

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL E SUAS MISTURAS COM DIESEL ATRAVÉS DA CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL PRESSURIZADA (PDSC)

Bruno Dias de Castro Ferreira dos Santos¹, Jussara Lopes de Miranda², Roberta Miranda Teixeira¹

¹Ipiranga Produtos de Petróleo S.A., ²Universidade Federal do Rio de Janeiro

E-mails: brunods@ipiranga.com.br; robertamt@ipiranga.com.br; jussara@iq.ufri.br

RESUMO

O teor de biodiesel no diesel tende a aumentar cada vez mais no Brasil, tendo como objetivos diminuir o custo com a importação do diesel e aumentar a parcela de uso de energia renovável. Entretanto, a baixa estabilidade oxidativa do biodiesel é uma das barreiras para sua ampla aceitação comercial. Portanto, é de fundamental importância que se desenvolvam testes de oxidação acelerada capazes de avaliar essa propriedade crítica, tanto para o biodiesel puro, quanto para suas misturas com o diesel.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho é avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel e suas misturas com diesel através da Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC), técnica na qual se mede a variação do fluxo de calor no decorrer da reação.

Foram avaliadas amostras de biodiesel e diesel (S10 e S500), além de misturas B7 e B20, através de curvas isotérmicas e não-isotérmicas no PDSC. Os resultados foram comparados com o Rancimat (EN 15751 e EN 14112), metodologia atualmente reconhecida pela Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP).

Foram obtidos resultados coerentes com o Rancimat, sendo identificados os fatores que influenciam significativamente na estabilidade oxidativa das misturas, e o impacto causado pela adição do biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel, Diesel, Estabilidade Oxidativa, Rancimat, PDSC.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, tem-se buscado assiduamente o desenvolvimento de energia sustentável. Esse crescimento é acompanhado por incentivos de diversos governos ao redor do mundo para a melhoria da produção e o consumo de energias renováveis.

Nesse contexto, o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira em Janeiro de 2005, com o lançamento do Programa Nacional de Biodiesel, visando a produção

de biodiesel a partir de diferentes matérias-primas, favorecendo a agricultura familiar, tendo como foco a inclusão social e o desenvolvimento regional. Atualmente, ele é comercializado como uma mistura com diesel na proporção de 8% (B8); e esse teor tende a aumentar cada vez mais [1].

Um dos principais problemas do biodiesel é a dificuldade de assegurar sua qualidade ao longo de toda a cadeia produtiva, principalmente em relação a sua baixa estabilidade oxidativa comparada com o diesel, o que afeta consideravelmente o seu armazenamento.

O método utilizado de acordo com as Resolução ANP nº 45 de 25/08/2014 e nº30 de 23/06/2016 [2,3] para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel e suas misturas com o diesel é o método do Rancimat, na qual a amostra é aquecida a 110°C sob uma vazão de ar definida. O parâmetro medido é a condutividade de uma solução de água deionizada. Conforme o biodiesel é oxidado são formados peróxidos, que serão degradados em ácidos carboxílicos leves, principalmente, ácido fórmico e acético, que irão ser transportados para a solução de água, fazendo com que sua condutividade aumente consideravelmente.

Devido à grande importância dessa propriedade, vem sendo realizados diversos estudos a fim de aprimorar a sua avaliação através de outras técnicas. A principal delas é a Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC), onde é medido a variação do fluxo de calor no decorrer da reação, seja ela isotérmica (temperatura constante) onde-se determina o tempo de indução oxidativa (OIT) ou não-isoterma (rampa de aquecimento), se determinando a temperatura de oxidação (OT). Podendo ainda serem feitas curvas dinâmicas (com fluxo de gás) ou estáticas (sem fluxo). No caso da oxidação é verificado uma variação positiva no fluxo de calor, já que se trata de um evento exotérmico.

Diferentemente do Rancimat, o PDSC mede a liberação de energia da reação de oxidação ao invés de qualquer produto químico específico de oxidação, uma vez que a análise é realizada diretamente na amostra [4]. Devido a isso, acredita-se que os dois métodos não reflitam o mesmo estágio do processo de oxidação. No PDSC observa-se um pico exotérmico, relativo ao início da etapa de propagação. Já no Rancimat, se observa o aumento da condutividade causada pela formação de produtos voláteis (oxidação secundária), o que estaria relacionado ao processo de terminação, conforme mostra a figura 1 [5].

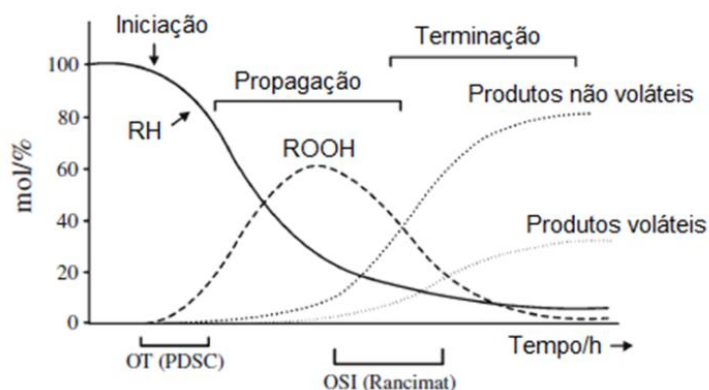


Figura 1 Oxidação de ácidos graxos insaturados em função do tempo.

1. MATERIAIS E MÉTODOS

1.1 Materiais

1.1.1 Biodiesel

O biodiesel comercial utilizado neste trabalho foi produzido por rota metilica utilizando como matéria-prima óleo de soja (63%) e sebo bovino (37%), sem adição de antioxidante. Ele foi caracterizado pelo fornecedor de acordo com a resolução ANP nº14 de 11/5/2012 [6]. Os resultados obtidos estão na tabela 1.

Tabela 1 - Características físico-químicas do biodiesel utilizado no trabalho

Característica	Unidade	Resultado	Especificação	Método
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	Visual
Massa específica a 20° C	kg/m ³	876,3	850 a 900	NBR 7148
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	4,68	3,0 a 6,0	ASTM D445
Teor de água	mg/kg	167,5	200, máx	ASTM D6304
Contaminação Total	mg/kg	16,4	24, máx	EN 12662
Ponto de fulgor	°C	121,4	100,0, mín	NBR 14598
Teor de éster	% massa	97,4	96,5, mín	EN 14103
Resíduo de carbono	% massa	0,033	0,050, máx	ASTM D4530
Cinzas sulfatadas	% massa	<0,005	0,020, máx	NBR 6294
Enxofre total	mg/kg	2,37	10, máx	ASTM D5453
Sódio + Potássio	mg/kg	<1,00	5, máx	NBR 15556
Cálcio + Magnésio	mg/kg	<1,00	5, máx	NBR 15556
Fósforo	mg/kg	<1,00	10, máx	ASTM D4951
Corrosividade ao cobre	-	1A	1, máx	NBR 14359
Número Cetano	-	-	Anotar	ADTM D6890
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	7	Tabela 2	ASTM D6371
Índice de acidez	mg KOH/g	0,19	0,50, máx	NBR 14448
Glicerol livre	% massa	0,01	0,02, máx	ASTM D6584
Glicerol total	% massa	0,05	0,25, máx	ASTM D6584
Monoacilglicerol	% massa	0,09	0,80, máx	ASTM D6584
Diácilglicerol	% massa	0,04	0,20, máx	ASTM D6584

Triacilglicerol	% massa	0,06	0,20, máx	ASTM D6584
Metanol, máx.	% massa	<0,05	0,20, máx	EN 14110
Índice de Iodo	g/100g	95,5	Anotar	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C	h	9,9	6, mín	EN 14112

Dados reportados do certificado de análise nº BBD 0001/2014.

Tabela 2. Especificação para o Ponto de entupimento de filtro a frio.

Unidades de federação	Limite máximo, °C											
	Jan	Fev	Mar	Mai	Abr	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
SP - MG - MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF - MT - ES - RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR - SC - RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

Fonte: Resolução nº14/2012 – ANP.

A amostras de biodiesel foi coletada da base de Duque de Caxias da Ipiranga Produtos de Petróleo, em 2013. E, portanto, foi especificada de acordo com a resolução vigente da época [6], e não, com a resolução vigente atualmente [2].

1.1.2 Diesel S10 e Diesel S500

Os óleos diesel A S10 e S500 comerciais utilizados neste trabalho foram caracterizados pelo fabricante. O produto foi especificado conforme os parâmetros listados na Resolução ANP nº50 de 23/12/2013 [7]. Os resultados obtidos estão na tabela 3.

Tabela 3 Características físico-químicas do diesel S10 e S500 utilizados no trabalho.

Característica	Unidade	Resultado		Especificação		Método
		S10	S500	S10	S500	
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas		Límpido e isento de impurezas		ASTM D4176
Cor	-	INAM (1)		INAM		Visual
Cor ASTM	-	L1.0		L1,0		ASTM D1500
Destilação	10% recuperados	213,9	186,0	180,0, mín	Anotar	ASTM D86
	50% recuperados	278,7	264,6	245,0 a 295,0	245,0 a 310,0	
	85% recuperados	-	340,4	-	Anotar	
	95% recuperados	367,0	357,9	370,0, máx	500, máx	
	95% recuperados	367,0	357,9	370,0, máx	500, máx	
Ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP)	°C	-2	-4	Tabela 4		ASTM D6371

Massa específica a 20°C	kg/m ³	827,6	846,8	815,0 a 850,0	815,0 a 865,0	ASTM D4052
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	3,097	2,809	2,0 a 4,5	2,0 a 5,0	ASTM D445
Corrosividade ao cobre	-	1		1, máx		ASTM D130
Estabilidade oxidativa	mg/100ml	0,2	-	2,5, máx	-	ASTM D2274
Índice de neutralização	mg KOH/g	0,00	-	Anotar		ASTM D974
Cinzas	% massa	<0,0010		0,010, máx		ASTM D482
Resíduo de carbono Ramsbottom nos 10% finais da destilação	% massa	0,08	0,11	0,25, máx		ASTM D524
Número de cetano	-	58,1	-	48, mín	-	ASTM D613
Índice de cetano calculado	-	-	45	-	45, mín	ASTM D4737
Contaminação total	mg/kg	1,2	-	24, máx	-	EN 12662
Água e sedimentos	% volume	<0,050		0,05, máx		ASTM D2709
Teor de água	mg/kg	56	-	200, máx	-	ASTM D6304
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	% massa	2,65	-	11, máx	-	ASTM D5186
Ponto de fulgor	°C	60,0	44	38,0, mín		ASTM D93
Enxofre total	mg/kg	5,2	403	10,0, máx	500, máx	ASTM D5453 / D4052
Condutividade elétrica	pS/m	60	103	25, mín		ASTM D2624

Dados reportados do certificado de análise nº 1658-2014 e 1668-2014. Notas: (1) Incolor a amarelada (no caso do diesel S500 foi realizado o ensaio antes da adição do corante vermelho).

Tabela 4. Especificação para o Ponto de entupimento de filtro a frio.

Unidades de federação	Limite máximo, °C											
	Jan	Fev	Mar	Mai	Abr	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
SP - MG - MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF - MT - ES - RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR - SC - RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

Fonte: Resolução nº50/2013 – ANP.

1.1.3 Amostras avaliadas

Foram preparadas misturas de óleo diesel A S10 e S500 com o biodiesel nas proporções de 7 e 20% (v/v), denominadas respectivamente B7 e B20. O diesel puro foi denominado B0 e o biodiesel puro, B100.

1.2 Métodos

1.2.1. Rancimat

Foi utilizado o equipamento Rancimat, modelo 873, da Metrohm (figura 2 e 3) para avaliar a estabilidade oxidativa do B100 e das misturas B7 e B20, de acordo com as normas descritas abaixo, sendo realizadas análises em triplicata.

A estabilidade oxidativa é determinada pelo período de indução, ou índice de estabilidade oxidativa (OSI), que é o intervalo entre o início da análise e quando a condutividade da solução aumenta bruscamente.



Figura 2. Equipamento Rancimat. Fonte: Metrohm. Disponível em <<http://biofuels.metrohm.com/stability/principle.html>> Acesso em 04 jun.2014.

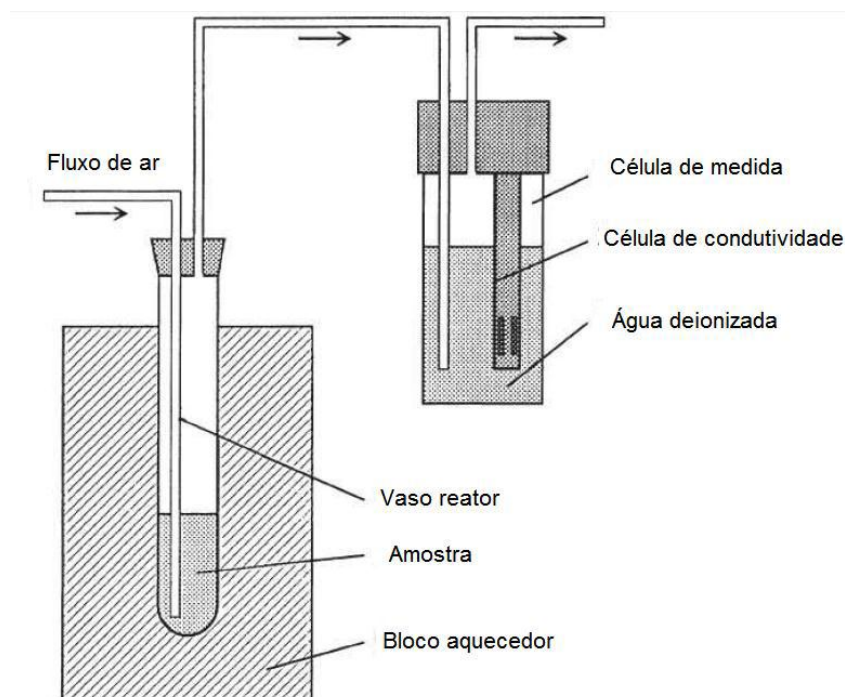


Figura 3. Esquema do teste Rancimat. Fonte: EN 14112, 2003.

- EN 14112 (B100) [8]:

Utilizou-se uma massa de $(3,00 + 0,01)$ g de amostra a uma temperatura de 110°C com uma vazão de ar de 10l/h. Na célula de medida foram adicionados 50ml de água deionizada com condutividade menor que $5\ \mu\text{S/cm}$.

- EN 15751 (B7 e B20) [9]:

Utilizou-se uma massa de $(7,5 + 0,1)$ g de amostra a uma temperatura de 110°C com uma vazão de ar de 10l/h. Na célula de medida foram adicionados 60ml de água deionizada com condutividade menor que $5\ \mu\text{S/cm}$. Essa norma exige um vaso de reação maior, tendo que ficar 13,0cm ou mais acima do equipamento.

1.2.2. PDSC

As análises por PDSC foram realizadas no equipamento DSC da TA Instruments, modelo Q2000 acoplado a uma célula de pressão (figura 4) em cadinhos de alumínio abertos (figura 5). A calibração da célula foi feita medindo o ponto de fusão do Índio a uma taxa de 10°C/min . Foram realizados dois métodos distintos, como descritos abaixo. Em ambos utilizou-se amostras da ordem de 3mg.

- Isotérmico

A célula foi pressurizada a 290 psi, mantendo a temperatura a 110°C , utilizando oxigênio como oxidante, sem fluxo. Esse método de análise foi utilizado somente para a amostra de B100.

- Não-isotérmico

Foi utilizado esse método para todas as amostras (B0, B7, B20 e B100). As análises foram feitas com uma rampa de aquecimento de 10°C/min desde a temperatura ambiente até 300°C . Utilizou-se a mesma pressão de 290 psi e o mesmo oxidante sem fluxo. Foram realizadas análises em triplicata.



Figura 4. Fotografia do equipamento DSC Q2000.



Figura 5. Vista superior do interior da célula de pressão. 1 – panela de referência (vazia); 2 – panela de amostra.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 Biodiesel puro (B100)

Na figura 6 está apresentada a curva isotérmica de PDSC a uma temperatura de 110°C, mesma temperatura utilizada no método do Rancimat. O valor obtido de OIT para o B100 foi de 16,96 minutos, o que representa o tempo no qual a amostra resiste à oxidação nas condições específicas do teste.

Observa-se um pico referente a oxidação da amostra, marcado por um aumento do fluxo de calor. O valor de OIT é obtido pela interseção da tangente traçada a partir da linha de base e da linha ascendente no pico exotérmico de oxidação.

Os valores reportados na literatura variam devido as diferenças entre as amostras de biodiesel (matérias-primas utilizadas em sua produção), além das condições utilizadas na análise de PDSC (temperatura, pressão, oxidante e fluxo).

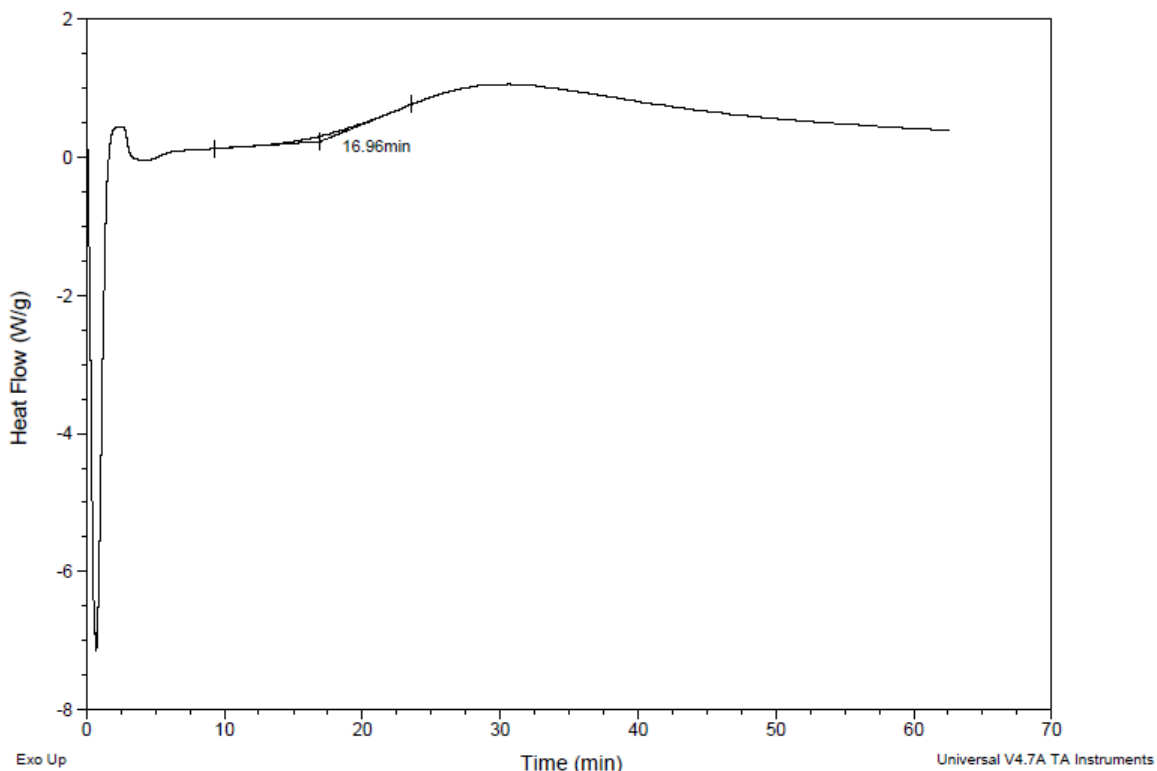


Figura 6. Curva PDSC isotérmica do B100.

Na figura 7 está apresentada a curva não-isotérmica do PDSC com uma rampa de aquecimento de 10°C/min. Um pico mais fino e com um aumento drástico do fluxo de calor é característico desse método [10].

O valor de OT é obtido da mesma forma que na curva isotérmica, representando a temperatura máxima que a amostra é resistente à oxidação nas condições específicas do teste. Existem, ainda, os valores de temperatura inicial de oxidação, quando começa a ocorrer o aumento do fluxo de calor, e a temperatura máxima de pico, que representa a temperatura na qual se alcança o valor máximo de fluxo de calor.

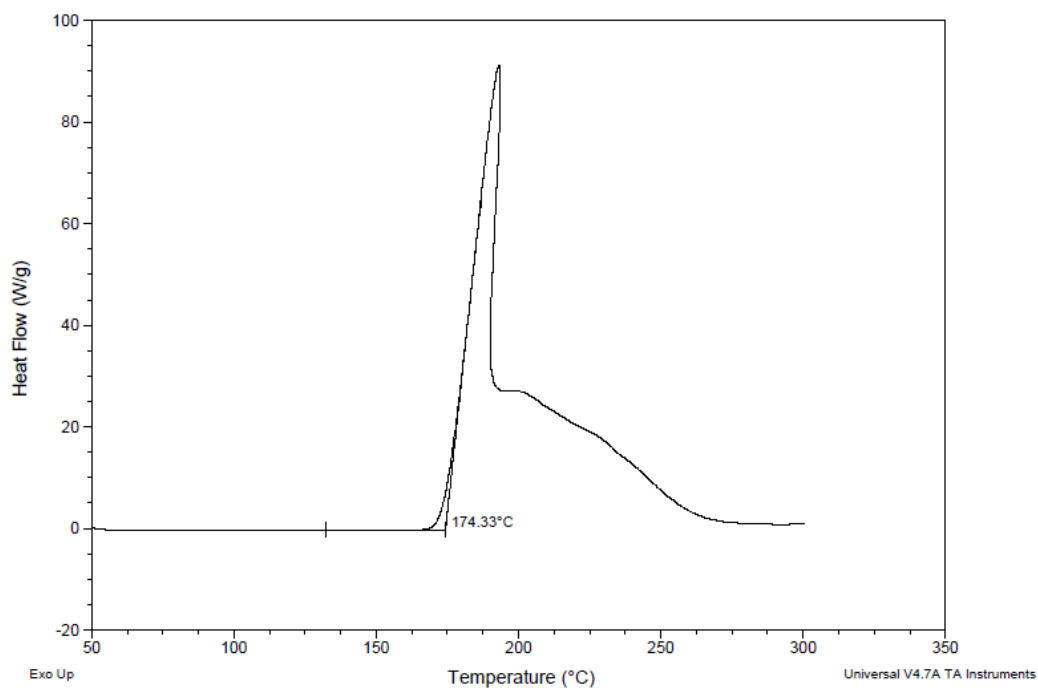


Figura 7. Curva PDSC não-isotérmica do B100.

Na figura 8 está apresentada a curva de condutividade elétrica versus tempo obtida no Rancimat a uma temperatura de 110°C. O valor de OSI é determinado após a condutividade da água aumentar vertiginosamente, devido a liberação de produtos do processo de oxidação.

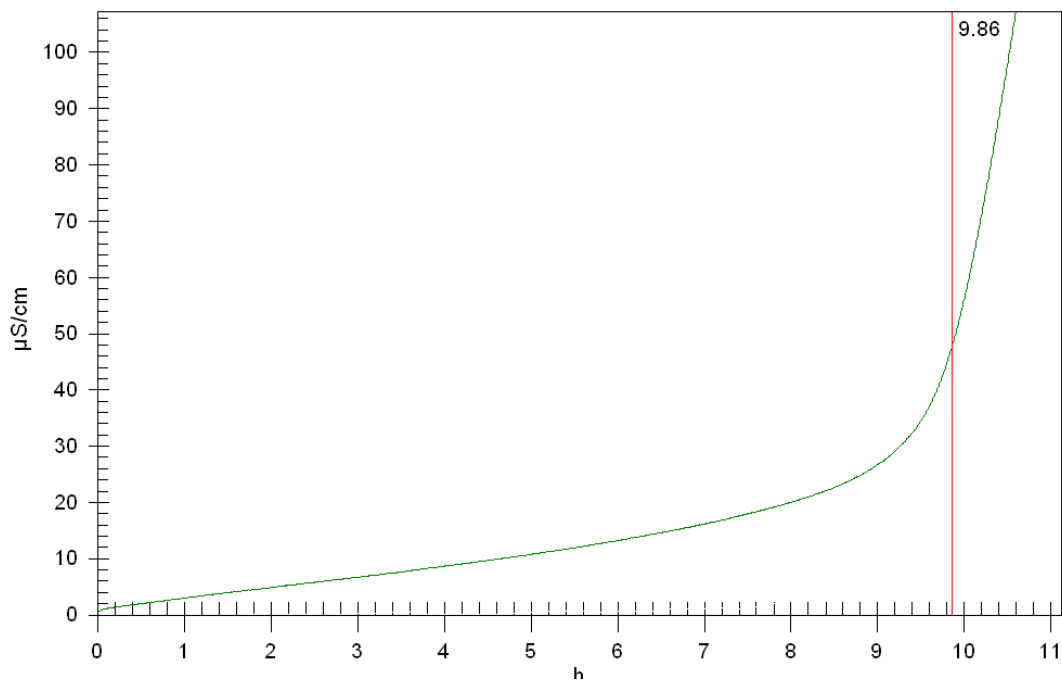


Figura 8. Curva de condutividade elétrica vs tempo do B100.

Apesar da ausência de antioxidantes, o valor obtido para o B100 através do Rancimat foi maior que o limite mínimo de 6 horas determinado pela ANP [6]. Isso é justificado pela alta porcentagem de gordura bovina (sebo) utilizada para a produção desse biodiesel, uma vez que em sua produção foram

utilizadas como matérias-primas soja (63%) e sebo (37%). Usualmente, é utilizado uma quantidade menor de sebo, cerca de 20%.

O sebo tem sua composição formada por ácidos graxos saturados (48,2%), monoinsaturados (49,9%) e poli-insaturados (1,9%) [11]. Logo, sua baixa taxa de ácidos graxos poliinsaturados irá conferir ao biodiesel uma alta estabilidade oxidativa. Sendo assim, ao se utilizar um alto teor de sebo como matéria-prima, evita-se o uso de antioxidantes ou, pelo menos, diminui a quantidade necessária, reduzindo o custo do processo. Entretanto, essa relação soja/sebo deve ser estudada para que não comprometa as propriedades de fluxo a frio do biodiesel. O biodiesel utilizado, por exemplo, de acordo com a tabela 1, teve um resultado de 7°C na análise de CFPP, o que o torna não-conforme para comercialização na região Sul do Brasil, nos meses de abril a setembro, conforme é mostrado na tabela 2.

2.2 Misturas BX

Na figura 9 é mostrada as curvas não-isotérmicas das amostras B0, B7, B20 (diesel S10) e B100 sobrepostas.

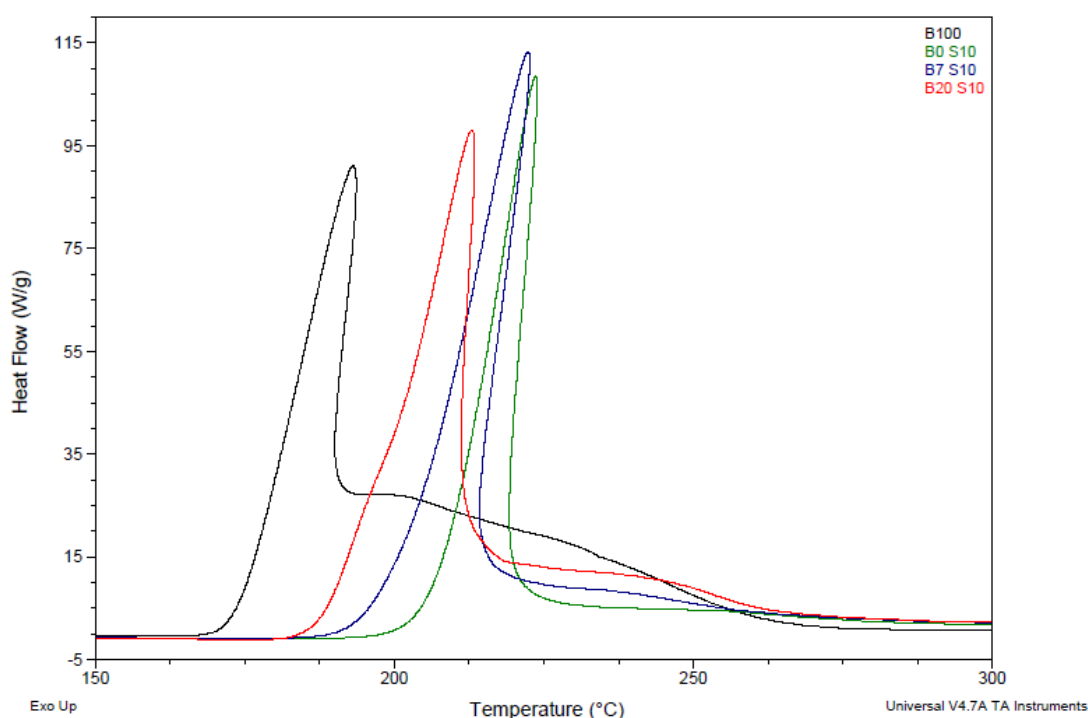


Figura 9. Curvas PDSC não-isotérmicas do B0, B7, B20 (S10) e B100.

Como era esperado, à medida que aumentou-se o teor de biodiesel no diesel a oxidação ocorreu em menores temperaturas, comprovando a menor estabilidade oxidativa do biodiesel. Esse resultado é coerente com outros trabalhos que avaliaram a estabilidade oxidativa do biodiesel e suas misturas com o diesel através do PDSC [12, 13].

Da mesma forma, pode-se observar pelo Rancimat essa diminuição na estabilidade oxidativa (figuras 10 e 11), uma vez que o valor de OSI encontrado para o B7 foi maior do que o do B20.

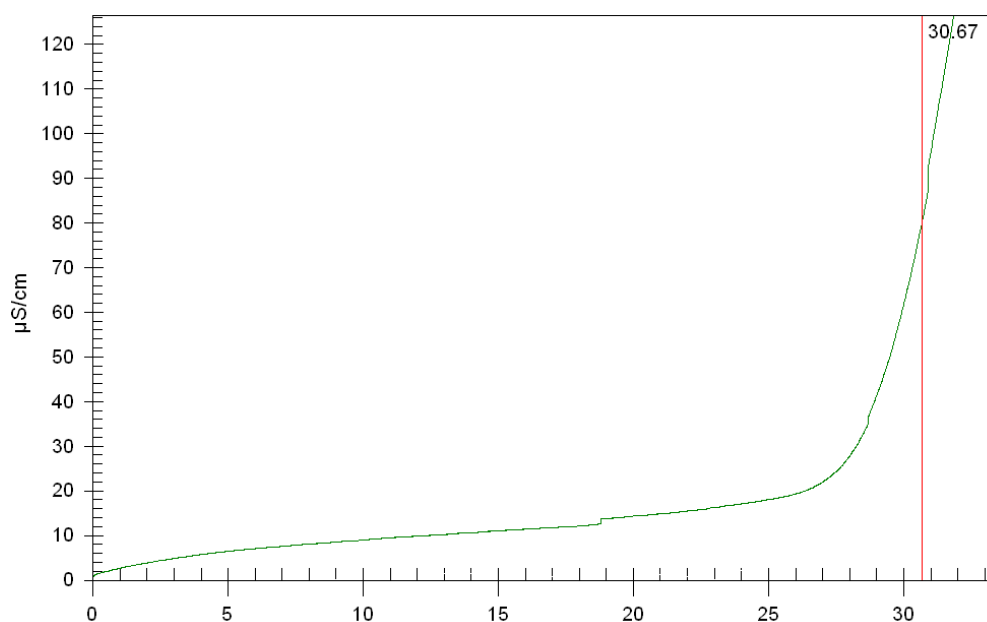


Figura 10. Curva de condutividade elétrica vs tempo do B7 (S10).

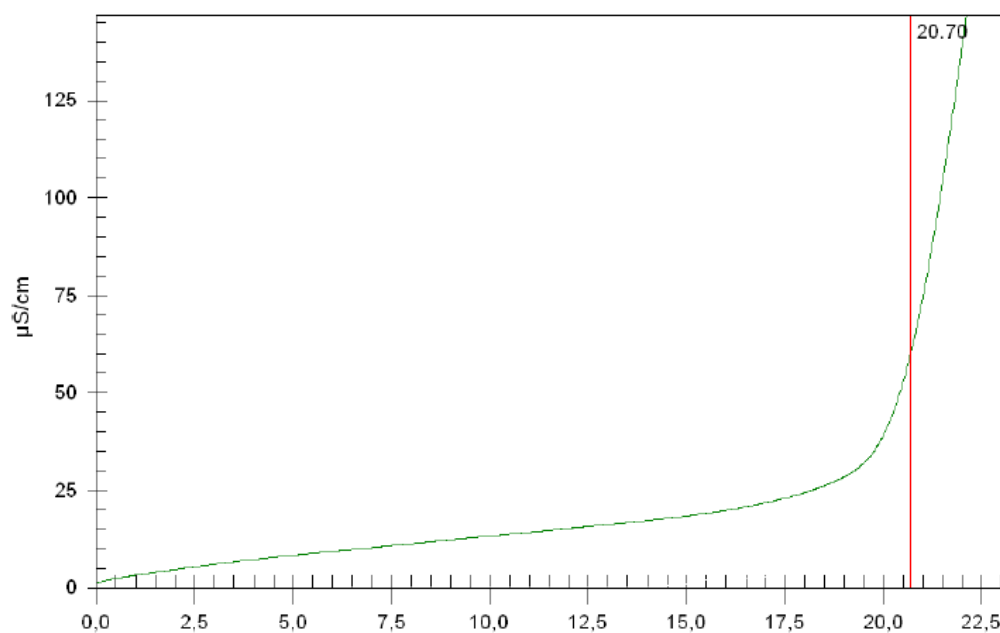


Figura 11. Curva de condutividade elétrica vs tempo do B20 (S10).

Da mesma forma ocorreu com as amostras com diesel S500. Como é possível ver na figura 12, as curvas não-isotérmicas seguiram o mesmo padrão que as curvas das amostras com diesel S10.

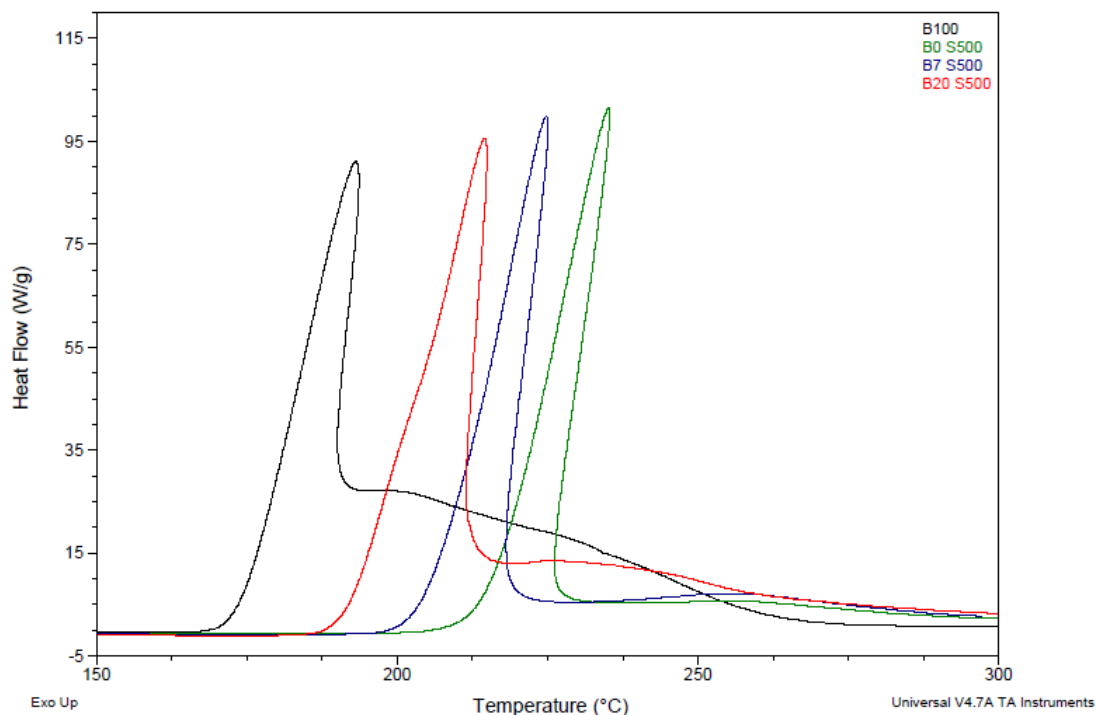


Figura 12. Curvas PDSC não-isotérmicas do B0, B7, B20 (S500) e B100.

Na figura 13 é feita uma comparação entre as curvas de PDSC de amostras de óleo diesel S10 e S500. Verificou-se que as amostras com diesel S500 são mais estáveis à oxidação. Isso se deve ao fato do enxofre agir como um antioxidante natural para o diesel. Portanto, quanto mais processos de refino forem realizados para gerar um diesel com menor quantidade de enxofre, mais suscetível à oxidação ele será [14]. Karavalakis *et al* [15] compararam a estabilidade oxidativa de misturas em diversas proporções de biodiesel de diferentes origens com diesel S10 e S50 através do Rancimat e verificaram que o diesel com maior teor de enxofre fornecia à mistura final maiores valores de OSI.

A ANP vem buscando se igualar aos padrões internacionais reduzindo a quantidade de enxofre no diesel, tendo como objetivo reduzir as emissões de SO_x . Esse processo começou com a introdução do diesel S50 em 2009, para posterior mudança em 2013 para o diesel S10, e com a descontinuidade do diesel S1800. Portanto, deve-se garantir ainda mais a estabilidade oxidativa do biodiesel, uma vez que a tendência é que seja utilizado óleo diesel com menor quantidade de enxofre, e, por conseguinte, que possua uma menor estabilidade oxidativa [16].

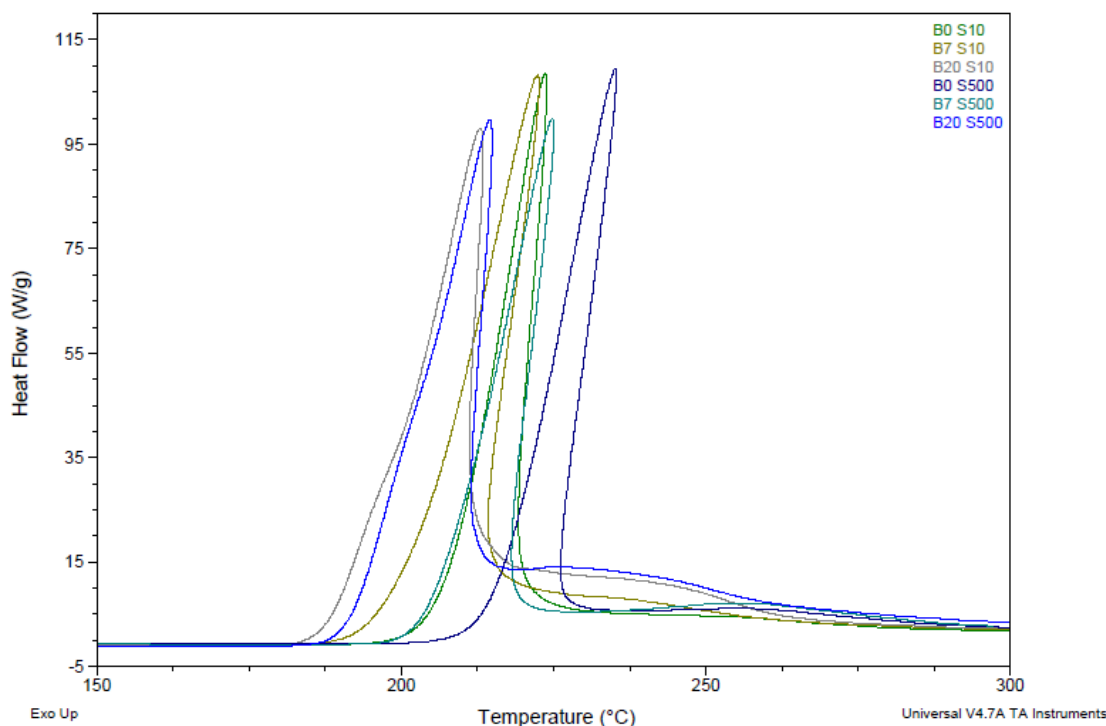


Figura 13. Curvas PDSC não-isotérmicas do B0, B7 e B20 (diesel S10 e S500).

De acordo com a tabela 5, verifica-se que os valores obtidos do Rancimat são coerentes com essa observação, principalmente na mistura com maior teor de diesel, o B7, onde essa discrepância fica ainda mais clara. Com o óleo diesel S10 obteve-se um valor de OSI de 31,03h, já para o S500 foi de 46,08h.

Observa-se que o método do Rancimat para o B100 apresentou valores bastante coerentes entre si. Entretanto, isso não ocorreu para o método das misturas BX, uma vez que os valores obtidos da análise em triplicata apresentaram uma variação significativa. Isso se dá, principalmente, pelos altos valores alcançados. No caso do B7 S500, por exemplo, foram obtidos valores de OSI acima de 40h, o que aumenta consideravelmente o erro da análise. Além disso, conforme aumenta-se o teor de diesel na amostra, a análise se torna menos precisa, uma vez que o diesel acaba evaporando, devido a sua alta volatilidade. Por esse motivo, o método do Rancimat enfrenta algumas resistências para seu uso na avaliação da estabilidade oxidativa de misturas BX, apesar de ser um método bem consolidado para o biodiesel puro.

Tabela 5. Resultados obtidos no PDSC e no Rancimat

PDSC (°C)							
		1	2	3	Média	Variância	Desvio padrão
	B100	174,32	174,95	174,49	174,59	0,10623	0,32593
S10	B20	193,84	194,82	193,11	193,92	0,73623	0,85804
	B7	201,79	200,13	201,00	200,97	0,68943	0,83032
	B0	207,89	208,08	206,52	207,50	0,72443	0,85114
S500	B20	195,08	194,49	195,18	194,92	0,13903	0,37287
	B7	206,52	207,24	205,27	206,34	0,99363	0,99681
	B0	215,94	215,11	215,96	215,67	0,23530	0,48508
Rancimat (h)							
	B100	9,97	9,80	9,86	9,88	0,00743	0,0862
S10	B20	17,75	20,70	20,60	19,68	2,806	1,675
	B7	30,67	29,79	32,62	31,03	2,098	1,448
S500	B20	21,03	20,82	21,21	21,02	0,03810	0,1952
	B7	44,60	45,50	46,44	45,51	0,847	0,920

2.3 Comparação PDSC/Rancimat

Observa-se nos valores apresentados na tabela 5 que de modo geral foram obtidos valores mais reprodutíveis através do PDSC do que no Rancimat, principalmente para as misturas com alto teor de diesel, o que confere ao PDSC uma maior precisão na análise da estabilidade oxidativa para biodiesel puro e suas misturas com o diesel.

No PDSC o maior valor de OT encontrado, isto é, do B0 S500 foi 23,53% maior que o menor valor (B100). Já para o Rancimat, o maior valor de OSI (B7 S500) foi 360,63% maior que o valor do B100. Essa menor diferença entre valores observada no PDSC é justificada pela utilização de uma rampa de aquecimento. O mesmo não acontece com o Rancimat, uma vez que ele utiliza uma temperatura fixa. Isso faz com que seja possível utilizar no PDSC uma mesma metodologia tanto para o B100 quanto para as misturas BX sem necessitar de uma análise muito demorada.

Em uma comparação mais precisa, tem-se o valor obtido através de uma isoterma no PDSC e o da curva do Rancimat, ambos na mesma unidade, para a amostra de B100. Enquanto o primeiro valor foi de 16,96 min (figura 6), o segundo foi de 593 min (9,88h) (tabela 5), um valor aproximadamente 35 vezes maior, o que comprova que o PDSC é capaz de fornecer uma resposta

bem mais rápida. Isso irá gerar um custo menor para a análise, aumentando, assim, a sua eficiência. Esse fato ocorre, principalmente, pelo uso da pressão, que irá acelerar ainda mais o processo de oxidação. Sendo assim, tem-se uma variável a mais que poderá ser utilizada para se otimizar uma determinada metodologia.

Na figura 14 é mostrado como os valores de OT e OSI se comportaram a medida que o teor de biodiesel no diesel aumenta. A diferença entre os valores das amostras com óleo diesel S10 e S500 diminuíram a medida que o teor de biodiesel aumentava. Para o B7, por exemplo, essa diferença foi de 14,48h para o Rancimat e 5,37°C para o PDSC, enquanto que para o B20 essa diferença foi de 1,34h para o Rancimat e 1,00°C para o PDSC. Além disso, é possível observar que os valores de OT e OSI diminuíram a medida que o teor de biodiesel aumentou.

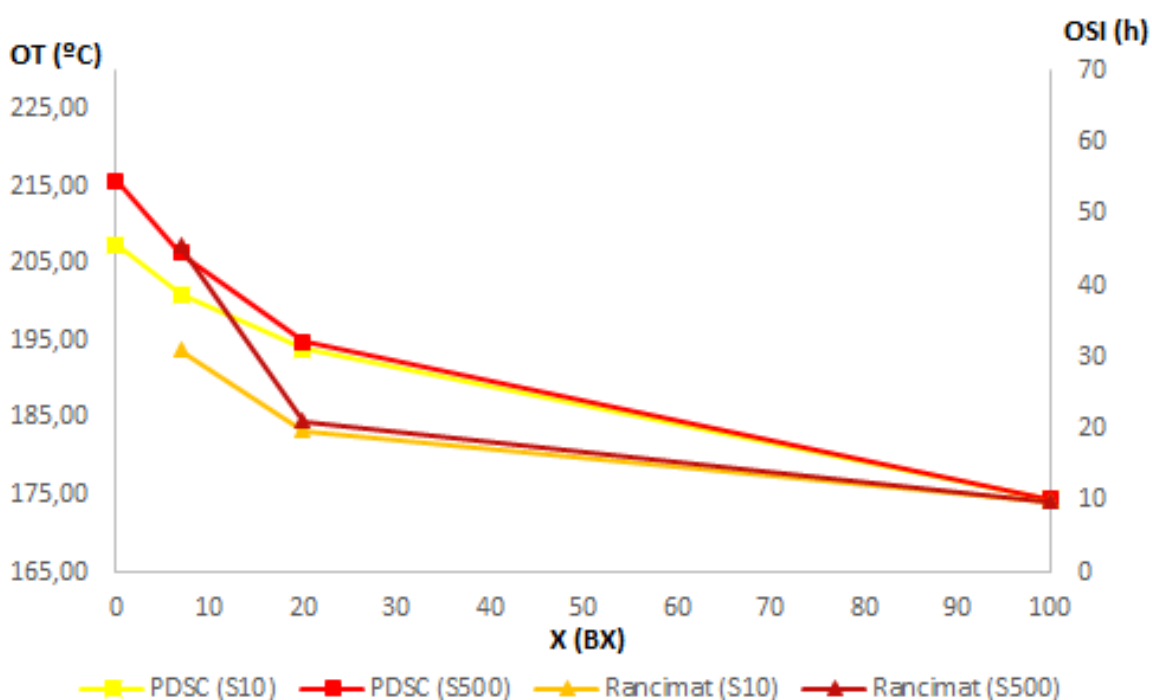


Figura 14. Valores de OT e OSI em função do teor de biodiesel no diesel (onde X representa o teor de biodiesel na mistura BX).

CONCLUSÃO

Ao analisar as amostras de B0, B7, B20 e B100 através do PDSC verificou-se que foram obtidos resultados coerentes, tanto entre si, quanto em relação a um método já estabelecido, o Rancimat. Logo, pode-se dizer que o PDSC se mostrou uma técnica robusta na avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel e suas misturas com diesel.

Por conta disso, o PDSC se mostrou como uma possível alternativa ao Rancimat, método atualmente reconhecido pela ANP para a determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel, uma vez que possui diversas vantagens, tais como: menor tempo de análise, menor quantidade de amostra, aplicável ao biodiesel puro e suas

misturas com o diesel, além do uso da pressão que faz com que se tenha um método de oxidação acelerada mais eficiente.

Como era esperado, comprovou-se através do PDSC e do Rancimat que a medida que se aumentou o teor de biodiesel, a mistura passou a ter uma estabilidade oxidativa menor, uma vez que se obteve menores valores de OT e OSI. Além disso, verificou-se que a concentração de enxofre no diesel também é um aspecto importante. Foi verificado que amostras com óleos diesel S500 são mais estáveis à oxidação do que as com S10, já que o enxofre age como um antioxidante natural.

3. REFERÊNCIAS

- [1] RESOLUÇÃO CNPE nº 11, de 14/12/2016. Disponível em <http://www.mme.gov.br>. Acesso em 22/05/2017.
- [2] RESOLUÇÃO ANP nº 45 de 25/08/2014. Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 18/05/2017.
- [3] RESOLUÇÃO ANP nº 30 de 23/06/2016. Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 18/05/2017.
- [4] DUNN, R. O. Oxidative stability of biodiesel by dynamic mode Pressurized-Differential Scanning Calorimetry (P-DSC). **American Society of Agricultural and Biological Engineers**. v. 49, n. 5, p. 1633-1641, 2006
- [5] RAMALHO, E. F. S. M.; ALBUQUERQUE, A. R.; SOUZA, A. L.; BARRO, A. K.; MAIA, A. S. Use of different techniques in the evaluation of the oxidative stability of poultry fat biodiesel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 106, p. 787-791, 2011.
- [6] RESOLUÇÃO ANP nº 14 de 11/05/2012. Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 18/05/2017.
- [7] RESOLUÇÃO ANP nº 50 de 23/12/2013. Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 18/05/2017.
- [8] EN 14112 – Fat and oil derivatives – fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
- [9] EN 15751 – Automotive Fuels, Fatty Acid Methyl Ester (FAME) Fuel and blends with Diesel Fuel – Determination of Oxidation Stability by Accelerated Oxidation Method.
- [10] SANTOS, N. A. Propriedades Termo-Oxidativas e de Fluxo do Biodiesel de Babaçu (*Orbignya phalerata*). Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Paraíba. Paraíba, 2008.
- [11] LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J. **Biocombustíveis**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2012.
- [12] SHAH, S. N.; SHARMA, B. K.; MOSER, B. R.; ERHAM, S. Z. Preparation and Evaluation of jojoba oil methyl esters as biodiesel and as a blend component in ultra-low sulfur diesel fuel. **Bioenergy Research**. v. 3, p. 214-223, 2010.
- [13] SHERMA, B. K.; SUAREZ, P. A. Z.; PEREZ, J. M.; ERHAN, S. Z. Oxidation and low temperature properties of biofuels obtained from pyrolysis and alcoholyses of soybean oil and their blends with petroleum diesel. **Fuel Processing Technology**. v. 90, p. 1265-1271, 2009.
- [14] LEWIS, R. E. Safety and integrity of marine fuel pumps operating on 0.1% sulfur marine gas oil. **Power Research Inc**. 2009.

- [15] KARAVALAKIS, G.; STOURNAS, S.; KARONIS, D. Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends. **Fuel**. v. 89, p. 2483-2489, 2010.
- [16] RESOLUÇÃO ANP nº 46 de 20/12/2012. Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 20/05/2017.