo e soja, nos teores B5, B10, B15 e B20, em condições de armazenamento distintas. Para isso, realizou-se o envelhecimento natural das amostras ao longo de seis meses. As amostras foram armazenadas em dois reservatórios, sendo um mantido em condições climáticas normais para Belo Horizonte – MG, e outro com umidade elevada, simulando o armazenamento do combustível na região Amazônica. A avaliação da estabilidade foi realizada mensalmente, por meio da análise das propriedades físico-químicas das amostras, correlacionando-as com padrões de qualidade exigidos pela legislação vigente no Brasil. Os resultados demonstram que as blendas com maiores teores de biodiesel apresentaram mais não conformidades, podendo ocorrer uma redução na qualidade do combustível em curto prazo, mesmo para aqueles aditivados com antioxidantes. Não foram observadas variações significativas em relação ao tipo de matéria-prima adotada na fabricação do biodiesel. Contudo, observou-se que as características climáticas têm atuação efetiva na qualidade do combustível, sendo as condições de transporte e armazenamento cruciais para a comercialização de um produto de acordo com os padrões exigidos legalmente. Além disso, alguns parâmetros contemplados pelas legislações devem ser revistos, para adequação à realidade dos processos de degradação do combustível. Adicionalmente, realizou-se uma comparação o método de envelhecimento acelerado por Rancimat e o método natural. Nessa avaliação, foram observadas similaridades entre os processos de degradação ocorridos ao longo do tempo nos diferentes métodos de envelhecimento adotados, porém, não foi possível correlacionar os tempos de envelhecimento acelerado e natural. De modo geral, o estudo demonstra a problemática gerada pela adição do biodiesel ao diesel, o que pode afetar diferentes níveis da cadeia de comercialização dos combustíveis. Dessa forma, é necessário que a utilização do biocombustível seja realizada de forma criteriosa, buscando alternativas viáveis que contornem os problemas associados ao seu uso.

Palavras-chave: envelhecimento natural; envelhecimento acelerado; armazenamento; condições climáticas; biodiesel; degradação.

ABSTRACT

Diesel/biodiesel blends have great relevance in the market, since they cover needs involving both the economic and environmental sectors. However, the biodiesel introduction in the fuel matrix has led to product stability problems. Such issues depend on blends composition, storage time and conditions. The objective of this work is to evaluate the stability of diesel blends with biodiesels produced from soybeans and from tallow and soybeans, under different storage conditions, at the levels B5, B10, B15, and B20. For this, the samples natural aging was carried out over six months. They were stored in two reservoirs, one kept in normal climatic conditions for Belo Horizonte – MG, and the other with high humidity, in order to simulate fuel storage in Amazon region. The stability evaluation was performed monthly, through analysis of physical-chemical properties of the samples, correlating them with the quality standards required by the Brazilian legislation. The results show that blends with higher biodiesel content presented more nonconformities. A reduction in fuel quality could occur in short-term, even for those with antioxidant additives. No significant variations were observed regarding the type of raw material used in biodiesel production. However, it was observed that climatic characteristics have an effective performance in fuel quality, with transport and storage conditions being crucial for the commercialization of a product according to legally required standards. In addition, some parameters contemplated by the legislations should be revised, to suit the reality of fuel degradation processes. Additionally, a comparison between Rancimat accelerated aging method and the natural method was carried out. In this evaluation, similarities were observed between the degradation processes that occurred over time in the different aging methods adopted, but it was not possible to correlate the times of accelerated and natural aging. In general, the study demonstrates the problem generated by the addition of biodiesel to diesel, which can affect different levels of the fuels commercialization chain. Thus, the biofuel should be used in a judicious way, seeking viable alternatives that bypass the problems associated with its use.

Keywords: natural aging; accelerated aging; storage; climatic conditions; biodiesel; degradation.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Mapas de distribuição de (a) umidade e (b) temperatura média no território brasileiro, no período de 1981 a 2010. | 19 |
| Figura 2 - Esquema geral da reação de transesterificação..... | 23 |
| Figura 3 - Distribuição de matérias-primas consumidas no Brasil para a produção de biodiesel em janeiro de 2017. | 24 |
| Figura 4 - Representação da estrutura básica dos esteroides..... | 33 |
| Figura 5 - Esquema do processo geral de oxidação do biodiesel. | 37 |
| Figura 6 – Estruturas de ressonância possíveis para cadeias insaturadas contendo: (a) uma insaturação, (b) duas insaturações e (c) três insaturações. | 38 |
| Figura 7 – Esquema da oxidação radicalar do éster linoleato de etila..... | 39 |
| Figura 8 – Formação de oligômeros por (a) polimerização vinílica e (b) reação de Diels-Alder. | 40 |
| Figura 9 – Reação de estabilização de radicais por meio de antioxidantes..... | 41 |
| Figura 10 – Estruturas do glicerol, mono-, di- e triglicerídeo. | 43 |
| Figura 11 – Hidrólise dos ésteres metílicos, constituintes do biodiesel. | 43 |
| Figura 12 – Borras formadas por degradação microbiológica. | 46 |
| Figura 13 - Conformação das tampas dos frascos de amostras..... | 51 |
| Figura 14 - Armazenamento das amostras durante o envelhecimento natural. | 52 |
| Figura 15 - Organograma com a representação das amostras submetidas ao envelhecimento natural. | 53 |
| Figura 16 - Médias mensais de (a) umidade relativa e (b) temperatura para os sistemas 1 (azul) e 2 (vermelho) no período de 6 meses (setembro a março)..... | 61 |
| Figura 17 - Análise visual das amostras de (a) diesel S10, (b) biodiesel B100 de soja e (c) biodiesel B100 de sebo/soja. | 65 |
| Figura 18 – Espectros de infravermelho das amostras de diesel S10, B100 S e B100 SS. | 68 |
| Figura 19 – Cromatogramas do perfil qualitativo por HPLC das amostras de B100 S (a) e B100 SS (b). | 69 |
| Figura 20 – Perfil visual das blendas produzidas com biodiesel de soja no tempo zero (t_0)..... | 73 |
| Figura 21 - Perfil visual das blendas produzidas com biodiesel de sebo/soja no tempo zero (t_0). | 74 |

| | |
|---|----|
| Figura 22 - Variação no tom da amostra B20 S da fase inicial (t_0) ao final do experimento (t_6) para os sistemas de armazenagem normal (N) e úmido (U)..... | 74 |
| Figura 23 – Filme viscoso formado no fundo dos recipientes com B20 de soja no tempo t_6 | 75 |
| Figura 24 – Teor de água das blendas de diesel com biodiesel de soja (●) e biodiesel de sebo/soja (▲) no tempo inicial..... | 76 |
| Figura 25 – Variação do teor de água das blendas de diesel (BX) com biodiesel de soja (●) e biodiesel de sebo/soja (▲) para os sistemas 1 – azul (seco) e 2 – vermelho (úmido) e variação da umidade relativa durante o envelhecimento ao longo dos 6 meses. | 77 |
| Figura 26 – Esquema da formação de moléculas de água durante o processo de oxidação do combustível..... | 78 |
| Figura 27 – Período de indução das blendas de diesel com biodiesel de soja (●) e biodiesel de sebo/soja (▲) no tempo zero, antes de iniciar o envelhecimento natural. | 79 |
| Figura 28 - Período de indução das blendas de diesel com biodiesel de soja (●) e biodiesel de sebo/soja (▲) ao longo de 6 meses e temperatura dos sistemas 1 (azul) e 2 (vermelho). | 81 |
| Figura 29 – Esquema do processo de oxidação na presença de água..... | 82 |
| Figura 30 – Índice de acidez das blendas de diesel com biodiesel de soja (●) e biodiesel de sebo/soja (▲) no tempo zero de exposição para envelhecimento natural..... | 83 |
| Figura 31 - Índice de acidez das blendas de diesel com biodiesel de soja (●) e biodiesel de sebo/soja (▲) ao longo de 6 meses e umidade relativa dos sistemas 1 (azul) e 2 (vermelho)..... | 85 |
| Figura 32 – Ponto de entupimento de filtro a frio das blendas de diesel com biodiesel de soja (●) e biodiesel de sebo/soja (▲) no tempo inicial. | 87 |
| Figura 33 – Ponto de entupimento de filtro a frio das blendas de diesel com biodiesel de soja (●) e biodiesel de sebo/soja (▲) ao longo de 6 meses e umidade relativa dos sistemas 1 (azul) e 2 (vermelho). | 88 |
| Figura 34 – Massa específica a 20°C das blendas de diesel com biodiesel de soja (●) e biodiesel de sebo/soja (▲) no tempo inicial..... | 89 |
| Figura 35 – Massa específica a 20°C das blendas de diesel com biodiesel de soja (●) e biodiesel de sebo/soja (▲) ao longo de 6 meses. | 90 |
| Figura 36 – Viscosidade cinemática a 40°C das blendas de diesel com biodiesel de soja (●) e biodiesel de sebo/soja (▲) no tempo zero..... | 91 |

| | |
|---|-----|
| Figura 37 – Viscosidade cinemática a 40°C das blendas de diesel com biodiesel de soja (●) e biodiesel de sebo/soja (▲) ao longo de 6 meses. | 92 |
| Figura 38 – Contaminação da blenda B15 de soja (●) armazenada no sistema 2, do segundo ao sexto mês. | 94 |
| Figura 39 – Contaminação total das blendas B20 de soja (●) e de sebo/soja (▲) armazenadas no sistema 2, ao longo de 6 meses. | 94 |
| Figura 40 - Espectros de infravermelho (FTIR-ATR) das blendas B10 e B20 produzidas com sebo/soja para os sistemas 1 (azul) e 2 (vermelho), nos tempo t_2 (claro) e t_6 (escuro). | 96 |
| Figura 41 - Espectros de infravermelho (FTIR-ATR) das blendas B10 e B20 produzidas com soja para os sistemas 1 (azul) e 2 (vermelho), nos tempo t_2 (claro) e t_6 (escuro). | 97 |
| Figura 42 - Espectro de infravermelho (FTIR-ATR) dos filmes viscosos formados nas blendas B20 dos sistemas 1 (azul) e 2 (vermelho). | 98 |
| Figura 43 - Espectro de infravermelho (FTIR-ATR) de (a) um monoglicérideo e, especificamente, de (b) monoestearina. | 99 |
| Figura 44 – Curvas TG/DTG das amostras B20 dos sistemas 1 (N) e 2 (U) do tempo t_6 | 100 |
| Figura 45 – Curvas TG/DTG do filme viscoso da blenda B20 de soja. | 101 |
| Figura 46 - Cromatograma do perfil qualitativo obtido por HPLC das amostras de B20 de soja envelhecidas naturalmente nos sistemas 1 (a) e 2(b). | 102 |
| Figura 47 - Cromatograma do perfil qualitativo obtido por HPLC do filme viscoso da blenda B20 de soja. | 104 |
| Figura 48 – Curva da condutividade em função do tempo para determinar o período de indução da blenda B10 de sebo/soja antes do envelhecimento acelerado. | 105 |
| Figura 49 – Variação no tom da amostra B10 SS antes (a) e após o envelhecimento acelerado por Rancimat, nos ensaios com alíquotas retidas de (b) 2 em 2 horas e (c) 4 em 4 horas. | 106 |
| Figura 50 – Teor de água das alíquotas de B10 de sebo/soja durante o envelhecimento acelerado por Rancimat. | 107 |
| Figura 51 – Índice de acidez das alíquotas de B10 de sebo/soja durante o envelhecimento acelerado por Rancimat. | 108 |
| Figura 52 - Espectro de infravermelho (FTIR-ATR) de B10 de sebo/soja nos tempo 0, 22 e 25 horas do envelhecimento acelerado. | 109 |

| | |
|--|-----|
| Figura 53 - Curvas TG/DTG das alíquotas de B10 de sebo/soja nos tempo 0, 22 e 25 horas do envelhecimento acelerado..... | 110 |
| Figura 54 – Cromatogramas do perfil qualitativo obtido por HPLC das alíquotas de B10 de sebo/soja envelhecidas por Rancimat nos tempos t_0 (a), t_{22} (b) e t_{25} (c)..... | 111 |
| Figura 55 – Cromatogramas dos padrões de glicerol (preto); monoleína, dioleína e trioleína (rosa); ésteres metílicos (azul); e diesel A (marrom)..... | 112 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1 – Resultados de viscosidade a 40 °C, massa específica a 20 °C e ponto de entupimento de filtro a frio para biodiesel de sebo bovino, biodiesel de soja e óleo diesel A..... | 25 |
| Tabela 2 – Perfil da composição de ácidos graxos típicos do óleo de soja e do sebo (%)..... | 26 |
| Tabela 3 – Resumo comparativo das diferenças entre o óleo diesel fóssil e o biodiesel | 28 |
| Tabela 4 - Especificação do óleo diesel S10 BX a B30 | 30 |
| Tabela 5 - Limites de entupimento de filtro a frio..... | 31 |
| Tabela 6 – Estabilidade oxidativa de alguns ésteres metílicos..... | 36 |
| Tabela 7 – Resultados dos ensaios de análises para diesel S10 fornecido pela distribuidora e B100 de soja e de sebo/soja fornecidos pelas usinas e seus limite aceitáveis..... | 63 |
| Tabela 8 – Resultados das análises iniciais do diesel S10, B100 de soja e B100 de sebo/soja individualmente | 64 |
| Tabela 9 – Resultados semiquantitativos da análise de HPLC para as amostras B100 de soja (B100 S) e B100 de sebo/soja (B100 SS)..... | 70 |
| Tabela 10 – Resultados de aspecto para as blendas estudadas ao longo dos 6 meses..... | 72 |
| Tabela 11 - Resultados semiquantitativos da análise de HPLC para as amostras B20 de soja dos sistema 1 e 2 | 103 |
| Tabela 12 - Resultados semiquantitativos da análise de HPLC para o filme viscoso de B20 de soja | 104 |
| Tabela 13 - Resultados semiquantitativos da análise de HPLC para as alíquotas de B10 de sebo/soja envelhecidas por Rancimat nos tempos t_0 , t_{22} e t_{25} | 112 |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 14 |
| 1.2 Objetivos..... | 16 |
| 1.3 Justificativa..... | 16 |
| 2 REFERENCIAL TEÓRICO..... | 21 |
| 2.1 Aspectos gerais do óleo diesel..... | 21 |
| 2.2 Aspectos gerais do biodiesel..... | 23 |
| 2.3 Histórico do biodiesel no Brasil | 28 |
| 2.4 Parâmetros de qualidade de diesel e biodiesel..... | 29 |
| 2.5 Não conformidades dos combustíveis | 31 |
| 2.6 Estabilidade das blendas de diesel/biodiesel | 34 |
| 2.6.1 Degradação oxidativa | 35 |
| 2.6.2 Degradação por umidade | 42 |
| 2.6.3 Degradação microbiológica..... | 45 |
| 2.6.4 Degradação térmica | 48 |
| 3 METODOLOGIA..... | 50 |
| 3.1 Preparação das amostras..... | 50 |
| 3.2 Análise da estabilidade dos combustíveis | 53 |
| 3.2.1 Aspecto e cor | 54 |
| 3.2.2 Teor de água | 54 |
| 3.2.3 Massa específica a 20°C | 55 |
| 3.2.4 Ponto de entupimento de filtro a frio..... | 55 |
| 3.2.5 Estabilidade oxidativa..... | 56 |
| 3.2.6 Viscosidade cinemática a 40°C..... | 56 |
| 3.2.7 Índice de acidez | 57 |

| | |
|---|-----|
| 3.2.8 Espectroscopia por infravermelho (FTIR – ATR)..... | 57 |
| 3.2.9 Contaminação total | 58 |
| 3.2.10 Teor de éster | 58 |
| 3.2.11 Análise termogravimétrica | 59 |
| 3.3 Correlação entre o envelhecimento natural e o envelhecimento acelerado..... | 59 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 61 |
| 4.1 Monitoramento das condições de exposição para envelhecimento natural..... | 61 |
| 4.2 Análise inicial dos combustíveis recebidos | 62 |
| 4.3 Análise da estabilidade dos combustíveis | 71 |
| 4.3.1 Aspecto e cor | 71 |
| 4.3.2 Teor de água | 75 |
| 4.3.3 Estabilidade à oxidação | 79 |
| 4.3.4 Índice de acidez | 83 |
| 4.3.5 Ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF)..... | 86 |
| 4.3.6 Massa específica a 20°C | 89 |
| 4.3.7 Viscosidade cinemática a 40°C..... | 91 |
| 4.3.8 Contaminação total | 93 |
| 4.3.9 Espectroscopia por infravermelho (FTIR-ATR) | 95 |
| 4.3.10 Análise termogravimétrica | 99 |
| 4.3.11 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)..... | 101 |
| 4.4 Correlação entre o envelhecimento natural e o envelhecimento acelerado..... | 105 |
| 5 CONCLUSÕES | 114 |
| REFERÊNCIAS | 117 |
| ANEXO | 125 |

1 INTRODUÇÃO

O aumento da demanda de energia é uma tendência global, devido ao crescimento populacional e ao desenvolvimento industrial. Esse aspecto tem como consequência o uso intensivo de recursos, o que pode gerar problemas de ordem econômica, ambiental e social. O setor de transportes é um grande responsável pelo incremento no consumo de energia, estando relacionado a uma elevação média global de 1,1% ao ano (MAHMUDUL *et al.*, 2017).

Atualmente, os produtos provenientes de petróleo são os mais consumidos em todo o mundo, correspondendo a 80% das fontes energéticas utilizadas (HAJJARI *et al.*, 2017). Dentre estes, o óleo diesel tem papel de destaque, tendo sido responsável por uma parcela de 29% do total de combustíveis fósseis demandados mundialmente em 2012 (HAJJARI *et al.*, 2017). Contudo, fatores como a disponibilidade desse recurso, acompanhada da volatilidade do mercado internacional, além da crescente relevância de questões associadas a problemas ambientais e de saúde, tornam evidentes as buscas para suprir a demanda energética de forma mais sustentável.

Nesse sentido, torna-se cada vez mais imprescindível o uso de fontes de energia alternativas, as quais, além de contribuir com o suprimento da demanda global, colaborem com a descarbonização do planeta, conforme preconizado por programas de caráter ambiental que visam a redução da emissão de gases do efeito estufa. Dessa forma, os biocombustíveis são considerados de extrema importância para o atendimento dessas demandas, pois, além de serem provenientes de fontes renováveis, ainda possibilitam a redução da emissão de determinados gases de exaustão, por possuírem ciclo fechado de carbono.

O biodiesel se destaca como uma fonte alternativa de energia, sendo comercializado em diversos países como substituto parcial do óleo diesel, através da utilização de blendas em diferentes proporções de acordo com as especificações adotadas. Esse biocombustível é produzido com elevada diversidade de matérias-primas, é biodegradável, não tóxico e menos nocivo ao ambiente que os combustíveis fósseis. Além disso, praticamente não possui enxofre e grupos aromáticos e reduz a liberação de gases de exaustão, com exceção de NO_x que é emitido em maior quantidade com a sua combustão, caso os motores não sejam ajustados. Em relação ao CO_2 , apesar de não haver uma redução significativa em sua liberação na combustão do produto, o gás é consumido durante a fotossíntese, no cultivo da matéria-prima utilizada em sua produção, reduzindo a geração de excedentes na concentração de CO_2 na atmosfera.

Apesar dos pontos positivos, a estabilidade do biodiesel é um fator crítico ao se tratar da manutenção da qualidade do produto comercializado. Isso ocorre porque o biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, oriunda da transesterificação de óleos (triglicerídeos) por um álcool, com catálise, normalmente alcalina. Portanto, as cadeias carbônicas do biodiesel têm tamanhos similares ao do diesel fóssil, porém são mais ricos em insaturações e possuem um grupo oxigenado polar, que é uma carboxila.

Em decorrência dessa estrutura molecular, o biodiesel é mais suscetível à degradação por oxidação, térmica e microbiológica quando comparado ao óleo diesel. Além disso, possui um caráter mais higroscópico, o que promove a retenção de água na solução, acentuando a degradação do produto por diferentes mecanismos. Portanto, a inserção do biodiesel no mercado trouxe consigo problemas de qualidade que afetam o funcionamento e o tempo de vida dos equipamentos que utilizam esse tipo de combustível.

No Brasil, após a obrigatoriedade da adição do biodiesel ao diesel, problemas como a formação de borras e acúmulo de água nos tanques, filtros e motores têm sido intensificados, comprometendo a utilização desses dispositivos por longos períodos. Além disso, observa-se a necessidade de manutenções em períodos mais curtos, quando comparadas às manutenções nos motores antes da adição do biocombustível, o que acarreta em maiores custos no setor de transportes (BARTHOLOMEU *et al.*, 2016; CNT; SEST; SENAT, 2009; PINHO, *et al.*, 2016). Tais fatores ainda são acentuados dependendo do tipo de matéria-prima utilizada na produção do biodiesel e das condições de armazenamento e transporte, as quais são variáveis ao longo do território brasileiro, dificultando a padronização do produto. Assim, manter linhas e tanques isentos de água e de microrganismos é de fundamental importância, o que torna a distribuição e armazenamento muito relevantes. Esses cuidados devem ser maiores, quanto maior for o teor de biodiesel na blenda BX.

Algumas matérias primas possuem mais ligações duplas em suas cadeias carbônicas, que são mais susceptíveis à oxidação, portanto é importante estudar a estabilidade das blendas em diferentes proporções (BX), o efeito de diferentes matérias-primas, considerando o comportamento do produto final sob condições climáticas distintas, ao longo do tempo. Assim, têm-se um embasamento para que se estabeleçam padrões de qualidade que garantam a eficiência do combustível comercializado em todas as regiões do país, não havendo prejuízos significativos em relação às características apresentadas pelo óleo diesel puro.

1.2 Objetivos

Este trabalho objetiva avaliar a estabilidade de blendas produzidas em laboratório com amostras de diesel S10 e dois tipos de biodiesel distintos (soja e sebo/soja), provenientes do mercado brasileiro, em diferentes proporções (B5, B10, B15 e B20) e em diferentes condições de armazenamento.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Avaliar o envelhecimento natural do combustível por meio de suas características físico-químicas;
- Observar a adequação dos combustíveis, conforme os parâmetros de qualidade determinados pela legislação específica vigente no país;
- Avaliar diferenças nas estabilidades dos combustíveis em relação às composições das blendas;
- Avaliar o efeito das condições climáticas na estabilidade do combustível;
- Avaliar diferenças nas características das blendas com diferentes matérias-primas utilizadas na fabricação do biodiesel;
- Avaliar a possibilidade de variação na composição das blendas, considerando especificidades regionais em relação às condições climáticas;
- Correlacionar o envelhecimento acelerado por Rancimat e envelhecimento natural dos combustíveis (BX).

1.3 Justificativa

Problemas associados à adição do biodiesel ao diesel são cada vez mais recorrentes (BARTHOLOMEU *et al.*, 2016; CNT; SEST; SENAT, 2009; PINHO *et al.*, 2016) e trazem preocupações quanto ao seu efetivo papel como substituto do combustível fóssil. Se de um lado o biodiesel atende ambientalmente à necessidade de novas fontes energéticas, de outro pode contribuir para a diminuição do tempo de vida de equipamentos e partes dos motores dos veículos. Tais prejuízos estão relacionados principalmente à maior vulnerabilidade do biodiesel aos processos de degradação, ante à maior estabilidade apresentada pelo óleo diesel (PINHO *et al.*, 2016). Dessa forma, ao se considerar os fatores negativos provocados por seu uso, o biodiesel não

supre amplamente os preceitos de um produto sustentável, o qual deve ter como pilares as esferas ambiental, social e econômica, sem detrimento de uma à outra. Estes pontos negativos podem ser minimizados com um manuseio e estocagem adequados, bem como com um controle rígido da qualidade do biodiesel B100 e de suas blendas, entregues ao mercado.

Apesar de haver especificações de qualidade para que o combustível seja comercializado pelas indústrias produtoras, processos de degradação ocorrem tanto na fase de transporte, como no período de armazenamento dos produtos (CHRISTENSEN; MCCORMICK, 2014; KUMAR, 2017). De acordo com informações coletadas com especialistas no mercado (2018), usualmente os combustíveis são distribuídos em até 90 dias a partir sua produção.

No desenvolvimento desta dissertação, estabeleceu-se a observação do envelhecimento natural das amostras das blendas de diesel e biodiesel por seis meses, com o intuito de abranger um período amplo, considerando as possíveis adversidades que possam ocorrer até que a blenda chegue ao consumidor final. Nesse período, o combustível sofreu a influência das condições ambientais às quais foram submetidos, de forma que pudessem ser avaliadas as modificações ocorridas em suas propriedades físico-químicas.

Além disso, é de suma importância avaliar quais são os efeitos práticos do uso do biodiesel ao longo do tempo, uma vez que há uma tendência ao aumento da porcentagem desse biocombustível na mistura com diesel para comercialização no Brasil. A elevação progressiva da porcentagem é preconizada nas legislações pertinentes, como a Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016, que possibilita uma elevação compulsória para até 15% de biodiesel no diesel até 2019, e permite o uso facultativo de teores superiores aos estabelecidos obrigatoriamente (BRASIL, 2016). Além disso, o incentivo à maior participação de biocombustíveis na matriz energética brasileira é foco de programas como o desenvolvido pela Política Nacional de Biocombustíveis. Denominada como Renovabio, a política foi sancionada pela Lei nº 13.576 em dezembro de 2017 e busca expandir a produção dos biocombustíveis no Brasil, além de se apoiar nas metas assumidas nos Compromissos Nacionalmente Determinados pelo país no âmbito do Acordo de Paris sob a Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (BRASIL, 2017).

Dessa forma, por meio do envelhecimento natural de blendas nos teores de 5, 10, 15 e 20% v/v de biodiesel adicionado ao diesel (B5, B10, B15 e B20, respectivamente), pode-se avaliar quais são os efeitos do aumento da porcentagem sobre os parâmetros de qualidade considerados para a especificação do combustível comercializado. Tais proporções foram adotadas no trabalho, de

forma que abrangessem produtos já atuantes no mercado brasileiro – B5 (2010 – 2014) e B10 (2018 – atual) – e aqueles que possam vir a vigorar em curto e médio prazo, de acordo com a legislação supracitada (B15 e B20) (BRASIL, 2016; CNPE, 2017). Logo, além de antever as possíveis consequências dos aumentos previstos, pode-se verificar o efeito das variações nas blendas já vendidas no Brasil.

Além da proporção das blendas, o tipo de matéria-prima utilizada na produção do biodiesel é um fator relevante ao se determinar perfil qualitativo do combustível, como já mencionado anteriormente. É importante salientar que o tipo de matéria-prima utilizada varia de acordo com a disponibilidade local, sendo dependente de condições de solo e clima da região (KNOTHE; KRAHL; GERPEN, 2005; SRIVASTAVA; PRASAD, 2000). Dessa forma, ao longo do território brasileiro são comercializados combustíveis com características distintas inerentes ao tipo de material empregado na sua produção.

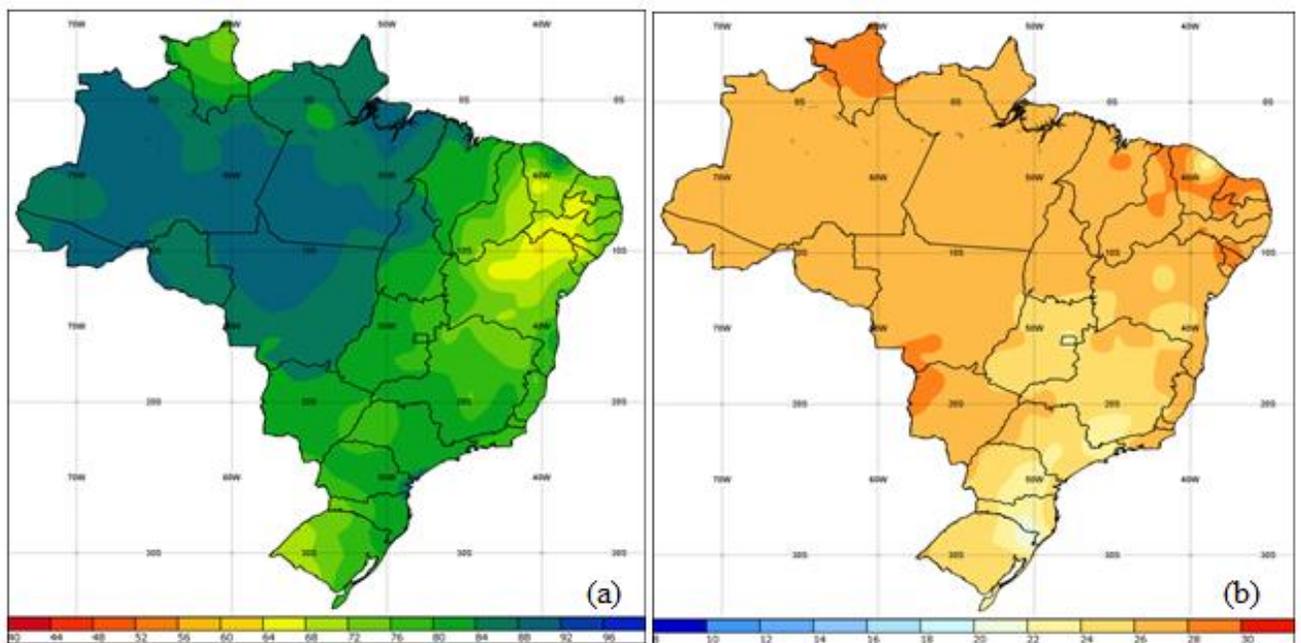
Nesta dissertação, foram produzidas blendas utilizando biodieseis provenientes de dois tipos de matérias-primas, sendo um produzido exclusivamente com óleo de soja e o outro obtido a partir de uma mistura de óleo de soja e materiais graxos de origem animal, os quais são os principais tipos de recursos utilizados no país atualmente para esse fim (ANP, 2017b; RAMOS *et al.*, 2017).

Adicionalmente, como temperatura e umidade são fatores determinantes no processo de degradação dos combustíveis (FREGOLENTE; FREGOLENTE; MACIEL, 2012; KNOTHE, 2007; KUMAR, 2017; ØSTERSTRØM *et al.*, 2016), é de grande relevância considerar características climáticas regionais para a definição do combustível a ser empregado localmente. O Brasil é um país extenso, o que lhe confere uma grande diversidade climática, devido a fatores como a fisionomia geográfica, o relevo e a dinâmica das massas de ar (LOUREIRO; CARLO; LAMBERT, 2002). Portanto, é comum que os combustíveis apresentem condições de estabilidade diferentes, dependendo da região onde são comercializados.

De acordo com informações de especialistas (2018), a região amazônica, por exemplo, tem apresentado maiores problemas na qualidade das blendas de diesel e biodiesel, pois não é incomum a presença de água e a formação de borras nos tanques de combustível. Essas adversidades podem estar diretamente relacionadas ao clima equatorial úmido da região, o qual se caracteriza por temperatura e umidade elevadas durante a maior parte do ano (LOUREIRO; CARLO; LAMBERT, 2002). Além disso, as condições de transporte e armazenamento são mais críticas do que em outras localidades brasileiras, uma vez que são comuns postos flutuantes, que se localizam em pontos

fixos no leito dos rios, e o transporte por hidrovias, o qual é bastante expressivo na região, representando 81,4% ao ano de toda carga transportada dessa forma no país (CNT, 2006; PACHECO, 2007).

As discrepâncias do clima da região amazônica, em comparação com outras regiões do Brasil, podem ser observadas nos mapas da Figura 1 que apresentam as normais climatológicas de todo território brasileiro, considerando o período de 1981 a 2010, com foco nas médias calculadas de (a) umidade relativa do ar e (b) temperaturas.



Fonte: (INMET, 2018b).

Figura 1 - Mapas de distribuição de (a) umidade e (b) temperatura média no território brasileiro, no período de 1981 a 2010.

Devido a esses fatores, decidiu-se investigar nesta dissertação o efeito de duas condições climáticas distintas na avaliação da estabilidade das blendas analisadas. Nesse sentido, ao utilizar um sistema que simula o armazenamento dos combustíveis em condições climáticas normais do ambiente local (Belo Horizonte – MG) e outra com umidade mais elevada, buscou-se retratar as discrepâncias que ocorrem no armazenamento dos combustíveis entre a região de Minas Gerais (SUDESTE) e a região amazônica como um todo.

Tomando-se como base as cidades de Belo Horizonte – MG e Manaus – AM, nota-se que essa diferenciação é pertinente ao analisar os dados da série histórica disponibilizada pelo Instituto

Nacional de Meteorologia (INMET) para ambas as cidades nos últimos dez anos. De acordo com os valores coletados, Manaus apresenta médias de temperatura máxima de 32,7°C, mínima de 24,5°C e umidade relativa do ar de 80,2%. Já Belo Horizonte, que é um dos grandes mercados de consumo de diesel, tem temperaturas mais amenas, com média máxima e mínima de 27,6°C e 18,1°C, respectivamente. A umidade da cidade mineira também apresenta um valor inferior em relação à capital de Amazonas, com resultado de 61,2% (INMET, 2018a).

Por fim, ao comparar o envelhecimento natural das amostras estudadas com o processo de envelhecimento acelerado por Rancimat, pode-se analisar as modificações ocorridas nas propriedades físico-químicas dos combustíveis, correlacionando os métodos. Diante do proposto, há a possibilidade de associar o tempo dos períodos de indução obtidos por meio do equipamento Rancimat com o tempo real de envelhecimento das amostras. Não foram encontrados estudos prévios na literatura que fazem essa correlação, a qual permite a validação do método EN 15751 - *Automotive fuels. Fatty acid methyl ester (FAME) fuel and blends with diesel fuel. Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method* (EN, 2014b), aplicado atualmente para a avaliação da estabilidade oxidativa das blendas de diesel e biodiesel, com o envelhecimento natural.

Diante deste cenário, o trabalho se destaca por contemplar o problema da estabilidade das blendas de diesel e biodiesel de forma aplicada para a realidade do mercado brasileiro. O projeto foi estruturado para que a abordagem do assunto fosse realizada amplamente, abrangendo tanto a legislação e os parâmetros de qualidade vigentes no país, como as diversas variáveis que interferem na qualidade do produto comercializado: teor de biodiesel, matéria-prima, condições climáticas e tempo de armazenamento das blendas. Nesse viés, o estudo possibilita que sejam apontados os gargalos e os efeitos práticos da expansão da participação do biodiesel no mercado brasileiro, podendo se apresentar como um parâmetro para definições futuras em relação às composições e especificações deste combustível a serem adotadas no país. Além disso, pode ser considerada a adoção de concentrações ou matérias-primas distintas para o biodiesel em diferentes regiões do território nacional, considerando suas características climáticas específicas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

O referencial teórico aborda temáticas que subsidiaram o desenvolvimento do trabalho. Os tópicos subsequentes estão estruturados de forma a apresentar os aspectos gerais dos combustíveis estudados, diesel e biodiesel, englobando histórico, legislação, parâmetros de qualidade e não conformidades associadas aos mesmos. Em seguida, a estabilidade dos combustíveis será abordada, dando ênfase aos processos de degradação. Com essas informações, espera-se subsidiar o leitor com informações que permitam uma maior compreensão da discussão dos resultados, que será apresentada posteriormente.

2.1 Aspectos gerais do óleo diesel

O óleo diesel é um produto proveniente do petróleo bruto, utilizado como combustível em equipamentos que possuem motores com ciclo Diesel, podendo abranger veículos rodoviários, ferroviários e marítimos, além de motores estacionários. O diesel é formado basicamente por hidrocarbonetos saturados e aromáticos, compostos por 10 a 25 carbonos, podendo apresentar heteroátomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio em menores quantidades (FARAH, 2013).

Para a obtenção do óleo diesel A, como é nomeado o combustível puro produzido na refinaria, o petróleo bruto é submetido à destilação. Nesse processo, há a separação das frações básicas de refino devido aos seus diferentes pontos de ebulição, obtendo-se diversos produtos como diesel, querosene de aviação, nafta, gasóleo pesado, gás liquefeito de petróleo (GLP) e resíduo de vácuo. Nas torres de destilação, uma primeira etapa acontece à pressão atmosférica com a elevação da temperatura até aproximadamente 400°C, garantindo-se dessa forma que não haja degradação térmica dos compostos. Posteriormente, os resíduos dessa fase são submetidos a procedimentos de destilação a vácuo, o que diminui o ponto de ebulição dos componentes, permitindo a obtenção de produtos de cadeias mais longas (LEE; KIM; CHEON, 2015; MARIANO, 2001). O óleo diesel final é obtido através da mistura de vários componentes como querosene, nafta pesada, diesel leve e pesado. As proporções desses constituintes são definidas de acordo com as especificações previamente determinadas (FREGOLENTE; FREGOLENTE; MACIEL, 2012).

Nas distribuidoras, o diesel é misturado ao biodiesel na proporção estabelecida pela legislação vigente no país. Após essa adição, o combustível recebe a nomenclatura de óleo diesel

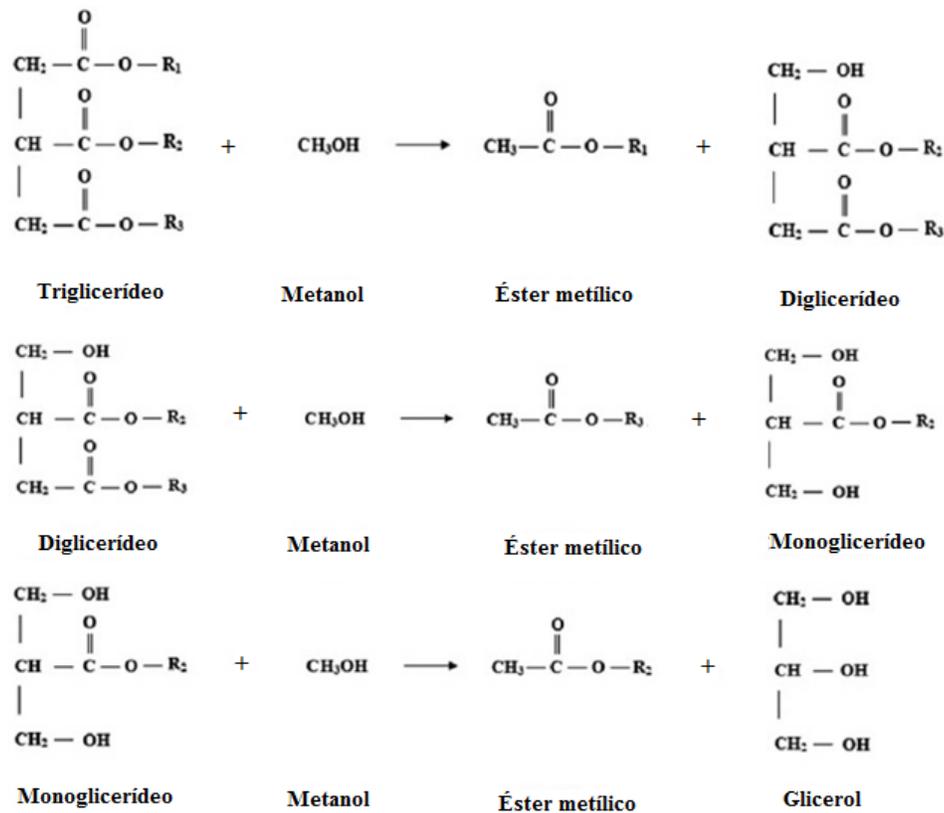
B, sendo ainda evidenciada a porcentagem em volume de biodiesel adicionada à blenda (BX). Dessa forma, um diesel com 10% v/v do biocombustível em sua composição é denominado B10. Além disso, existem especificações de identificação quanto ao teor máximo de enxofre que pode ser de 10 mg kg⁻¹ ou 500 mg kg⁻¹, sendo definidos como S10 e S500, respectivamente. O S10 é usado em grandes centros, já o S500 em regiões de menor densidade populacional.

Com a extensiva atividade de uma elevada frota de caminhões de transporte de carga, o óleo diesel é o combustível mais consumido no Brasil (FARAH, 2013). De acordo com dados apresentados no Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis de 2017, apesar de ter havido uma queda de 5,1% nas vendas do diesel pelas distribuidoras em relação ao ano anterior, foram comercializados 54,3 milhões de m³ do combustível em 2016, o correspondente a 44,9% do total de vendas de derivados de petróleo. Com relação à produção, o óleo diesel ocupou a primeira colocação entre os derivados, com uma participação de 40,5%, sendo seguido pela gasolina que representou 22% dos produtos produzidos. Além disso, o combustível também liderou o ranking entre os derivados energéticos com maior volume importado no ano, contribuindo com 28% da importação total (ANP, 2017a). Este combustível é consumido em maior escala por ser usado em máquinas agrícolas, máquinas pesadas *off roads*, caminhões que transportam quase toda a produção industrial brasileira e ônibus que fazem transportes urbanos e intermunicipais.

Apesar do uso intensivo do diesel mineral, há uma tendência mundial de redução do consumo de combustíveis fósseis e de sua substituição por combustíveis renováveis. Tais fatores ocorrem devido à limitação das reservas de petróleo, à dificuldade de exploração e a questões ambientais relacionadas principalmente ao aquecimento global e a problemas de saúde. Portanto, cabe à sociedade viabilizar o uso destes biocombustíveis. Uma alternativa seria a substituição do biodiesel pelo diesel verde (REZENDE; PASA, 2017; SILVA *et al.*, 2016; SOUSA *et al.*, 2018), que não é oxigenado. Entretanto, os custos de produção são maiores, requerendo também unidades produtivas mais complexas e com maior investimento. No curto prazo, entender os parâmetros que afetam a qualidade do B100 e contorná-las parece ser a alternativa mais viável a ser trabalhada em grande escala para o país. Este estudo é um pequeno esforço para contribuir nessa direção.

2.2 Aspectos gerais do biodiesel

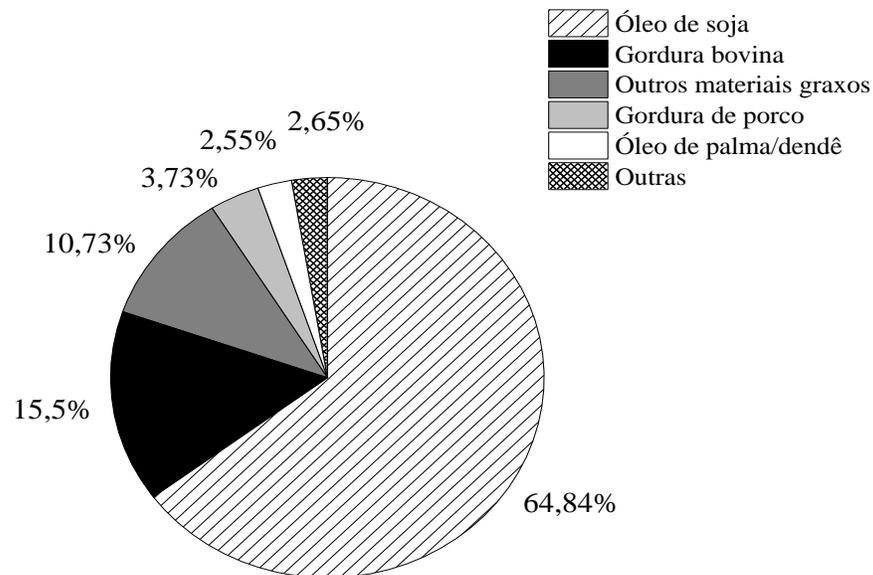
O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, formados a partir de um processo de transesterificação. O procedimento se baseia na reação de um triacilglicerídeo com três moléculas de um monoálcool na presença de um catalisador, com a formação de três monoésteres e uma molécula de glicerol. A reação ocorre em três etapas distintas, sendo que em cada uma delas é consumida uma molécula do álcool e formado um monoéster. Na primeira etapa, há a decomposição do triacilglicerídeo em diglicerídeo, o qual posteriormente forma um monoglicerídeo, que será consumido na terceira etapa para a formação do biodiesel e liberação do glicerol (HERNADEZ; REYES-LABARTA; VALDES, 2010; PINHO *et al.*, 2016). O processo reacional pode ser observado na Figura 2, explicitando as três etapas citadas.



Fonte: Adaptado de SAKTHIVEL; HALDER; GUPTA, 2013.
 Figura 2 - Esquema geral da reação de transesterificação.

Uma grande variedade de matérias-primas pode ser utilizada para a produção de biodiesel, englobando óleos vegetais, gordura animal e óleos residuais, os quais têm como principais componentes os triglicerídeos. A definição do tipo de material base empregado na transesterificação depende, principalmente, de fatores geográficos, os quais definem a disponibilidade do produto (KNOTHE; KRAHL; GERPEN, 2005). O Brasil, apesar de possuir uma ampla biodiversidade, tem a soja como a principal matéria-prima para a produção do biodiesel, devido a sua capacidade instalada e potencial de cultivo e produção. Contudo, outros recursos, como a gordura animal (sebo), têm ganhado destaque devido ao seu baixo valor inicialmente (ANP, 2017b; RAMOS *et al.*, 2017). Hoje, o sebo tem preço similar ao da soja uma vez que tem sido muito usado, mas é importante para aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel, por haver predominância de cadeias saturadas em sua composição. O uso de blendas sebo/soja tem sido a prática mais usual no Brasil.

O perfil nacional de matérias-primas consumidas para a produção de biodiesel pode ser observado na Figura 3, conforme dados disponibilizados no Boletim Mensal de Biodiesel de fevereiro de 2017 pela ANP, referente ao mês de janeiro de 2017.



Fonte: Adaptado de (ANP, 2017b).

Figura 3 - Distribuição de matérias-primas consumidas no Brasil para a produção de biodiesel em janeiro de 2017.

As características do biodiesel produzido são dependentes de propriedades como o grau de insaturação, o comprimento e as ramificações das cadeias dos ácidos graxos que compõe a matéria-prima utilizada (KNOTHE, 2005). Teixeira *et al.* (2010) desenvolveram um estudo no qual analisaram a viscosidade, a massa específica e o ponto de entupimento de filtro a frio de amostras de biodiesel de soja, biodiesel de sebo e do óleo diesel A. Os resultados do estudo, apresentados na Tabela 1, permitem uma comparação entre essas características físico-químicas dos produtos obtidos de origens distintas.

Tabela 1 – Resultados de viscosidade a 40 °C, massa específica a 20 °C e ponto de entupimento de filtro a frio para biodiesel de sebo bovino, biodiesel de soja e óleo diesel A

| Amostra | Viscosidade a 40 °C (mm² s⁻¹) | Massa Específica a 20 °C (kg m⁻³) | Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (°C) |
|--------------------------|--|---|---|
| Biodiesel de sebo bovino | 4,89 | 832,0 | 15 |
| Biodiesel de soja | 4,20 | 845,0 | 4 |
| Óleo diesel A | 3,47 | 801,4 | 10 |

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

Knothe (2005) ressalta que a principal diferença entre o óleo de soja e a gordura animal é o número de insaturações em suas estruturas. Tal característica, além de influenciar diretamente propriedades como ponto de entupimento de filtro a frio e viscosidade, é um fator determinante da estabilidade oxidativa do produto (KNOTHE, 2005). De acordo com a Tabela 2, que apresenta a composição típica dos ácidos graxos que compõe ambas as matérias-primas, o óleo de soja é constituído por mais de 80% de ácidos graxos insaturados, enquanto os mesmos representam 43% da composição da gordura animal (PINHO *et al.*, 2016).

As cadeias poli-insaturadas são mais susceptíveis à oxidação, havendo grande predominância no óleo de soja, conforme mostra a tabela que se segue.

Tabela 2 – Perfil da composição de ácidos graxos típicos do óleo de soja e do sebo (%)

| Ácido graxo | Matéria-prima | |
|---|---------------|----------|
| | Soja (%) | Sebo (%) |
| C14:0 (mirístico) | 1 | 5 |
| C16:0 (palmítico) | 14 | 20 |
| C17:0 (margático) | - | 6 |
| C16:1 <i>cis</i> 9 (palmitoleico) | - | 2 |
| C18:0 (esteárico) | 2 | 26 |
| C18:1 (oleico) | 23 | 36 |
| C18:2 <i>cis/cis</i> 9,12 (linoleico) | 52 | 3 |
| C18:3 <i>cis/cis/cis</i> 9,12,15 (linolênico) | 8 | 4 |
| Saturados (%) | 17 | 55 |
| Monoinsaturados (%) | 23 | 38 |
| Poli-insaturados (%) | 60 | 7 |

Fonte: Adaptado de PINHO *et al.*, 2016.

A alta quantidade dos ácidos saturados palmítico e esteárico proporcionam à gordura animal maiores pontos de fusão e viscosidade quando comparado ao óleo de soja. Associado ao seu grau de saturação, a perda de fluidez a baixas temperaturas do biodiesel produzido com sebo é a principal preocupação quanto ao seu uso como combustível (IMAHARA; MINAMI; SAKA, 2006; TEIXEIRA *et al.*, 2010). Em contrapartida, a composição do óleo de soja, constituído primordialmente por ácidos graxos insaturados, garante melhores condições relacionadas à viscosidade e ao ponto de entupimento a frio, porém, faz com que o biodiesel seja mais propenso a processos de degradação, devido à baixa estabilidade oxidativa dessa estrutura (PINHO; SUAREZ, 2013). Apesar de ambos os tipos de biodiesel apresentarem características desfavoráveis, estas são compensadas pelo uso de misturas binárias entres eles. Dessa forma, o emprego de blendas de sebo e óleo de soja para a obtenção do produto final com óleo diesel é comum em diversas regiões do Brasil, possibilitando a obtenção de um produto mais adequado à comercialização (CAVALCANTI *et al.*, 2016; TEIXEIRA *et al.*, 2010), conforme já mencionado anteriormente.

Com relação aos outros componentes da reação de transesterificação, o álcool mais utilizado é o metanol, o qual é mais reativo e possibilita um processo de purificação mais facilitado

quando comparado com o etanol (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). Dentre os catalisadores, os alcalinos homogêneos, com destaque para o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH), apresentam a melhor relação de custo-benefício, apesar de possuírem desvantagens relacionadas ao seu reaproveitamento e ao alto volume de efluente gerado pelo seu uso (HERNADEZ; REYES-LABARTA; VALDES, 2010; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

O combustível formado por meio desse processo é considerado renovável, não-tóxico e biodegradável. Além disso, devido às características físico-químicas similares ao óleo diesel, o biodiesel pode atuar como seu substituto (KALE; KULKARNI; NANDI, 2014; LIN *et al.*, 2014). De acordo com Demirbas (2009), blendas com até 20% de biodiesel são compatíveis com a maior parte dos equipamentos que utilizam diesel. Contudo, a utilização de misturas com maiores proporções do biocombustível, pode acarretar na necessidade de adaptações, especialmente nos componentes associados ao armazenamento e transporte do combustível (DEMIRBAS, 2009).

As principais diferenças estruturais entre o diesel e o biodiesel são a presença de oxigênio e o maior teor de insaturações no último, as quais variam em quantidade de acordo com o tipo de matéria-prima utilizada em sua produção (PINHO *et al.*, 2016). Além disso, há uma melhoria na eficiência do processo de combustão do biodiesel devido à presença de oxigênio de 10 a 12% em sua estrutura química, reduzindo a emissão de monóxido de carbono (CO) e material particulado (KALE; KULKARNI; NANDI, 2014; LIN *et al.*, 2014). O biodiesel ainda apresenta melhor lubrificidade, devido ao oxigênio presente em sua estrutura e maiores ponto de fulgor e número de cetano, contribuindo com o melhor funcionamento do motor. Em contrapartida, o biocombustível é mais biodegradável, mais higroscópico, possui baixa estabilidade à oxidação e maior tendência à solidificação e à formação de depósitos (DWIVEDI; JAIN; SHARMA, 2011; FREGOLENTE; FREGOLENTE; MACIEL, 2012; KALE; KULKARNI; NANDI, 2014; LEONARDO; VALLE; DWECK, 2017). Um resumo das diferenças entre ambos os combustíveis pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3 – Resumo comparativo das diferenças entre o óleo diesel fóssil e o biodiesel

| Características | Diesel | Biodiesel |
|---------------------------------|--------|-----------|
| Presença de oxigênio | menor | maior |
| Presença de insaturações | menor | maior |
| Teor de enxofre | maior | menor |
| Teor de compostos aromáticos | maior | menor |
| Emissão de monóxido de carbono | maior | menor |
| Emissão de material particulado | maior | menor |
| Lubricidade | menor | maior |
| Ponto de fulgor | menor | maior |
| Número de cetano | menor | maior |
| Biodegradabilidade | menor | maior |
| Estabilidade à oxidação | maior | menor |
| Caráter higroscópico | menor | maior |
| Tendência à solidificação | menor | maior |
| Formação de depósitos | menor | maior |

Fonte: Adaptado de (DWIVEDI; JAIN; SHARMA, 2011; FREGOLENTE; FREGOLENTE; MACIEL, 2012; KALE; KULKARNI; NANDI, 2014; LEONARDO; VALLE; DWECK, 2017; LIN *et al.*, 2014; PINHO *et al.*, 2016).

2.3 Histórico do biodiesel no Brasil

No Brasil, o biodiesel passou a ter atuação efetiva no mercado a partir da criação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), oficializado pela Lei Federal nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005. De acordo com a lei promulgada, até 2008 a adição de 2% de biodiesel ao óleo diesel (B2) seria facultativa, tornando-se compulsória a partir do referido ano. Além disso, fixou-se o volume de 5% (B5) como um percentual mínimo obrigatório de adição em um prazo de 8 anos, contados a partir da data de publicação da lei em janeiro de 2005 (BRASIL, 2005).

Em 2008, foi autorizado o uso de B5 e antecipado o seu prazo de obrigatoriedade em território nacional para 2010. A expansão e importância do biodiesel no mercado brasileiro foi confirmada pelas Leis Federais nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, e nº 13.263, de 23 de março de 2016, que estabeleceram diretrizes para a elevação progressiva do percentual de adição

obrigatório, sendo 6% a partir de julho de 2014 e 7% em setembro do mesmo ano, 8% em março de 2017, 9% em 2018 e 10% em 2019. As leis ainda permitem a elevação até a mistura binária B15, desde que sejam realizados testes e ensaios de validação até 2019, e a utilização de teores de biodiesel mais elevados de forma facultativa em veículos específicos (BRASIL, 2014, 2016). Em novembro de 2017, com a publicação da resolução nº 23, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) antecipou o aumento compulsório para B10 em um ano, com aplicação a partir do dia 1 de março de 2018 (CNPE, 2017).

De acordo com a Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE), com a elevação do percentual em 2%, de B8 para B10, a tendência é que o Brasil produza 5,5 milhões m³ de biodiesel em 2018, o que corresponde a um incremento de 30% quando comparado à produção de 4,2 milhões m³ em 2017 (ABIOVE, 2017). A União Brasileira de Biodiesel e Bioquerosene (Ubrabio) ainda defende que a antecipação no aumento do percentual de biodiesel é uma reivindicação do setor, que conta com grande parte da sua capacidade de produção ociosa. Além disso, consideram a tendência dessa elevação ser uma questão importante ao gerar uma maior participação de biocombustíveis na matriz energética brasileira, visando atingir as metas de redução na emissão de gases do efeito estufa (UBRABIO, 2017).

2.4 Parâmetros de qualidade de diesel e biodiesel

Com a inserção do biodiesel no mercado brasileiro pelas misturas BX, o combustível comercializado passou a apresentar características variáveis, devido às diferenças físico-químicas inerentes ao diesel e o biodiesel (KALE; KULKARNI; NANDI, 2014). Fatores como a matéria-prima utilizada, condições do processo de produção, armazenagem e proporção entre os combustíveis presentes na blenda influenciam diretamente as características do diesel B e, portanto, são determinantes no seu perfil qualitativo. Nesse sentido, para possibilitar a comercialização dos produtos, parâmetros de qualidade específicos foram instituídos, buscando uma maior padronização e controle sobre as propriedades dos combustíveis.

No Brasil, a ANP é a autarquia responsável por determinar os padrões de especificações para os combustíveis comercializados no país. Apesar de transitarem entre os padrões americano (ASTM) e europeu (EN), as especificações brasileiras têm características próprias, as quais tiveram várias readequações desde que foram inicialmente instituídas. De acordo com a publicação do

Banco Nacional de Desenvolvimento (BNDES), a ANP revisou os parâmetros de qualidade do biodiesel, de forma que não restringissem a comercialização do combustível no país, adaptando-os ao cenário brasileiro (BNDES SETORIAL, 2007).

Atualmente, vigoram no Brasil as resoluções ANP nº 50, de 23 de dezembro de 2013, que regulamenta as especificações do óleo diesel, e ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014, a qual discorre sobre os critérios estabelecidos para o biodiesel. Em 2016, foi sancionada a Resolução ANP nº 30, de 23 de junho, que especifica parâmetros, limites e métodos de análise, designando obrigações quanto ao controle de qualidade a serem utilizados para blends de diesel com percentual de até 30% de biodiesel. A Tabela 4 apresenta uma adaptação dos dados coletados no regulamento técnico disponível na legislação, com ênfase nas misturas com o óleo diesel S10, foco deste estudo (ANP, 2013, 2014a, 2016).

Tabela 4 - Especificação do óleo diesel S10 BX a B30

| Característica | Unidade | Limite |
|---|---------------------------------|---|
| Aspecto | | LII ¹ |
| Cor | | Incolor a amarelada; Variações para marrom e alaranjada. |
| Massa específica a 20°C | kg m ⁻³ | 817,8 a 865,0 |
| Viscosidade a 40°C | mm ² s ⁻¹ | 1,9 a 4,1 |
| Teor de Biodiesel, % vol. | % volume | Variação de ± 0,5% |
| Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. | °C | Limites conforme a Tabela 5. |
| Teor de água, máx. | mg kg ⁻¹ | 200 |
| Estabilidade à oxidação, mín. | h | 20 |
| Contaminação total, máx. | mg kg ⁻¹ | 24 |
| Número de acidez, máx. | mg KOH g ⁻¹ | 0,3 |

Nota: ¹ Límpido e isento de impurezas. Fonte: Adaptado de Resolução ANP nº 30, de 23 de junho de 2016 (ANP, 2016).

O ponto de entupimento de filtro a frio possui limites específicos que são determinados de acordo com o perfil climático de cada Estado brasileiro. A Tabela 5 apresenta os limites estabelecidos para este parâmetro, considerando as peculiaridades climáticas regionais.

Tabela 5 - Limites de entupimento de filtro a frio

| Unidades da Federação | Limite máximo (°C) | | | | | | | | | | | |
|--------------------------|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | Jan | Fev | Mar | Abr | Mai | Jun | Jul | Ago | Set | Out | Nov | Dez |
| SP, MG, MS | 12 | 12 | 12 | 7 | 3 | 3 | 3 | 3 | 7 | 9 | 9 | 12 |
| GO, DF, MT, ES, RJ | 12 | 12 | 12 | 10 | 5 | 5 | 5 | 8 | 8 | 10 | 12 | 12 |
| PR, SC, RS | 10 | 10 | 7 | 7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 7 | 7 | 10 |

Fonte: Resolução ANP nº 30, de 23 de junho de 2016 (ANP, 2016).

Em 02 de agosto de 2018, a Resolução ANP nº 30 foi alterada pela Resolução ANP nº 739, na qual fica suspenso o limite mínimo especificado de 20 h da característica "estabilidade à oxidação", devendo ser anotado o valor encontrado em sua análise. De acordo com a nova legislação, a ANP coordenará um estudo para avaliar e subsidiar uma nova especificação para essa característica.

Apesar das especificações quanto à qualidade dos combustíveis, não existem regras e nem um limite de tempo de estocagem e transporte para o óleo diesel após a distribuição, podendo ser armazenado por um longo período de tempo. Dessa forma, para garantir a qualidade dos combustíveis, mesmo que não seja de forma compulsória, orientações quanto a esses procedimentos são dadas com base na norma ABNT NBR 15.512 (ANP, 2012).

De acordo com as legislações pertinentes, ante ao não atendimento às especificações, tanto para os combustíveis puros, como para as misturas comercializadas, os infratores estão sujeitos às penalidades previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999, além das penalidades de ordem civil e penal.

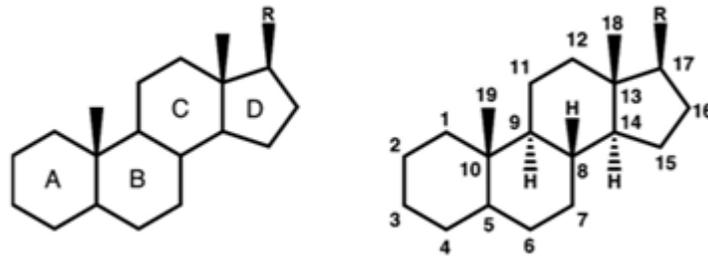
2.5 Não conformidades dos combustíveis

Características dos combustíveis que se apresentam fora dos padrões estabelecidos pelas legislações específicas são consideradas não conformidades, as quais os tornam inadequados para comercialização no país. Tais não conformidades podem estar relacionadas a diversos fatores da cadeia produtiva, como processo de produção, matéria-prima utilizada, condições de armazenamento e tempo de estocagem, além de adulterações.

No ano de 2017, o índice médio de não conformidade de todo óleo diesel consumido no Brasil foi de 3,4% (BIODIESELBR, 2018). O Boletim de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis da ANP, referente ao mês de março de 2018, aponta que a não conformidade mais recorrente foi o teor de biodiesel, representando 58% do total de problemas encontrados. O ponto de fulgor, relacionado ao manuseio e armazenamento mais seguros do produto (BORSATO *et al.*, 2012), aparece na segunda posição (23%), seguido pela destilação (7%) e o teor de enxofre (5%). Contudo, o boletim ressalta que os resultados indicam uma manutenção na tendência de equilíbrio, considerando que os combustíveis possuem percentuais elevados de conformidades (ANP, 2018).

Na prática, de acordo com Pinho *et al.* (2016), houve um aumento significativo de problemas relacionados com a formação de borras e presença de água na fase de transporte e armazenamento do diesel, após a adição compulsória de biodiesel. Ambos os fatores estão relacionados à estrutura molecular distinta entre os combustíveis. O biodiesel apresenta maior potencial higroscópico em relação ao diesel, decorrente da presença do grupo carboxila em sua cadeia. Essa característica aumenta sua polaridade e permite que moléculas de água se associem por meio de ligações de hidrogênio. Dessa forma, é comum observar um acúmulo de água no fundo dos tanques de armazenamento dos combustíveis, o que pode evoluir para problemas mais severos (PINHO *et al.*, 2016).

Além disso, devido à diferença de polaridade, componentes solúveis nos combustíveis puros podem apresentar solubilidade diferenciada na mistura de ambos, gerando um processo de precipitação com a formação das borras. De acordo com Pinho *et al.*, esse fato tem sido recorrente e por muitas vezes está relacionado a substâncias provenientes da matéria-prima empregada na produção do biodiesel adicionado ao diesel, como depósitos de esteroides (BEZERRA; ANTONIOSI, 2015; PINHO *et al.*, 2016). Esses compostos compõem a parte insaponificável dos óleos e gorduras e são considerados sua impressão digital, já que seus tipos e proporções são específicos para cada produto (BEZERRA; ANTONIOSI, 2014; BEZERRA; ANTONIOSI, 2015). A Figura 4 demonstra a estrutura básica dos esteroides, na qual R representa as diferentes cadeias de carbono para os diferentes esteroides.



Fonte: Adaptado de BEZERRA; ANTONIOSI, 2014.

Figura 4 - Representação da estrutura básica dos esteroides.

Bezerra e Antoniosi (2015) identificaram em seu estudo vinte e cinco tipos de esteroides diferentes para matérias-primas distintas por análise cromatográfica. De acordo com os dados, foram observados quinze tipos de esteroides no óleo de soja, sendo o β -sitosterol o mais representativo (47,19%). Em contrapartida, no sebo identificaram-se apenas dois tipos, dos quais o colesterol representa 88,43% de seu conteúdo. Os autores destacam que no processo de transesterificação do biodiesel, esses compostos podem sofrer uma redução devido às condições reacionais serem similares às condições da reação de saponificação, que permite a extração da fração insaponificável onde estão presentes os esteroides livres. O sebo bovino apresentou um resultado de redução representativo quando convertido a biodiesel de 14,61%. Contudo, o óleo de soja apresentou uma pequena redução desses compostos de apenas 5,69% (BEZERRA; ANTONIOSI, 2015).

Como abordado anteriormente, os esteroides podem gerar sedimentos nas blendas de biodiesel e diesel, devido a sua polaridade e relevante concentração no biocombustível. Eles ainda afetam o aspecto e a contaminação total do produto, acarretando em problemas relacionados à formação de gomas, desgaste dos componentes de armazenamento e do motor e entupimento dos filtros e linhas de transmissão do combustível. Bezerra e Antoniosi (2015) ainda detalham que os processos de deposição estão mais diretamente relacionados a esteroides conjugados a moléculas de glicose. Contudo, ressaltam que a conjugação ocorre com facilidade devido à característica dinâmica dos esteroides, o que contribui para a intensificação da sedimentação (BEZERRA; ANTONIOSI, 2014; BEZERRA; ANTONIOSI, 2015). Ressalta-se que não existe na legislação nenhum parâmetro direto para a quantificação de esteroides.

Nesse sentido, a avaliação das não conformidades permite uma predição e associação com os problemas que podem ocorrer em automóveis e tanques de estocagem. Acredita-se que um trabalho mais significativo de monitoramento da qualidade do B100, antes deste ser misturado ao

diesel A seria de grande valia para garantir a qualidade do BX, não ficando o monitoramento apenas concentrado na avaliação da qualidade do diesel B – BX. Garantir a qualidade do BX e do B100 é importante não só para os automóveis a diesel como caminhões e ônibus, mas principalmente para os veículos fora de estrada (*off roads*), como máquinas pesadas de mineração, construção civil, agrícolas, etc. Esses tipos de veículos possuem custos muito elevados e ao sofrerem danos, causam grandes prejuízos aos seus proprietários.

2.6 Estabilidade das blendas de diesel/biodiesel

A estabilidade do combustível está relacionada a sua capacidade de resistência a condições adversas sob as quais ele pode ser submetido. A preocupação em torno do tema é recorrente, uma vez que processos de degradação podem gerar intercorrências no funcionamento de motores que se utilizam desse produto (FREGOLENTE; FREGOLENTE; MACIEL, 2012; LEUNG; KOO; GUO, 2006; SCHLEICHER *et al.*, 2009). Em 1991, Batts e Fathoni já davam ênfase à crescente instabilidade de combustíveis líquidos, principalmente o óleo diesel, o que consideravam ainda mais iminente com a inserção de fontes alternativas na matriz energética mundial (BATTS; FATHONI, 1991).

Variáveis químicas e físicas são fatores determinantes dos processos de decomposição dos combustíveis. Dentre as variáveis químicas, que são relacionadas ao produto, incluem-se o tipo de combustível, seu processamento, composição e aditivos. Com relação às propriedades físicas, associadas às condições operacionais, destacam-se: temperatura, pressão, umidade e fluxo de calor (LIN; TAVLARIDES, 2013).

Em seu estudo, Batts e Fathoni (1991) detalham que a degradação pode se manifestar de formas distintas, podendo ser identificadas por alterações na cor do produto, formação de materiais insolúveis, desenvolvimento de depósitos e incrustações, mudanças na eficiência de combustão e compatibilidade com outros combustíveis, além de alterações em suas propriedades físico-químicas. Os autores afirmam ainda que a degradação dos combustíveis pode desencadear falhas, mau funcionamento e baixa performance do motor, aumentando os custos de manutenção e gerando perdas a longo prazo (BATTS; FATHONI, 1991).

Os tópicos seguintes discorrem sobre os possíveis processos de degradação relacionados à estabilidade oxidativa e hidrolítica, as quais, segundo Srivastava e Prasad (2000), são responsáveis

pelos principais problemas associados ao armazenamento a longo prazo (SRIVASTAVA; PRASAD, 2000). Ainda são apresentados os processos de degradação térmica e por microrganismos, que são fatores com efetiva contribuição para a deterioração das misturas de diesel e biodiesel.

2.6.1 Degradação oxidativa

Durante o período de transporte e armazenamento, fatores como oxigênio, temperatura, umidade, traços de metais, peróxidos, luz e pressão podem atuar como iniciadores do processo de degradação do combustível por oxidação (KNOTHE, 2007; KUMAR, 2017; ØSTERSTRØM *et al.*, 2016). Leonardo, Valle e Dweck (2017) afirmam que a estabilidade oxidativa do diesel é influenciada diretamente pela sua composição química, com destaque para os hidrocarbonetos aromáticos, olefinas e compostos orgânicos reativos que contenham heteroátomos, como por exemplo, enxofre, nitrogênio ou oxigênio (LEONARDO; VALLE; DWECK, 2017). No caso das blends de diesel/biodiesel, o produto proveniente de petróleo é considerado um combustível mais estável, enquanto o biodiesel sofre com processos de oxidação mais facilmente (PINHO *et al.*, 2016). Esse comportamento é mais acentuado, quanto maior é o teor de biodiesel na blenda.

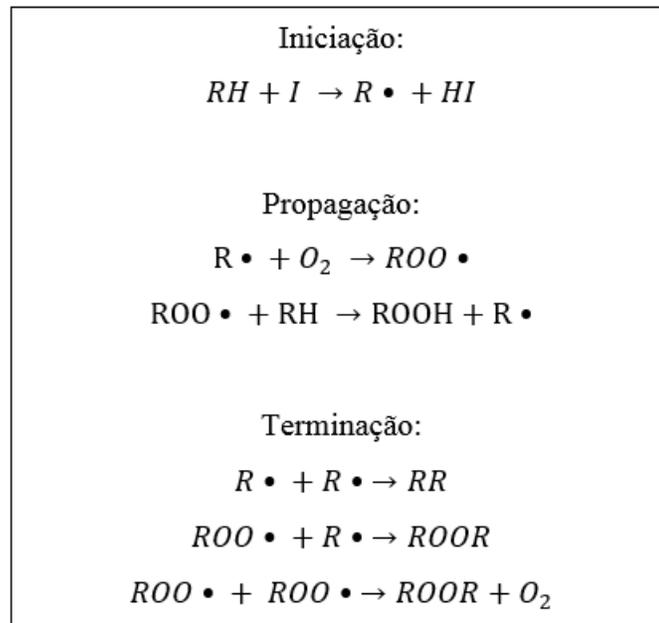
A maior susceptibilidade a processos oxidativos do biodiesel, está associada à grande presença de instaurações na estrutura das cadeias carbônicas dos ésteres que o constituem, as quais estão presentes em grande parte dos ácidos graxos utilizados para produção do biocombustível no Brasil (PINHO *et al.*, 2016). Como descrevem Orterstrom *et al.* (2016), o início da oxidação ocorre no grupo CH₂ em posição alílica (adjacente) às duplas ligações da cadeia carbônica. Portanto, quanto maior o número e o grau de conjugação das insaturações presentes na matéria-prima, mais vulnerável ao ataque dos radicais livres será o combustível (KUMAR, 2017; PINHO *et al.*, 2016). Assim, as diferentes combinações dos ésteres aquílicos no biodiesel resultam em ampla variação de estabilidades oxidativas, como pode ser observado na Tabela 6, que apresenta os valores encontrados para alguns ésteres metílicos. Conforme esperado, os dados demonstram que aqueles compostos que possuem uma maior quantidade de ligações duplas, apresentam uma estabilidade à oxidação menor.

Tabela 6 – Estabilidade oxidativa de alguns ésteres metílicos

| Éster metílico | Nº de carbono:insaturação | Estabilidade oxidativa a 110°C (período de indução – h) |
|----------------|---------------------------|--|
| Laurato | 12:00 | > 40 |
| Miristato | 14:00 | > 40 |
| Palmitato | 16:00 | > 40 |
| Palmitoleato | 16:01 | 2,1 |
| Estearato | 18:00 | > 40 |
| Oleato | 18:01 | 2,5 |
| Ricinoleato | 18:01 OH | 1,6 |
| Linoleato | 18:02 | 1,0 |
| Linolenato | 18:03 | 0,2 |

Fonte: Adaptado de (ZULETA *et al.*, 2012).

A degradação por oxidação ocorre a partir de uma série de reações na presença de oxigênio, com etapas de oxidação e polimerização, as quais são subdivididas nas fases de iniciação, propagação e terminação (DWIVEDI; JAIN; SHARMA, 2011; KUMAR, 2017; PINHO *et al.*, 2016). Durante a iniciação do processo, a oxidação é lenta e é caracterizada pela remoção de hidrogênio do éster de cadeia insaturada. Essa etapa é desencadeada por espécies iniciadoras (I) (luz, calor, umidade ou metais) que provocam a clivagem homolítica dos ésteres (RH) nos grupos alílicos, gerando radicais livres (R•) (KUMAR, 2017; ØSTERSTRØM *et al.*, 2016), conforme mostra a Figura 5. A propagação da degradação, também chamada de fase de peroxidação, é rápida e se dá pela presença de oxigênio atmosférico, o qual é consumido de forma acelerada (KUMAR, 2017). Nessa etapa moléculas de oxigênio se ligam aos radicais livres, formando um radical peróxido (ROO•), que, por sua vez, reage com outra molécula de ésteres (RH), obtendo-se um hidroperóxido (ROOH) e outro radical livre (R•), reiniciando o ciclo (ØSTERSTRØM *et al.*, 2016). A terminação ocorre com a presença de um antioxidante ou pela recombinação de radicais que gera compostos estáveis de alta massa molecular, formadores de depósitos e causadores de obstruções (KNOTHE, 2007; ØSTERSTRØM *et al.*, 2016; PINHO *et al.*, 2016). O processo geral de oxidação está representado na Figura 5.



Fonte: Adaptado de ÁVILA, 2009; CZARNOCKA; ODZIEMKOWSKA; INDUSTRY, 2015.

Figura 5 - Esquema do processo geral de oxidação do biodiesel.

Na Figura 6 tem-se um maior detalhamento da formação de estruturas radicalares em cadeias poli-insaturadas, como é comum no óleo de soja, por exemplo. Embora haja uma menção a hidrocarbonetos, pode ser aplicável aos ésteres metílicos, como no caso do biodiesel. Ao comparar as Figura 6 (a), (b) e (c) observa-se que quanto maior o número de insaturações presentes, maior o número de estruturas de ressonância possíveis. Quanto maior o número de estruturas de ressonância, mais estável é aquele tipo de radical, aumentando a sua vida útil e a probabilidade de recombinação, dando origem a produtos poliméricos do tipo goma.

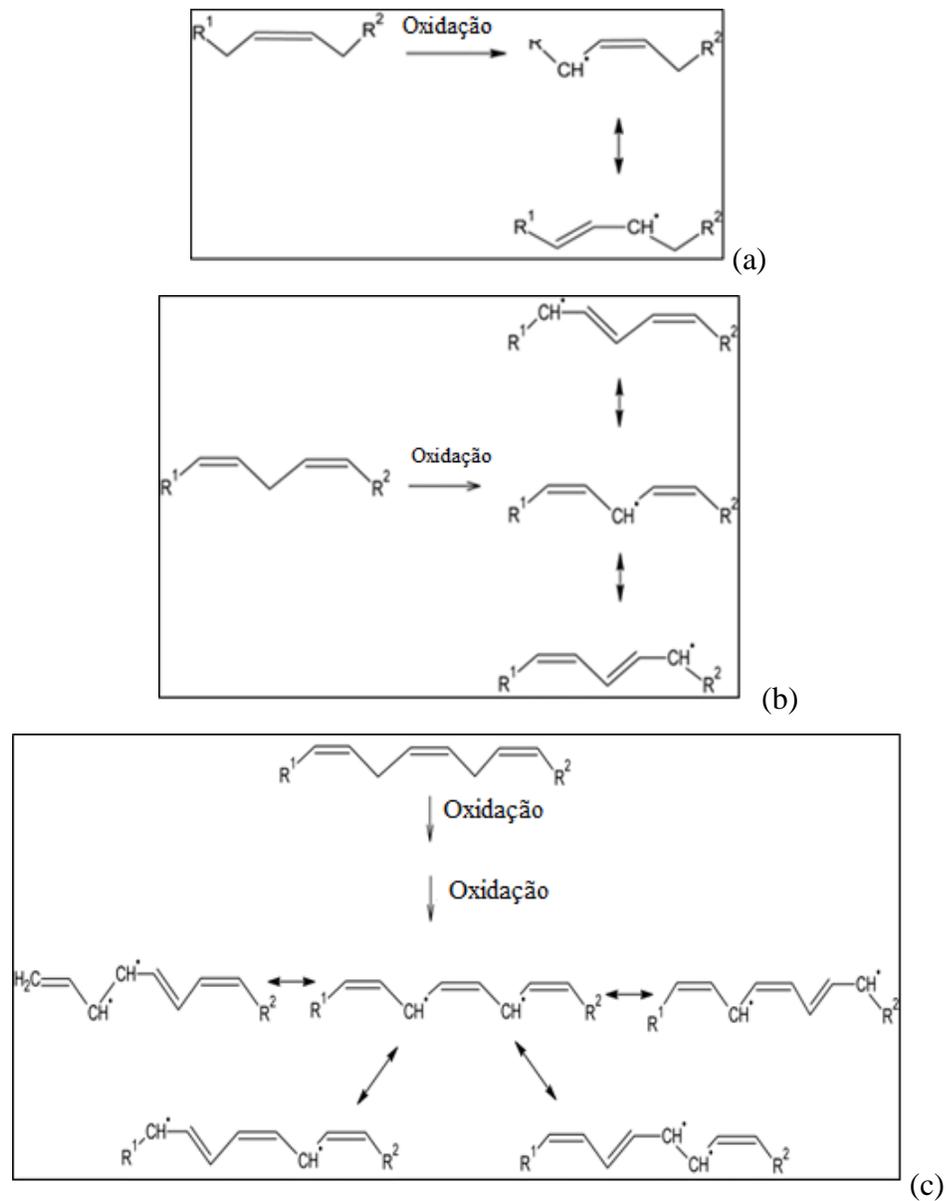
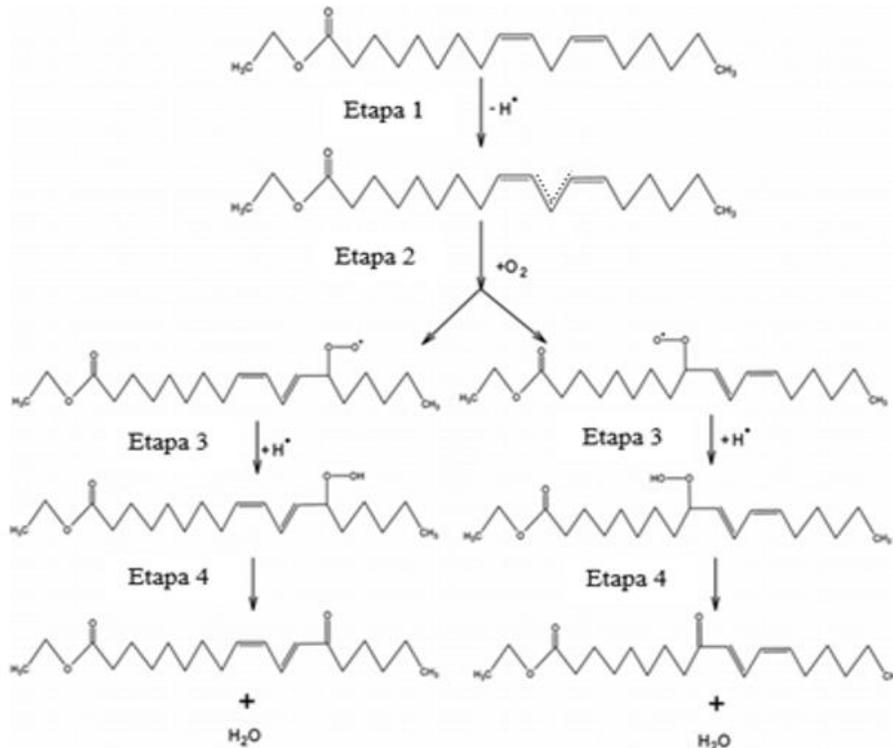


Figura 6 – Estruturas de ressonância possíveis para cadeias insaturadas contendo: (a) uma insaturação, (b) duas insaturações e (c) três insaturações.

Na fase de terminação, a decomposição dos peróxidos ultrapassa sua formação, enquanto os hidroperóxidos sofrem reações como fissão, dimerização e rearranjo e formam compostos secundários variados como aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos e álcoois (KNOTHE, 2007; ØSTERSTRØM *et al.*, 2016; PINHO *et al.*, 2016). A Figura 7 mostra a decomposição do hidroperóxido formado pela oxidação radicalar do éster linoleato de etila. Nesse processo, há a formação de cetona, outro produto oxigenado que aumenta a condutividade do combustível. Na etapa 1, há a liberação do hidrogênio no grupo alílico; o ataque de O_2 , criando radicais peróxidos

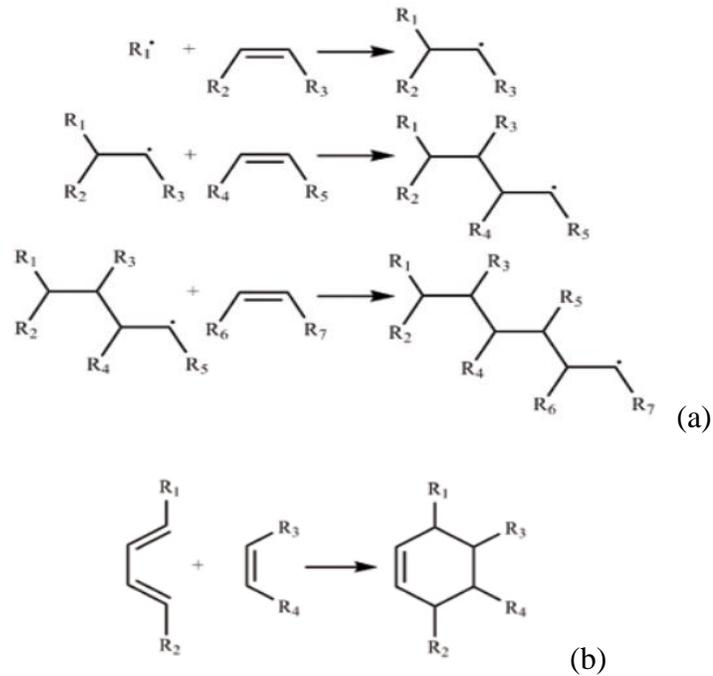
intermediários, ocorre na etapa 2; posteriormente, observa-se a formação de monohidroperóxido (etapa 3); e, finalmente na etapa 4, ocorre sua decomposição, formando produtos oxigenados e água (MONIRUL *et al.*, 2015).



Fonte: Adaptado de MONIRUL *et al.*, 2015.

Figura 7 – Esquema da oxidação radicalar do éster linoleato de etila.

Os radicais também podem se polimerizar, pela adição às duplas remanescentes (ÁVILA, 2009; KUMAR, 2017; ØSTERSTRØM *et al.*, 2016). Esse processo tem como resultado compostos de massa molecular elevada e insolúveis no combustível, conforme mostram Zuleta *et al.* (2012), cujas figuras estão apresentadas a seguir. Na Figura 8 (a), observa-se o processo de polimerização vinílica, na qual um radical alílico é adicionado diretamente a uma ligação dupla, formando uma ligação C-C e outro radical livre. Esse radical ataca outra molécula, aumentando a massa molecular do oligômero. Quando há a formação de anéis aromáticos (Figura 8 (b)), o processo de polimerização se dá por meio da reação de Diels-Alder.



Fonte: (ZULETA *et al.*, 2012)

Figura 8 – Formação de oligômeros por (a) polimerização vinílica e (b) reação de Diels-Alder.

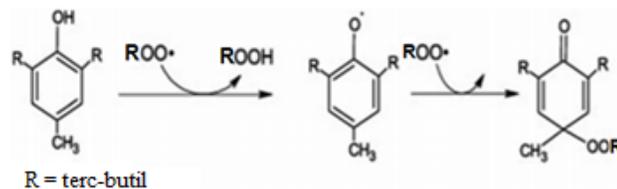
Além da formação de depósitos dos produtos da oxidação e polimerização, o que gera entupimentos em partes do motor e dos tanques de armazenamento, esse processo de degradação acarreta em alterações significativas na qualidade do combustível (LEONARDO; VALLE; DWECK, 2017). Diversos estudos demonstram que a elevação da viscosidade e da acidez está diretamente relacionada com a degradação do combustível, portanto, são consideradas propriedades indicativas do estado de conservação do produto (CHRISTENSEN; MCCORMICK, 2014; DANTAS *et al.*, 2011; KNOTHE, 2007; KUMAR, 2017; LEUNG; KOO; GUO, 2006; SALUJA; KUMAR; SHAM, 2016).

O aumento da acidez deve-se à quebra das cadeias dos ésteres alquílicos de ácidos graxos, aumentando a quantidade de ácidos graxos livres na solução (LEUNG; KOO; GUO, 2006). Kumar (2017) explica ainda que nas reações secundárias de oxidação, o hidroperóxido pode sofrer reações complexas, incluindo a formação de aldeídos mais reativos que se oxidam gerando ácidos. Em relação à viscosidade, sabe-se que quanto maior o grau de saturação e o tamanho da cadeia do produto, maior será seu valor. Portanto, seu aumento é resultado de reações de condensação envolvendo as ligações duplas, onde há a formação de compostos saturados de cadeia longa, assim como, gomas e polímeros. Autores também relatam que durante a oxidação do combustível, ocorre

a isomerização das ligações duplas, geralmente de cis para trans, o que também contribui para o incremento na viscosidade (KUMAR, 2017; SALUJA; KUMAR; SHAM, 2016).

Além das variações na acidez e na viscosidade, Kumar (2017) atribui à degradação do combustível, o aumento da densidade, do número de cetano e do valor de peróxido. Em seu estudo, o autor ainda demonstra que a oxidação do biodiesel afeta a performance e as emissões do motor. Dentre os fatores mais marcantes, observou-se que há um aumento no consumo de combustível, como consequência da elevação da densidade, do número de cetano e da quantidade de oxigênio na solução. Além disso, esses fatores incrementam a emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x), enquanto reduzem a liberação de monóxido de carbono (CO) (KUMAR, 2017).

O processo de oxidação pode ser retardado, contudo não há a possibilidade de ser completamente impedido. Dessa forma, existem diversas medidas para a prevenção desse tipo de degradação, como evitar o contato com o ar ou com elevadas temperaturas. Porém, essas abordagens nem sempre são viáveis, o que torna o emprego de antioxidantes uma alternativa proeminente (KNOTHE, 2007). Na presença desses produtos, os radicais livres formados reagem primeiramente com esses compostos enquanto estão disponíveis, retardando o início da oxidação do combustível. À medida que há uma depleção na quantidade de antioxidante, o produto é afetado e se desenvolve a degradação. O processo de estabilização dos radicais por antioxidantes pode ser observado na Figura 9. Os radicais peróxidos formados ($ROO\bullet$) consomem o hidrogênio abstraído da estrutura química do antioxidante. Posteriormente, são criados radicais intermediários estáveis com deslocalização moderada, o que dificulta a oxidação nos combustíveis.



Fonte: Adaptado de MONIRUL *et al.*, 2015.

Figura 9 – Reação de estabilização de radicais por meio de antioxidantes.

Os antioxidantes podem ser naturais, como tocoferóis, carotenoides, ácido ascórbico e flavonoides, ou sintéticos, dentre os quais destacam-se: hidroxianisol butilado (BHA), hidroxitolueno butilado (BHT), terc butil hidroquinona (TBHQ) e galato de propila (PG), pirogalol (PA) (KUMAR, 2017). Karavalakis *et al.* (2011) desenvolveram um estudo, no qual compararam a eficiência de diferentes antioxidantes sintéticos sobre o

envelhecimento acelerado por Rancimat de blendas de diesel e biodiesel. De acordo com os resultados obtidos, PA, PG, BHT e BHA foram os mais eficientes na preservação das blendas, enquanto PA, PG e TBHQ apresentaram os melhores resultados para o biodiesel puro (KARAVLAKIS, *et al.*, 2011).

2.6.2 Degradação por umidade

A presença de água na solução do combustível pode gerar processos degradativos em diferentes fases de sua cadeia produtiva, incluindo a produção, o transporte e o armazenamento do produto. Conforme descrito em tópicos anteriores, o biodiesel apresenta um caráter mais higroscópico que o diesel. Essa característica se deve aos seus grupos carboxila (O=C-O-) de ésteres que lhe conferem maior polaridade, podendo apresentar uma capacidade de absorção de água de 10 a 15 vezes maior do que o diesel, no qual predominam hidrocarbonetos (CAVALCANTI *et al.*, 2016; FREGOLENTE; FREGOLENTE; MACIEL, 2012; KUMAR, 2017).

Fregolente *et al.*(2012) afirmam que a higroscopicidade pode ser intensificada dependendo da temperatura e da umidade relativa do ambiente, além de ser altamente dependente da proporção das blendas. Dessa forma, à medida que o biodiesel é adicionado ao diesel, há um aumento na capacidade de retenção de água da blenda, o que também varia de acordo com as condições climáticas às quais o produto é submetido (FREGOLENTE; FREGOLENTE; MACIEL, 2012).

Um estudo desenvolvido por He *et al.* (2007) demonstrou que à medida que a temperatura é elevada, há também um aumento na taxa de absorção de água. Os autores afirmam que isso deve desencadear um fenômeno no qual a água é absorvida em temperaturas mais altas e depois precipita quando a temperatura diminui (HE *et al.*, 2007).

Outro fator relacionado à suscetibilidade à retenção da umidade é a presença de produtos intermediários da reação de transesterificação (mono- e diglicerídeos). Porque um monoglicerídeo tem dois grupos OH livres e um diglicerídeo tem um grupo OH livre, além das carboxilas. Nesse sentido, quanto maior a eficiência de produção do biodiesel, com menor teor dos intermediários ou até da glicerina livre que possui três OH livres, menor será a capacidade de absorção de água (SRIVASTAVA; PRASAD, 2000). As estruturas químicas desses compostos pode ser observada na Figura 10.

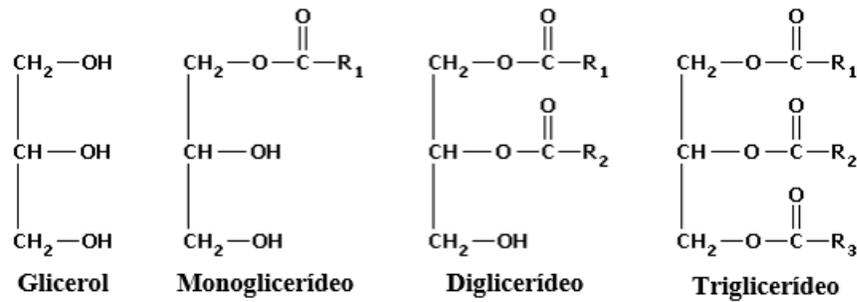
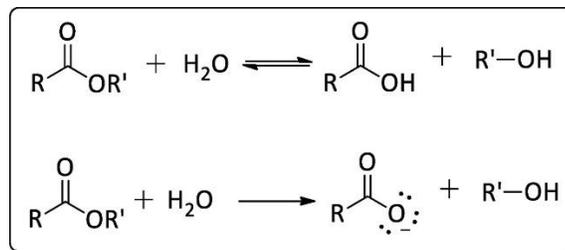


Figura 10 – Estruturas do glicerol, mono-, di- e triglicerídeo.

Em relação às matérias-primas utilizadas para a fabricação do biodiesel, o estudo desenvolvido por He *et al.* (2017), no qual foi avaliada a capacidade de absorção de água de biodieseis produzidos com soja, canola e mostarda amarela, demonstrou não haver diferenças significativas de higroscopicidade entre os produtos (HE *et al.*, 2007).

Atadashi *et al.* (2011) abordam em seu trabalho tanto os efeitos da água na reação de transesterificação e refino do biodiesel, como na qualidade do combustível final. Na etapa de produção, os autores chamam a atenção para a importância da escolha de matérias-primas de qualidade, que apresentem baixa quantidade de ácidos graxos livres, os quais podem ser formados pela hidrólise dos ésteres na presença de água, conforme mostra a Figura 11.



Fonte: CAVALCANTE *et al.*, 2015.

Figura 11 – Hidrólise dos ésteres metílicos, constituintes do biodiesel.

Durante o processo de transesterificação por catálise alcalina, os ácidos graxos livres reagem com o catalisador formando sabão, o que além de reduzir o rendimento da reação, dificulta os processos de purificação. Os hidróxidos de sódio e potássio também reagem com o álcool utilizado na reação (formando metóxidos) e formam moléculas de água, o que intensifica os efeitos negativos. Quando são utilizados catalisadores heterogêneos, os efeitos da água e dos ácidos graxos livres são minimizados, embora a taxa de reação também possa ser reduzida. Dessa forma, os

autores salientam a importância do emprego de matérias-primas refinadas de alta qualidade, o que contribui com a produção de um biodiesel com bons rendimentos e propriedades físico-químicas comparáveis ao diesel (ATADASHI *et al.*, 2012).

Em relação à qualidade do combustível a ser comercializado, Ikwuagwu *et al.* (2000) e Cavalcanti *et al.* (2016) destacam que a incorporação de água à massa do combustível deve causar considerável degradação e diminuir a estabilidade do material (IKWUAGWU; ONONOGBU; NJOKU, 2000). Isso ocorre devido à hidrólise dos ésteres de cadeias longas, que libera ácidos graxos livres e eleva a acidez do produto (Figura 11) (KUMAR, 2017; SUNDUS; FAZAL; MASJUKI, 2017). Como consequências diretas, observa-se o aumento da corrosividade que gera degradação dos materiais metálicos e poliméricos em contato com o combustível degradado, promovendo falhas e entupimentos no motor (SUNDUS; FAZAL; MASJUKI, 2017).

Em condições críticas, com a presença de umidade acima do ponto de saturação, há ainda o processo de separação de fases, promovendo o acúmulo de água no fundo dos tanques (HE *et al.*, 2007; IKWUAGWU; ONONOGBU; NJOKU, 2000). Além disso, pode-se destacar também a diminuição do calor de combustão e a tendência à formação de cristais de gelo em temperaturas próximas a 0°C, o que promove pontos de nucleação e aceleram o congelamento do combustível (ATADASHI *et al.*, 2012; DEMIRBAS, 2009; LEUNG; KOO; GUO, 2006; SUNDUS; FAZAL; MASJUKI, 2017). Adicionalmente, a água livre promove o crescimento de colônias de microrganismos que, devido ao seu metabolismo, contribuem para a elevação do teor de água e corroboram para a danificação do motor (ATADASHI *et al.*, 2012; FREGOLENTE; FREGOLENTE; MACIEL, 2012; PINHO *et al.*, 2016).

Apesar de contribuir com a diminuição da qualidade do combustível, a degradação hidrolítica é pouco explorada, uma vez que considera-se que seus efeitos são menos importantes quando comparados a outros fatores como a exposição ao ar e a elevadas temperaturas (HE *et al.*, 2007; LEUNG; KOO; GUO, 2006). Ressalta-se que Atadashi *et al.* (2012) afirmam que a presença de água é um fator mais crítico do que a presença de ácidos livres na matéria-prima, uma vez que acelera a hidrólise, incrementando o número dessas espécies químicas. Além disso, a água é um componente importante em vários outros processos degradativos, principalmente em armazenamentos de longo prazo (ATADASHI *et al.*, 2012; HE *et al.*, 2007; PINHO *et al.*, 2016).

2.6.3 Degradação microbiológica

Apesar da biodegradabilidade ser vista como uma das vantagens do biodiesel no tangente a questões ambientais, ela pode se apresentar como um fator negativo, uma vez que corrobora para a diminuição da estabilidade do combustível ainda em uso. Esse processo de degradação depende do metabolismo dos microrganismos e das condições ambientais as quais os produtos estão submetidos (BÜCKER *et al.*, 2011; LEUNG; KOO; GUO, 2006).

O biodiesel se destaca pela maior biodegradabilidade em relação ao diesel (LEUNG; WU; LEUNG, 2010; TSOUTSOS *et al.*, 2010). Estudos demonstram que 98% do biodiesel pode ser degradado biologicamente em três semanas, enquanto o diesel apresenta uma decomposição de 50% do seu volume no mesmo período (LEUNG; KOO; GUO, 2006). Portanto, blendas com maiores teores do biocombustível apresentam um processo de degradação mais rápido e fácil (BÜCKER *et al.*, 2011). De acordo com Schleicher *et al.* (2007), esse aumento é explícito e pode estar relacionado a uma maior disponibilidade de carbono ou à possibilidade de cometabolizarem substratos. Bento *et al.* (2016) acrescentam que o aumento da contaminação bacteriana se relaciona com o baixo teor de enxofre, devido à diminuição de compostos sulfurados e adição de outros que sejam mais biodegradáveis (BENTO *et al.*, 2016). Além disso, os autores afirmam que a mistura de biodiesel ao diesel na proporção de 10% em volume resulta em um crescimento de microrganismos três vezes maior que em diesel puro (SCHLEICHER *et al.*, 2009).

Organismos do gênero *Candida*, *Rhodotorula*, *Aspergillus*, *Paecilomyces*, *Fusarium*, *Hormoconis*, *Penicillium* e *Alternaria* podem estar presentes nas blendas e desencadear o processo de decomposição biológica (BÜCKER *et al.*, 2011). O desenvolvimento e a proliferação desses seres se dão desde que haja um conjunto de condições propícias para que isso ocorra. A água é um fator primordial para seu crescimento, sendo essencial, mesmo em pequenas quantidades. De acordo com Yemashova *et al.* (2007), 1% de água é o suficiente para o crescimento microbiológico, o que ainda, após estabelecido, favorece uma maior acumulação de água devido ao metabolismo celular (PINHO *et al.*, 2016; YEMASHOVA *et al.*, 2007). Yemashova *et al.* (2007) ressaltam que essa pode ser considerada uma das principais condições ambientais limitantes para o desenvolvimento de microrganismos no combustível.

Além da presença de umidade, intensificada pela adição do biodiesel ao diesel por sua maior higroscopicidade, outros fatores característicos da solução favorecem o desenvolvimento dos

microrganismos no produto. Dentre esses fatores, destaca-se a presença de nutrientes como cálcio, sódio, potássio e fósforo, que podem ser provenientes tanto dos catalisadores utilizados no processo reacional, como da água de lavagem empregada na neutralização do biocombustível (PINHO *et al.*, 2016). Estudos ainda associam a disponibilidade de nutrientes com os aditivos empregados nos combustíveis, como por exemplo, os organonitrogenados e organofosforados (BENTO *et al.*, 2016). Além disso, temperatura, pH e oxigênio influenciam no crescimento e proliferação. Contudo, em relação a esses fatores os organismos conseguem se desenvolver em condições diversas, compreendendo uma faixa de pH de 4 a 9 e temperatura de 4 a 60°C ou superior, e podendo ser dependentes ou não da presença de oxigênio (aeróbios, facultativos ou anaeróbios) (PINHO *et al.*, 2016; YEMASHOVA *et al.*, 2007).

O desenvolvimento dos microrganismos gera efeitos deletérios aos combustíveis, afetando suas propriedades físico-químicas e desencadeando uma variedade de problemas operacionais, que acarretam em perdas econômicas (BÜCKER *et al.*, 2011). Pinho *et al.* (2012) destacam o aparecimento do biofilme que se forma nas superfícies dos tanques e motores, e se relacionam ao entupimento e desgaste dos filtros e linha de combustível, o que danifica o sistema de injeção do veículo (FREGOLENTE; FREGOLENTE; MACIEL, 2012; PINHO *et al.*, 2016). Em casos mais agravados, observa-se a formação de depósitos que provocam um aumento da turbidez, identificados como sedimentos biológicos (PINHO *et al.*, 2016; SCHLEICHER *et al.*, 2009). Os autores destacam ainda que esse tipo de degradação biológica reduz o pH da fase aquosa e contribui para diminuição da estabilidade oxidativa, uma vez que promove a liberação de compostos ácidos e oxigenados (PINHO *et al.*, 2016). Tal efeito leva a um processo de corrosão de metais que compõe os equipamentos, com destaque para ferro e aço (FREGOLENTE; FREGOLENTE; MACIEL, 2012). A Figura 12 mostra a formação de borras bióticas no combustível, que afetam componentes do motor e dos tanques de armazenamento e transporte.



Fonte: BENTO; ANTONIOSI, 2016.

Figura 12 – Borras formadas por degradação microbiológica.

Atadashi *et al.* (2012) salientaram que as taxas de degradação microbiológica são maiores que as taxas de hidrólise, podendo ser mais relevantes na redução da qualidade do produto. Contudo, tanto a degradação por hidrólise, quanto os processos de oxidação são reforçados pelo crescimento dos microrganismos que encontram condições adequadas na solução (ATADASHI *et al.*, 2012; SCHLEICHER *et al.*, 2009).

Estratégias para evitar a proliferação de microrganismos nos combustíveis podem ser aplicadas por meio da adoção de práticas simples, como medidas de manutenção, por exemplo, a drenagem diária da água acumulada no fundo dos tanques, monitoramento frequente e o uso de biocidas específicos (BENTO *et al.*, 2016; BÜCKER *et al.*, 2011).

Os biocidas são compostos orgânicos ou inorgânicos utilizados para desinfetar ou esterilizar superfícies, assim como preservar produtos, evitando a degradação microbiana. Eles podem ser utilizados de forma contínua com atuação preventiva ou por tratamentos de choque para remediação. A efetividade de diferentes biocidas é altamente dependente dos gêneros e das espécies de microrganismos, assim como das propriedades físico-químicas do meio. Portanto, diversos estudos são desenvolvidos em todo o mundo na busca por um biocida mais apropriado, que garanta a manutenção da qualidade do produto (BAUTISTA *et al.*, 2016; YEMASHOVA *et al.*, 2007).

Os biocidas adotados devem matar os microrganismos no combustível e na fase aquosa, ter uma atuação ampla, agindo contra fungos e bactérias aeróbias e anaeróbias, preservar seu efeito de inibição na presença de outras substâncias que possam estar presentes no produto, não afetar as especificações do combustível, não ser corrosivos, ter baixo custo, ser seguros para a saúde humana, ser estável e apresentar baixo impacto ambiental (BENTO; ANTONIOSI, 2016; ZIMMER *et al.*, 2013). Atualmente, produtos baseados em isotiazolidina (MIT/CMIT) e em oxazolidina, aprovados por organismos internacionais, são amplamente utilizados, apesar de haver restrições em determinados países (ZIMMER *et al.*, 2013).

2.6.4 Degradação térmica

A temperatura é outro fator relevante ao se considerar processos degradativos de diesel, biodiesel ou das blends. Temperaturas elevadas ou muito baixas interferem nas propriedades físico-químicas dos combustíveis, gerando problemas severos aos motores. Apesar disso, Lin e Tavlarides (2013) atestam que a estabilidade térmica do diesel é pouco explorada quando comparada às outras fontes de instabilidade do produto (LIN; TAVLARIDES, 2013).

De acordo com Lin e Tavlarides (2013), há uma significativa formação de depósitos sólidos quando os combustíveis são submetidos a temperaturas elevadas. Kumar (2017) afirma, por exemplo, que a polimerização térmica dos ésteres é significativa em temperaturas de 250 à 300°C ou acima. O autor ressalta que esse efeito não influencia a estabilidade durante a estocagem, onde as temperaturas são mais amenas. Contudo, no motor o combustível é submetido a altas temperaturas repetidamente antes de ser consumido pela combustão, o que pode gerar efeitos nocivos associados a esse tipo de degradação (KUMAR, 2017). Autores pontuam que essa decomposição pode ser diagnosticada, além dos depósitos formados, pela alteração na cor, nas propriedades físicas e químicas, e na eficiência de combustão (LIN; TAVLARIDES, 2013).

Leung *et al.* (2006) demonstraram em seu estudo que há um incremento na degradação do biodiesel, à medida que se aumenta a temperatura. Os pesquisadores observaram que as amostras submetidas à temperatura de 4°C apresentaram a menor taxa de degradação, enquanto aquelas submetidas à 40°C obtiveram os maiores resultados. No estudo ainda foi obtida uma correlação positiva entre a elevação da temperatura e o aumento da acidez das amostras, aspecto que confirma a tendência observada de decomposição do produto (KNOTHE, 2007; KUMAR, 2017; LEUNG; KOO; GUO, 2006; SALUJA; KUMAR; SHAM, 2016). Os resultados foram intensificados quando as amostras foram expostas ao ar atmosférico, comprovando que temperatura e exposição ao oxigênio tem efeitos mais severos quando associados. Isso ocorre porque os fatores contribuem para a auto-oxidação concomitantemente (LEUNG; KOO; GUO, 2006).

Leonardo, Valle e Dweck (2017) também evidenciaram a maior formação de sedimentos no combustível relacionada ao aumento na temperatura, demonstrando em seu trabalho que a massa de frações pesadas formadas à 110°C foi duas vezes maior do que a acumulada à 43°C para o mesmo tempo de estocagem. Os autores também concluíram que em menores tempos, uma quantidade similar de sedimentos pode ser observada, contudo não apresentam necessariamente a

mesma composição que aqueles obtidos em períodos mais extensos (LEONARDO; VALLE; DWECK, 2017).

Temperaturas muito baixas também têm efeitos negativos sobre a qualidade das blendas de diesel e biodiesel. Sob essas condições mais críticas, o biodiesel pode gerar a solidificação das cadeias carbônicas, formando duas fases distintas nas blendas, pela separação do diesel (LEUNG; KOO; GUO, 2006). Esse processo pode ser parcial e leva à perda de fluidez, o que pode interromper o fluxo do combustível, entupir filtros e prejudicar a partida do motor (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

A predisposição ao congelamento está relacionada, principalmente, à estrutura química da matéria-prima utilizada na fabricação do biodiesel. Quanto maior o tamanho da cadeia e o seu caráter saturado, maior será essa tendência. Portanto, o biodiesel proveniente de gordura animal, que tem alto teor de ácidos graxos saturados, tende a apresentar esse comportamento em temperaturas mais elevadas do que aqueles originários de óleos vegetais. Tal fator é um importante ponto a ser considerado ao se determinar o tipo de biodiesel utilizado em regiões mais frias, principalmente durante o período de inverno (KNOTHE, 2010; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; MAHMUDUL *et al.*, 2017).

Importante ressaltar que, conforme observado, a temperatura é um fator crucial em todos os processos de degradação do combustível, atuando como um catalisador na perda de qualidade do produto. Além de propiciar condições favoráveis para a oxidação e o desenvolvimento de microrganismos, atua na precipitação de água na solução e na separação de fases, com formação de depósitos, por influenciar as mudanças na solubilidade decorrente de suas variações ao longo do tempo (PINHO *et al.*, 2016).

3 METODOLOGIA

A dissertação foi desenvolvida estudando o efeito do envelhecimento natural, realizado em duas condições distintas de umidade, nas propriedades das amostras de blends de biodiesel e diesel em diferentes concentrações. Avaliou-se também o envelhecimento acelerado por Rancimat para comparação com o envelhecimento natural.

A seguir serão apresentadas as etapas executadas para o desenvolvimento do projeto de pesquisa.

3.1 Preparação das amostras

Foram obtidos combustíveis provenientes de usinas de processamento e distribuidoras atuantes no mercado brasileiro para serem usadas na formulação do diesel B, ou seja, nas blends BX. Por questões éticas não serão dadas maiores informações sobre os fabricantes dos mesmos.

São eles:

- Óleo diesel A S10;
- Biodiesel B100 produzido com material graxo de 100% de óleo de soja via rota metílica, sem aditivos;
- Biodiesel B100 produzido com material graxo de 61,2% soja, 15,6% sebo bovino, 15,5% óleo de frango, 7,7% graxa suína via rota metílica, aditivado com antioxidante (para simplificação da nomenclatura, esse produto será referenciado no trabalho como biodiesel de sebo/soja).

O óleo diesel A S10 e o biodiesel B100 de sebo/soja eram amostras de combustíveis destinadas à comercialização no mercado nacional, consideradas dentro dos padrões de conformidade estabelecidos pela ANP, de acordo com os certificados de ensaios oficiais disponibilizados pelas produtoras e distribuidoras. O biodiesel B100 de 100% soja foi considerado não conforme por apresentar um teor de água de 232 mg kg^{-1} , superior aos 200 mg kg^{-1} permitidos pela legislação, e, portanto, era inapto para a comercialização de acordo com seu certificado de qualidade. Além disso, havia diferenças em relação à data de produção dos dois tipos de biodiesel utilizados, sendo o de sebo/soja produzido em agosto, enquanto o de soja foi produzido em março, ambos no ano de 2017. Apesar dessas condições adversas do biodiesel de 100% soja, optou-se por sua utilização com o objetivo de verificar quais seriam os efeitos práticos da mistura de um

biodiesel um pouco fora dos padrões de especificação com o diesel, para a obtenção da blenda a ser comercializada como produto final. Também tornou-se muito difícil conseguir uma amostra de biodiesel de soja pura, uma vez que as misturas de matérias primas são predominantes.

Tendo esses produtos como base, foram realizadas as misturas do diesel com ambos os tipos de biodiesel nas composições B5, B10, B15 e B20 (5, 10, 15 e 20%_{v/v} de biodiesel em diesel, respectivamente). Tais proporções foram definidas tendo em vista, tanto as porcentagens de biodiesel na mistura já previstas na legislação brasileira, como volumes já adotados anteriormente e atualmente. Dessa forma, pôde-se avaliar a validade desse aumento progressivo, tendo como base os padrões de qualidade dos combustíveis especificados na legislação.

As soluções obtidas foram colocadas em frascos âmbar de polietileno de 1 L, com uma distribuição de aproximadamente 500 mL em cada recipiente. As tampas de cada um dos frascos utilizados foram furadas, para que permitissem o contato das amostras com o ambiente ao qual elas foram inseridas. Além disso, foram feitos furos internos em desalinhamento com o furo externo para evitar a entrada de materiais particulados que pudessem provocar a contaminação da solução. A conformação descrita pode ser observada na Figura 13.



Figura 13 - Conformação das tampas dos frascos de amostras.

Após o processo de preparação, os frascos com as amostras produzidas foram colocados em sistemas de armazenamento fechados. As conformações dos sistemas foram projetadas de forma que simulassem o armazenamento dos combustíveis na região de Belo Horizonte – MG e na região amazônica, onde a umidade relativa do ar é mais elevada. Dessa forma, o primeiro sistema, que consistiu em uma caixa polimérica, permaneceu durante todo o período de exposição para envelhecimento natural com as amostras e um termohigrômetro. Em contrapartida, o segundo sistema, além das amostras e do aparelho para medição de temperatura e umidade, possuía uma

lâmina de água no fundo sobre a qual as amostras estavam colocadas. Este volume de água era suficiente para que se garantisse o aumento da umidade nesse reservatório ao longo de todo o período experimental. Além disso, ambos os reservatórios que compunham os sistemas possuíam furos laterais que permitissem que seu interior tivesse interferência das condições climáticas naturais do ambiente externo. A Figura 14 demonstra como o sistema de armazenagem das amostras foi desenvolvido para um envelhecimento natural, cuja exposição se deu em telhado do laboratório, no campus da UFMG, região da Pampulha, Belo Horizonte, no período de 27 de setembro de 2017 a 27 de março de 2018.



Figura 14 - Armazenamento das amostras durante o envelhecimento natural.

As condições de temperatura e umidade relativa do ar foram monitoradas por medições diárias, realizadas aproximadamente no mesmo horário, entre as 11:00 e as 13:00 horas. As medições foram obtidas através de termohigromêtros do modelo TA298, com precisão de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ para temperatura e de $\pm 5\%$ para umidade.

Considerando essas determinações e conformações adotadas, foram obtidas 16 amostras distintas para avaliação mensal, conforme pode ser observado na Figura 15. Nesse organograma, sistema 1 se refere ao sistema que representa condições de temperatura e umidade para a região de Belo Horizonte – MG (sem lâmina de água) e sistema 2 corresponde ao armazenamento com umidade elevada, para simulação do clima na região amazônica (com lâmina de água).

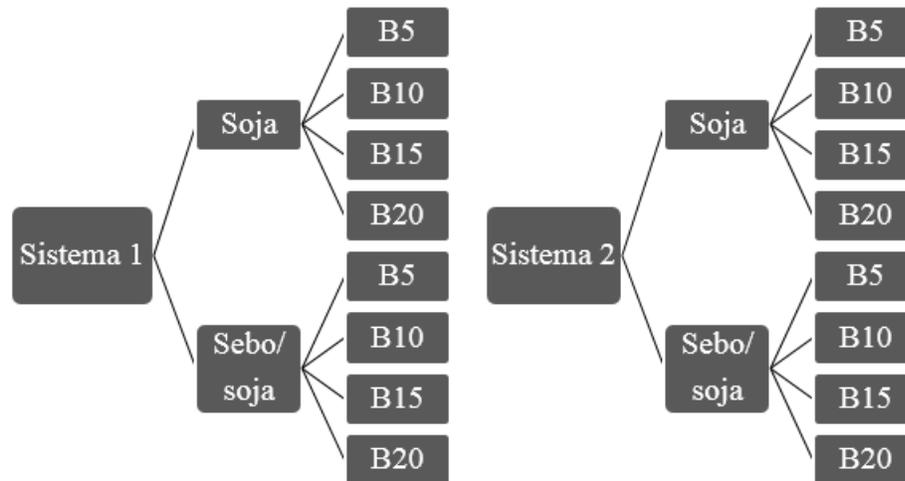


Figura 15 - Organograma com a representação das amostras submetidas ao envelhecimento natural.

Cada frasco contendo as amostras foi identificado com o tipo de biodiesel utilizado na mistura, a proporção do combustível, o sistema no qual foi armazenado e o tempo correspondente ao período em que foram feitas as análises físico-químicas dos combustíveis visando avaliar a estabilidade dos mesmos.

3.2 Análise da estabilidade dos combustíveis

Ambos os sistemas de combustíveis BX ficaram expostos a condições ambientais naturais por um período de seis meses (setembro a março). No tempo inicial (t_0) e, posteriormente, a cada 30 dias ($t_1, t_2, t_3, t_4, t_5, t_6$), foram realizadas análises para verificação de parâmetros de qualidade dos combustíveis estudados, tendo como base as metodologias e os índices de conformidade determinados pela legislação, conforme descrito nas resoluções ANP nº 50 de 23/12/2013 para diesel A, ANP nº 45 de 25/08/2014 para biodiesel puro e ANP nº 30 de 24/06/2016 para misturas BX até B30 (ANP, 2013, 2014a, 2016).

Os combustíveis puros, da forma como foram obtidos pelas indústrias produtoras e distribuidoras, também foram analisados e tiveram os resultados comparados àqueles apresentados em seus respectivos relatórios de ensaios oficiais, advindos de seus produtores.

Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Ensaio de Combustíveis da Universidade Federal de Minas Gerais (LEC/UFMG). Os parâmetros analisados, assim como as metodologias utilizadas estão descritos nos itens subsequentes.

3.2.1 Aspecto e cor

O aspecto e a cor foram determinados pelo método visual. A avaliação de ambas as características foi realizada com a amostra em temperatura ambiente, a qual foi registrada. Por esse método, homogeneizou-se a amostra vertendo o frasco três vezes e, posteriormente, todo o conteúdo foi colocado em um béquer para a observação. A amostra foi agitada com um bastão de vidro para a visualização de água livre e possíveis partículas presentes.

A cor observada foi reportada de acordo com os seguintes termos: incolor, amarela, azul, laranja, marrom, rosa, verde, vermelha ou outra (especificar).

Para os resultados de aspecto, as amostras foram enquadradas em uma das seguintes descrições:

- límpido e isento de impurezas (lii);
- límpido, com presença de água livre e isento de material particulado (lcaip);
- límpido, com presença de água livre e com presença de material particulado (lcacp);
- límpido, isento de água livre e com presença de material particulado (liacp);
- turvo e isento de impurezas (tii);
- turvo, com presença de água livre e isento de material particulado (tcaip);
- turvo com presença de água livre e com presença de material particulado (tcacp);
- turvo, isento de água livre e com presença de material particulado (tiacp).

3.2.2 Teor de água

A determinação do teor de água foi realizada a partir da utilização do método Karl Fischer Coulométrico, tendo como referência a norma ASTM D6304 - *Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration* (ASTM, 2016b), a qual foi adaptada para adequação às condições de ensaio. Este método consiste na reação da amostra com a solução padrão do método, composta por iodo, dióxido de enxofre e uma base (DIAS, 2015). Nessa reação um mol de iodo é consumido a cada mol de água presente na amostra. No equilíbrio, quando toda água for consumida, o excesso de iodo determina o fim da titulação. Nesse ponto, há uma diminuição brusca na diferença potencial

sobre o par de eletrodos e, portanto, pode-se aferir a quantidade de água da amostra pela carga elétrica total necessária na titulação (THEMUDO, 1999).

Nesse ensaio, aproximadamente 0,1 g da amostra foram injetadas no equipamento 831 KF Coulometer, da marca Metrohm, o qual faz a leitura do teor de água automaticamente.

3.2.3 Massa específica a 20°C

A massa específica (ρ) é uma propriedade física que correlaciona massa (m) e volume (V). Ela é dada pela razão entre a massa da amostra e o volume ocupado pela mesma, conforme a Equação 1.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{Equação 1}$$

Para a determinação da massa específica, foi utilizado o densímetro da marca Anton Paar, modelo DMA 4500, o qual, a partir da inserção de aproximadamente 5 ml de combustível, avalia-se a massa específica a 20 °C. O equipamento gera o resultado automaticamente, conforme estabelecido pela norma ASTM D4052 - *Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter* (ASTM, 2016a).

3.2.4 Ponto de entupimento de filtro a frio

O ponto de entupimento de filtro a frio determina a temperatura mínima que o combustível pode ser submetido, sem que cause o entupimento dos filtros, prejudicando o funcionamento do motor.

A análise foi realizada com a utilização do equipamento *Auto Cold Filter Plugging Point Tester* da marca Tanaka, modelo AFP – 102 e do banho Lauda RK 8 CS, de acordo com a norma ASTM D6371- *Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels*. No ensaio, 45 mL da amostra, previamente filtrada, são adicionados a uma cubeta cilíndrica, a qual é colocada no equipamento juntamente com uma pipeta e um filtro específicos para a medição do ponto de entupimento. Após o início do teste, a amostra é submetida a um resfriamento progressivo. A cada 1 °C resfriado, o combustível é succionado para a pipeta, onde deve alcançar a marca delimitada por um sensor óptico. Esse processo é repetido até que se atinja a temperatura em que

a amostra deixa de fluir livremente pelo filtro padronizado e não chega a marca da pipeta no tempo esperado (60 segundos). Essa temperatura corresponde ao ponto de entupimento de filtro a frio. (ASTM, 2017b).

3.2.5 Estabilidade oxidativa

O processo de degradação do combustível por oxidação provoca a formação de compostos de alta massa molecular que podem desencadear problemas relacionados à sua deposição em tanques de armazenado ou no motor dos automóveis.

A análise da estabilidade oxidativa foi desenvolvida com a utilização o equipamento 837 Biodiesel Rancimat da marca Metrohm, em ensaio realizado a temperatura de 110 °C e fluxo de ar constante, pelo método EN 15751 - *Automotive fuels. Fatty acid methyl ester (FAME) fuel and blends with diesel fuel. Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method* (EN, 2014b). Os produtos voláteis, obtidos pela oxidação da amostra, entram em contato com a água destilada colocada no recipiente do equipamento e estes produtos são detectados pelo aumento na sua condutividade elétrica. Tais resultados permitem a determinação do período de indução, o qual representa o tempo, em horas, que precede a fase de propagação do processo oxidativo, a partir da qual as reações ocorrem em cadeia de forma acelerada (TELEKEN *et al.*, 2015). É o tempo que antecede o ponto de inflexão na curva de condutividade elétrica na solução aquosa que recebe os voláteis, gerados durante o ensaio.

3.2.6 Viscosidade cinemática a 40°C

Viscosidade cinemática (ν) está relacionada à resistência ao escoamento de um fluido sob gravidade. Essa característica é obtida pela multiplicação do tempo de escoamento (t), em segundos, pela constante de calibração do aparelho (k), conforme a Equação 2, em que se usa um capilar de vidro calibrado para o teste de escoamento a uma temperatura fixa.

$$\nu = kt$$

Equação 2

Para o ensaio, foi utilizado o viscosímetro automático HVU 481 da marca Herzog, no qual foram prefixados parâmetros de acordo com a norma ASTM D445 - *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)* (ASTM, 2017a). A viscosidade varia diretamente com a temperatura, portanto, o ensaio deve ser realizado a uma temperatura fixa de 40 °C, conforme preconizado nas legislações pertinentes. Além disso, foi definido que deveriam ser feitas leituras até que a variação entre duas consecutivas não excedesse o valor de 0,37 %, com o limite de no máximo 9 leituras por ensaio.

3.2.7 Índice de acidez

O índice de acidez permite uma análise da presença de ácidos graxos livres nos combustíveis, os quais são indesejáveis pois podem favorecer a formação de sabões e precipitados, assim como provocar a corrosão no motor e tanques de armazenagem.

Para a determinação da acidez das amostras foi utilizado o método titulométrico do Instituto Adolfo Lutz (2008), o qual consiste na titulação da amostra dissolvida em solução de éter etílico e etanol em proporção 2:1 com a solução de NaOH na concentração de 0,1 mol/L, tendo como indicador a fenolftaleína. O resultado do índice de acidez (IA) é obtido pelo cálculo da Equação 3, na qual V é o volume médio da solução de NaOH gasto na titulação, f é fator de correção da solução, m é a massa de amostra utilizada e 5,61 é um valor constante associado à massa molar de KOH. Os valores são expressos em mg de KOH.g⁻¹ (LUTZ, ADOLFO, 2008).

$$IA = \frac{V * f * 5,61}{m} \quad \text{Equação 3}$$

3.2.8 Espectroscopia por infravermelho (FTIR – ATR)

No desenvolvimento do trabalho, foram utilizados dois espectrômetros com transformada de Fourier (FTIR - *Fourier Transform Infrared*) distintos, devido a problemas técnicos com o primeiro, usou-se um segundo equipamento. Para as amostras dos tempos t₀ e t₁ foi utilizado espectrômetro no infravermelho médio *ABB Bomem MB Series*, com a utilização de acessório de cristal de diamante da marca *ThermoSpectra Tech*. O segundo espectrômetro, utilizado para a leitura das amostras subsequentes, era do modelo Nicolet iS5 da marca *Thermo Scientific*, com

célula de seleneto de zinco (ZnSe) e software Omnic para a análise dos dados. Ambos equipamentos utilizam a técnica analítica de reflexão total atenuada (ATR – *Attenuated Total Reflectance*). Todos os espectros foram analisados na faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} , com 64 varreduras e resolução de 4,0 cm^{-1} .

3.2.9 Contaminação total

As amostras consideradas fora do padrão admissível na análise do aspecto foram submetidas ao ensaio de contaminação total, conforme estabelecido na Resolução ANP nº 30/2016 (ANP, 2016).

Para a realização do ensaio, foi utilizada como referência a norma EN 12662 - *Liquid petroleum products - Determination of total contamination in middle distillates, diesel fuels and fatty acid methyl esters*, a qual determina que a amostra seja submetida a um processo de filtração com uma membrana de 0,7 μm , com secagem e pesagem prévias. A contaminação total corresponde a massa de sólido percentual retida na membrana após a filtração do combustível, que é calculada pela diferença entre a massa da membrana filtrante antes e após a filtração, dividida pela massa da amostra de combustível filtrado. O resultado é expresso em mg kg^{-1} (EN, 2014a).

3.2.10 Teor de éster

A análise do teor de éster possibilita uma avaliação da eficiência do processo de transesterificação, certificando que houve a conversão dos triglicerídeos e seus ácidos graxos em ésteres metílicos ou etílicos, de acordo com o álcool utilizado. Como a reação ocorre em equilíbrio, é comum que, juntamente com o biodiesel formado, coexistam subprodutos como ácido graxos, mono-, di- e triacilglicerídeos, que precisam ser minimizados. Para que o combustível seja considerado adequado para o consumo, a resolução ANP nº 45 de 2014 determina que é necessário um teor de no mínimo 96,5%_{m/m} do éster (ANP, 2014a).

A avaliação desse parâmetro nas amostras de biodiesel foi realizada inicialmente de forma qualitativa, por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) no equipamento da marca Shimadzu, modelo LC-20AT e software LCsolution para análise de dados. O método adotado foi desenvolvido com as seguintes especificações: fase móvel A: Metanol; fase Móvel B:

Hexano:Isopropanol 4:5 (v/v); fase Móvel C: Água Milli-Q; fluxo: 1,0 mL/min; temperatura do forno: 40 °C; volume da amostra: 6 uL; detector: ELSD - LT-II; e tempo de análise: 40 min. Nesse ensaio, além do conteúdo de ésteres, é possível observar a presença dos subprodutos.

Posteriormente, as amostras foram preparadas para avaliação quantitativa em cromatógrafo gasoso equipado com detector FID e auto injetor, com sistema computacional GCsolution, no modelo GC-2010 da marca Shimadzu, de acordo com os parâmetros preconizados na norma EN 14103 - *Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents*(EN, 2003). Neste método, a massa de éster é obtida pela comparação da área dos picos gerados pelo combustível com a área total do pico do material de referência (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

3.2.11 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica permite a observação da degradação térmica sofrida pela amostra em estudo, sendo um importante método para o controle de qualidade. Por meio dessa técnica, a perda de massa do material é monitorada em função da elevação da temperatura, em um ambiente de atmosfera controlada. O resultado é expresso pelas curvas TG/DTG e permite a detecção de possíveis mudanças de fase devido à decomposição, oxidação ou desidratação.

A análise foi feita em termobalança da marca *TA Instruments*, modelo Q50-1619. Cerca de 10-20 mg da amostra foi aquecida a uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 900 °C, em atmosfera dinâmica de nitrogênio a 60ml min⁻¹.

3.3 Correlação entre o envelhecimento natural e o envelhecimento acelerado

Métodos de aceleração de envelhecimento são comumente utilizados na análise de estabilidade de combustíveis. Tais procedimentos se baseiam na submissão das amostras a condições críticas quando comparadas a aspectos naturais em tempo real. Portanto, os ensaios permitem uma resposta rápida a respeito do período de indução, correspondente ao ponto de quebra da amostra analisada. Visam prever o que aconteceria ao combustível, quando este fosse envelhecido naturalmente.

Para a obtenção de uma correlação das variações na qualidade da amostra entre o tempo até o ponto de quebra obtido pelo envelhecimento acelerado e o tempo real pelo envelhecimento natural, uma amostra da mistura B10 de sebo/soja foi submetida processo de envelhecimento pelo equipamento Rancimat. A amostra B10 de sebo/soja foi escolhida porque representa a proporção obrigatória das blendas de diesel/biodiesel adotada em março de 2018 no Brasil. Além disso, ela apresentou um resultado satisfatório no ensaio de estabilidade à oxidação no tempo inicial do projeto, o que favoreceu o desenvolvimento do teste.

O equipamento Rancimat utiliza um processo de envelhecimento acelerado para o biodiesel e blendas de diesel/biodiesel, por meio de um fluxo de ar constante em temperatura elevada (110°C), conforme abordado no item 3.2.5. Sob essas condições de ensaio, alíquotas da amostra selecionada foram retiradas em intervalos de tempo predeterminados até que fosse atingido o seu período de indução. Num primeiro teste, o procedimento foi realizado utilizando intervalos de duas horas e, posteriormente, o processo foi repetido com a adoção de intervalos de quatro horas.

Após a obtenção das alíquotas referentes aos períodos pré-determinados de envelhecimento acelerado, estas foram mantidas em temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C) e, posteriormente, foram realizados os ensaios para análise de cor, aspecto, teor de água, índice de acidez, curvas TG/DTG e o perfil da curva de transmitância no infravermelho. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos das amostras envelhecidas naturalmente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os tópicos seguintes apresentam os resultados obtidos durante o desenvolvimento da dissertação. Os dados foram discutidos e comparados a outros estudos constantes na literatura.

4.1 Monitoramento das condições de exposição para envelhecimento natural

Os dois sistemas para armazenamento das amostras, durante a exposição das mesmas visando o estudo de envelhecimento natural, tiveram suas condições de temperatura e umidade relativa do ar monitoradas ao longo de todo o período de estudo. Os resultados obtidos para as médias mensais de umidade relativa e temperatura no momento das leituras de ambos os sistemas, ao longo dos seis meses, estão apresentados nas Figura 16 (a) e (b), respectivamente. Para facilitar a observação e discussão dos resultados, a cor azul será utilizada para referência ao sistema de armazenamento com condições normais de temperatura e umidade para Belo Horizonte – MG (1) e a cor vermelha será associada ao sistema com umidade elevada (2).

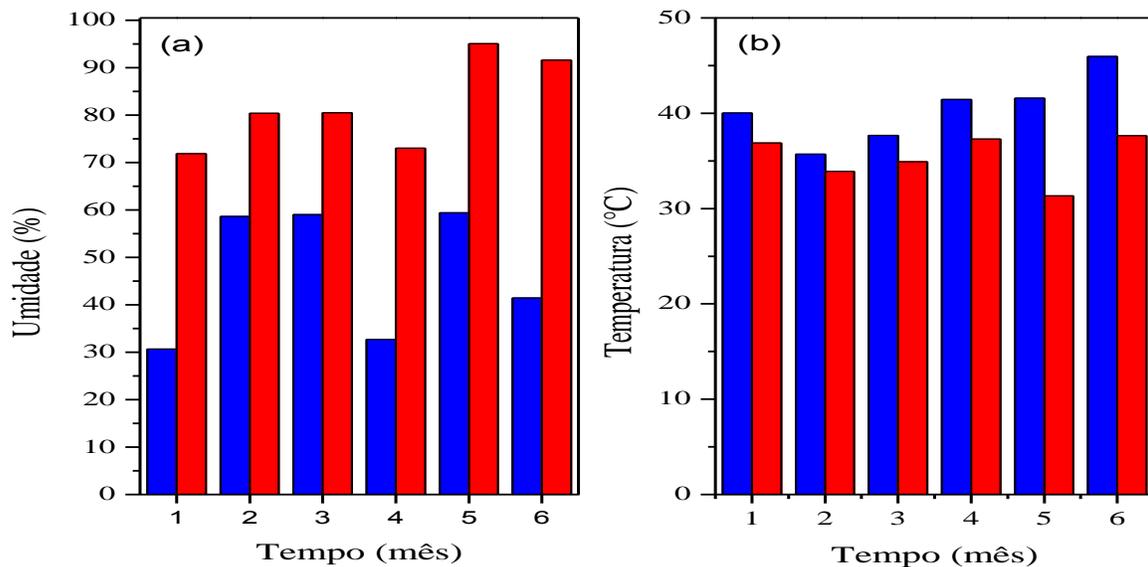


Figura 16 - Médias mensais de (a) umidade relativa e (b) temperatura para os sistemas 1 (azul) e 2 (vermelho) no período de 6 meses (setembro a março).

Ao analisar os dados coletados nota-se que a umidade relativa do ar do sistema 2 (vermelho) foi consideravelmente maior quando comparada à umidade apresentada pelo sistema 1 (azul),

conforme esperado. A média de umidade para todo o período avaliado foi de 47% para o sistema 1, enquanto a do segundo foi de 82%. De acordo com os dados da série histórica disponibilizada pelo INMET para os últimos 10 anos (2007 – 2017), a média de umidade relativa da cidade de Belo Horizonte foi de 61% e Manaus foi de 80%. A discrepância no resultado obtido entre a cidade mineira e o sistema 1 foi de 23% e se deve a variações climáticas anuais, assim como oscilações na porcentagem de umidade que ocorrem durante o dia. Contudo, os resultados demonstram que o método de simulação adotado foi eficiente, pois além de atender à demanda esperada de variação de umidade entre os dois sistemas, o sistema 2 apresentou um valor muito semelhante à média real da cidade de Manaus, com um desvio de apenas 2%.

Com relação à temperatura, nota-se que o sistema 1 apresentou durante todo o período, temperaturas um pouco mais elevadas que o sistema 2. Esse comportamento é esperado uma vez que a umidade relativa do ar é inversamente proporcional à temperatura (TORRES; MACHADO, 2008). Portanto, é natural que o sistema com clima mais seco apresente temperaturas mais altas. Contudo, essas variações entre ambos não foram tão significativas, quanto as distinções de umidade.

Estas temperaturas são maiores que as médias anuais das cidades, mas referem-se a uma estocagem ao relento, sob o sol direto, o que representa a pior condição de um tanque de armazenagem de combustível.

4.2 Análise inicial dos combustíveis recebidos

Os combustíveis provenientes do mercado, utilizados para a produção das blends estudadas foram avaliados previamente de forma individual a partir dos ensaios apresentados no item 3, com a metodologia usada no presente estudo. Apesar das amostras coletadas apresentarem certificados de qualidade, foram realizadas análises de suas propriedades físico-químicas a fim de se atestar o perfil qualitativo das mesmas no momento da produção das misturas. De acordo com dados disponibilizados pelas indústrias e distribuidora, as amostras foram oficialmente analisadas nas seguintes datas:

- diesel S10: 15/09/2017;
- biodiesel de soja (B100 S): 21/03/2017;
- biodiesel de sebo/soja (B100 SS): 22/08/2017.

Os resultados dos ensaios obtidos nos certificados de qualidade, assim como os valores aceitáveis de acordo com as resoluções nº 45/2014 e nº 50/2013, estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados dos ensaios de análises para diesel S10 fornecido pela distribuidora e B100 de soja e de sebo/soja fornecidos pelas usinas e seus limite aceitáveis

| Parâmetro | Resultado | | | Limite aceitável | |
|--|------------------|------------|----------------|------------------|----------------|
| | Diesel S10 | B100 soja | B100 sebo/soja | Diesel S10 | Biodiesel B100 |
| Aspecto | LII ¹ | LII | LII | LII | LII |
| Contaminação total (mg g ⁻¹) | - | 12,00 | 6,30 | - | máx. 24 |
| Teor de água (mg kg ⁻¹) | 36 | 232 | 153 | máx. 200 | máx. 200 |
| Estabilidade à oxidação (h) | - | 18 | 11,40 | - | mín. 8 |
| Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹) | < 0,02 | 0,45 | 0,26 | anotar | máx. 0,5 |
| Ponto de entupimento de filtro a frio (°C) | -6 | -5 | 4 | - | - |
| Massa específica a 20°C (kg m ⁻³) | 837,3 | 875,0 | 877,9 | 815,0 a 850,0 | 850,0 a 900,0 |
| Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² s ⁻¹) | 2,900 | 4,400 | 4,370 | 2,000 a 4,500 | 3,00 a 6,000 |
| Teor de éster (%) | - | 98,00 | 98,40 | mín. 96,5 | mín. 96,5 |

Nota: ¹LII – límpido e isento de impurezas.

Conforme os dados recebidos, apenas o B100 de soja foi considerado não conforme, devido ao seu teor de água 16% mais elevado (destacado em negrito) que o permitido. Portanto, tanto o óleo diesel, quanto o biodiesel de sebo/soja estavam aptos para comercialização no mercado brasileiro, de acordo com os certificados oficiais emitidos.

A avaliação posterior das amostras foi realizada entre os dias 02 e 20 de outubro de 2017, resultando em uma diferença entre os ensaios de aproximadamente 20 dias para o diesel, 190 dias para o B100 S e 40 dias para o B100 SS. Ressalta-se que o biodiesel de soja foi utilizado, mesmo apresentando condições mais críticas, para que fossem verificados os efeitos práticos da mistura de um biodiesel com um processo de envelhecimento mais avançado na obtenção da blenda a ser comercializada como produto final, conforme abordado no item 3.1. As amostras de biodiesel de

sebo/soja e o diesel foram utilizadas assim que recebidas no laboratório, sendo o tempo transcorrido entre ambas as análises correspondente ao necessário para o recebimento das amostras proveniente das distribuidoras.

Os resultados dos ensaios realizados posteriormente estão apresentados na Tabela 8. Os valores considerados fora dos padrões estabelecidos pelas legislações, explicitados na Tabela 7, estão destacados em negrito.

Tabela 8 – Resultados das análises iniciais do diesel S10, B100 de soja e B100 de sebo/soja individualmente

| Parâmetro | Resultado | | |
|---|------------------|--------------------------|--------------------------|
| | Diesel S10 | B100 soja | B100 sebo/soja |
| Cor | Verde claro | marrom | alaranjado |
| Aspecto | LII ¹ | TIACP² | LIACP³ |
| Contaminação total (mg g ⁻¹) | - | 265,80 | 92,80 |
| Teor de água (mg kg ⁻¹) | 25 | 774 | 540 |
| Estabilidade à oxidação (h) | - | 0,6 | 11,6 |
| Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹) | 0,05 | 0,61 | 0,66 |
| Ponto de entupimento de filtro a frio (°C) | -5 | -5 | 4 |
| Massa específica a 20°C (kg m ⁻³) | 837,6 | 881,9 | 877,8 |
| Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² s ⁻¹) | 2,920 | 4,380 | 4,400 |

Nota: ¹LII – límpido e isento de impurezas; ² TIACP – turvo, isento de água livre e com presença de material particulado; ³LIACP– límpido, isento de água livre e com presença de material particulado.

Como mostra a Tabela 8, a amostra de diesel foi aprovada no aspecto, estando límpida e isenta de impurezas, e na cor, com coloração de incolor a amarelada, conforme a Resolução ANP nº 50/2013. Para as amostras de biodiesel puro, a Resolução nº 45/2014 não prevê uma especificação quanto à cor do produto, já que esta deve variar dependendo do tipo de matéria-prima utilizada na produção do combustível. Contudo, o biodiesel de soja se apresentou bem escurecido,

conforme mostra a Figura 17 (b). Nenhuma das amostras de biodiesel foi considerada dentro do padrão aceitável para o aspecto. O B100 S (Figura 17 (b)) se apresentou turvo e ambas as amostras tinham a presença de particulados. As Figura 17 (a), (b) e (c) permitem a observação desses parâmetros para cada um dos combustíveis.

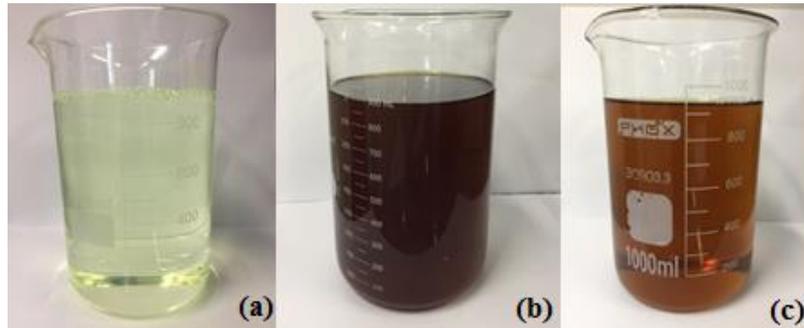


Figura 17 - Análise visual das amostras de (a) diesel S10, (b) biodiesel B100 de soja e (c) biodiesel B100 de sebo/soja.

A análise visual preliminar demonstra que provavelmente as amostras de biodiesel sofreram processos de degradação antes do seu uso efetivo. Ressalta-se que nos certificados de qualidade enviados pelas indústrias produtoras, os combustíveis foram classificados como límpidos e isentos de impurezas (LII), ou seja, dentro do padrão exigido pela legislação. Dessa forma, as modificações ocorridas no aspecto das amostras ocorreram no tempo transcorrido entre ambas avaliações, contemplando as fases de transporte e armazenamento. Essas alterações estão associadas com a deterioração do combustível, na qual é notável a alteração de cor, a formação de depósitos, com consequente redução da sua limpidez e da claridade (LIN; TAVLARIDES, 2013; SALUJA; KUMAR; SHAM, 2016). Acredita-se que esse tipo de variação deva ocorrer no mercado, o que ratifica a necessidade de avaliação da qualidade do B100 nas distribuidoras, antes de se prepararem as blends.

Nesse caso de reprovação das amostras no aspecto, a legislação exige que sejam realizados os testes de teor de água e contaminação total, a fim de se atestar a conformidade do combustível (ANP, 2013, 2014a, b). Com relação à contaminação, ambas as amostras de biodiesel apresentaram valores acima do padrão estabelecido e divergentes daqueles apresentados inicialmente nos certificados dos fabricantes. Isso demonstra que houve um aumento na quantidade de compostos insolúveis, comprovando que as amostras sofreram processos de degradação ou foram

contaminadas por materiais particulados após o primeiro ensaio realizado, assim como observado por Lôbo, Ferreira e Cruz (2009).

Os valores obtidos para o teor de água são ainda mais críticos. O B100 S já se apresentava com um valor superior ao exigido (232 mg kg^{-1}), contudo na segunda avaliação houve um aumento considerável de mais de 200% em relação ao resultado inicial. O B100 SS que anteriormente apresentava um teor de água de 153 mg kg^{-1} , também sofreu uma elevação drástica de umidade de mais de 250%. Em contrapartida, para o óleo diesel, pode-se dizer houve uma manutenção de umidade no produto sendo as diferenças entre as leituras associadas à reprodutividade do método. Esse comportamento demonstra o caráter mais higroscópico do biodiesel, o qual se deve aos grupos carbonila que lhes proporcionam maior polaridade, quando comparado ao combustível mineral (CAVALCANTI *et al.*, 2016; FREGOLENTE; FREGOLENTE; MACIEL, 2012). Dessa forma, deve-se salientar a importância do bom acondicionamento do combustível, assim como da adoção de medidas de manutenção, como a drenagem periódica dos tanques e até mesmo a inertização dos mesmos com nitrogênio.

O ensaio de estabilidade oxidativa atesta o envelhecimento crítico da amostra B100 S ao longo dos, aproximadamente, 190 dias entre o ensaio oficial e o ensaio realizado posteriormente. Em contrapartida, o B100 SS apresentou praticamente o mesmo valor obtido inicialmente, demonstrando que não sofreu degradação por oxidação no período. Contudo, ressalta-se que além de possuir sebo em sua composição, o que o torna mais estável que um biodiesel composto exclusivamente por óleo de soja devido ao seu grau de saturação (PINHO; SUAREZ, 2013), o B100 SS também é aditivado com antioxidantes. Portanto, espera-se que esse biodiesel sofra um processo de envelhecimento mais tardio, sendo efetivamente mais estável que o B100 S.

A acidez das amostras de biodiesel também ultrapassou o limite prefixado pela Resolução ANP nº 45 de 2014 ($0,5 \text{ mg KOH g}^{-1}$). Ambos combustíveis apresentaram valores similares para a característica, porém diferentes daqueles obtidos em seus ensaios de certificação. O método utilizado para a análise do índice de acidez foi distinto daqueles empregados oficialmente para obtenção dos certificados de qualidade. Contudo, o aumento nos valores é significativo e pode não estar atribuído à variação da metodologia aplicada, que tem como referência o método do Instituto Adolfo Lutz. O resultado é compatível com o aumento do teor de água, a partir do qual ocorrem reações de hidrólise, gerando ácidos graxos livres (KUMAR, 2017; SUNDUS; FAZAL; MASJUKI, 2017). Além disso, o processo de degradação por oxidação, relevante principalmente

no B100 S, também contribui para a elevação do índice de acidez nas amostras, devido à liberação de radicais livres (LEUNG; KOO; GUO, 2006). Não há um padrão definido na legislação para a acidez do óleo diesel puro, porém o mesmo apresentou um valor bem inferior ao das amostras de biodiesel.

No ponto de entupimento de filtro a frio, as amostras de diesel e B100 S apresentaram o mesmo resultado, não sendo um valor relevante para as condições climáticas do Brasil, onde não é comum atingir temperaturas tão baixas, com exceção da região Sul. Nesse ensaio, o destaque foi para o B100 SS, que apresentou um valor mais elevado em relação aos outros combustíveis (4 °C), porém ainda dentro dos limites de especificação, exceto se considerarmos os meses de maio, junho, julho e agosto, em que ficaria mais crítico, conforme mostra a

Tabela 5. Esse comportamento é esperado uma vez que esse combustível apresenta sebo em sua composição, tendo, conseqüentemente, uma estrutura mais saturada. A maior saturação lhe garante maiores viscosidade e ponto de entupimento de filtro a frio (IMAHARA; MINAMI; SAKA, 2006). Os valores obtidos, foram iguais àqueles apresentados nos certificados de qualidade dos biodieseis e com uma variação de apenas 1 °C para o diesel. Portanto, não foram observadas variações significativas nessa característica devido ao envelhecimento dos combustíveis.

Os valores de massa específica e viscosidade cinemática de todas as amostras foram bem similares aos resultados prévios. Portanto, essas variáveis não foram significativas para a averiguação do envelhecimento dos combustíveis. Além disso, todas as amostras se encontravam dentro da especificação.

Uma comparação da composição dos combustíveis foi realizada por meio da técnica de infravermelho. Os espectros apresentados pelas amostras são mostrados na Figura 18.

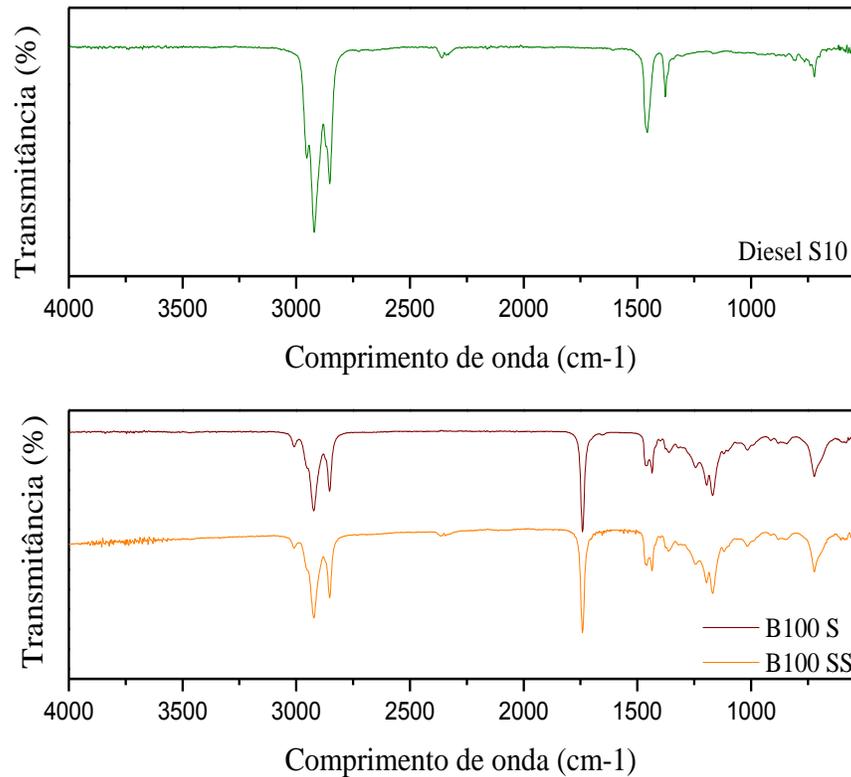


Figura 18 – Espectros de infravermelho das amostras de diesel S10, B100 S e B100 SS.

Nas figuras é possível observar picos proeminentes em todas as amostras entre 2800 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} . Essa região corresponde à deformação axial de C-H, associada aos grupos metila e metileno. As bandas com intensidades menores de 1300 cm^{-1} até 1400 cm^{-1} são originárias da deformação angular de C-H, também correspondendo a esses grupamentos (CORREA, 2012; DONNELL *et al.*, 2013; LEONARDO; VALLE; DWECK, 2017). A presença do grupo $(\text{CH}_2)_n$ é vista em aproximadamente 724 cm^{-1} , estando presente em todos os combustíveis analisados.

O pico em 1740 cm^{-1} ocorre apenas nos espectros de biodiesel porque se associa à deformação axial do grupo carbonila (C=O), sendo referentes aos ésteres formados na transesterificação. Picos característicos do biocombustível também são observados nas bandas de 900 cm^{-1} até 1300 cm^{-1} , consideradas a “impressão digital” do produto analisado, devido à deformação axial da ligação C-O dos ésteres de biodiesel. Além disso, a banda pouco intensa que aparece na região 3009 cm^{-1} corresponde à presença de duplas ligações na estrutura do combustível (CORREA, 2012; DONNELL *et al.*, 2013; LEONARDO; VALLE; DWECK, 2017).

De modo geral, nota-se que os espectros apresentados pelos biodieseis são bastante similares, não havendo diferenças significativas entre os compostos presentes em ambos. A

ausência de determinadas bandas no espectro do diesel comprovam que o combustível se encontrava inicialmente puro, sem adição de biodiesel.

Adicionalmente, os ensaios cromatográficos para quantificação do teor de éster de ambos os biodieseis utilizados foram realizados para confirmar o rendimento da reação de transesterificação e a não degradação dos ésteres via hidrólise, com formação de ácido graxo livre e redução do teor de éster, o que pode acontecer no armazenamento. Inicialmente, fez-se uma análise qualitativa, com a utilização de HPLC, para observação da composição de cada biodiesel. O perfil das curvas correspondentes ao B100 S está representado na Figura 19 (a) e ao B100 SS na Figura 19 (b).

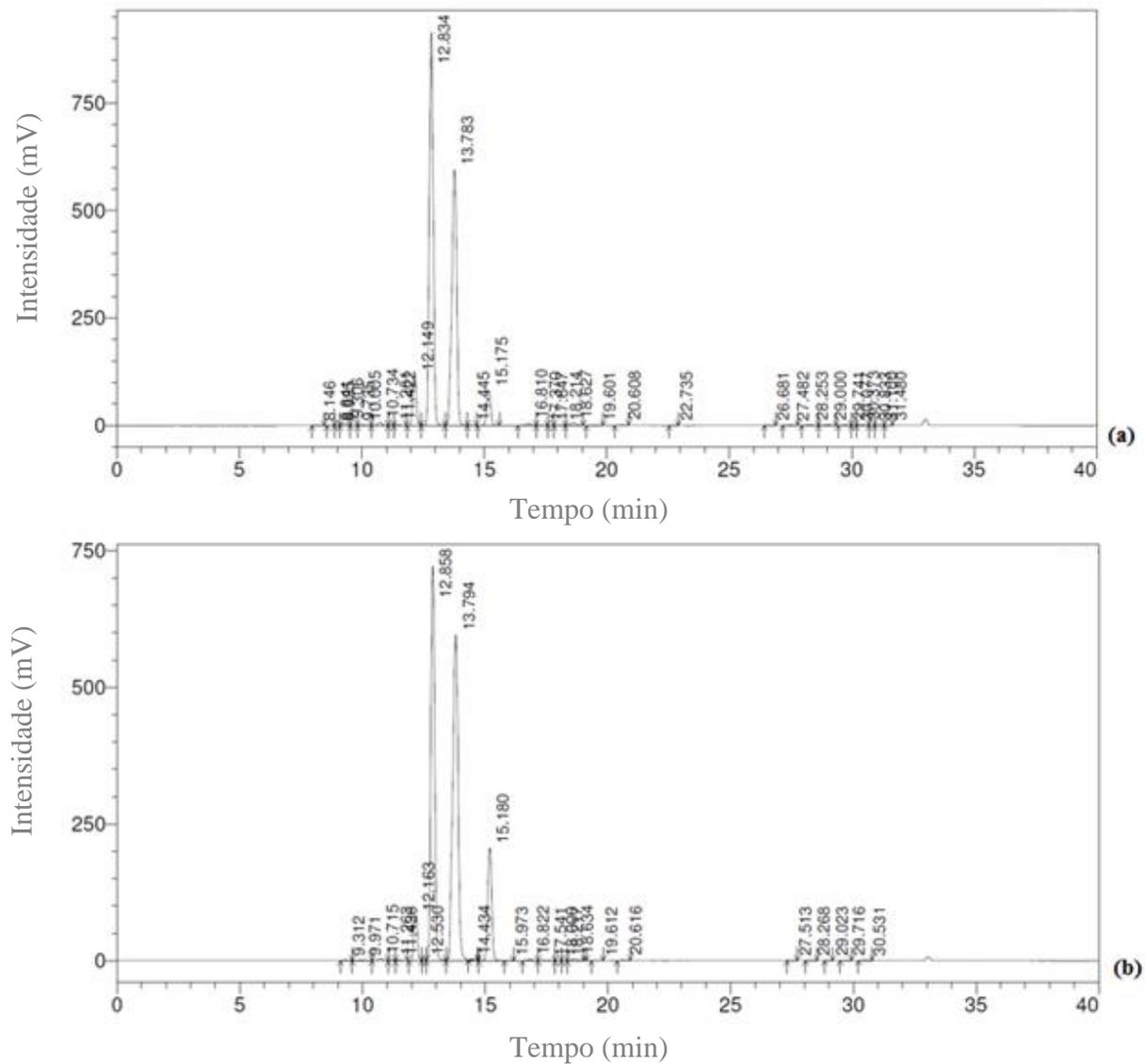


Figura 19 – Cromatogramas do perfil qualitativo por HPLC das amostras de B100 S (a) e B100 SS (b).

A interpretação dos cromatogramas pode ser obtida pela observação da Tabela 9, a qual associa os tempos de retenção (min) aos compostos correspondentes e explicita a área dos picos observados, permitindo uma análise semiquantitativa da composição ambos os biodieseis.

Tabela 9 – Resultados semiquantitativos da análise de HPLC para as amostras B100 de soja (B100 S) e B100 de sebo/soja (B100 SS)

| Grupo | Compostos | Tempo de retenção (min) | % área relativa | |
|--------------|----------------------|-------------------------|-----------------|---------------|
| | | | B100 S | B100 SS |
| 1 | Glicerol | 3,0 | 0,00 | 0,00 |
| 2 | Ácidos graxos livres | 7,0 – 11,0 | 0,67 | 0,33 |
| 3 | Monoacilglicerídeos | 11,0 – 12,0 | 0,20 | 0,19 |
| 4 | Ésteres | 12,0 – 16,0 | 97,53 | 98,86 |
| 5 | Diacilglicerídeos | 16,0 – 21,0 | 0,96 | 0,54 |
| 6 | Triacilglicerídeos | 27,0 – 31,5 | 0,65 | 0,07 |
| TOTAL | | | 100,00 | 100,00 |

Ao analisar os dados, observa-se que os picos mais elevados correspondem aos ésteres, comprovando a formação do biodiesel. Contudo, os picos menores estão associados a produtos intermediários da transesterificação, como mono-, di- e triglicérides. Além disso, há tempos de retenção associados a ácidos graxos livres, os quais constituem uma área maior no B100 S que no B100 SS. Apesar desses componentes, não foi verificada a presença de glicerol, demonstrando que a purificação dos combustíveis foi eficiente.

A presença de produtos intermediários é natural uma vez que a reação de transesterificação ocorre em equilíbrio (PINHO *et al.*, 2016). Contudo, deve-se analisar a quantidade desses componentes, para que se garanta a eficiência do processo de conversão dos triglicérides em ésteres alquílicos. Apesar da análise semiquantitativa apresentar uma proporção de ésteres adequada de acordo com a legislação, o ensaio quantitativo, realizado por cromatografia gasosa, demonstrou que ambos os biodieseis possuem teores ligeiramente menores que o aceito legalmente (96,5%), sendo 94,8% para B100 S e 96,1% para B100 SS.

Ao se comparar o resultado de teor de éster obtido com o valor atestado em seus certificados de qualidade, nota-se que houve uma redução em relação ao valor prévio. Tal fato, demonstra que

há a possibilidade de degradação das cadeias dos ésteres, com conseguinte formação de outros compostos (LEONARDO; VALLE; DWECK, 2017).

De modo geral, os resultados demonstram que o óleo diesel é de fato mais estável que o biodiesel, não havendo variações significativas em suas propriedades ao longo do tempo. De acordo com os dados, ambas as amostras de biodiesel não poderiam ser consideradas conformes após o período transcorrido desde o ensaio de certificação oficial até o uso para a produção das blendas. Esse fato demonstra que o certificado emitido pela indústria produtora não é suficiente para atestar que o biodiesel atenda aos requisitos de qualidade quando for efetivamente utilizado. Essas modificações nas propriedades físico-químicas podem acarretar prejuízos na cadeia dos combustíveis e ainda desencadear problemas que afetam as blendas posteriormente produzidas, atingindo o consumidor do produto final.

4.3 Análise da estabilidade dos combustíveis

Após a produção das blendas nas proporções preestabelecidas (B5, B10, B15 e B20), suas propriedades físico-químicas foram analisadas mensalmente, a fim de se verificar as modificações ocorridas ao longo do envelhecimento natural das amostras. Os resultados obtidos estão apresentados e discutidos nos tópicos subsequentes, os quais foram organizados pelos ensaios realizados. Dessa forma, é possível avaliar como as propriedades das amostras são afetadas ao longo do tempo e se estão de acordo com a Resolução ANP nº 30, de 23 de junho de 2016.

Para facilitar a observação e discussão dos resultados, os símbolos ● e ▲ serão utilizados como referência às blendas produzidas com o biodiesel de soja (S) e o de sebo/soja (SS), respectivamente. Para diferenciação dos sistemas de armazenamento, a cor azul deverá ser associada ao sistema 1 (normal) e a cor vermelha ao sistema 2 (úmido).

4.3.1 Aspecto e cor

As blendas produzidas foram avaliadas visualmente à temperatura ambiente ao longo de todo o período de exposição e foram classificadas de acordo com o perfil apresentado por meio de códigos designados para o aspecto. Os resultados obtidos estão demonstrados na Tabela 10, sendo destacados em negrito aqueles considerados fora da especificação.

Tabela 10 – Resultados de aspecto para as blendas estudadas ao longo dos 6 meses

| Amostra | | | Tempo (mês) | | | | | | | |
|-----------------------|---------------|-----|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------|--------------------|
| | | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| Sistema 1 (normal) | Soja | B5 | LII ¹ | LII | LII | LII | LII | LII | LII | LII |
| | | B10 | LII | LII | LII | LII | LII | LII | LII | LII |
| | | B15 | LII | LII | LII | LII | LII | LII | LII | LII |
| | | B20 | LII | LII | LII | LII | LII | LII | LII | LII |
| | Sebo/ soja | B5 | LII | LII | LII | LII | LII | LII | LII | LII |
| | | B10 | LII | LII | LII | LII | LII | LII | LII | LII |
| | | B15 | LII | LII | LII | LII | LII | LII | LII | LII |
| | | B20 | LII | LII | LII | LII | LII | LII | LII | LII |
| Sistema 2 (úmido) | Soja | B5 | LII | LII | LII | LII | LII | LII | LII | LII |
| | | B10 | LII | LII | LII | LII | LII | LII | LII | LIACP ² |
| | | B15 | LII | LII | LIACP | LIACP | LIACP | LIACP | LIACP | LIACP |
| | | B20 | LII | LIACP | LIACP | LIACP | LIACP | LIACP | LCACP ³ | LCACP |
| | Sebo/ soja | B5 | LII | LII | LII | LII | LII | LII | LII | LII |
| | | B10 | LII | LII | LII | LII | LII | LII | LII | LII |
| | | B15 | LII | LII | LII | LII | LII | LII | LII | LII |
| | | B20 | LII | LIACP | LII | LII | LII | LII | LII | LII |

Nota: ¹LII – límpido e isento de impurezas; ²LIACP – límpido, isento de água livre e com presença de material particulado; ³LCACP – límpido, com presença de água livre e com presença de material particulado.

Na avaliação inicial (t_0), todas as blendas foram consideradas conformes, mesmo sendo produzidas com biodieseis fora dos parâmetros de aspecto exigidos pela legislação. Isso demonstra que há uma atenuação das características do aspecto ao serem misturadas com o diesel, por efeito de diluição. Ao longo do tempo, nota-se que as amostras armazenadas no sistema 1 não tiveram variações significativas. Contudo, aquelas armazenadas no sistema úmido (2) apresentaram variações no aspecto, com destaque para as blendas produzidas com soja e com maiores teores de biodiesel (15 e 20%).

A amostra de B20 de soja, por exemplo, foi considerada não conforme já a partir do primeiro mês de armazenamento e a B15, também de soja, desde o segundo mês. Nos meses 5 e 6,

além da presença de material particulado foi observada a presença de água livre na amostra B20 de soja, o que está associado a um alto teor de água no combustível. Amostras como B10 de soja e B20 de sebo/soja tiveram oscilações em seus resultados, podendo estar relacionadas a condições climáticas específicas do mês ou a possíveis contaminações por material particulado. Dessa forma, pode-se concluir que a umidade tem papel crucial na determinação do aspecto apresentado pelas amostras, como afirmam Saluja *et al.* (2016), que confirmam que dentre os fatores responsáveis pela instabilidade do combustível no armazenamento estão a presença de umidade e de sólidos particulados.

As amostras que tiveram biodiesel de sebo e soja se mostraram mais estáveis, para o ambiente de exposição de grande umidade (sistema 2), o que era esperado uma vez que possuem maior teor de cadeias saturadas, menos susceptíveis ao ataque de peróxidos às duplas ligações e polimerização entre cadeias. No caso do sistema 1, as blendas com os dois tipos de B100 tiveram o mesmo comportamento ao longo dos seis meses.

Com relação à cor, todas amostras apresentaram a coloração amarela durante todo o período experimental, havendo variações de tonalidade de acordo com o tipo e o teor de biodiesel utilizado. Quanto maior a porcentagem de biodiesel adicionado, mais escura foi a blenda. Essas variações podem ser observadas nas Figura 20 e Figura 21, as quais demonstram o perfil inicial (t_0) das blendas produzidas.

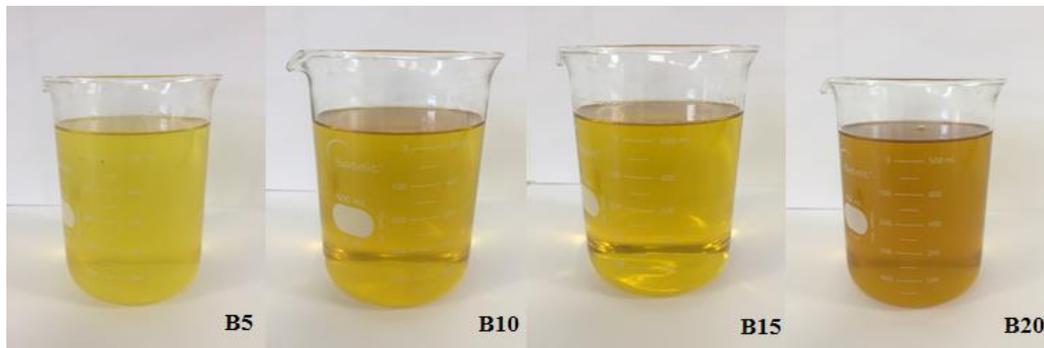


Figura 20 – Perfil visual das blendas produzidas com biodiesel de soja no tempo zero (t_0).

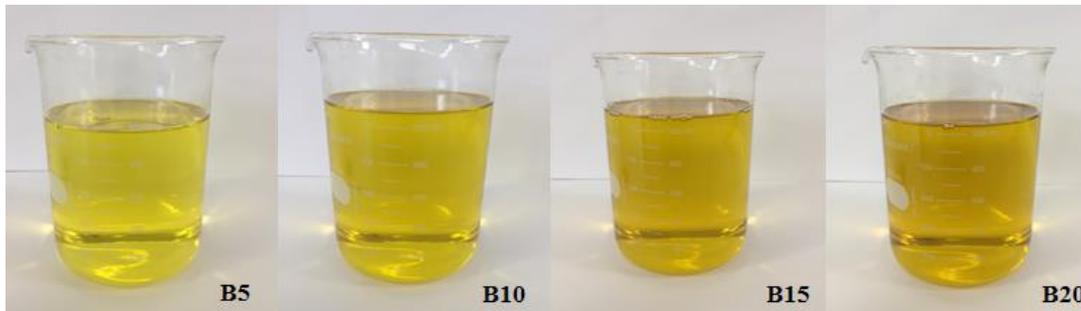


Figura 21 - Perfil visual das blendas produzidas com biodiesel de sebo/soja no tempo zero (t_0).

Além disso, destaca-se que foi observado um clareamento no tom amarelado apresentado pelas amostras do início até a fase final do envelhecimento natural. Essa variação foi bastante evidente na blenda B20 produzida com biodiesel de soja em ambos os tipos de armazenamento, como pode ser observado na Figura 22.

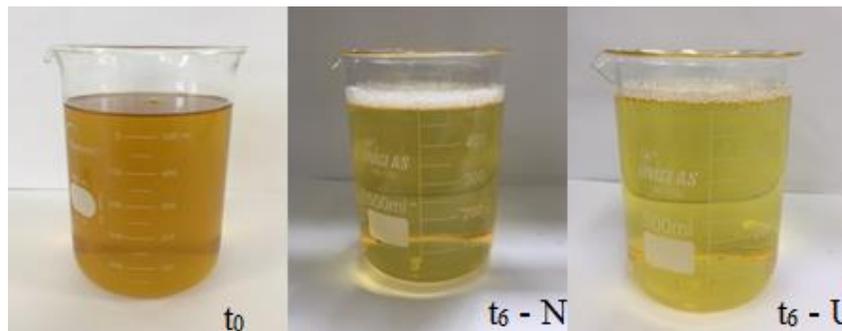


Figura 22 - Variação no tom da amostra B20 S da fase inicial (t_0) ao final do experimento (t_6) para os sistemas de armazenamento normal (N) e úmido (U).

De acordo com Uenojo, Maróstica e Pastore (2007), os carotenoides são os pigmentos responsáveis pela coloração amarela no óleo de soja. Esses compostos têm uma estrutura formada por um longo sistema de ligações duplas conjugadas, o que os fazem atuar como antioxidantes naturais. Portanto, a redução na coloração amarela está diretamente associada à diminuição da quantidade de carotenoides, devido à sua oxidação (SILVA *et al.*, 2010; UENOJO; MARÓSTICA; PASTORE, 2007; ZIEGLER *et al.*, 2014).

Após seis meses de envelhecimento natural, ainda foi observada a formação de um filme de viscosidade elevada no fundo dos recipientes que continham a blenda B20 de soja, para ambos os sistemas de armazenamento. O filme foi raspado e é apresentado na Figura 23.



Figura 23 – Filme viscoso formado no fundo dos recipientes com B20 de soja no tempo t_6 .

A formação de depósitos devido à degradação do combustível é citada por diversos autores (BATTIS; FATHONI, 1991; KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2005). Esses podem ser decorrentes da formação de compostos de alta massa molecular via polimerização nas duplas ligações (ØSTERSTRØM *et al.*, 2016; PINHO *et al.*, 2016), de sedimentos biológicos (PINHO *et al.*, 2016; SCHLEICHER *et al.*, 2009) ou diferenças na solubilidade de determinados compostos nos combustíveis puros e nas blendas (PINHO *et al.*, 2016). Nesse último ponto, Bezerra e Antoniosi (2015) destacam que a deposição de sólidos pode estar relacionada à concentração de esteroides provenientes da matéria-prima utilizada na fabricação do biodiesel, mas neste caso também apareceria no biodiesel contendo sebo e outras gorduras animais, ricas em colesterol.

4.3.2 Teor de água

A variação do teor de água nas blendas formuladas e analisadas no tempo zero de exposição pode ser observado na Figura 24.

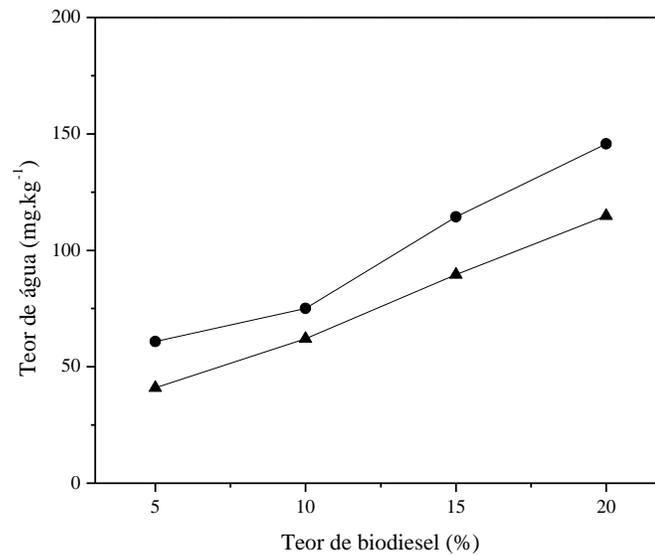


Figura 24 – Teor de água das blendas de diesel com biodiesel de soja (●) e biodiesel de sebo/soja (▲) no tempo inicial.

Nota-se que o teor de água foi diretamente proporcional ao teor de biodiesel das amostras, assim como observado no estudo desenvolvido por Fregolente, Fregolente e Maciel (2012). As misturas com biodiesel de soja apresentaram maior teor de água, já que este tinha 774 mg kg^{-1} de água, enquanto o biodiesel de sebo/soja tinha 540 mg kg^{-1} , conforme Tabela 8. Contudo essa diferença não deve ser atribuída à variação de matérias-primas, já que os estudos demonstram que esse fator não influencia significativamente na retenção de umidade (HE *et al.*, 2007). A diferenciação provavelmente decorre da maior umidade apresentada pelo combustível puro, conforme já discutido.

Dessa forma, quanto maior a porcentagem do biocombustível presente na blenda, e quanto maior o teor de água no B100, maior é a quantidade de água inserida no combustível final. Tal fato é esperado, uma vez que o biodiesel retém mais umidade que o diesel, sendo o principal responsável por essa elevação. Apesar das observações, nenhuma das blendas iniciais apresentou valores fora do limite de especificação (200 mg kg^{-1}), mesmo tendo sido utilizados biodieseis não conformes para a produção.

As variações no teor de água ocorridas nas blendas ao longo dos 6 meses de envelhecimento natural podem ser observadas na Figura 25. Além disso, os gráficos que compõe a figura apresentam as umidades relativas de ambos sistemas, apresentadas pelas curvas superiores, permitindo uma correlação entre o teor de água e a condição de armazenamento. A reta pontilhada

em preto representa o limite de teor de água máximo estabelecido pela legislação brasileira para o diesel BX.

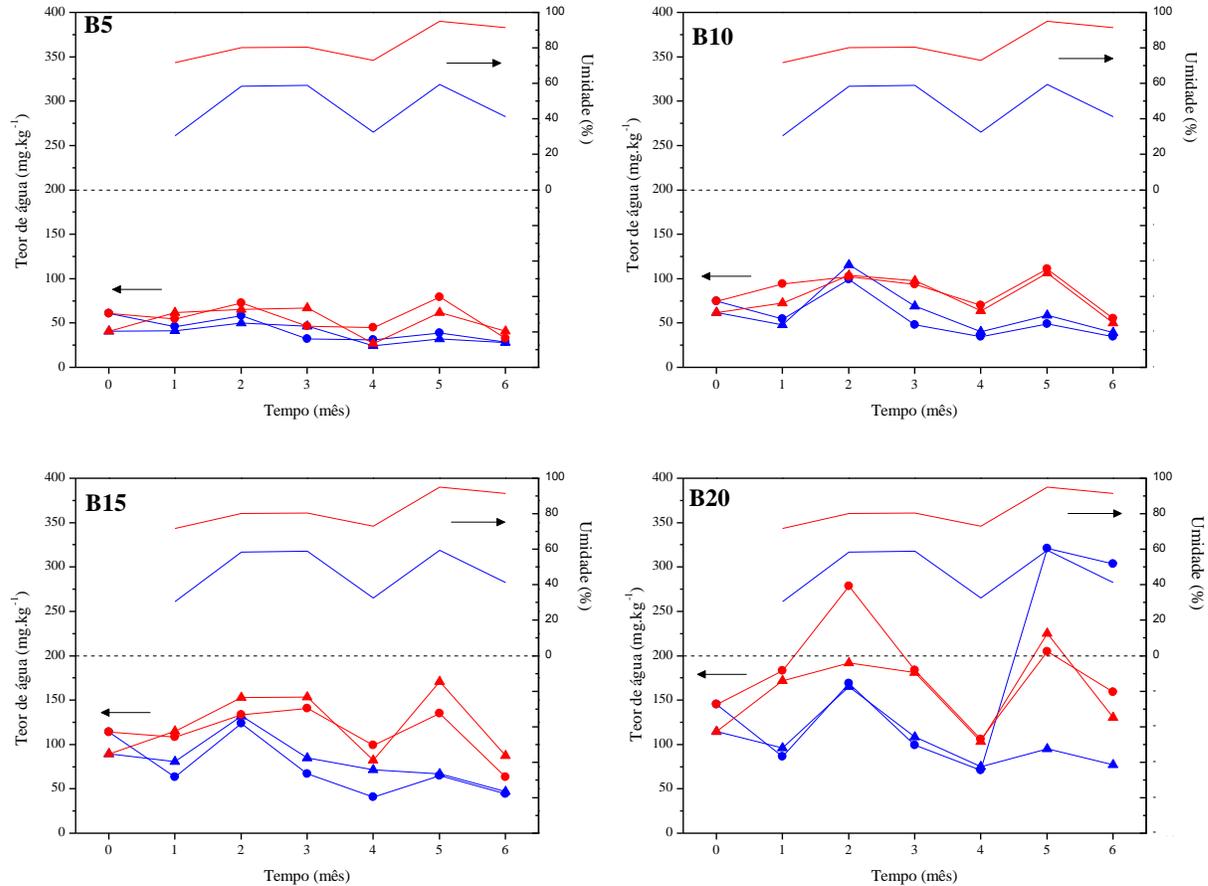


Figura 25 – Variação do teor de água das blendas de diesel (BX) com biodiesel de soja (●) e biodiesel de sebo/soja (▲) para os sistemas 1 – azul (seco) e 2 – vermelho (úmido) e variação da umidade relativa durante o envelhecimento ao longo dos 6 meses.

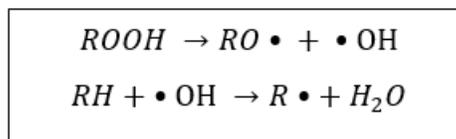
Analisando os gráficos, observa-se que houve uma oscilação no teor de água de todas as blendas, com um perfil aproximadamente similar ao longo do tempo se compararmos as amostras tanto de biodiesel de soja quanto as de soja/sebo, submetidas ao envelhecimento em menor umidade (azul) e em maior umidade (vermelho). Nesse caso, nota-se que a presença de antioxidante deve proteger somente contra a degradação oxidativa, não interferindo na estabilidade hidrolítica.

Comparando-se com a umidade dos sistemas de armazenamento, nota-se que há uma correlação direta entre a umidade do ambiente de exposição e o teor de água das blendas. Quanto mais úmido o reservatório contendo as amostras, maior o teor de água das blendas. Observou-se,

assim, que as amostras do sistema 2 apresentaram um teor de água superior àqueles apresentados pelas amostras do sistema 1 praticamente ao longo de todo período estudado. Também, em meses com umidade mais elevada, houve um aumento do teor água no combustível, e em meses mais secos, houve uma redução desses valores. Isso demonstra que há uma dependência direta entre a qualidade do combustível e a umidade do ambiente, o que pode ser agravado em locais como a região amazônica. Não foram observadas tendências que permitem fazer uma associação entre a variação de umidade e o tipo de matéria-prima utilizada na produção dos biodieseis.

Os gráficos em conjunto ainda demonstram que a tendência de elevação do teor de água à medida em que se aumenta o teor de biodiesel se manteve durante todo período experimental. Dessa forma, as umidades mais elevadas foram observadas para as amostras de B20. No segundo mês, a amostra B20 S e no quinto mês, tanto a B20 S, quanto a B20 SS, ultrapassaram o limite estabelecido pela legislação de 200 mg kg^{-1} (reta pontilhada nos gráficos da Figura 25), sendo consideradas fora de especificação. Ambas as amostras estavam armazenadas no reservatório referente ao sistema 2 (com lâmina de água) e, portanto, essa elevação decorreu do aumento da umidade relativa do ambiente, conforme pode ser observado na Figura 25. Entretanto, este aumento só ocorreu para as amostras com o máximo de biodiesel estudado, 20%.

Um comportamento atípico, foi observado para amostra de B20 S do sistema 1 (curva em azul) a partir do quinto mês, no qual houve um aumento significativo no teor de água na amostra, o que se manteve no mês subsequente. Esse comportamento demonstra que o combustível, provavelmente, atingiu fase de propagação da oxidação, na qual dentre os produtos formados observa-se a formação de moléculas de água. A reação ocorre por meio da degradação das moléculas de hidroperóxido (ROOH) com liberação dos radicais. O radical OH reage com a cadeia de éster (RH), liberando a molécula de água (CZARNOCKA; ODZIEMKOWSKA; INDUSTRY, 2015), como pode ser observado na Figura 26.



Fonte: Adaptado de CZARNOCKA; ODZIEMKOWSKA; INDUSTRY, 2015.

Figura 26 – Esquema da formação de moléculas de água durante o processo de oxidação do combustível.

Além disso, o aumento no teor de água pode ser gerado pelo desenvolvimento de microrganismos. Estes liberam água em consequência do funcionamento natural de seu metabolismo celular (PINHO *et al.*, 2016; YEMASHOVA *et al.*, 2007).

Deve-se ressaltar que as amostras B20 soja, ao término da exposição tanto em meio úmido quanto mais seco, sistemas 1 e 2, foram as que apresentaram o filme viscoso no fundo do frasco, o que precisa ser melhor estudado.

4.3.3 Estabilidade à oxidação

A Figura 27 apresenta os períodos de indução obtidos para as blendas produzidas no tempo zero, assim como limite mínimo de horas para o período de indução, vigente à época do estudo (linha pontilhada) de acordo com o estabelecido pela Resolução ANP n° 30 de 2016.

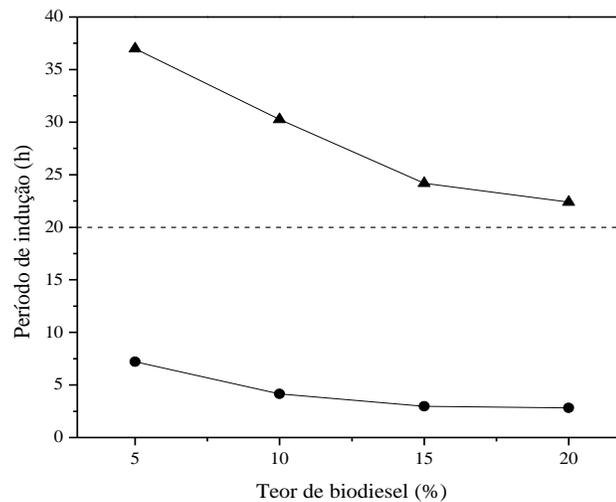


Figura 27 – Período de indução das blendas de diesel com biodiesel de soja (●) e biodiesel de sebo/soja (▲) no tempo zero, antes de iniciar o envelhecimento natural.

Nesse caso, observa-se que há uma relação inversa entre a quantidade de biodiesel presente na blenda e o período de indução obtido, o qual representa a estabilidade oxidativa da amostra. Ou seja, blendas com maiores teores de biodiesel apresentam uma menor estabilidade à oxidação. Conforme os estudos demonstram, isso ocorre porque o biodiesel é mais suscetível à oxidação devido à presença de insaturações nas cadeias da maior parte dos ácidos graxos que compõe o combustível (KARAVALAKIS; STOURNAS; KARONIS, 2010; KUMAR, 2017).

Outro fato relevante são os valores apresentados pelas blendas de soja bem inferiores ao estabelecido pela legislação vigente anteriormente. Portanto, considerando o limite de 20 horas, as blendas com o combustível de soja permaneceram fora da especificação. Em contrapartida, todas as blendas de sebo/soja apresentaram valores aceitáveis, independentemente do seu teor. Contudo, é importante lembrar que além de ser um combustível mais vulnerável à oxidação pelo maior número de duplas ligações em seus ácidos graxos, o biodiesel de soja não foi aditivado com antioxidantes. Portanto, a discrepância entre os resultados obtidos para as amostras distintas é pertinente. Ressalta-se ainda, que na atual definição dada pela Resolução ANP nº 739, não há um limite especificado para estabilidade à oxidação, devendo o resultado da análise ser anotado. Dessa forma, as amostras não poderiam ser consideradas não conformes nesse quesito.

Os resultados dos períodos de indução para as amostras ao longo do tempo de envelhecimento natural adotado estão apresentados na Figura 28. Além disso, as temperaturas dos sistemas 1 e 2 estão representadas na parte superior dos gráficos, permitindo uma associação dos valores obtidos com essa variável climática.

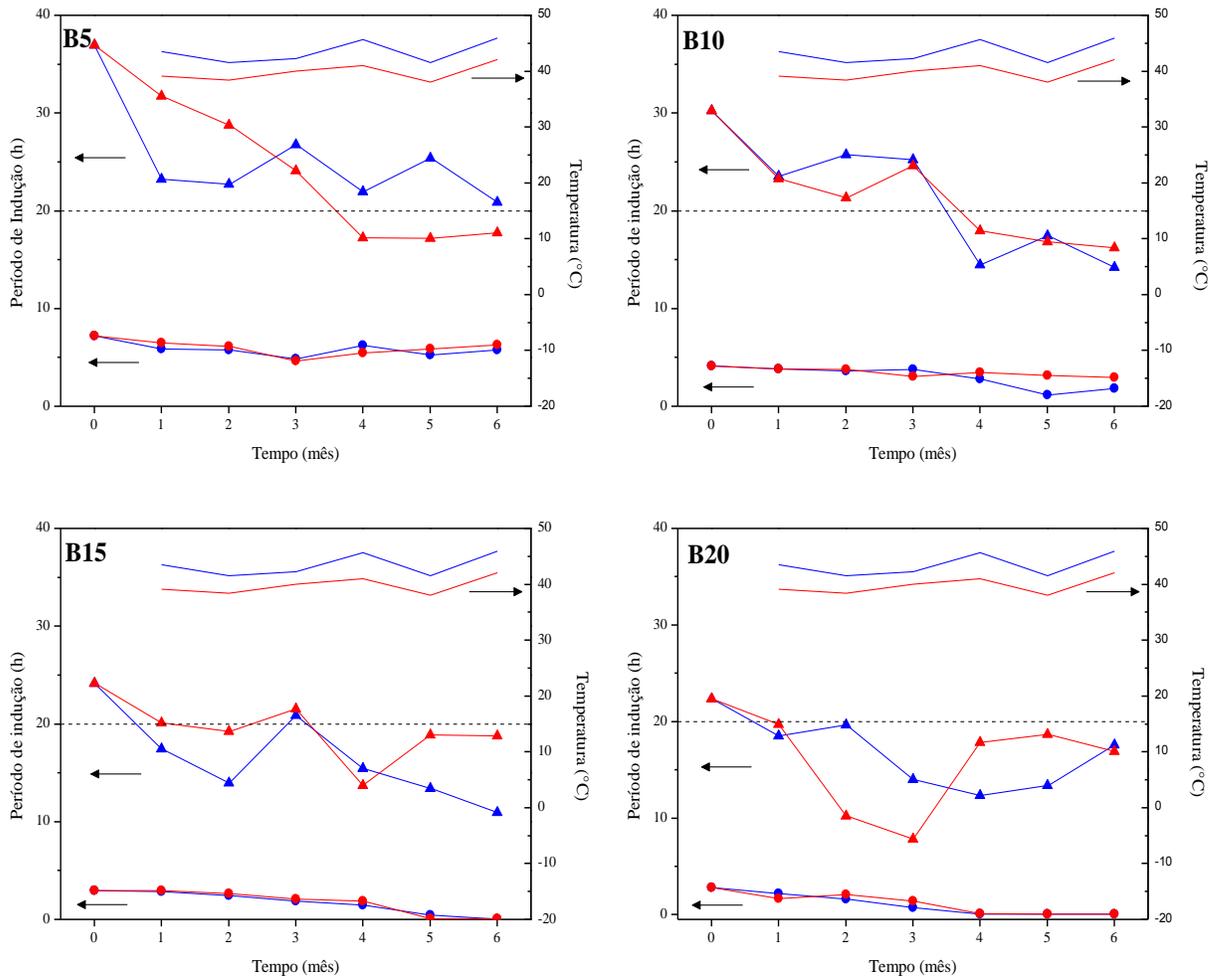
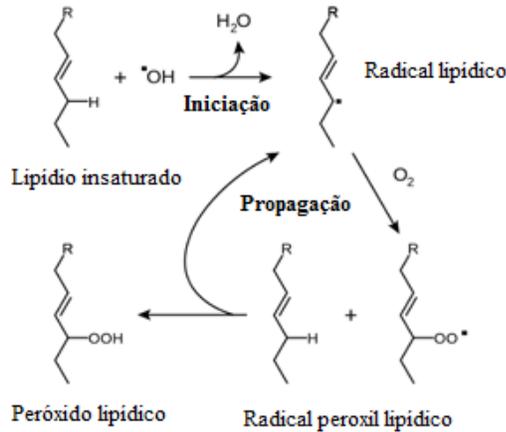


Figura 28 - Período de indução das blendas de diesel com biodiesel de soja (●) e biodiesel de sebo/soja (▲) ao longo de 6 meses e temperatura dos sistemas 1 (azul) e 2 (vermelho).

De modo geral, observa-se que há uma redução do período de indução ao longo do tempo de exposição, apesar das oscilações apresentadas nas amostras de sebo/soja. Ao correlacionar com a temperatura dos ambientes de armazenamento, observa-se que há uma redução do período de indução para os meses onde a temperatura é mais elevada e uma elevação em temperaturas mais amenas. Isso ocorre porque em temperatura maior aceleram-se as velocidades das reações de degradação (KNOTHE, 2007; KUMAR, 2017; ØSTERSTRØM *et al.*, 2016). Essa oscilação observada também pode estar associada ao consumo dos produtos de oxidação gerados de outra forma, como por polimerização, que não seja a liberação de compostos voláteis, os quais são identificados pelo método do equipamento Rancimat.

A umidade das amostras também atua favorecendo o processo, já que a água é um reagente que irá atuar nas reações para hidrólise dos ésteres (biodiesel), aumentando a acidez e reagindo com as duplas ligações, conforme se segue:



Fonte: Adaptado de YOUNG; MCENENY, 2001.

Figura 29 – Esquema do processo de oxidação na presença de água.

Quanto maior a quantidade de água, maior a quantidade de radical $\cdot\text{OH}$ para atuar na etapa de iniciação formando o radical lipídico que em presença de oxigênio forma o peróxido, na etapa de propagação. Contudo, não foi possível fazer uma correlação direta a partir dos gráficos observados.

Na literatura existem trabalhos em que os autores afirmam que a temperatura tem um papel efetivo no processo de degradação, como concluíram Østerstrøm *et al.* (2016) em seu experimento, no qual acompanharam a redução no período de indução de amostras submetidas a 70°C e 90°C . Esse resultado também foi obtido por Leung, Koo e Guo (2006) que analisaram que amostras de biodiesel armazenadas a 4°C sofreram um menor grau de degradação que aquelas acondicionadas a 40°C . Isto se explica porque a temperatura é também um dos iniciadores das reações em cadeia de degradação dos ésteres constituintes do biodiesel. Também, quanto maior a temperatura, maior a constante de velocidade de qualquer reação.

Não foi observada uma constância nos resultados apresentados pelo combustível com sebo/soja. Isso ocorreu porque ele está aditivado com antioxidante, o que altera a taxa de decaimento à medida em que o aditivo é consumido na amostra. Contudo, mesmo sendo considerado mais estável, amostras dos diferentes teores de biodiesel de sebo/soja estudadas saíram de especificação em algum momento do envelhecimento natural. Destaque para as blendas B15 e

B20, que já no segundo mês de avaliação apresentaram valores abaixo do limite permitido pela Resolução ANP nº 30 e, portanto, não poderiam ser consideradas aptas para a comercialização à época da realização do estudo. Estes resultados deixam muito claro o grande desafio que pode representar para o país o uso de blendas B15 e B20, independente se a região for mais seca (sistema 1) ou mais úmida (sistema 2), mesmo usando-se antioxidantes.

Já em relação às blendas produzidas com soja, a tendência de degradação ao longo dos meses é praticamente linear, chegando a valores próximos a zero para as amostras de B15, a partir do quinto mês, e B20 a partir do quarto. Isso demonstra que os combustíveis passaram a sofrer o processo de degradação acelerado, associado a fase de propagação (TELEKEN *et al.*, 2015).

Neste estudo, observou-se que a composição do biodiesel parece ser um fator que corrobora para definir a estabilidade à oxidação ou período de indução da blenda, o que também está diretamente relacionado o teor do biodiesel no BX e com a presença ou não de antioxidantes.

4.3.4 Índice de acidez

Os resultados iniciais para os índices de acidez das blendas estudadas estão apresentados na Figura 30.

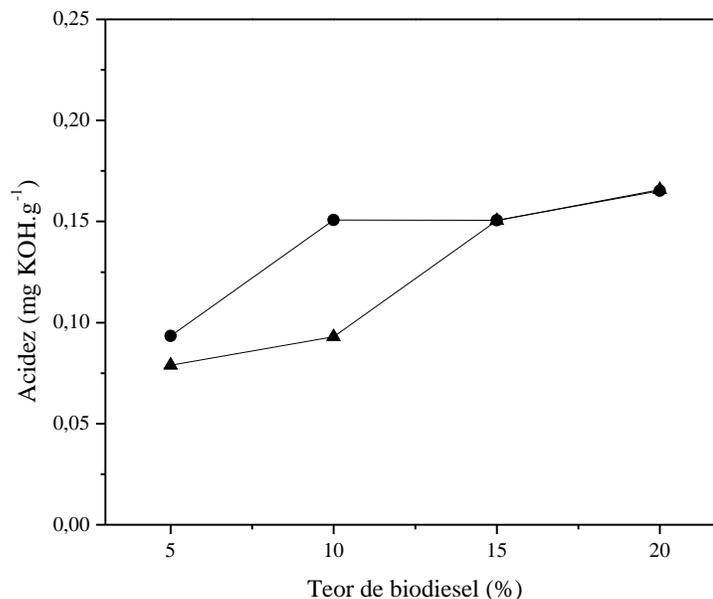


Figura 30 – Índice de acidez das blendas de diesel com biodiesel de soja (●) e biodiesel de sebo/soja (▲) no tempo zero de exposição para envelhecimento natural.

Os dados demonstram que o índice de acidez também aumentou de acordo com o teor de biodiesel. Dessa forma, os maiores valores para a acidez foram encontrados para B20 e os menores para B5. Com relação à matéria-prima, as amostras de B5 e B10 de soja apresentaram valores ligeiramente mais elevados de acidez que as mesmas proporções de sebo/soja, podendo essa variação estar associada com a incerteza do método. Contudo, para B15 e B20 não foram observadas distinções significativas entre as matérias primas. Assim, há um indício de que a composição do B100 não é um fator determinante para a acidez do produto final (BX), apesar de o uso de matérias-primas refinadas e de maior qualidade garantirem um combustível com melhores propriedades.

A Figura 31 apresenta as curvas dos índices de acidez obtidos para as amostras durante todo o período de envelhecimento natural. Além disso, a umidade relativa dos sistemas de armazenamento estão apresentadas na parte superior dos gráficos e o limite de especificação para acidez, cujo valor máximo é de $0,3 \text{ mg KOH g}^{-1}$, está representado pela linha preta pontilhada.

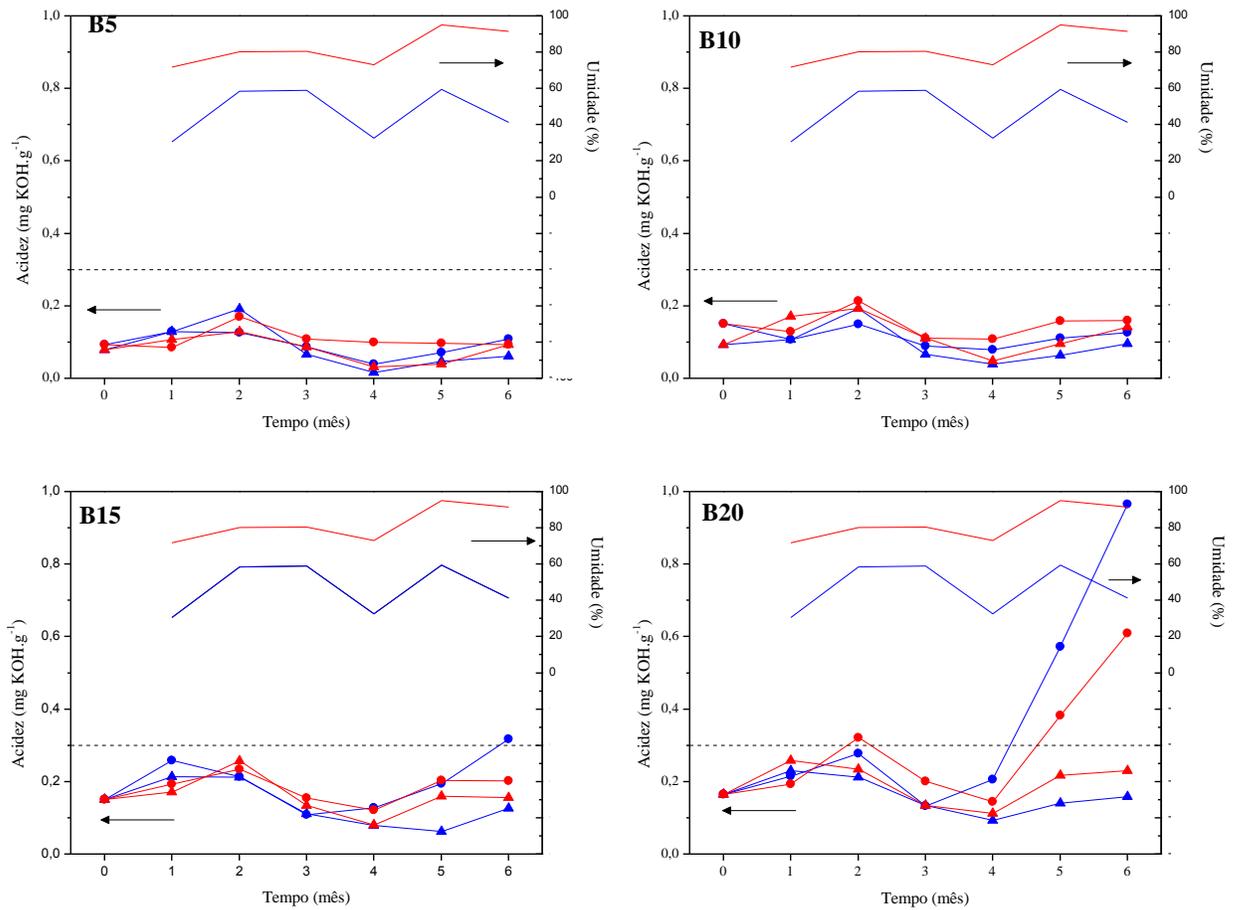


Figura 31 - Índice de acidez das blendas de diesel com biodiesel de soja (●) e biodiesel de sebo/soja (▲) ao longo de 6 meses e umidade relativa dos sistemas 1 (azul) e 2 (vermelho).

Ao analisar os gráficos, observa-se que as curvas de índice de acidez das amostras e de umidade dos sistemas são semelhantes. Além disso, as amostras alocadas no sistema 2, com umidade mais elevada (em vermelho), apresentam maiores valores que aquelas armazenadas no sistema 1 durante a maior parte do tempo. Tais fatos demonstram que há uma correlação direta entre a umidade do ambiente e acidez das amostras. Esse comportamento é esperado uma vez que a presença de água desencadeia reações de hidrólise, pelas quais são liberados ácidos graxos livres, com consequente aumento da acidez do meio (KNOTHE; RAZON, 2017).

Ressalta-se que durante o período estudado as amostras de B5 e B10 apresentaram curvas com perfis semelhantes, com valores de acidez abaixo do limite permitido, o que é positivo, não havendo distinções significativas em relação às matérias primas. Contudo, no último mês de envelhecimento a amostra B15 S do sistema 1 apresentou um valor mais elevado, chegando a ser considerada fora de especificação. As amostras com biodiesel de sebo/soja, aditivadas com

antioxidantes, não tiveram seus valores de acidez fora de especificação, mesmo para o sistema envelhecido em maior umidade e com período de indução fora de especificação para B15 e B20. Para as amostras de B20, ambos os combustíveis de soja tiveram um aumento considerável de acidez no quinto e no sexto mês. Esse comportamento coincide com o tempo no qual o período de indução das amostras atingiu valores bem próximos a zero. Isso confirma o início do processo de propagação da degradação por oxidação, no qual há uma elevação da acidez devido à liberação de radicais livres (LEUNG; KOO; GUO, 2006). Além disso, no mesmo período foi observado um aumento no teor de água da amostra de B20 S do sistema 1, o que acentua a elevação da acidez devido ao processo de hidrólise dos ésteres. Também foram essas amostras que apresentaram a formação do filme viscoso, no fundo do frasco.

Estes resultados demonstram que o índice de acidez é um indicativo do estado de degradação do combustível, conforme descrito na literatura. Resultados similares foram obtidos por Leung, Koo e Guo (2006), para biodiesel puro, e por Karavalakis *et al.* (2011), para blendas, os quais observaram um aumento significativo da acidez devido ao envelhecimento das amostras, independentemente do método adotado.

Entretanto, os resultados até agora apresentados mostram que é mais fácil sair de especificação pelo ensaio período de indução do que pelo teor de acidez, sendo os dois indicativos de envelhecimento do produto.

4.3.5 Ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF)

Os resultados obtidos para os pontos de entupimento de filtro a frio das blendas antes de serem submetidas ao envelhecimento natural estão apresentados na Figura 32.

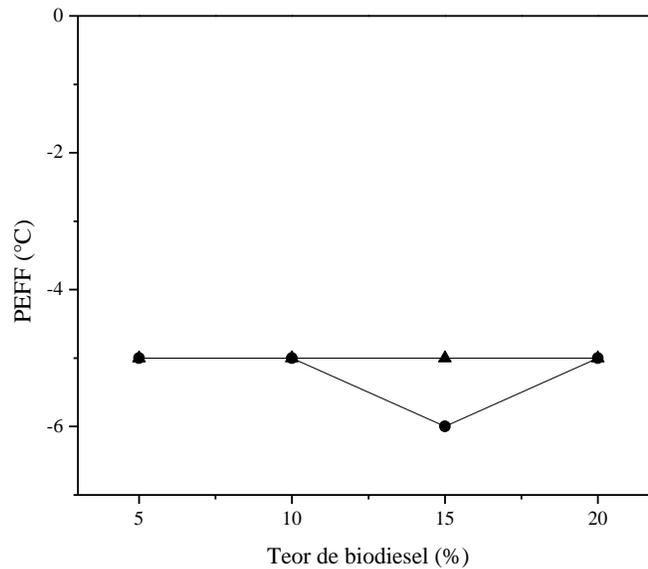


Figura 32 – Ponto de entupimento de filtro a frio das blendas de diesel com biodiesel de soja (●) e biodiesel de sebo/soja (▲) no tempo inicial.

De acordo com o gráfico, os pontos de entupimento de todas as amostras foram constantes. Houve uma variação de 1°C apenas na amostra B15 de soja, contudo, essa diferença deve estar associada ao erro experimental da medida. Os resultados demonstram que após a mistura dos combustíveis, a característica do diesel de apresentar um ponto de entupimento a frio em temperaturas mais baixas é dominante, por estar em maior quantidade por estar em maior quantidade na blenda. Dessa forma, a diferença apresentada pelo biodiesel de sebo/soja puro, com ponto de entupimento em uma temperatura mais elevada, não contribui significativamente para essa característica na blenda, independente do teor de biodiesel acrescentado.

As variações de ponto de entupimento ocorridas ao longo do período de envelhecimento natural estão apresentadas na Figura 33. Além disso, os gráficos apresentam a umidade relativa dos sistemas de armazenamento dos combustíveis na parte superior, a fim de possibilitar a observação da correlação existente entre ambas variáveis.

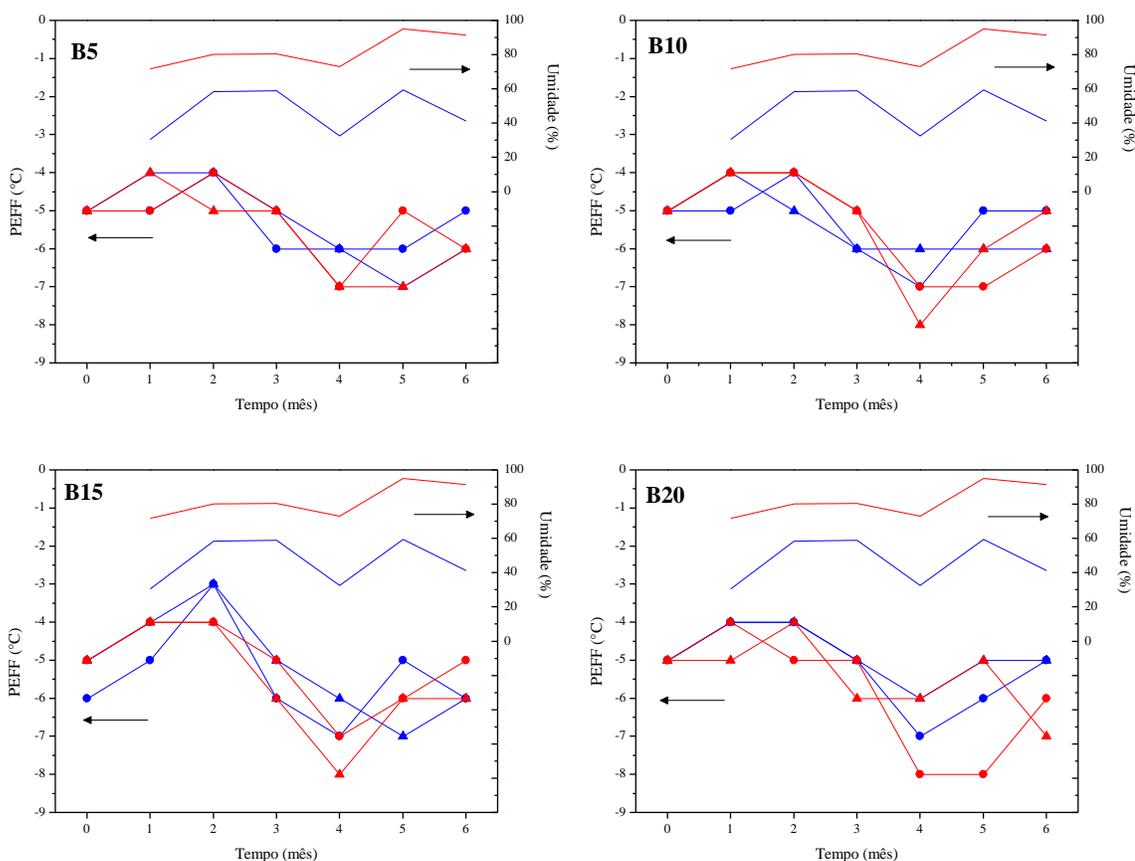


Figura 33 – Ponto de entupimento de filtro a frio das blendas de diesel com biodiesel de soja (●) e biodiesel de sebo/soja (▲) ao longo de 6 meses e umidade relativa dos sistemas 1 (azul) e 2 (vermelho).

Todos os resultados das blendas mostraram ponto de entupimento de filtro a frio abaixo de aproximadamente $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nota-se que as variações ocorridas ao longo do período experimental não foram significativas, principalmente quando associadas a características climáticas do Brasil. Não foram observadas tendências relacionadas ao tipo de matéria prima e ao teor de biodiesel específico das blendas. Contudo, é possível associar as oscilações ocorridas com a umidade do ambiente, pois quando a umidade foi maior, os pontos de entupimento aconteceram em temperaturas mais altas e quando houve uma diminuição da umidade, ocorreu também uma redução do valor de PFFF. Tal característica está associada à formação de cristais pela água disponível, a qual pode acelerar o processo de solidificação do combustível (ATADASHI *et al.*, 2012).

4.3.6 Massa específica a 20°C

As massas específicas a 20°C das amostras de blendas antes do envelhecimento natural estão apresentadas na Figura 34.

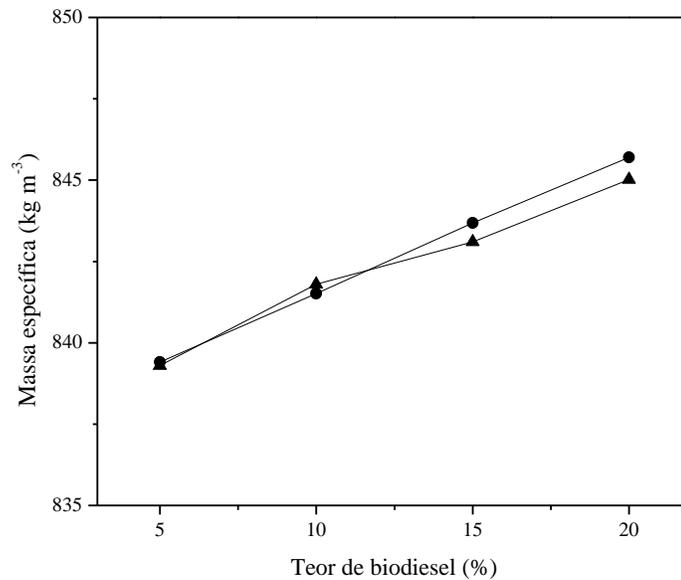


Figura 34 – Massa específica a 20°C das blendas de diesel com biodiesel de soja (●) e biodiesel de sebo/soja (▲) no tempo inicial.

Os resultados apresentados na Figura 34 mostram que a massa específica das blendas é diretamente proporcional ao seu teor de biodiesel. Os dados ainda demonstram que as amostras apresentaram resultados bastante semelhantes, não havendo variações significativas em relação à matéria-prima utilizada na produção dos biodieseis. Este comportamento era esperado porque os valores de massa específica dos biocombustíveis B100 são próximos entre si e maiores que os valores para o diesel A, conforme mostram os resultados na Tabela 8.

A Figura 35 apresenta o comportamento das blendas em relação à massa específica ao longo do período de envelhecimento.

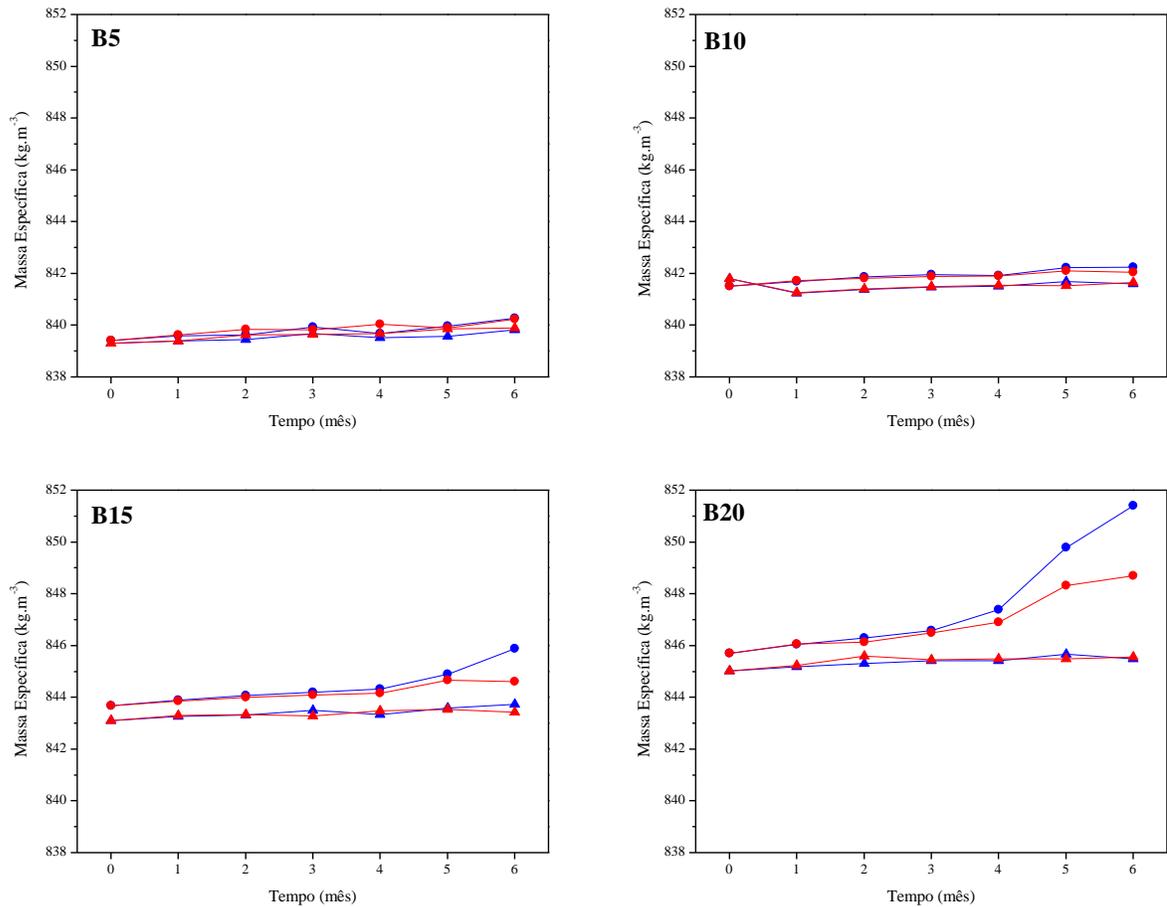


Figura 35 – Massa específica a 20°C das blends de diesel com biodiesel de soja (●) e biodiesel de sebo/soja (▲) ao longo de 6 meses.

Ao analisar os dados, nota-se que os resultados para as amostras permaneceram praticamente constantes durante todo período analisado para B5 e para B10, independentemente do tipo de matéria prima usada. Para B10, B15 e B20 tem-se valores maiores de massa específica quando se utilizou o biodiesel de soja, apesar deste ter massa específica levemente inferior (Tabela 8) que o biodiesel de sebo/soja.

Destacam-se as amostras de B20 S, nas quais pode-se observar uma elevação considerável em sua massa específica a partir do quinto mês. Esse comportamento coincide com o tempo em que as amostras atingiram períodos de indução próximos a zero, estando, portanto, associado ao processo de degradação. Nessa etapa espera-se que a massa específica seja elevada devido à formação de compostos de alta massa molecular, via polimerização. É interessante lembrar que são estas amostras que apresentaram a formação de um filme viscoso no fundo do frasco no mês 6.

Para a amostra de B15 S do sistema 1 essa tendência à elevação dos valores também pode ser observada no último mês de análise, em que o efeito temperatura deve ter contribuído fortemente, pois assumiu o valor médio mais alto, conforme mostrou a Figura 16. Esse comportamento de variação da massa específica, provavelmente por envelhecimento/polimerização não foi observado para o biodiesel de soja/sebo, mesmo para teores de 20%, apesar destes terem ficado fora de especificação no período de indução. Isto se deve provavelmente à presença de aditivos e a diluição das insaturações existentes no óleo de soja.

Ressalta-se que, apesar da elevação no período final, nenhuma das amostras foi considerada não conforme durante o período experimental. Dessa forma, devido a faixa larga aceitável para os valores de massa específica das blendas BX (817,8 a 865,0 kg m⁻³) previstas na legislação brasileira, este parâmetro não parece se mostrar útil na avaliação do nível de degradação do combustível.

4.3.7 Viscosidade cinemática a 40°C

Os resultados de viscosidade cinemática das blendas antes do envelhecimento natural estão apresentados na Figura 36.

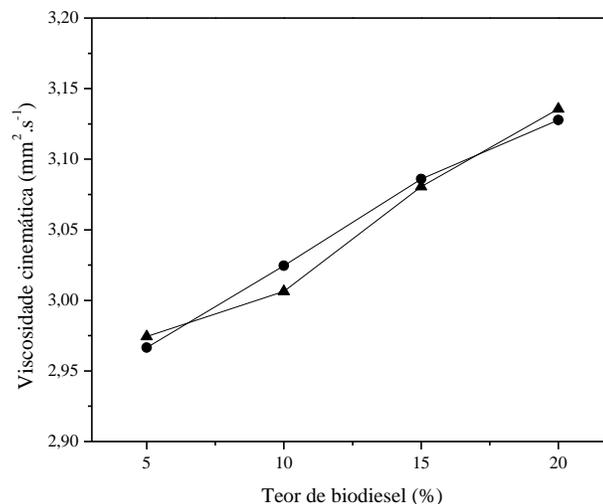


Figura 36 – Viscosidade cinemática a 40°C das blendas de diesel com biodiesel de soja (●) e biodiesel de sebo/soja (▲) no tempo zero.

De forma semelhante à massa específica, os resultados demonstram que há uma correlação direta entre a viscosidade e o teor de biodiesel das amostras, pois os valores de viscosidade dos biodieseis são superiores ao valor obtido para o diesel A, conforme mostrou a Tabela 8. Não existem variações significativas em relação ao tipo de matéria-prima que compõe o biodiesel empregado na produção das blends, apesar do biodiesel de sebo/soja teoricamente devesse apresentar maiores valores de viscosidade, devido ao seu maior grau de saturação (TEIXEIRA *et al.*, 2010). Neste caso, dados da Tabela 8 mostram que ambos B100 apresentam viscosidade a 40 °C de $4,4 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$, não diferindo entre si.

O comportamento das amostras em relação a viscosidade cinemática a 40°C ao longo do envelhecimento natural é apresentado na Figura 37.

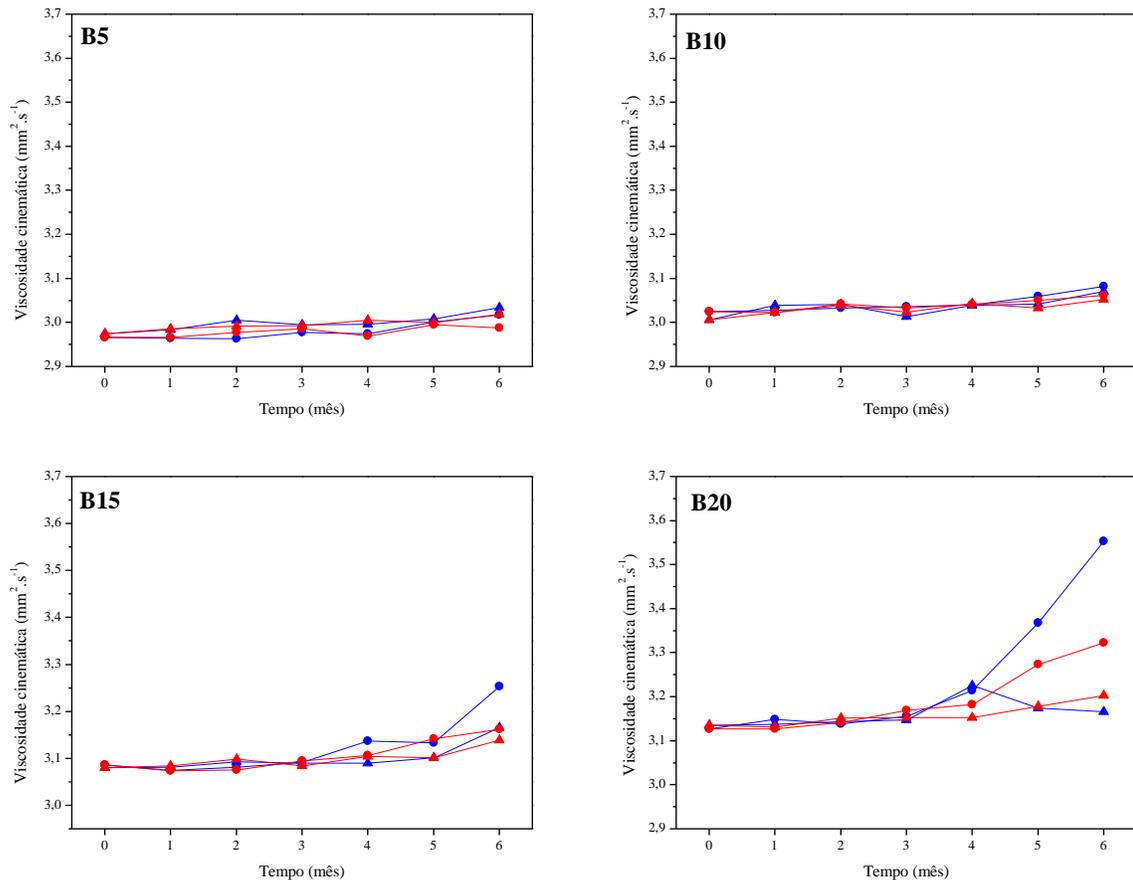


Figura 37 – Viscosidade cinemática a 40°C das blends de diesel com biodiesel de soja (●) e biodiesel de sebo/soja (▲) ao longo de 6 meses.

Ao longo do tempo, as blendas também apresentaram um comportamento para viscosidade cinemática bastante similar àquele demonstrado para massa específica. Não houve variações significativas durante todo o envelhecimento natural, com exceção das amostras B15 S do sistema 1 e B20 S de ambos os sistemas, as quais demonstraram uma tendência à elevação da viscosidade nos meses finais, muito provavelmente devido à polimerização mais intensa das amostras de biodiesel de soja, sem aditivos. Mais uma vez, essa característica está associada à propagação da degradação ocorrida nas amostras, a partir da qual se observa uma elevação na viscosidade pela formação de compostos de cadeia longa, além de gomas e polímeros. A isomerização das ligações duplas, de cis para trans, também contribui para o aumento do valor dessa propriedade (KUMAR, 2017; SALUJA; KUMAR; SHAM, 2016). Estas amostras de B20, mais viscosas foram as que formaram o filme, já mencionado anteriormente.

Apesar da elevação da viscosidade estar relacionada à degradação das amostras, nenhuma delas pode ser considerada não conforme em relação a essa propriedade de acordo com a legislação. Mais uma vez, a faixa de viscosidade aceitável é larga ($1,9$ a $4,1 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$), não permitindo segregar amostras envelhecidas de não envelhecidas e polimerizadas com presença de filme.

Portanto, apesar do envelhecimento refletir em aumento de viscosidade, este aumento é sutil, sendo mais intenso quando ocorre exposição em temperaturas maiores, conforme mostra a Figura 16 (b), e em biodiesel de maior índice de insaturação em suas cadeias, como o de soja.

4.3.8 Contaminação total

Conforme descrito na metodologia, o ensaio de contaminação total foi realizado apenas para as amostras que foram enquadradas como não conformes no aspecto. Contudo, como a amostra B20 SS do sistema 2 apresentou aspecto não conforme no primeiro mês, foi realizado um acompanhamento de sua contaminação ao longo de todo o período, mesmo essa estando dentro do padrão desejado nos meses restantes. Os resultados obtidos para B15 de soja estão apresentados na Figura 38 e para as amostras de B20, de soja e de sebo/soja, estão na Figura 39. Além das amostras representadas nos gráficos, a blenda B10 S do sistema 2 também foi reprovada no aspecto no último mês e apresentou uma contaminação total de $44,7 \text{ mg kg}^{-1}$, bem superior ao permitido pela legislação, que é de $24,0 \text{ mg kg}^{-1}$.

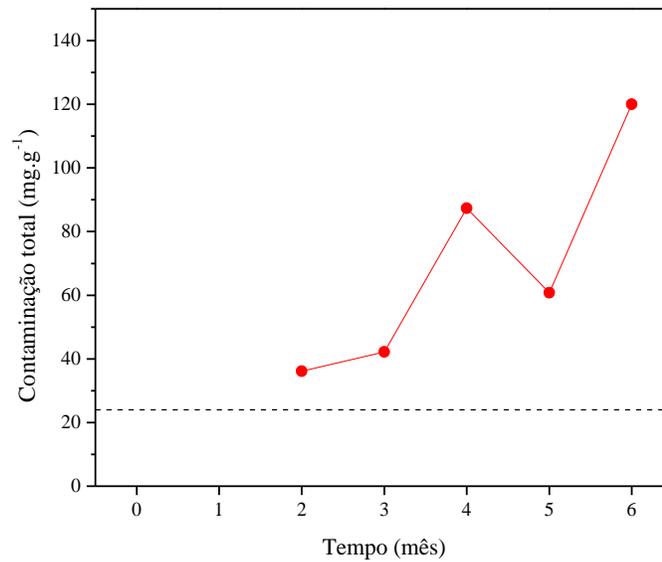


Figura 38 – Contaminação da blenda B15 de soja (●) armazenada no sistema 2, do segundo ao sexto mês.

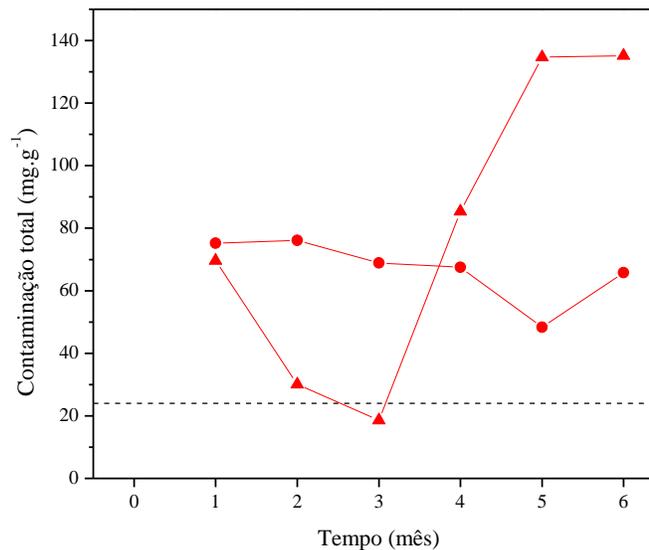


Figura 39 – Contaminação total das blendas B20 de soja (●) e de sebo/soja (▲) armazenadas no sistema 2, ao longo de 6 meses.

Analisando os gráficos não é possível observar uma tendência lógica para os resultados de contaminação. As oscilações observadas nos resultados de contaminação podem estar associadas ao contato de materiais particulados específicos para cada amostra. Além disso, todas as blendas reprovadas no aspecto estavam armazenadas no sistema 2 e, portanto, a presença de água teve interferência crucial nessa característica dos combustíveis.

O que pode ser afirmado é que as amostras reprovadas no aspecto realmente apresentaram resultados de contaminação acima do permitido pela legislação. Porém, a amostra de B20 SS não apresentou alterações no aspecto após o primeiro mês e houve um aumento relevante em sua contaminação nos meses subsequentes. Esta amostra também não apresentou presença de filme viscoso, diferentemente do que aconteceu com a B20 S, entretanto apresentou maior teor de contaminação total. Ou seja, não há uma relação direta entre o filme viscoso e a contaminação total.

Conclui-se, também, que a avaliação preliminar visual não é suficiente para determinar a necessidade ou não da análise da contaminação total. Portanto, o ensaio deveria ser empregado em todas as amostras, de forma a detectar as possíveis não conformidades, independente do aspecto apresentado.

4.3.9 Espectroscopia por infravermelho (FTIR-ATR)

A espectroscopia por infravermelho foi utilizada para análise dos grupos funcionais presentes em todas as amostras ao longo de toda a exposição para o envelhecimento. As Figura 40 e

Figura 41 destacam os espectros obtidos para as amostras de B10, as quais correspondem ao teor de biodiesel adotado atualmente no Brasil, e de B20, que apresentaram maiores modificações em suas propriedades físico-químicas devido ao envelhecimento natural. Na Figura 40 são apresentados os espectros para as blendas produzidas com sebo/soja e na

Figura 41 estão os espectros das blendas com biodiesel de soja. A comparação entre as amostras foi feita nos tempos 2 e 6 porque nos meses anteriores foi utilizado um equipamento diferente, conforme explicado na metodologia.

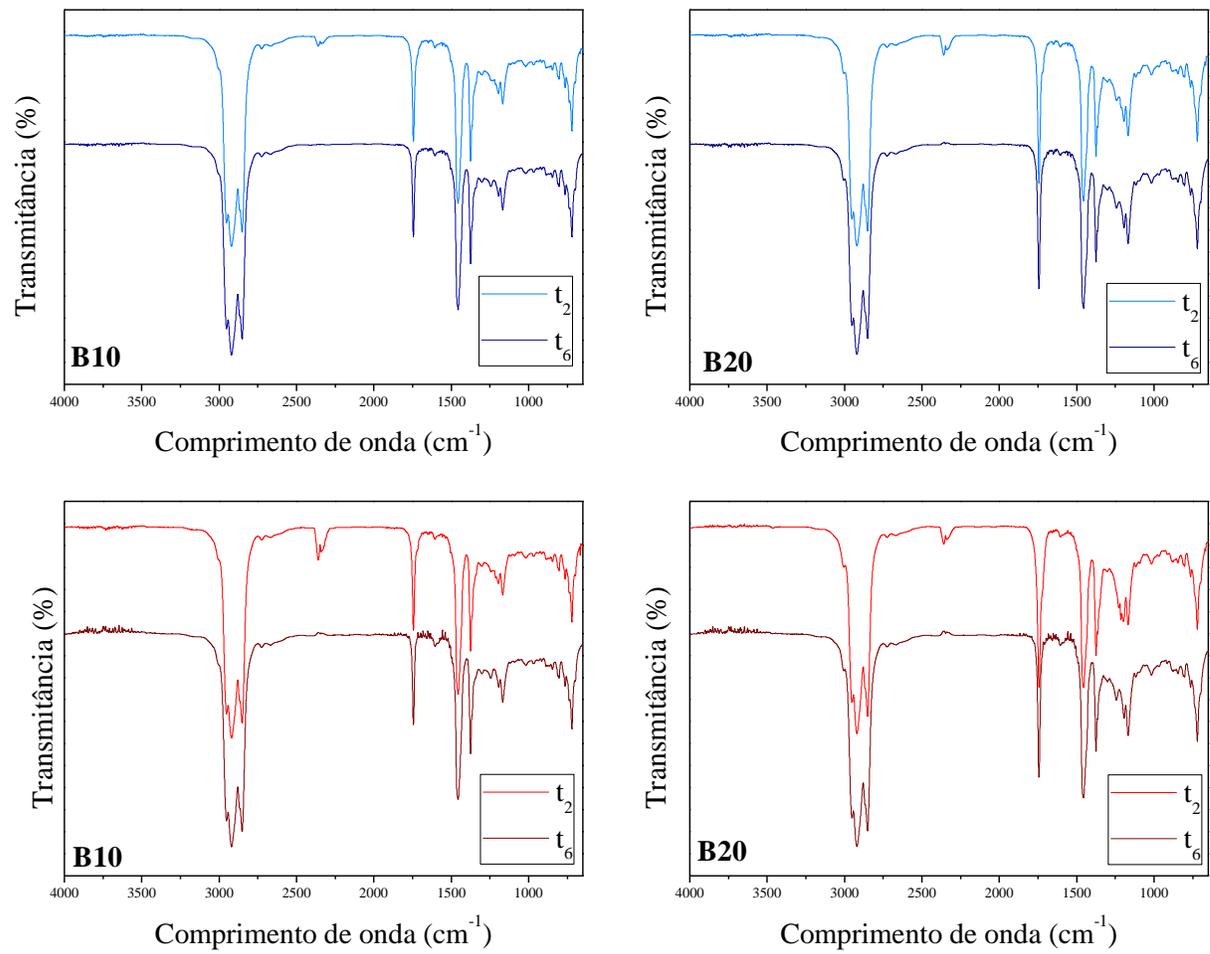


Figura 40 - Espectros de infravermelho (FTIR-ATR) das blendas B10 e B20 produzidas com sebo/soja para os sistemas 1 (azul) e 2 (vermelho), nos tempo t₂ (claro) e t₆ (escuro).

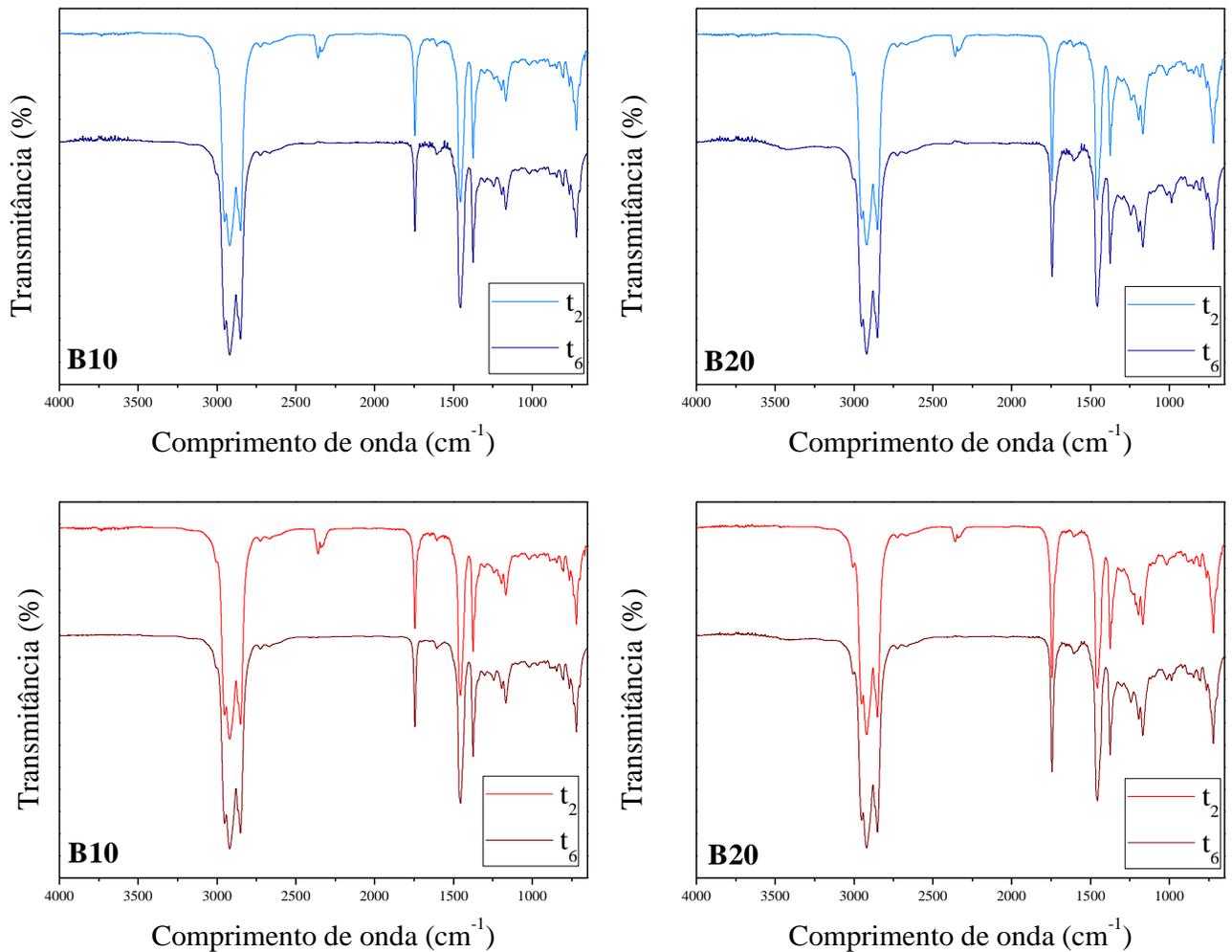


Figura 41 - Espectros de infravermelho (FTIR-ATR) das blends B10 e B20 produzidas com soja para os sistemas 1 (azul) e 2 (vermelho), nos tempo t_2 (claro) e t_6 (escuro).

Em nenhuma das amostras de sebo/soja ou na blenda B10 de soja foram observadas variações significativas nos espectros analisados ao longo do tempo. Todavia, para as amostras B20 de soja, houve uma redução muito sutil da banda na região de 3009 cm^{-1} , que se associa às duplas ligações presentes na estrutura química do biodiesel. Esse comportamento é esperado devido à redução de insaturações no combustível ocasionada pela degradação por oxidação da amostra. A tendência ao desaparecimento da banda também foi observada por Leonardo, Valle e Dweck (2017) em seu estudo de envelhecimento de biodiesel de soja. Os autores ainda afirmam que essa redução deve ser associada com a formação de borras e gomas, resultantes do processo de oxidação. Além disso, observa-se na amostras B20 S, o início do aparecimento de uma banda,

próximo a 3500 cm^{-1} , relacionada à vibração de estiramento de uma ligação de O-H livre. Isso é considerado uma evidência do processo de degradação do combustível, uma vez que indica a formação de compostos como ácidos, álcoois, aldeídos e água (LEONARDO; VALLE; DWECK, 2017).

O filme viscoso formado nas amostras finais de B20 de soja de ambos os sistemas de armazenamento também foi avaliado por infravermelho. Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 42.

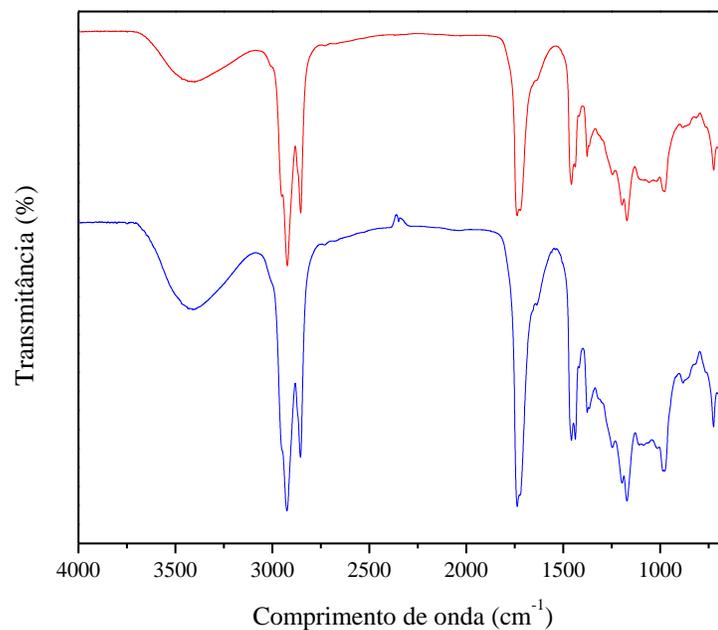
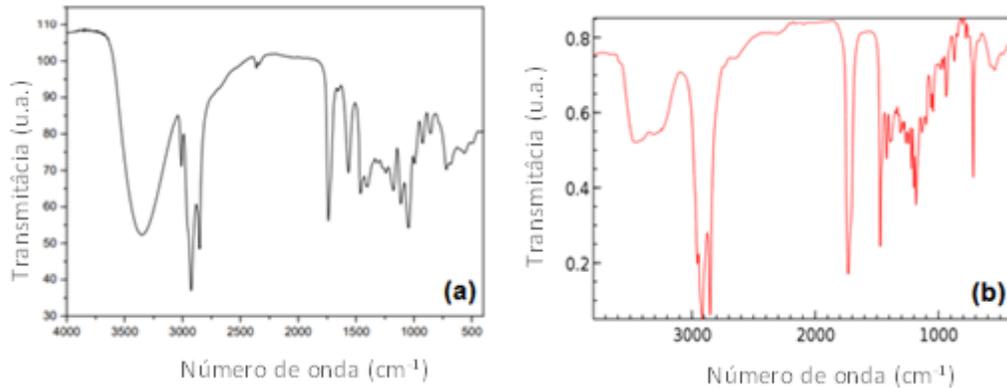


Figura 42 - Espectro de infravermelho (FTIR-ATR) dos filmes viscosos formados nas blendas B20 dos sistemas 1 (azul) e 2 (vermelho).

A Figura 42 demonstra que algumas bandas do filme viscoso correspondem àqueles apresentados pelo biodiesel, exceto pela presença da banda intensa de OH em 3500 cm^{-1} . Esse espectro é bastante similar ao apresentado na literatura para monoglicérides (Figura 43 (a)), especificamente a monoestearina (Figura 43 (b)), clássicos formadores de depósitos.



Fonte: (a) SILVEIRA, 2009; (b) NIST, 2017.

Figura 43 - Espectro de infravermelho (FTIR-ATR) de (a) um monoglicéride e, especificamente, de (b) monoestearina.

Também podem ser produtos de oxidação e polimerização uma vez que não apresentaram bandas características de insaturações em 3009 cm^{-1} , que existiam nos espectros de B100 apresentados na Figura 18. Estas provavelmente foram consumidas, durante a exposição para envelhecimento, conforme já discutido. Também pode ser considerado que a presença intensa da banda de carbonila (1740 cm^{-1}) esteja associada à formação de outros produtos, como cetonas durante o período de envelhecimento (LEONARDO; VALLE; DWECK, 2017).

4.3.10 Análise termogravimétrica

Análise térmica foi realizada para as blendas B20 produzidas com biodiesel de soja, as quais apresentaram as maiores modificações ao longo do envelhecimento natural. Os resultados para essas amostras de ambos os sistemas de armazenamento estão apresentadas na Figura 44.

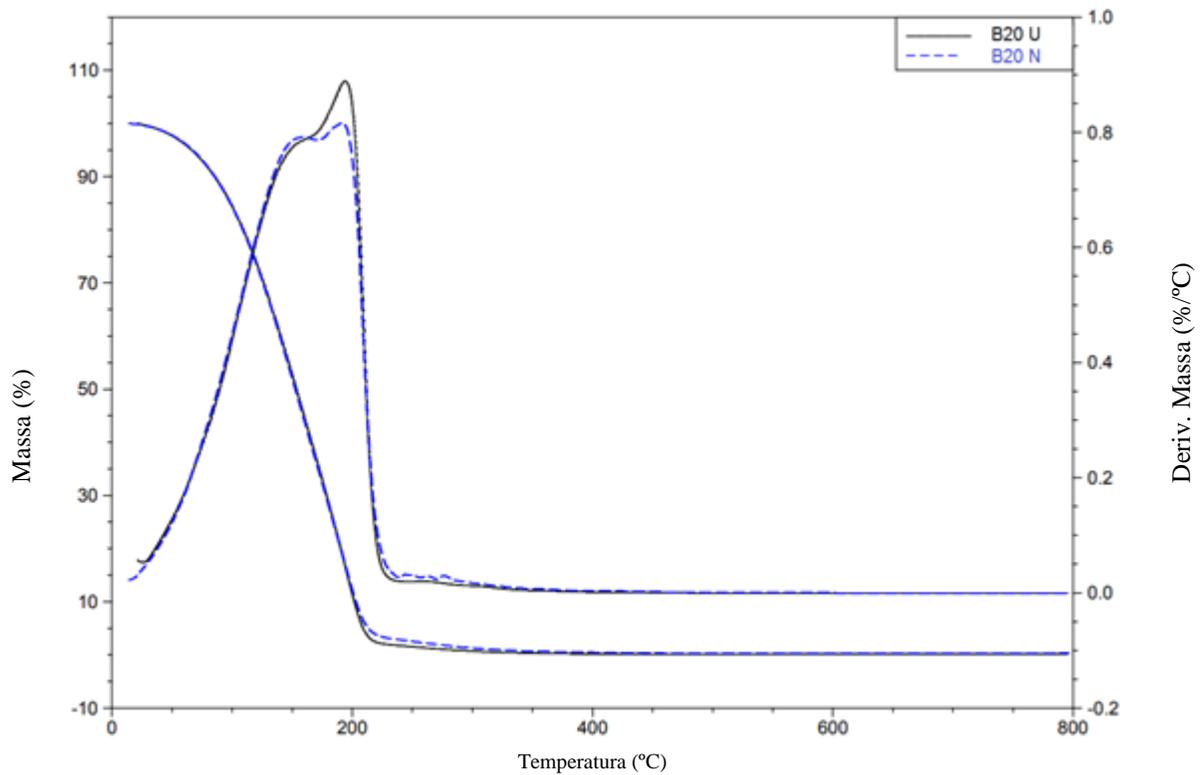


Figura 44 – Curvas TG/DTG das amostras B20 dos sistemas 1 (N) e 2 (U) do tempo t_6 .

As curvas TG mostram que ambas as amostras de B20 de soja possuem curvas de degradação similares, sendo praticamente coincidentes durante todo o período de degradação. Essas apresentam dois eventos largos superpostos, centrados em 150 e 200 °C, conforme mostra mais claramente a curva DTG. Esses eventos podem estar associados à vaporização do diesel e do biodiesel, sem um sinal de formação de produtos de massa molar muito significativa, provavelmente devido a menor quantidade destes.

O filme encontrado no fundo do recipiente das amostras também foi analisado. A curva obtida está apresentada na Figura 45.

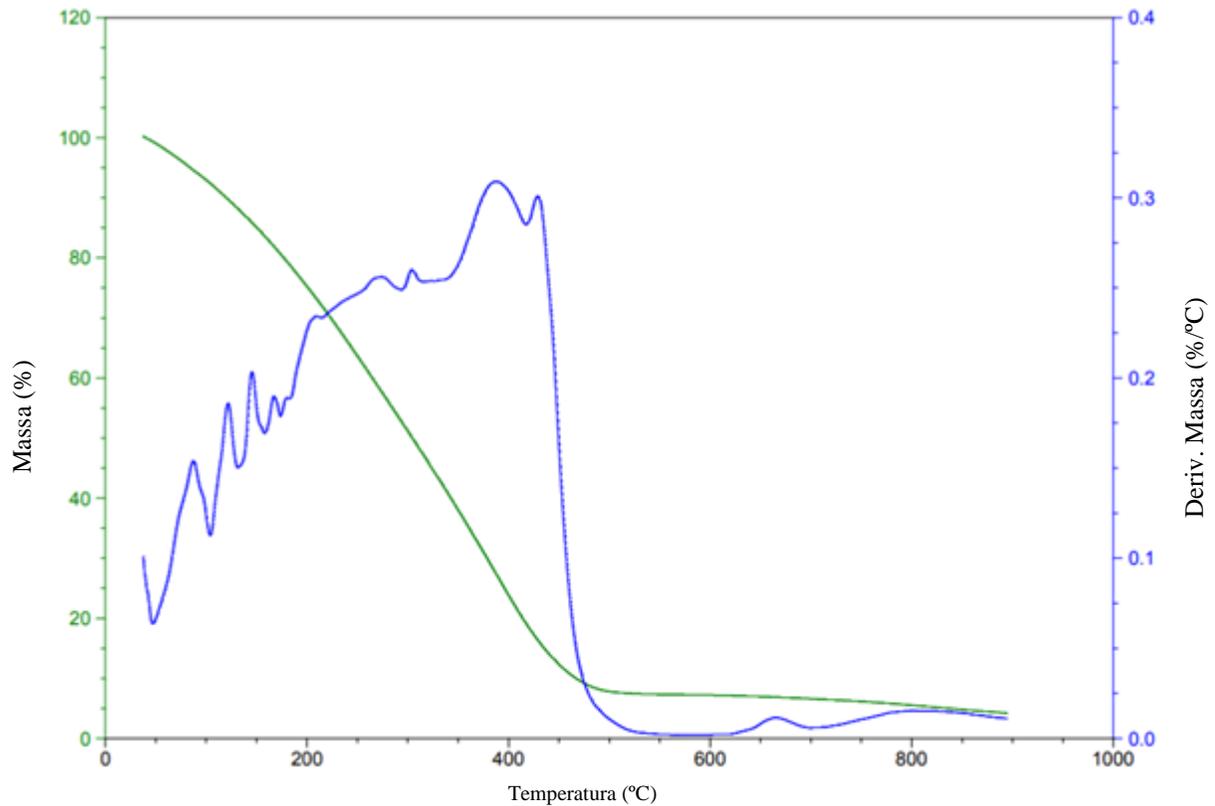


Figura 45 – Curvas TG/DTG do filme viscoso da blenda B20 de soja.

Essa curva é totalmente diferente das anteriores, com material de maior estabilidade térmica, que se degrada lentamente e totalmente até 500 °C, indicando se tratar de material polimerizado, que deixa cerca de 10% de resíduo a 600 °C, provavelmente carbonáceo. Pela curva DTG percebe-se tratar de uma grande diversidade de moléculas, com eventos de degradação distintos.

4.3.11 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

O ensaio de cromatografia líquida de alta eficiência também foi utilizado na avaliação qualitativa dos combustíveis degradados. As

Figura 46 (a) e (b) apresenta as curvas obtidas para as blendas envelhecidas de B20 de soja dos sistemas 1 e 2, respectivamente.

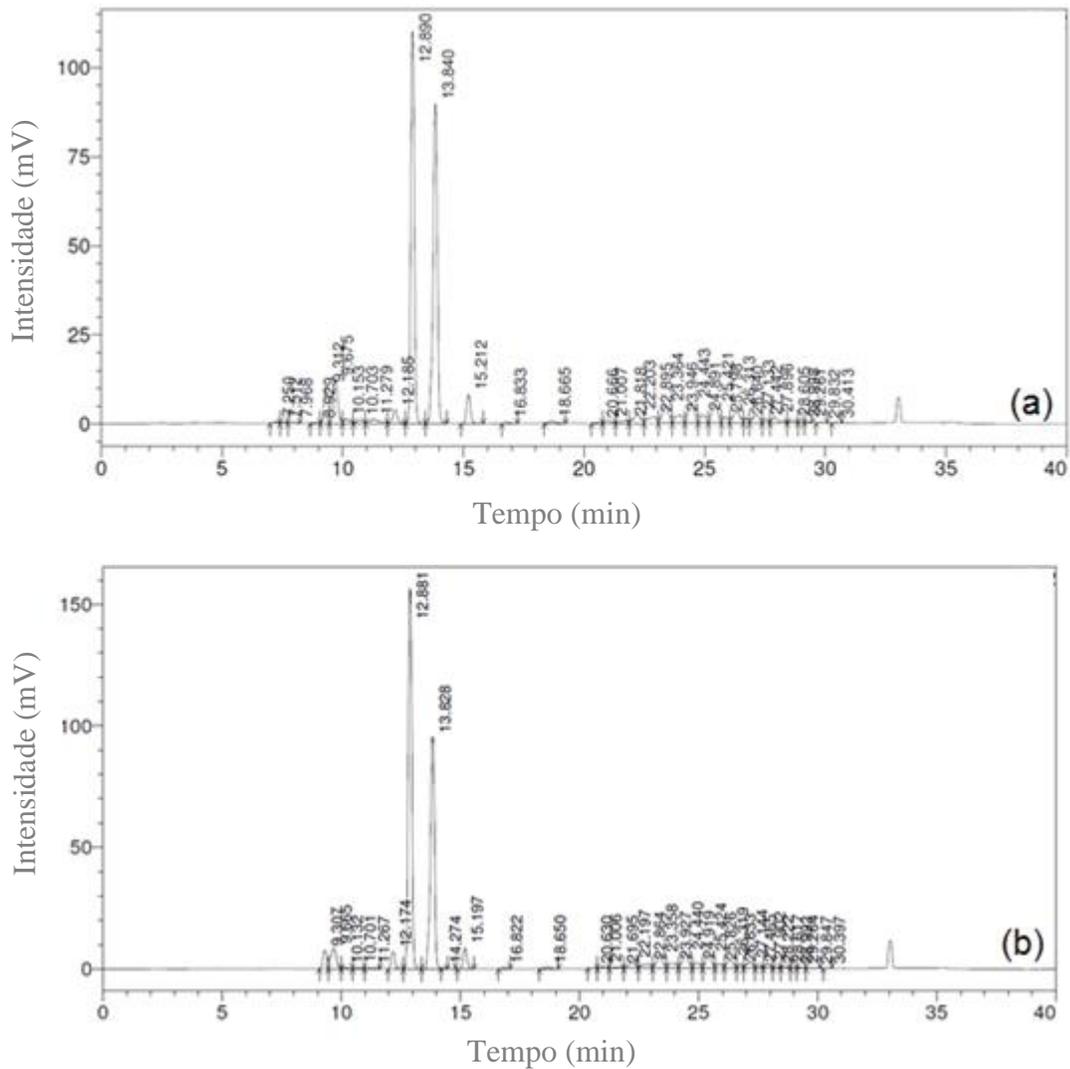


Figura 46 - Cromatograma do perfil qualitativo obtido por HPLC das amostras de B20 de soja envelhecidas naturalmente nos sistemas 1 (a) e 2(b).

A Tabela 11 associa os tempos de retenção (min) aos compostos correspondentes e explicita a área dos picos observados, permitindo uma análise semiquantitativa da composição final das blends.

Tabela 11 - Resultados semiquantitativos da análise de HPLC para as amostras B20 de soja dos sistema 1 e 2

| Compostos | Tempo de retenção (min) | Área | | % área relativa | |
|-----------------|-------------------------|-----------|-----------|-----------------|-----------|
| | | Sistema 1 | Sistema 2 | Sistema 1 | Sistema 2 |
| Ácidos Graxos | 7,0 – 11,0 | 390.959 | 247.348 | 10,6 | 6,0 |
| Monoglicerídeos | 11,0 – 12,0 | 32.697 | 10.132 | 0,9 | 0,3 |
| Ésteres | 12,0 – 16,0 | 2.439.943 | 3.060.051 | 65,9 | 73,6 |

Ao analisar os perfis cromatográficos das amostras, observa-se uma área maior de ácidos graxos e monoglicerídeos para a blenda armazenada no sistema 1 do que para a blenda do sistema 2. Esse resultado corrobora com aquele apresentado na Figura 31 (d) que mostra os valores da acidez destas amostras. Além disso, para a amostra do sistema 1 os ésteres apresentam uma área menor em relação à outra blenda analisada. Não foi possível identificar diglicerídeos e triglicerídeos, uma vez que coincidem com a faixa de diesel (18 a 30 min.). O pico em 33 minutos está relacionado com a fase móvel utilizada no experimento e, portanto, não deve ser levado em consideração na análise.

Tais comportamentos demonstram o processo de decomposição dos ésteres, sendo mais intenso para a amostra armazenada no sistema 1, de baixa umidade. Isso comprova que a temperatura tem um papel efetivo na degradação do combustível, uma vez que o sistema de armazenamento foi submetido a temperaturas mais elevadas. De modo geral, os resultados não mostram a presença de compostos distintos daqueles esperados na composição das blends.

O cromatograma do filme viscoso formado nas amostras de B20 envelhecidas é apresentado na Figura 47.

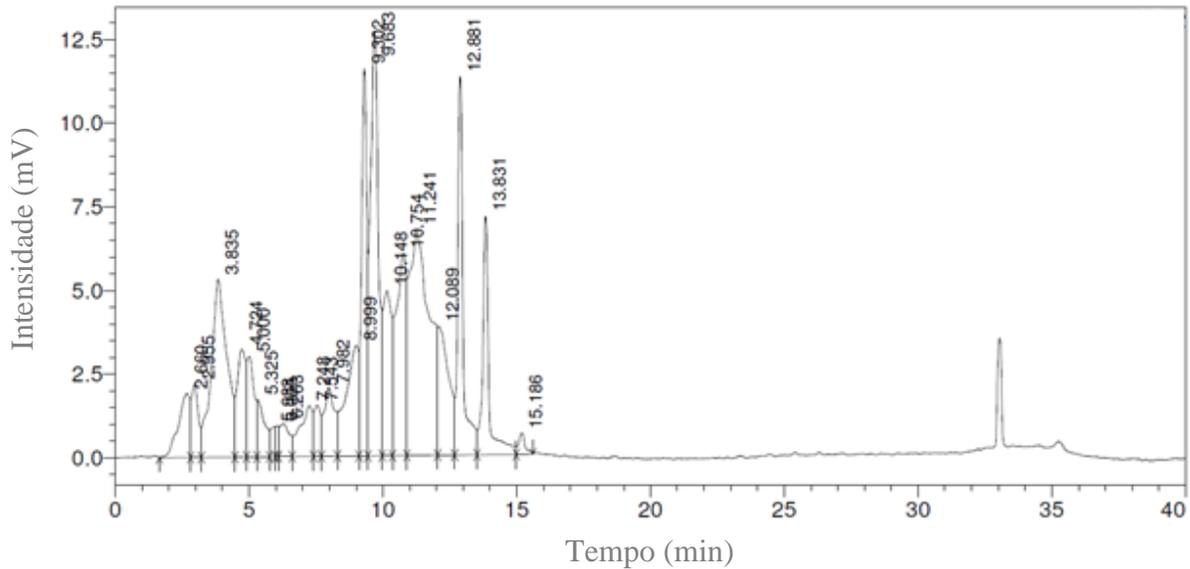


Figura 47 - Cromatograma do perfil qualitativo obtido por HPLC do filme viscoso da blenda B20 de soja.

Trata-se de uma mistura complexa, de difícil identificação com a metodologia aqui usada. Compostos com tempo de retenção próximo de 3 minutos podem ser associados ao glicerol. As áreas abaixo dos picos correspondentes à região dos ácidos graxos, monoglicerídeos e ésteres estão apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados semiquantitativos da análise de HPLC para o filme viscoso de B20 de soja

| Compostos | Tempo de retenção (min) | Área | % área relativa |
|-----------------|-------------------------|---------|-----------------|
| Ácidos Graxos | 7,0 – 11,0 | 922.870 | 42,3 |
| Monoglicerídeos | 11,0 – 12,0 | 359.409 | 16,5 |
| Ésteres | 12,0 – 16,0 | 383.184 | 17,6 |

Nesse caso, não foi possível determinar especificamente quais são os compostos presentes na amostra. Contudo, nota-se que há uma maior concentração na região dos ácidos graxos, monoglicerídeos e ésteres, e não são observados picos característicos de diesel, di- e triglicerídeos. Os valores das áreas dos ácidos graxos e monoglicerídeos são consideravelmente mais altos, enquanto do teor de éster é mais baixo do que aqueles observados no combustível correspondente.

Isso demonstra que o material do filme é constituído dos produtos da degradação do combustível, conforme indicaram os outros resultados. Além disso, existem outros picos no cromatograma que devem ser associados com a formação de outros compostos, os quais não puderam ser identificados por meio do método adotado. Tais produtos da degradação sofreram deposição devido à alta massa molecular, conforme abordado em diversos estudos (BACHA *et al.*, 2015; ØSTERSTRØM *et al.*, 2016; PINHO *et al.*, 2016; SALUJA; KUMAR; SHAM, 2016) e confirmados pela análise térmica deste trabalho.

4.4 Correlação entre o envelhecimento natural e o envelhecimento acelerado

A utilização do método de envelhecimento acelerado por Rancimat permitiu uma comparação com as modificações ocorridas no envelhecimento natural das blendas estudadas, principalmente a B20 de soja que sofreu as maiores variações.

Conforme descrito na metodologia, o envelhecimento acelerado foi realizado com a blenda B10 de sebo/soja. A amostra foi escolhida porque representa o combustível utilizado comercialmente no Brasil atualmente e apresentou um valor satisfatório de período de indução, que permitiu a avaliação do envelhecimento acelerado. A curva obtida previamente para o período de indução da amostra utilizada está apresentada na Figura 48.

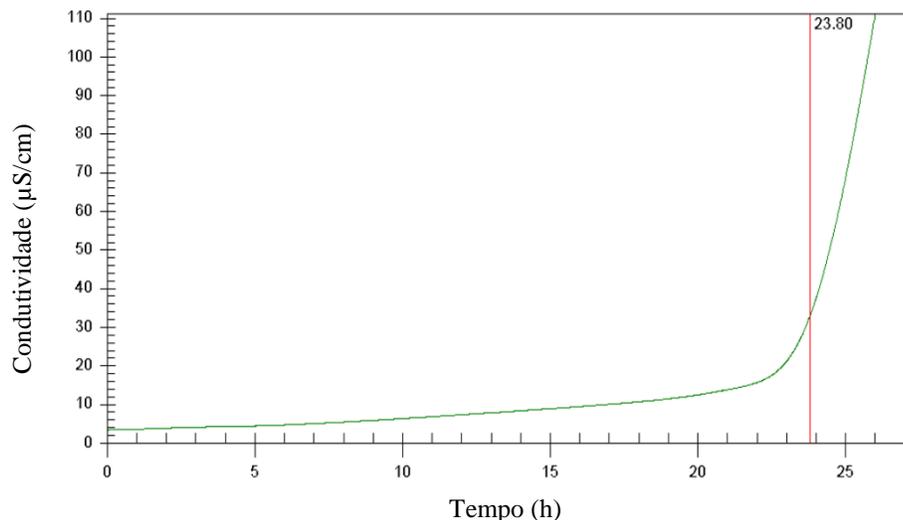


Figura 48 – Curva da condutividade em função do tempo para determinar o período de indução da blenda B10 de sebo/soja antes do envelhecimento acelerado.

De acordo com o resultado, a amostra apresentava inicialmente um período de indução de aproximadamente 24 horas. Após esse tempo é desencadeada a fase de propagação da oxidação, promovendo a rápida degradação do combustível (TELEKEN *et al.*, 2015).

A avaliação do envelhecimento acelerado por Rancimat foi realizada em dois ensaios, diferenciados pelos intervalos de retiradas das alíquotas da amostra, sendo o primeiro de 2 em 2 horas e o segundo de 4 em 4 horas até completar, aproximadamente, 25 horas. Dessa forma, foi possível confirmar a tendência de envelhecimento, descartando a possibilidade de interferência das condições ambientais sobre o ensaio.

A Figura 49 mostra a variação observada no aspecto da amostra de B10 de sebo/soja antes (a) e após (b) e (c) o início da fase de propagação, delimitada pelo período de indução no Rancimat.

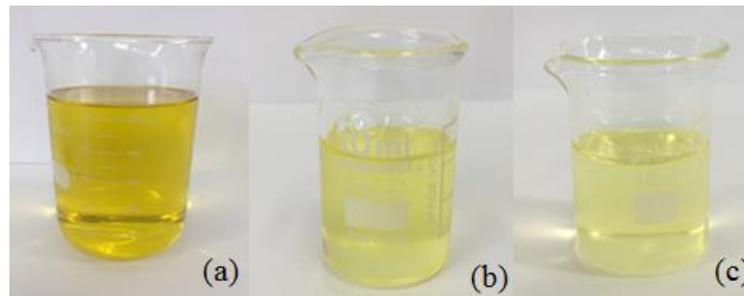


Figura 49 – Variação no tom da amostra B10 SS antes (a) e após o envelhecimento acelerado por Rancimat, nos ensaios com alíquotas retidas de (b) 2 em 2 horas e (c) 4 em 4 horas.

O aspecto demonstra a tendência de clareamento do combustível no dois ensaios realizados, assim como observado nas amostras envelhecidas naturalmente. Isso ocorreu devido à degradação dos carotenoides presentes na soja, os quais são os responsáveis pela pigmentação amarela e atuam como antioxidantes naturais (SILVA *et al.*, 2010; UENOJO; MARÓSTICA; PASTORE, 2007; ZIEGLER *et al.*, 2014).

A Figura 50 mostra a variação do teor de água das alíquotas retiradas durante o período de envelhecimento acelerado no Rancimat para ambos os ensaios.

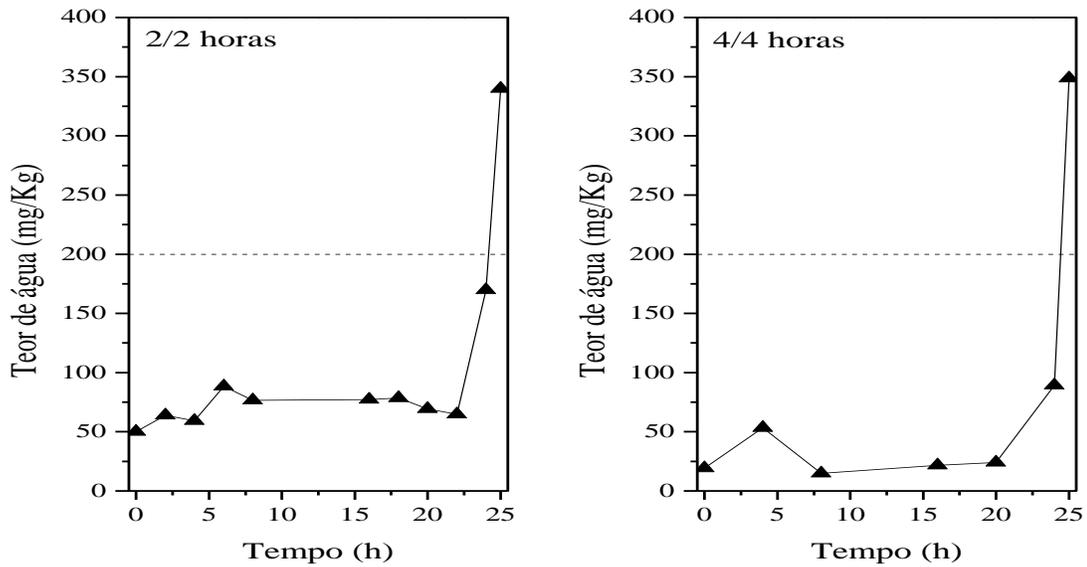


Figura 50 – Teor de água das alíquotas de B10 de sebo/soja durante o envelhecimento acelerado por Rancimat.

Os dados demonstram que não há uma variação significativa no teor de água até que se atinja o tempo do período de indução em aproximadamente 24 horas. Nesse ponto, nota-se um relevante aumento na umidade da amostra, o qual parece ser progressivo nas fases subsequentes. Esse comportamento coincide com o que ocorreu com a amostra de B20 de soja no período final do envelhecimento natural em sistema seco (1), como observado na Figura 25. Portanto, observa-se uma correlação direta entre o método acelerado e o método natural, nos quais a elevação dessa propriedade é explicada pela formação de moléculas de água a partir da decomposição dos hidroperóxidos no processo de propagação da degradação oxidativa (CZARNOCKA; ODZIEMKOWSKA; INDUSTRY, 2015).

A Figura 51 apresenta os resultados obtidos para acidez das alíquotas retiradas ao longo do envelhecimento nos dois ensaios acelerados por Rancimat.

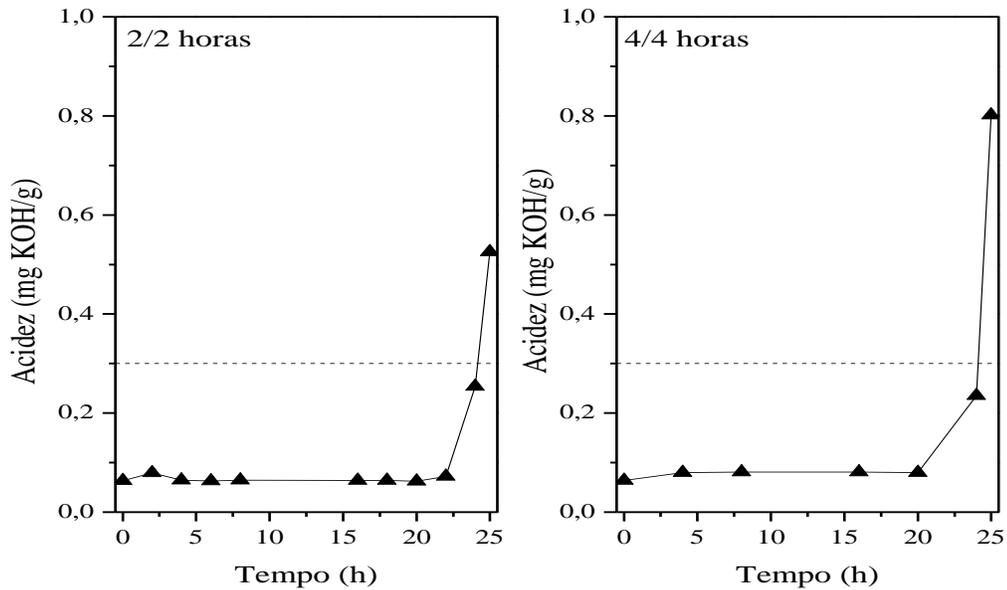


Figura 51 – Índice de acidez das alíquotas de B10 de sebo/soja durante o envelhecimento acelerado por Rancimat.

Da mesma forma como ocorreu para o teor de água, não houve variações significativas na acidez das alíquotas até que se atingisse o período de indução, que é o ponto de inflexão da curva de condutividade em função do tempo de exposição. A partir daí, houve uma tendência crescente de elevação dessa propriedade. Isso também ocorreu na amostra B20 de soja durante o envelhecimento natural (sistema 1), comprovando que o aumento da acidez está relacionado ao processo de degradação do combustível. Além disso, deve-se associar a elevação da acidez com o aumento do teor de água, a partir do qual o combustível sofre também o processo de hidrólise, com consequente liberação de ácidos graxos livres (KNOTHE; RAZON, 2017).

Além da avaliação do teor de água e da acidez, foram analisados os espectros por infravermelho das alíquotas. A Figura 52 apresenta uma comparação entre os espectros obtidos para a amostra inicial (t_0), a alíquota retirada imediatamente antes do início da propagação da degradação após 22 horas (t_{22}), e a alíquota final (t_{25}), representando a amostra após o período indução.

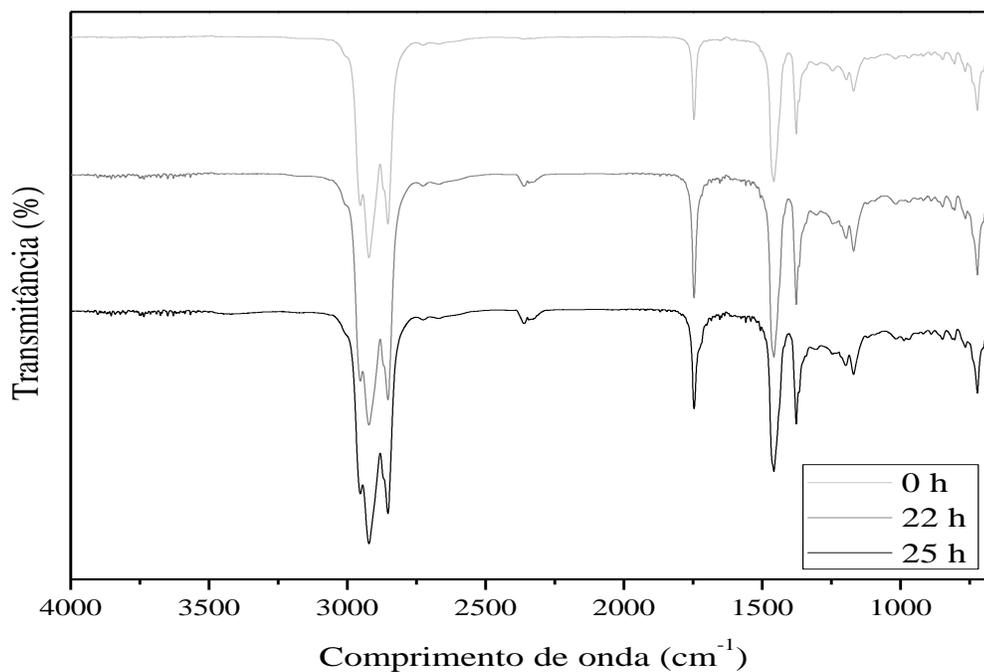


Figura 52 - Espectro de infravermelho (FTIR-ATR) de B10 de sebo/soja nos tempo 0, 22 e 25 horas do envelhecimento acelerado.

Assim como nas amostras envelhecidas naturalmente, não foi possível observar variações significativas entre os espectros obtidos antes e após o envelhecimento. Observa-se apenas o alargamento da banda de carbonila (1740 cm^{-1}) presente nas carboxilas de ésteres, o qual pode ser associado com a formação de ácidos graxos livres, cuja carboxila apresenta sinal em 1715 cm^{-1} . Portanto observa-se um desdobramento em duas bandas sobrepostas. Estas também podem ser associadas à formação de cetonas durante o período de envelhecimento (LEONARDO; VALLE; DWECK, 2017).

Os resultados da análise térmica das alíquotas retiradas inicialmente (0h) e após 22 e 25 horas de envelhecimento estão apresentados na Figura 53.

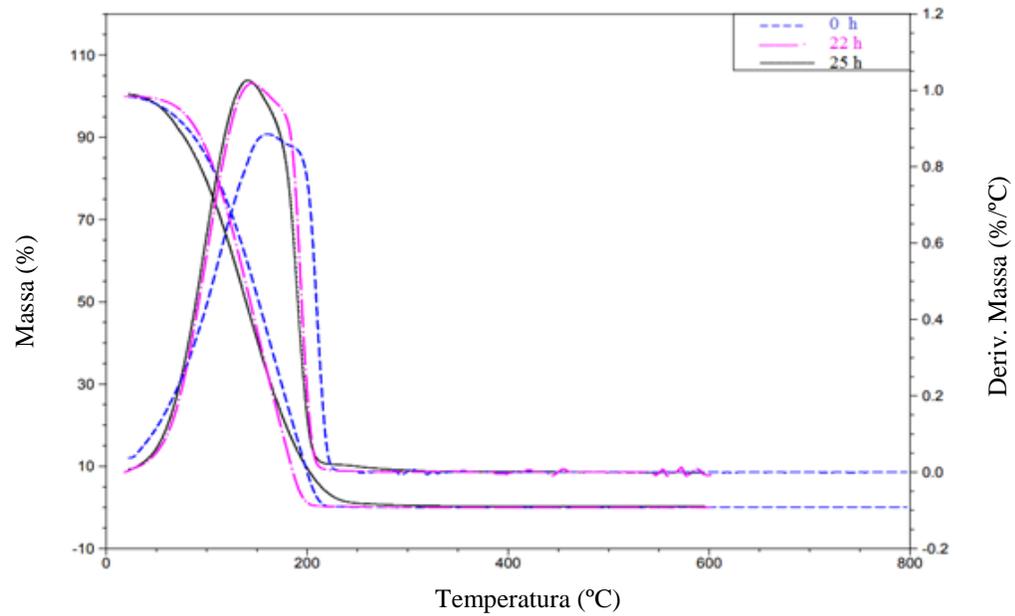


Figura 53 - Curvas TG/DTG das alíquotas de B10 de sebo/soja nos tempo 0, 22 e 25 horas do envelhecimento acelerado.

Não se observou variação significativa do perfil de degradação entre as alíquotas, que apresentaram aspecto similar ao da curva na Figura 44, sem contudo a DTG apresentar tão claramente a presença de dois sinais tão separados. Nesse caso, observou-se pequeno deslocamento das curvas de amostras envelhecidas para menores temperaturas, o que sugere que com a oxidação nesses estágios as moléculas ficaram um pouco mais voláteis e não se polimerizaram.

A avaliação qualitativa da composição das alíquotas nesses tempos de ensaio também foi realizada por meio de HPLC. Os resultados estão apresentados na Figura 54.

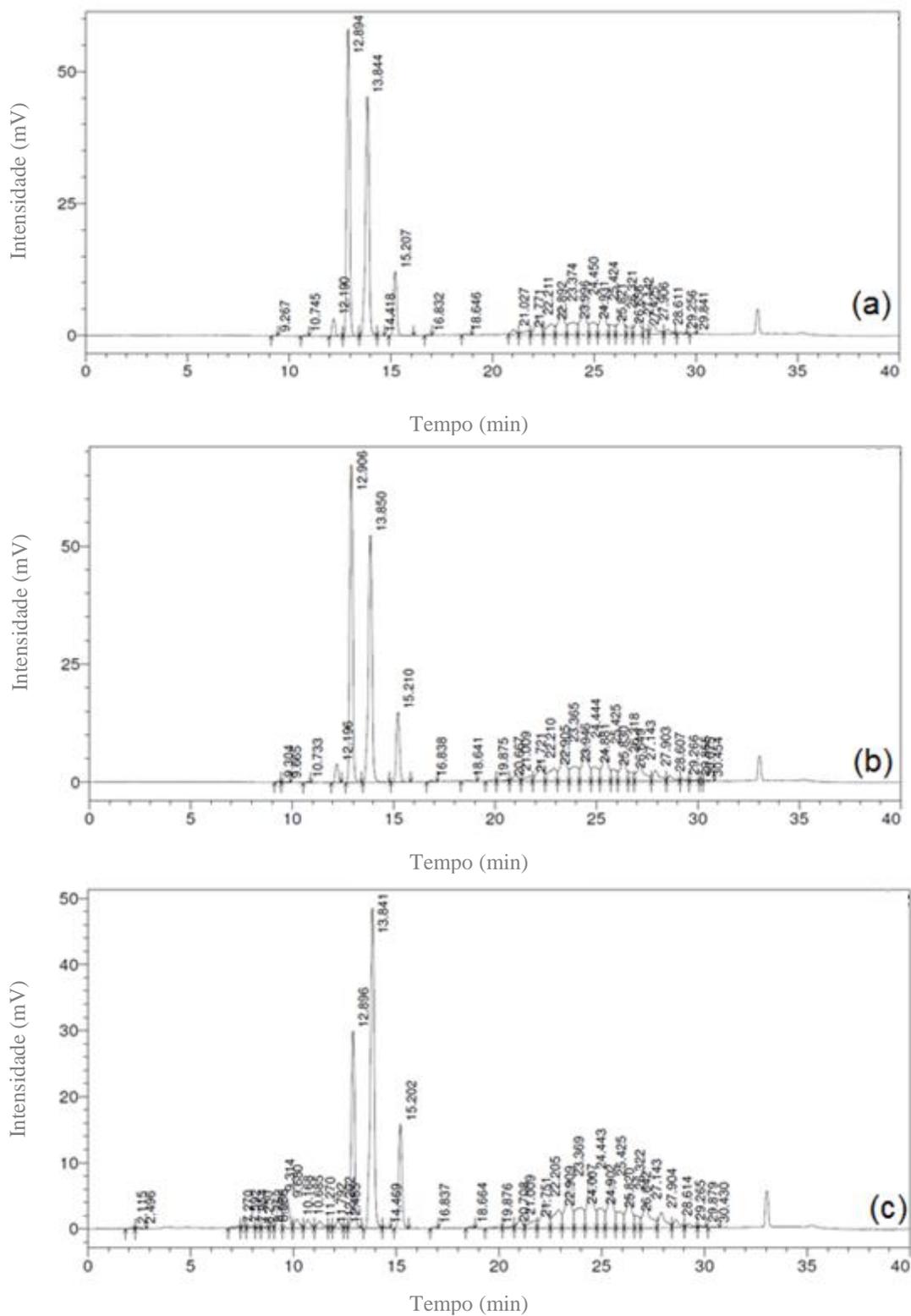


Figura 54 – Cromatogramas do perfil qualitativo obtido por HPLC das alíquotas de B10 de sebo/soja envelhecidas por Rancimat nos tempos t_0 (a), t_{22} (b) e t_{25} (c).

A Tabela 13 apresenta a área abaixo dos picos associados aos compostos compatíveis com os tempos de retenção analisados.

Tabela 13 - Resultados semiquantitativos da análise de HPLC para as alíquotas de B10 de sebo/soja envelhecidas por Rancimat nos tempos t_0 , t_{22} e t_{25}

| Compostos | Tempo de retenção (min) | Área | | | % área relativa | | |
|-----------------|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------------|----------|----------|
| | | t_0 | t_{22} | t_{25} | t_0 | t_{22} | t_{25} |
| Ácidos Graxos | 7,0 – 11,0 | 2.022 | 8.943 | 204.634 | 0,9 | 0,3 | 7,9 |
| Monoglicerídeos | 11,0 – 12,0 | - | - | 24.985 | - | - | 1,0 |
| Ésteres | 12,0 – 16,0 | 1.353.139 | 1.615.982 | 1.160.993 | 59,4 | 56,8 | 44,3 |

Foram observados sinais na região de 20-30 min referentes ao diesel de petróleo, conforme mostram os cromatogramas dos padrões na Figura 55.

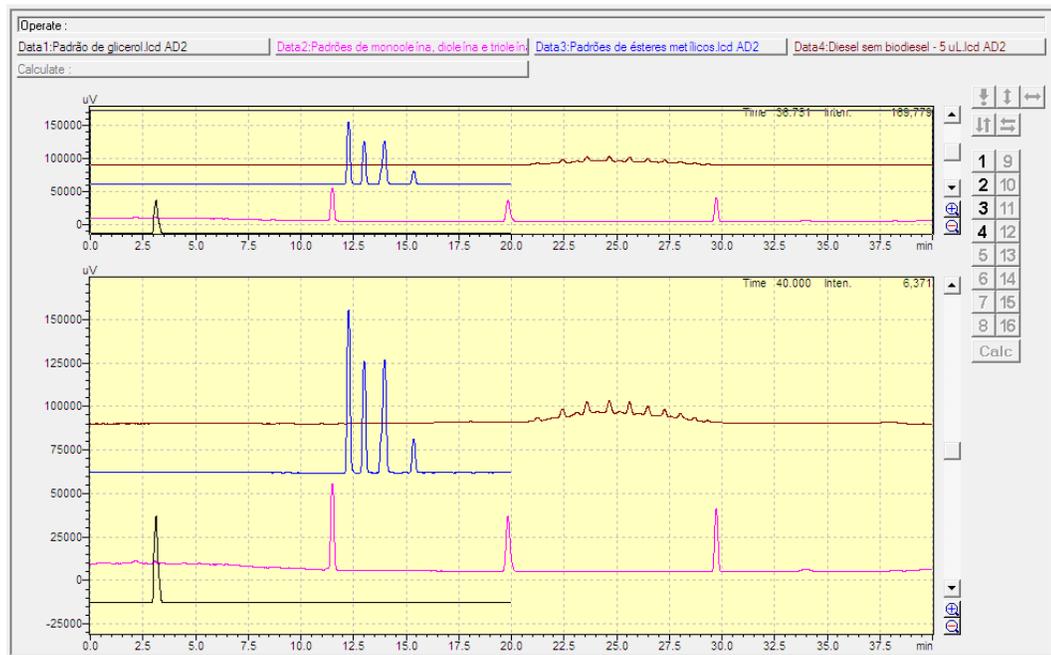


Figura 55 – Cromatogramas dos padrões de glicerol (preto); monoleína, dioleína e trioleína (rosa); ésteres metílicos (azul); e diesel A (marrom).

De modo semelhante ao observado para as amostras de B20 de soja no processo natural, notou-se um aumento dos picos associados a ácidos graxos e monoglicerídeos após o início da propagação da degradação. A proporção de di- e triglicerídeos também não foi identificada, devido

à presença de diesel, que possui tempos de retenção coincidentes com esses compostos. Além disso, observa-se uma diminuição da área dos picos de ésteres da amostra inicial para a amostra envelhecida. Os resultados demonstram a degradação do biodiesel, com consequente liberação de ácidos graxos livres e outros compostos resultantes da decomposição do combustível.

De um modo geral, a partir dos dados analisados pode-se concluir que o método Rancimat reproduz de forma concisa o envelhecimento natural das amostra. Contudo, não é possível fazer uma correlação entre os tempos obtidos para período de indução pelo método acelerado e o tempo de envelhecimento natural. Isso porque só foram observadas variações significativas na amostra após atingido o período de indução e o combustível utilizado no ensaio acelerado, B10 de sebo/soja, não chegou a um nível de envelhecimento comparável no tempo adotado para o método natural.

Como as amostras apresentaram comportamentos semelhantes, há uma indicação que a blenda B20 de soja realmente atingiu um nível de envelhecimento crítico, correspondente a fase de propagação do processo de oxidação do combustível. Isso demonstra que durante o período de armazenamento, os combustíveis sofrem processos de degradação que geram modificações em suas propriedades físico-químicas, as quais são ainda agravadas em ambientes com umidade e temperatura elevadas. Essas alterações, além de tornarem o produto não conforme, devem afetar diretamente o funcionamento dos motores e componentes do sistema de transporte e armazenamento, trazendo prejuízos significativos. Dessa forma, deve-se ter cautela ao se adotar teores de biodiesel mais elevados para comercialização no Brasil, uma vez que o estudo comprova que o biocombustível é responsável pela intensificação do processo de degradação das blends com diesel. Ademais, verifica-se a importância de cuidados no transporte e armazenamento de combustíveis visando garantir sua qualidade.

5 CONCLUSÕES

A análise do envelhecimento das blendas demonstra que a adição do biodiesel ao diesel pode gerar problemas ao longo da cadeia de comercialização do combustível, atingindo ainda o consumidor final. Como há uma tendência mundial de se elevar o teor de biodiesel no diesel e foi observado que blendas com maiores teores de biodiesel apresentaram mais não conformidades, seu uso requer uma avaliação criteriosa em relação à qualidade do produto ofertado.

Os resultados demonstram que pode haver uma depleção na qualidade do combustível em poucos meses, mesmo para aqueles aditivados com antioxidantes. Esses efeitos foram comprovados principalmente pela análise da estabilidade oxidativa das amostras, na qual, a partir do quarto mês, as blendas com os diferentes teores de biodiesel adotados no estudo já apresentaram resultados fora da especificação nacional vigente à época de realização do estudo (20 horas). Resultados mais críticos para esse parâmetro foram observados nas blendas B15 e B20, as quais, mesmo aquelas compostas com biodiesel de sebo/soja e aditivadas com antioxidantes, apresentaram resultados abaixo das 20 horas após um mês de envelhecimento. Ressalta-se que com a alteração da resolução vigente no país, essas blendas seriam consideradas aptas à comercialização nesse parâmetro. Apesar disso, não foram verificadas contraindicações quanto ao uso da blenda B10 adotada atualmente no Brasil, desde que isso ocorra em até três meses.

Outro ponto observado foi que as características climáticas atuam efetivamente na qualidade do combustível, sendo as condições de transporte e armazenamento cruciais para garantia da comercialização de um produto de acordo com os padrões exigidos legalmente. A temperatura acelera os processos de degradação, enquanto a umidade do ambiente os favorece por meio da hidrólise dos ésteres, com conseqüente redução do período de indução e aumento da acidez. No Brasil, deve-se ter um cuidado muito grande com esses aspectos, considerando-se a grande variabilidade de climas, temperaturas e umidades relativas. Nesse sentido, deve-se garantir que sejam feitas análises de conformidade periodicamente e em todas as fases do processo de comercialização do produto, desde sua produção até a venda final. Além disso, recomenda-se a adoção de combustíveis com teores mais baixos de biodiesel (até B10) em regiões como a amazônica, onde são observadas condições críticas de umidade e temperatura que contribuem para a aceleração da degradação do produto.

Embora a legislação brasileira contemple parâmetros de qualidade que tentam abranger todos os potenciais problemas, é de fundamental importância garantir a qualidade do biodiesel B100, especialmente em motores de máquinas *off roads*, como as agrícolas, que podem ficar paradas por grande tempo entre safras, com combustível estocado em condições distintas. Máquinas de maior porte como grandes geradores de energias, guindastes, unidades industriais, grandes caminhões de mineradoras e outros merecem cuidados especiais, uma vez são investimentos volumosos, com manutenção igualmente caras e cujas paradas podem causar grandes perdas econômicas para as empresas.

Com base nos resultados, recomenda-se rever alguns parâmetros contemplados pelas legislações vigentes. A análise visual do aspecto não deve ser utilizada para definição da necessidade ou não da aplicação dos ensaios de teor de água e contaminação total, uma vez que não reflete o estado real da amostra. Além disso, os limites adotados para massa específica e viscosidade cinemática poderiam ser mais restritivos, já que foi observada uma elevação em ambos parâmetros nas amostras degradadas, porém, com variações muito sutis. Dessa forma, os limites atualmente adotados para estes parâmetros não são adequados para a averiguação do estado de degradação do combustível, apesar de poderem ser utilizados para outros tipos de verificação de qualidade. Vale lembrar ainda que a Resolução ANP nº 30 contempla blendas com até 30% de biodiesel, o que deve explicar a margem mais ampla para esses parâmetros. Sugere-se também uma avaliação do efeito dos esteroides nas propriedades das blendas, já que não há na legislação brasileira ensaio para monitorar este parâmetro, mas que pode levar à precipitação de sólidos, com indesejáveis consequências para o consumidor.

Por fim, o método de envelhecimento acelerado por Rancimat, adotado para a avaliação da estabilidade oxidativa das blendas legalmente, mostrou-se eficiente, apresentando resultados coerentes com o envelhecimento real dos combustíveis.

De modo geral, como o estudo foi desenvolvido com combustíveis que seriam comercializados no mercado brasileiro, no caso do biodiesel de sebo/soja e do diesel S10 que foram considerados aptos de acordo seus certificados de qualidade, os resultados demonstram que a qualidade do produto não está de acordo com os padrões esperados. Esse quadro traz à tona uma problemática que afeta diferentes níveis da cadeia de comercialização dos combustíveis. Contudo, apesar do aumento indiscriminado do teor de biodiesel poder trazer consequências práticas de forma que sejam desencadeados problemas operacionais por sua utilização, os ganhos ambientais,

de segurança energética, de geração de renda e sociais não podem ser minimizados, sendo de extrema importância para o planeta e para o Brasil.

Dessa forma, adequar requisitos de qualidade e procedimentos de manuseio deste combustível parece ser a alternativa mais adequada, além do compromisso com o uso de um biodiesel de excelente qualidade. No curto prazo, é importante contornar os problemas gerados pelo biodiesel, com medidas de manutenção preventiva, como drenagem periódica, armazenamento e transporte adequados, uso de antioxidantes e biocidas. Em alguns casos mais extremos, sugere-se fazer a substituição do biodiesel pelo diesel verde, que é constituído por biohidrocarbonetos não oxigenados advindos de materiais graxos ou outras fontes de biomassa. O Brasil, sendo um dos três maiores produtores de biodiesel do planeta, deve se comprometer ainda mais com todos os parâmetros de qualidade, só assim continuará a ser um dos mais relevantes protagonistas mundiais na área de biocombustíveis.

REFERÊNCIAS

- ABIOVE. *New 10% blend mandate to boost Brazil output 30% in 2018*. Disponível em: <http://www.abiove.org.br/site/_FILES/Portugues/14122017-120933-14_12_2017_-_agencia_platts.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2018.
- ANP. *Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis*. . Rio de Janeiro: [s.n.], 2017a. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/3819-anuario-estatistico-2017>>.
- ANP. *Boletim de monitoramento da qualidade dos combustíveis*. . Rio de Janeiro: [s.n.], 2018. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/images/QUALIDADE/BOLETIM/BQ_COMBUSTIVEIS_032018.pdf>.
- ANP. *Boletim mensal do biodiesel. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2017*. Rio de Janeiro: [s.n.], 2017b. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/3819-anuario-estatistico-2017#Seção4>>.
- ANP. *Manuseio e armazenamento de óleo diesel B - Orientações e procedimentos*. . Rio de Janeiro: [s.n.], 2012. Disponível em: <<https://www.ubrabo.com.br/sites/1700/1729/00000289.pdf>>.
- ANP. *Resolução ANP nº 30 de 23 de junho de 2016*. . Brasil: [s.n.]. Disponível em: <http://www.lex.com.br/legis_27160107_RESOLUCAO_N_30_DE_23_DE_JUNHO_DE_2016.aspx>. , 2016
- ANP. *Resolução ANP nº 45 de 25 de agosto de 2014*. . Brasil: [s.n.]. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>>. , 2014a
- ANP. *Resolução ANP nº 50 de 23 de dezembro de 2013*. . Brasil: [s.n.]. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=263587>>. , 2013
- ANP. *Resolução ANP nº 69 de 23 de dezembro de 2014*. . Brasil: [s.n.]. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=279318>>. , 2014b
- ASTM. ASTM D4052 - Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter. *ASTM International*, 2016a.
- ASTM. ASTM D445 - Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). *ASTM International*, 2017a.
- ASTM. ASTM D6304 - Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products,

Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration. *ASTM International*, 2016b.

ASTM. ASTM D6371- Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels. *ASTM International*, 2017b.

ATADASHI, I. M. *et al.* *The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews*. [S.l: s.n.], 2012

ÁVILA, R. N. A. *Características físico-químicas e estabilidade à oxidação do biodiesel de nabo forrageiro*. . Belo Horizonte: [s.n.], 2009.

BACHA, K. *et al.* Oxidation stability of diesel/biodiesel fuels measured by a petrooxy device and characterization of oxidation products. *Energy and Fuels*, v. 29, n. 7, p. 4345–4355, 2015.

BARTHOLOMEU, D. B. *et al.* Logística sustentável: avaliação de estratégias de redução das emissões de CO₂ no transporte rodoviário de cargas. *Journal of Transport Literature*, v. 10, n. 3, p. 15–19, 2016.

BATTS, B. D.; FATHONI, A. Z. A literature review on fuel stability studies with particular emphasis on diesel oil. *Energy and Fuels*, v. 5, n. 1, p. 2–21, 1991.

BAUTISTA, L. F. *et al.* Assessment of biocides and ultrasound treatment to avoid bacterial growth in diesel fuel. *Fuel Processing Technology*, v. 152, p. 56–63, 2016.

BENTO, F. M.s *et al.* Diagnóstico, monitoramento e controle da contaminação microbiana em biodiesel e misturas durante o armazenamento. In: SUAREZ, PAULO ANSELMO ZIANI; PINHO, D. M. M. (Org.). *Armazenagem e Uso de Biodiesel: Problemas Associados e Formas de Controle*. 1. ed. Brasília: Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico - CDT, UnB, 2016. p. 111–164.

BENTO, F. M.; ANTONIOSI, N. R. Formação de borra abiótica e bioótica durante o armazenamento de misturas BX. 2016, Florianópolis: [s.n.], 2016. p. 54. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84899788670&partnerID=40&md5=4deb765ff27001c5dbd73eacb20acfed>>.

BEZERRA, K. S.; ANTONIOSI, N. R. Gas chromatographic analysis of free steroids in biodiesel. *Fuel*, v. 130, p. 149–153, 2014.

BEZERRA, K. S.; ANTONIOSI, N. R. Comparative analysis of Content in free steroids of different oils, fats and biodiesel by gas chromatography. *Química Nova*, v. 38, n. 4, p. 498–505, 2015.

BIODIESELBR. *Não conformidade do diesel encerra 2017 em 3,4%*. Disponível em:

- <<https://www.biodieselbr.com/https://www.biodieselbr.com/noticias/qualidade/espec/nao-conformidade-diesel-encerra-2017-34-290118.htm>>. Acesso em: 12 fev. 2018.
- BNDES SETORIAL. *Formação do mercado de biodiesel no Brasil*. . Rio de Janeiro: [s.n.]. Disponível em: <<http://site.ebrary.com/id/10623972>>. , 2007
- BORSATO, D. *et al.* Cinética da oxidação de biodiesel de óleo de soja em mistura com TBHQ: Determinação do tempo de estocagem. *Química Nova*, v. 35, n. 4, p. 733–737, 2012.
- BRASIL. *Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005*. . [S.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.camara.gov.br/sileg/integras/437007.pdf>>. , 2005
- BRASIL, Casa Civil. *Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014*. . Brasil: [s.n.]. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2014/lei/l13033.htm>. , 2014
- BRASIL, Casa Civil. *Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. 23 DE MARÇO DE 2016*. Brasil: [s.n.]. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm>. , 2016
- BRASIL, Casa Civil. *Lei nº 13.576, de 26 de dezembro de 2017*. . Brasil: [s.n.]. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2017/lei/L13576.htm>. , 2017
- BÜCKER, F. *et al.* Impact of biodiesel on biodeterioration of stored Brazilian diesel oil. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 65, n. 1, p. 172–178, 2011.
- CAVALCANTE, P. M. M. *et al.* Proposta de preparação e caracterização de ésteres: um experimento de análise orgânica na graduação. v. 26, p. 319–329, 2015.
- CAVALCANTI, E. H. S. *et al.* Estabilidade ao armazenamento e vida de prateleira de biodiesel. In: SUAREZ, P. A. Z.; PINHO, D. M. M. (Org.). *Armazenagem e Uso de Biodiesel: Problemas Associados e Formas de Controle*. 1. ed. Brasília: Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico - CDT, UnB, 2016. p. 27–68.
- CHRISTENSEN, E.; MCCORMICK, R. L. *Long-term storage stability of biodiesel and biodiesel blends*. *Fuel Processing Technology*. [S.l: s.n.]. , 2014
- CNPE. *Resolução CNPE nº 23 de 09 de novembro de 2017*. . Brasil: [s.n.]. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=353004>>. , 2017
- CNT. Atlas do Transporte. n. 1, p. 24, 2006. Disponível em: <[http://cms.cnt.org.br/Imagens/CNT/Site 2015/Pesquisas PDF/Atlas_Transporte_2006.pdf](http://cms.cnt.org.br/Imagens/CNT/Site%202015/Pesquisas/PDF/Atlas_Transporte_2006.pdf)>.
- CNT; SEST; SENAT. *A adição do biodiesel e a qualidade do diesel no Brasil*. . Brasília: [s.n.], 2009. Disponível em: <[http://cms.cnt.org.br/Imagens CNT/Site 2015/Pesquisas](http://cms.cnt.org.br/Imagens/CNT/Site/2015/Pesquisas)>.

PDF/Adicao_Biodiesel_Qualidade_Diesel_Brasil.pdf>.

CORREA, C. Avaliação do uso de espectroscopia no infravermelho para controle e garantia da qualidade da mistura biodiesel/diesel usando cartas de controle multivariadas. p. 47, 2012.

CZARNOCKA, J.; ODZIEMKOWSKA, M.; INDUSTRY, A. Diesel fuel degradation during storage proces. *Chemik*, v. 69, n. 11, p. 771–776, 2015.

DANTAS, M. B. *et al.* Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. *Fuel*, v. 90, n. 2, p. 773–778, 2011.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, v. 50, n. 1, p. 14–34, 2009.

DIAS, J. C. C. *Novos métodos de extração de compostos bioativos de verduras*. . Bragança: [s.n.], 2015.

DONNELL, S. O. *et al.* A review on the Spectroscopic Analyses of Biodiesel. *European International Journal of Science and Technology*, v. 2, n. 7, p. 137–146, 2013.

DWIVEDI, G.; JAIN, S.; SHARMA, M. P. Impact analysis of biodiesel on engine performance - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 9, p. 4633–4641, 2011.

EN. EN 12662 - Liquid petroleum products - Determination of total contamination in middle distillates, diesel fuels and fatty acid methyl esters. *International Standard*, 2014a.

EN. EN 14103 - Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. *International Standard*, 2003.

EN. EN 15751 - Automotive fuels. Fatty acid methyl ester (FAME) fuel and blends with diesel fuel. Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method. *International Standard*, 2014b.

FARAH, M. A. *Petróleo e seus derivados*. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

FREGOLENTE, P. B. L.; FREGOLENTE, L. V.; MACIEL, M. R. W. Water content in biodiesel, diesel, and biodiesel-diesel blends. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 57, n. 6, p. 1817–1821, 2012.

HAJJARI, M. *et al.* 1 . A review on the prospects of sustainable biodiesel production : A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization 2 . Biochar as a Catalyst 3 . The political economy of biodiesel in an era of low oil prices toxicological and policy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 72, n. January 2017, p. 445–464, 2017.

HE, B. B. *et al.* Moisture absorption in biodiesel and its petro-diesel blends. *Applied Engineering*

in Agriculture, v. 23, n. 1, p. 71–76, 2007.

HERNADEZ, M. R.; REYES-LABARTA, J. A.; VALDES, F. J. New heterogeneous catalytic transesterification of vegetable and used frying Oil. *Ind. Eng. Chem*, v. 49, p. 9068–9076, 2010.

IKWUAGWU, O. E.; ONONOGBU, I. C.; NJOKU, O. U. Production of biodiesel using rubber [*Hebea brasiliensis* (Kunth . Muell .)] seed oil. *Industrial Crops and Products*, v. 12, p. 57–62, 2000.

IMAHARA, H.; MINAMI, E.; SAKA, S. Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition. *Fuel*, v. 85, n. 12–13, p. 1666–1670, 2006.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. *Dados históricos*. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=bdmep/bdmep>>. Acesso em: 1 mar. 2018a.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. *Normais climatológicas*. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=clima/normaisClimatologicas>>. Acesso em: 20 abr. 2018b.

KALE, P. R.; KULKARNI, A. D.; NANDI, S. Synthesis of biodiesel from low-cost vegetable oil and prediction of the fuel properties of a biodiesel-diesel mixture. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 51, p. 19654–19659, 2014.

KARAVALAKIS, G.; STOURNAS, S.; KARONIS, D. Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends. *Fuel*, v. 89, n. 9, p. 2483–2489, 2010.

KARAVALAKIS, G. *et al.* Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants. *Energy*, v. 36, n. 1, p. 369–374, 2011.

KNOTHE, G. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 36, n. 3, p. 364–373, 2010.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology*, v. 86, n. 10, p. 1059–1070, 2005.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*, v. 88, n. 7, p. 669–677, 2007.

KNOTHE, G; KRAHL, J.; VAN GERPEN, J. *The Biodiesel Handbook*. 3. ed. [S.l.]: AOCS Press, 2005.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel Fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 58, p. 36–59, 2017.

KUMAR, N. Oxidative stability of biodiesel: Causes, effects and prevention. *Fuel*, v. 190, p. 328–

350, 2017.

LEE, S. Y.; KIM, H. M.; CHEON, S. Metabolic engineering for the production of hydrocarbon fuels. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 33, p. 15–22, 2015.

LEONARDO, R. S.; VALLE, M. L. M.; DWECK, J. Evaluation of different aging procedures on biodiesel thermal degradation process. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 130, n. 1, p. 541–547, 2017.

LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. *Bioresource Technology*, v. 97, n. 2, p. 250–256, 2006.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, v. 87, n. 4, p. 1083–1095, 2010.

LIN, J. *et al.* Bio-fuel reformation for solid oxide fuel cell applications. Part 3: Biodiesel-diesel blends. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 1, p. 196–208, 2014.

LIN, R.; TAVLARIDES, L. L. Thermal stability and decomposition of diesel fuel under subcritical and supercritical conditions. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 75, p. 101–111, 2013.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: quality parameters and analytical methods. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1596–1608, 2009.

LOUREIRO, K.; CARLO, J.; LAMBERT, R. Estudos de estratégias bioclimáticas para a cidade de Manaus. *IX Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído*, p. 153–162, 2002.

LUTZ, A. Óleos e gorduras. In: LUTZ, INSTITUTO ADOLFO (Org.). *Métodos físicos-químicos para análise de Alimentos*. 4. ed. São Paulo: [s.n.], 2008. p. 589–625.

MAHMUDUL, H. M. *et al.* Production, characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel in diesel engines – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 72, n. January, p. 497–509, 2017.

MARIANO, J. B. *Impactos ambientais do refino de petróleo*. Rio de Janeiro: [s.n.], 2001.

MONIRUL, I. M. *et al.* A comprehensive review on biodiesel cold flow properties and oxidation stability along with their improvement processes. *RSC Adv.*, v. 5, n. 105, p. 86631–86655, 2015.

NIST. *Octadecanoic acid, 2,3-dihydroxypropyl ester*. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C123944&Type=IR-SPEC>>. Acesso em: 13 jul. 2018.

ØSTERSTRØM, F. F. *et al.* Oxidation stability of rapeseed biodiesel/petroleum diesel blends. *Energy and Fuels*, v. 30, n. 1, p. 344–351, 2016.

- PACHECO, I. S. *Transporte de Combustíveis nos rios Amazonas e Solimões. Seminário Internacional sobre Hidrovias Brasil / Flanders-Bélgica*. Brasília: [s.n.], 2007
- PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z. A hidrogenação de óleos e gorduras e suas aplicações industriais. *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 1, p. 47–62, 2013.
- PINHO, D. M. M. *et al.* Problemas de formação de borras durante a estocagem verificados após a obrigatoriedade do biodiesel e as possíveis causas. In: SUAREZ, P. A. Z.; PINHO, D. M. M. (Org.). *Armazenagem e Uso de Biodiesel: Problemas Associados e Formas de Controle*. 1. ed. Brasília: Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico - CDT, UnB, 2016. p. 11–26.
- RAMOS, L. P. *et al.* Biodiesel: matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis. *Revista Virtual de Química*, v. 9, n. 1, p. 317–369, 2017.
- REZENDE, D. B.; PASA, V. M. D. Tendências e oportunidades para pesquisas em biocombustíveis. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, v. 3, p. 561–572, 2017.
- SAKTHIVEL, S.; HALDER, S.; GUPTA, P. D. Optimisation of process variables for production of biodiesel in packed bed reactor using response surface methodology. *International Journal of Ambient Energy*, v. 34, n. 2, p. 83–91, 2013.
- SALUJA, R. K.; KUMAR, V.; SHAM, R. Stability of biodiesel – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 62, p. 166–181, 2016.
- SCHLEICHER, T. *et al.* Microbiological stability of biodiesel-diesel-mixtures. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 2, p. 724–730, 2009.
- SILVA, L. N. *et al.* Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C. *Fuel*, v. 164, p. 329–338, 2016.
- SILVA, M. L. C. *et al.* Phenolic compounds, carotenoids and antioxidant activity in plant products. *Semina: Ciências Agrárias*, v. 31, n. 3, p. 669–681, 2010.
- SILVEIRA, K. C. *Produção e caracterização de monoglicerídeos a partir de biodiesel*. . Porto Alegre: [s.n.], 2009.
- SOUSA, F. P. *et al.* Simultaneous deoxygenation, cracking and isomerization of palm kernel oil and palm olein over beta zeolite to produce biogasoline, green diesel and biojet-fuel. *Fuel*, v. 223, n. November 2017, p. 149–156, 2018.
- SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable & sustainable energy reviews*, v. 4, n. 2, p. 111–133, 2000.
- SUNDUS, F.; FAZAL, M. A.; MASJUKI, H. H. Tribology with biodiesel: A study on enhancing

- biodiesel stability and its fuel properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 70, n. September 2015, p. 399–412, 2017.
- TEIXEIRA, L. S. G. *et al.* Characterization of beef tallow biodiesel and their mixtures with soybean biodiesel and mineral diesel fuel. *Biomass and Bioenergy*, v. 34, n. 4, p. 438–441, 2010.
- TELEKEN, J. G. *et al.* Período de indução de blendas de biodiesel de diferentes fontes graxas. *Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental*, v. 4, p. 532, 2015.
- THEMUDO, M. E. C. F. *Aplicação do método de Karl Fischer a materiais que só libertam água a temperaturas elevadas.* . Porto: [s.n.], 1999.
- TORRES, F. T. P.; MACHADO, P. J. O. *Introdução à Climatologia*. 1. ed. Ubá: [s.n.], 2008.
- TSOUTSOS, T. *et al.* Life Cycle Assessment for biodiesel production under Greek climate conditions. *Journal of Cleaner Production*, v. 18, n. 4, p. 328–335, 2010.
- UBRABIO. *CNPE aprova antecipação do B10 para março*. Disponível em: <<https://ubrablo.com.br/2017/11/09/cnpe-aprova-antecipacao-do-b10-para-marco/>>. Acesso em: 10 jan. 2018.
- UENOJO, M.; MARÓSTICA, M. R.; PASTORE, G. M. Carotenóides: Propriedades, aplicações e biotransformação para formação de compostos de aroma. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 616–622, 2007.
- YEMASHOVA, N. A. *et al.* Biodeterioration of crude oil and oil derived products: A review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, v. 6, n. 4, p. 315–337, 2007.
- YOUNG, I. S.; MCENENY, J. Lipoprotein oxidation and atherosclerosis. *Biochemical Society Transactions*, 2001.
- ZIEGLER, V. *et al.* Alterações na Qualidade do Óleo , no Teor de Carotenoides e na Coloração de Grãos de Soja Armazenados em Diferentes Condições. *Conferência Brasileira de Pós-Colheita*. Maringá: [s.n.], 2014. Disponível em: <http://eventos.abrapos.org.br/anais/paperfile/110_20142011_23-54-26_819.PDF>.
- ZIMMER, A. *et al.* Monitoring of efficacy of antimicrobial products during 60 days storage simulation of diesel (B0), biodiesel (B100) and blends (B7 and B10). v. 112, p. 153–162, 2013.
- ZULETA, E. C. *et al.* The oxidative stability of biodiesel and its impact on the deterioration of metallic and polymeric materials: A review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 23, n. 12, p. 2159–2175, 2012.

ANEXO – Resultados das análises de estabilidade realizadas no período de envelhecimento natural

Quadro 1 – Variação do teor de água (mg kg^{-1}) das blends de diesel (BX) com biodiesel de soja e biodiesel de sebo/soja para os sistemas 1 e 2 ao longo dos 6 meses

| Amostra\Mês | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
|-------------|---------------|-----|-----|-----|------------|-----|-----|------------|------------|
| Sistema 1 | SOJA | B5 | 60 | 46 | 58 | 32 | 31 | 38 | 28 |
| | | B10 | 75 | 55 | 99 | 48 | 34 | 49 | 34 |
| | | B15 | 114 | 64 | 123 | 66 | 40 | 65 | 44 |
| | | B20 | 145 | 86 | 169 | 99 | 71 | 321 | 303 |
| | SEBO/ SOJA | B5 | 41 | 41 | 50 | 46 | 24 | 32 | 28 |
| | | B10 | 62 | 48 | 115 | 69 | 40 | 58 | 39 |
| | | B15 | 89 | 81 | 132 | 85 | 71 | 66 | 47 |
| | | B20 | 115 | 96 | 165 | 108 | 75 | 95 | 77 |
| Sistema 2 | SOJA | B5 | 60 | 55 | 72 | 46 | 45 | 79 | 32 |
| | | B10 | 75 | 94 | 102 | 93 | 70 | 111 | 55 |
| | | B15 | 114 | 109 | 134 | 141 | 99 | 135 | 63 |
| | | B20 | 145 | 183 | 279 | 184 | 105 | 205 | 159 |
| | SEBO/ SOJA | B5 | 41 | 62 | 65 | 66 | 27 | 61 | 41 |
| | | B10 | 62 | 73 | 104 | 97 | 64 | 106 | 50 |
| | | B15 | 89 | 115 | 153 | 153 | 82 | 171 | 87 |
| | | B20 | 115 | 172 | 192 | 181 | 103 | 225 | 130 |

Observação: Os valores considerados fora dos padrões estabelecidos pela Resolução ANP nº 30, de 23 de junho de 2016 estão destacados em vermelho.

Quadro 2 - Variação do período de indução (h) das blendas de diesel (BX) com biodiesel de soja e biodiesel de sebo/soja para os sistemas 1 e 2 ao longo dos 6 meses

| Amostra\Mês | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
|-------------|---------------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| NORMAL | SOJA | B5 | 7,20 | 5,89 | 5,81 | 4,89 | 6,26 | 5,30 | 5,78 |
| | | B10 | 4,15 | 3,83 | 3,64 | 3,80 | 2,83 | 1,20 | 1,87 |
| | | B15 | 2,98 | 2,88 | 2,44 | 1,90 | 1,48 | 0,47 | 0,06 |
| | | B20 | 2,81 | 2,20 | 1,63 | 0,75 | 0,06 | 0,05 | 0,06 |
| | SEBO/ SOJA | B5 | 36,99 | 23,26 | 22,74 | 26,78 | 21,98 | 25,42 | 20,92 |
| | | B10 | 30,26 | 23,55 | 25,76 | 25,23 | 14,51 | 17,49 | 14,26 |
| | | B15 | 24,19 | 17,46 | 13,96 | 20,91 | 15,49 | 13,42 | 10,95 |
| | | B20 | 22,39 | 18,52 | 19,65 | 14,02 | 12,37 | 13,42 | 17,58 |
| ÚMIDO | SOJA | B5 | 7,20 | 6,49 | 6,15 | 4,69 | 5,47 | 5,90 | 6,30 |
| | | B10 | 4,15 | 3,84 | 3,77 | 3,06 | 3,46 | 3,16 | 2,99 |
| | | B15 | 2,98 | 2,96 | 2,66 | 2,08 | 1,91 | 0,09 | 0,13 |
| | | B20 | 2,81 | 1,69 | 2,12 | 1,43 | 0,12 | 0,06 | 0,05 |
| | SEBO/ SOJA | B5 | 36,99 | 31,73 | 28,81 | 24,14 | 17,25 | 17,20 | 17,80 |
| | | B10 | 30,26 | 23,28 | 21,36 | 24,62 | 17,98 | 16,83 | 16,24 |
| | | B15 | 24,19 | 20,15 | 19,24 | 21,55 | 13,75 | 18,88 | 18,79 |
| | | B20 | 22,39 | 19,73 | 10,25 | 7,86 | 17,87 | 18,67 | 16,90 |

Observação: Os valores considerados fora dos padrões estabelecidos pela Resolução ANP nº 30, de 23 de junho de 2016 estão destacados em vermelho.

Quadro 3 - Variação do índice de acidez (mg de KOH g⁻¹) das blendas de diesel (BX) com biodiesel de soja e biodiesel de sebo/soja para os sistemas 1 e 2 ao longo dos 6 meses

| Amostra\Mês | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
|-------------|---------------|-----|------|------|-------------|------|------|-------------|-------------|
| NORMAL | SOJA | B5 | 0,09 | 0,13 | 0,13 | 0,09 | 0,04 | 0,07 | 0,11 |
| | | B10 | 0,15 | 0,11 | 0,15 | 0,09 | 0,08 | 0,11 | 0,13 |
| | | B15 | 0,15 | 0,26 | 0,21 | 0,11 | 0,13 | 0,19 | 0,32 |
| | | B20 | 0,17 | 0,22 | 0,28 | 0,13 | 0,21 | 0,57 | 0,97 |
| | SEBO/ SOJA | B5 | 0,08 | 0,13 | 0,19 | 0,07 | 0,02 | 0,05 | 0,06 |
| | | B10 | 0,09 | 0,11 | 0,19 | 0,07 | 0,04 | 0,06 | 0,10 |
| | | B15 | 0,15 | 0,21 | 0,21 | 0,11 | 0,08 | 0,06 | 0,13 |
| | | B20 | 0,17 | 0,23 | 0,21 | 0,13 | 0,09 | 0,14 | 0,16 |
| ÚMIDO | SOJA | B5 | 0,09 | 0,09 | 0,17 | 0,11 | 0,10 | 0,10 | 0,09 |
| | | B10 | 0,15 | 0,13 | 0,21 | 0,11 | 0,11 | 0,16 | 0,16 |
| | | B15 | 0,15 | 0,19 | 0,23 | 0,15 | 0,12 | 0,20 | 0,20 |
| | | B20 | 0,17 | 0,19 | 0,32 | 0,20 | 0,14 | 0,38 | 0,61 |
| | SEBO/ SOJA | B5 | 0,08 | 0,11 | 0,13 | 0,09 | 0,03 | 0,04 | 0,09 |
| | | B10 | 0,09 | 0,17 | 0,19 | 0,11 | 0,05 | 0,10 | 0,14 |
| | | B15 | 0,15 | 0,17 | 0,24 | 0,13 | 0,08 | 0,16 | 0,16 |
| | | B20 | 0,17 | 0,26 | 0,23 | 0,14 | 0,11 | 0,22 | 0,23 |

Observação: Os valores considerados fora dos padrões estabelecidos pela Resolução ANP nº 30, de 23 de junho de 2016 estão destacados em vermelho.

Quadro 4 - Variação do ponto de entupimento de filtro a frio (°C) das blendas de diesel (BX) com biodiesel de soja e biodiesel de sebo/soja para os sistemas 1 e 2 ao longo dos 6 meses

| Amostra\Mês | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
|-------------|---------------|-----|----|----|----|----|----|----|----|
| NORMAL | SOJA | B5 | -5 | -5 | -4 | -6 | -6 | -6 | -5 |
| | | B10 | -5 | -5 | -4 | -6 | -7 | -5 | -5 |
| | | B15 | -6 | -5 | -3 | -6 | -7 | -5 | -6 |
| | | B20 | -5 | -4 | -4 | -5 | -7 | -6 | -5 |
| | SEBO/ SOJA | B5 | -5 | -4 | -4 | -5 | -6 | -7 | -6 |
| | | B10 | -5 | -4 | -5 | -6 | -6 | -6 | -6 |
| | | B15 | -5 | -4 | -3 | -5 | -6 | -7 | -6 |
| | | B20 | -5 | -4 | -4 | -5 | -6 | -5 | -5 |
| ÚMIDO | SOJA | B5 | -5 | -5 | -4 | -5 | -7 | -5 | -6 |
| | | B10 | -5 | -4 | -4 | -5 | -7 | -7 | -6 |
| | | B15 | -6 | -4 | -4 | -5 | -7 | -6 | -5 |
| | | B20 | -5 | -4 | -5 | -5 | -8 | -8 | -6 |
| | SEBO/ SOJA | B5 | -5 | -4 | -5 | -5 | -7 | -7 | -6 |
| | | B10 | -5 | -4 | -4 | -5 | -8 | -6 | -5 |
| | | B15 | -5 | -4 | -4 | -6 | -8 | -6 | -6 |
| | | B20 | -5 | -5 | -4 | -6 | -6 | -5 | -7 |

Quadro 5 - Variação da massa específica a 20°C (kg m⁻³) das blendas de diesel (BX) com biodiesel de soja e biodiesel de sebo/soja para os sistemas 1 e 2 ao longo dos 6 meses

| Amostra\Mês | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
|-------------|---------------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| NORMAL | SOJA | B5 | 839,4 | 839,6 | 839,6 | 839,9 | 839,6 | 839,9 | 840,2 |
| | | B10 | 841,5 | 841,7 | 841,8 | 841,9 | 841,9 | 842,2 | 842,2 |
| | | B15 | 843,6 | 843,8 | 844,0 | 844,2 | 844,3 | 844,9 | 845,8 |
| | | B20 | 845,7 | 846,0 | 846,3 | 846,5 | 847,4 | 849,7 | 851,4 |
| | SEBO/ SOJA | B5 | 839,3 | 839,3 | 839,4 | 839,6 | 839,5 | 839,5 | 839,8 |
| | | B10 | 841,8 | 841,2 | 841,3 | 841,4 | 841,5 | 841,7 | 841,6 |
| | | B15 | 843,1 | 843,2 | 843,3 | 843,5 | 843,3 | 843,5 | 843,7 |
| | | B20 | 845,0 | 845,1 | 845,3 | 845,4 | 845,4 | 845,6 | 845,5 |
| ÚMIDO | SOJA | B5 | 839,4 | 839,6 | 839,8 | 839,8 | 840,0 | 839,9 | 840,2 |
| | | B10 | 841,5 | 841,7 | 841,8 | 841,8 | 841,9 | 842,1 | 842,0 |
| | | B15 | 843,6 | 843,8 | 844,0 | 844,0 | 844,1 | 844,6 | 844,6 |
| | | B20 | 845,7 | 846,0 | 846,1 | 846,5 | 846,9 | 848,3 | 848,7 |
| | SEBO/ SOJA | B5 | 839,3 | 839,4 | 839,6 | 839,6 | 839,6 | 839,8 | 839,9 |
| | | B10 | 841,8 | 841,2 | 841,4 | 841,4 | 841,5 | 841,5 | 841,6 |
| | | B15 | 843,1 | 843,3 | 843,3 | 843,2 | 843,4 | 843,5 | 843,4 |
| | | B20 | 845,0 | 845,2 | 845,6 | 845,4 | 845,5 | 845,4 | 845,5 |

Quadro 6 - Variação da viscosidade cinemática a 40°C ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$) das blendas de diesel (BX) com biodiesel de soja e biodiesel de sebo/soja para os sistemas 1 e 2 ao longo dos 6 meses

| Amostra\Mês | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
|-------------|---------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| NORMAL | SOJA | B5 | 2,97 | 2,96 | 2,96 | 2,98 | 2,98 | 3,00 | 3,02 |
| | | B10 | 3,02 | 3,03 | 3,03 | 3,04 | 3,04 | 3,06 | 3,08 |
| | | B15 | 3,09 | 3,07 | 3,08 | 3,09 | 3,14 | 3,13 | 3,24 |
| | | B20 | 3,13 | 3,15 | 3,14 | 3,16 | 3,21 | 3,37 | 3,55 |
| | SEBO/ SOJA | B5 | 2,97 | 2,98 | 3,01 | 3,00 | 3,00 | 3,01 | 3,03 |
| | | B10 | 3,01 | 3,04 | 3,04 | 3,01 | 3,04 | 3,04 | 3,07 |
| | | B15 | 3,08 | 3,08 | 3,09 | 3,09 | 3,09 | 3,10 | 3,11 |
| | | B20 | 3,14 | 3,14 | 3,14 | 3,15 | 3,23 | 3,17 | 3,17 |
| ÚMIDO | SOJA | B5 | 2,97 | 2,97 | 2,98 | 2,99 | 2,97 | 3,00 | 2,99 |
| | | B10 | 3,02 | 3,02 | 3,04 | 3,03 | 3,04 | 3,05 | 3,06 |
| | | B15 | 3,09 | 3,07 | 3,08 | 3,10 | 3,11 | 3,14 | 3,16 |
| | | B20 | 3,13 | 3,13 | 3,14 | 3,17 | 3,18 | 3,27 | 3,32 |
| | SEBO/ SOJA | B5 | 2,97 | 2,99 | 2,99 | 2,99 | 3,01 | 3,00 | 3,02 |
| | | B10 | 3,01 | 3,02 | 3,04 | 3,02 | 3,04 | 3,03 | 3,05 |
| | | B15 | 3,08 | 3,08 | 3,10 | 3,08 | 3,10 | 3,10 | 3,14 |
| | | B20 | 3,14 | 3,13 | 3,15 | 3,15 | 3,15 | 3,18 | 3,20 |