

EFEITO DA UTILIZAÇÃO DE BUTIL-HIDROXIANIZOL COMO AGENTE ANTIOXIDANTE EM BIODIESEL DE ÓLEOS RESIDUAIS

ANDERSON F. PORTE¹, PEDRO B. MELLO², ROSANA C. S. SCHNEIDER³

RESUMO

Um dos desafios a serem superados nos próximos anos, buscando ampliar a utilização de biodiesel no mercado brasileiro, trata da sua estabilidade à oxidação. Pela sua composição química, o biodiesel oxida-se quando em contato com o ar ou submetido à ação do calor, provocando variação de parâmetros como viscosidade cinemática, índice de acidez e índice de peróxidos. Desta forma, o presente trabalho buscou atender à esta demanda a partir da aplicação de butil-hidroxi-anizol como agente antioxidante em biodiesel produzido a partir de óleos e gorduras residuais. Durante quatro semanas, foram avaliadas quatro concentrações deste antioxidante no biodiesel: 250, 500, 750 e 1000 ppm. Para acompanhar a evolução da oxidação do combustível, foi monitorado o seu índice de peróxido. Os resultados mostraram que a concentração de 1000 ppm se mostrou mais eficaz que as demais no controle da formação de peróxidos durante os ensaios, indicando maior capacidade de controlar a oxidação do combustível. Por fim, foi determinada a estabilidade à oxidação do biodiesel sem adição de butil-hidroxi-anizol e com a adição deste produto na concentração de 1000 ppm. Os resultados mostraram um aumento superior à 700% na estabilidade à oxidação do biodiesel pelo uso deste antioxidante nesta concentração, corroborando os resultados obtidos a partir do monitoramento do índice de peróxido.

PALAVRAS-CHAVES: Anti-oxidantes. Biodiesel. Estabilidade Oxidativa.

EFFECT OF BUTYL-HIDROXIANIZOL UTILIZATION AS AN ANTIOXIDATIVE IN BIODIESEL FROM RESIDUAL OILS

ABSTRACT

One of the challenges to be overcome in the next years, seeking to expand the use of biodiesel in the Brazilian market, is its oxidation stability. By their chemical composition, biodiesel oxidizes when exposed to air or submitted to the action of heat, causing variation of parameters such as kinematic viscosity, acid and peroxide numbers. Thus, this paper sought to meet this demand from the application of butyl hydroxianizol as antioxidant agent in biodiesel produced from waste oils and fats. During four weeks, it has been evaluated four concentrations of this antioxidant in biodiesel: 250, 500, 750 and 1000 ppm. To monitor the fuel oxidation was monitored their peroxide value. The results showed that the concentration of 1000 ppm was more effective than others in controlling peroxide formation during the tests, indicating a greater ability to control the oxidation of the fuel. Finally, it was determined oxidative stability of biodiesel without addition of butyl hydroxianizol and with the addition of this product at a concentration of 1000 ppm. The results showed an increase of over 700% in the oxidation stability of biodiesel by the use of this antioxidant in this

¹ IFRS, Doutor em Engenharia, anderson.porte@riogrande.ifrs.edu.br

² UFRGS, Doutor em Engenharia, mello@mecanica.ufrgs.br

³ UNISC, Doutora em Química, Rosana@unisc.br

concentration, corroborating the results obtained from the monitoring of the peroxide.

KEYWORDS: Anti-oxidative Products. Biodiesel. Oxidation Stability

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é definido pela *National Biodiesel Board* [1] como o derivado mono-alquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão ou motores de ciclo diesel. Outra definição é apresentada pela Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis – ANP [2] que define biodiesel como “um biocombustível derivado da biomassa para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

O Brasil é um importador de óleo diesel mineral, o que acarreta em custos econômicos e estratégicos já que o diesel é o combustível que abastece toda a logística rodoviária brasileira [3]. Desta forma, a substituição, mesmo que parcial, de óleo diesel mineral por biodiesel reduz esta dependência. O mesmo autor afirma ainda que, desde 2005, com o início do Programa Brasileiro de Biodiesel e a adição de 2% de biodiesel no óleo diesel comercializado em rede nacional, até o ano de 2009, o Brasil já obteve uma redução de 1,5 bilhões de dólares em importação de óleo diesel.

Além disso, o biodiesel também traz benefícios ambientais, especialmente em termos da qualidade do ar, como mostra Candeia et al. [4], que constataram em sua pesquisa que o biodiesel de soja, em comparação com o óleo diesel mineral, reduz as emissões de hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), material particulado (MP) e óxidos de enxofre (SO_x).

Atualmente, no Brasil, inúmeras oleaginosas são utilizadas para a produção de biodiesel. Em função da diversificação de clima observada no país, cada região apresenta maior capacidade de produção de biodiesel a partir das oleaginosas características do local [5], apesar de que, atualmente, o biodiesel produzido e comercializado no Brasil tem sido proveniente da soja. Neste contexto, estados do norte do país podem produzir biodiesel a partir do óleo de palma, enquanto que no nordeste, as culturas mais adequadas para esta finalidade são a mamona, o babaçu e o algodão. Já os estados das regiões centro-oeste, sudeste e sul tem grande capacidade de produção de biodiesel a partir de algodão, girassol, canola e, principalmente, soja [6].

Outra alternativa, porém, para a produção de biodiesel, é a reutilização de óleos e gorduras residuais (OGR). A energia obtida a partir de óleos residuais é renovável e, em princípio, o uso desta energia não adiciona CO₂ na atmosfera [7]. Devido ao seu baixíssimo teor de enxofre e nitrogênio, sua utilização direta como combustível em motores de combustão interna geralmente produz menos poluição ambiental e risco à saúde quando comparada com os combustíveis fósseis tradicionais [8].

2. REVISÃO TEÓRICA

2.1 Biodiesel de óleos residuais

Diante das pressões de entidades governamentais e da perspectiva de encarecimento e escassez de petróleo nas próximas décadas, os chamados combustíveis alternativos tem sido alvo de pesquisas cada vez mais frequentes. Neste cenário, o biodiesel é um destes combustíveis, que surge como alternativa para substituição progressiva do óleo diesel mineral em motores de ciclo de ignição por compressão.

A utilização de OGR para produção de biodiesel está fortemente alicerçada nos aspectos ambientais envolvidos. Segundo Figueiredo [9], a reciclagem de óleos vegetais vem ganhando espaço cada vez maior, não apenas pelo seu baixo custo, mas principalmente pelos altos níveis de degradação ambiental decorrente do descarte incorreto destes produtos. Analogamente, Neto [10] afirma que o reaproveitamento de produtos como óleos residuais é uma possibilidade de aumento da produção de biodiesel associado à conscientização ambiental, tendo em vista a grande necessidade de buscar alternativas energéticas limpas que contribuam para um desenvolvimento sustentável menos poluente.

De acordo com Leite [11], a presença de óleos residuais descartados em rios, por exemplo, causa a impermeabilização dos leitos e terrenos, interferindo de maneira negativa na manutenção dos ecossistemas onde estes resíduos são lançados. Christoff [12] afirma que a maior parte do óleo vegetal residual usado para consumo humano é descartado na rede de esgoto, causando graves conseqüências para o meio ambiente, especialmente quanto à contaminação de água potável. Segundo Dib [13] a descarga destes resíduos na rede pública de esgotos, quando existente, resulta no seu encaminhamento para as estações de tratamento de efluentes (ETE's), contribuindo para o aumento dos índices de DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e DQO (demanda química de oxigênio) nas águas residuais a tratar, dificultando assim o funcionamento correto destas ETE's.

Sob o aspecto técnico, a produção de biodiesel a partir de OGR também é interessante por que elimina a etapa de extração do óleo, embora seja necessário tratá-lo adequadamente antes do processo de transesterificação. Neste contexto, Wust [14] buscou

determinar uma metodologia adequada para a produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos, cujos procedimentos foram baseados em transesterificação por catálise básica e ácida. Lima, [15] estudou a transesterificação etílica de óleos residuais utilizando hidróxido de sódio e de potássio como catalisadores da reação, enquanto Morandin et al. [16] compararam o biodiesel produzido a partir de óleos residuais com o biodiesel produzido a partir de óleo de soja por transesterificação metílica usando catalisadores básicos durante a reação.

Dib [13] avaliou técnicas de produção do biodiesel a partir do óleo residual, através da produção e utilização de biodiesel em moto-geradores, visando a diversificação da matriz energética brasileira e minimização dos impactos ambientais decorrentes do descarte inadequado desses óleos. Seus resultados mostraram que tal produto apresenta capacidade para se tornar uma matéria prima promissora como fonte de energia para produção de eletricidade.

Em 2004, em Taiwan, uma usina para produção de biodiesel a partir de OGR, com capacidade anual de 3000 toneladas, foi construída para auxiliar na redução dos gastos com tratamento do efluente municipal. Na referida usina, o OGR recolhido, antes de entrar no processo, era caracterizado quanto ao seu índice de acidez, índice de iodo e percentual de água. O combustível produzido apresentava características físico-químicas muito próximas do óleo diesel mineral, atendendo às especificações locais. Além disso, os benefícios ambientais também foram quantificados e mostraram que houve uma redução de 70.000 toneladas/ano de efluente no município em questão, além de uma redução de 20.000 toneladas/ano de emissões de CO₂ [17].

Em termos de qualidade do biodiesel obtido a partir de OGR, estudos desenvolvidos por Silva Filho [18] mostram que, mesmo em experimentos laboratoriais e com a utilização de um processo de secagem do biodiesel, alguns parâmetros de qualidade exigidos pela ANP podem não ser atingidos quando a produção se dá a partir desta matéria prima. Costa Neto et al. [19] investigaram a produção e utilização de biodiesel de OGR em ensaios realizados a campo e obtiveram um valor de 1,39 g/kg para o teor de água, confirmando a dificuldade em se obter um valor dentro da norma para este parâmetro quando se produz biodiesel a partir desta matéria prima. Já Lopes et al., ao caracterizarem o biodiesel de OGR produzido na mesma usina que forneceu o combustível para a presente pesquisa, também encontraram elevados teores de água (1,7 g/kg), indicando uma variação inerente ao processo produtivo desta usina. Tal fato está diretamente relacionado com a não existência de um processo de secagem do biodiesel após a sua purificação e com as características físico-químicas do OGR.

2.2 Estabilidade à oxidação do biodiesel

A perda de estabilidade química do biodiesel pela sua degradação oxidativa, esta ocorre quando o produto encontra-se em contato com o ar ou submetido à ação do calor, sendo percebida pela variação de parâmetros como viscosidade cinemática, índice de acidez e índice de peróxido [20]. Este fenômeno consiste na quebra das ligações duplas existentes na cadeia carbônica do óleo bruto ou do biodiesel, gerando produtos de reação que degradam a sua qualidade e afetam outras características importantes do combustível, como o índice de cetanos. Desta forma, surge a necessidade de buscar alternativas para reduzir e/ou evitar a ocorrência deste fenômeno [21]. Com isso, vários compostos, denominados antioxidantes, vem sendo testados para fins de aumentar a vida útil do biodiesel.

Naturalmente, óleos vegetais não refinados que ainda contém seus níveis naturais de antioxidantes tem melhor estabilidade oxidativa do que óleos refinados, embora não atendam aos requisitos para combustíveis [22]. Desta forma, Dunn [23] sugere que sejam adicionados antioxidantes sintéticos para obtenção de tais resultados.

De acordo com Knothe et al. [24] a presença de ar, a temperatura, a pressão e a luz são alguns dos fatores que aceleram o mecanismo de oxidação do biodiesel. Dunn [23] relata um experimento com cinco tipos diferentes de antioxidantes aplicados ao biodiesel de óleo de soja: ter-butil-hidroquinona (TBHQ), butil-hidroxianisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), propil galato (PrG) e α -tocoferol. De acordo com o autor, PrG, BHT e BHA são mais efetivos para maiores temperaturas de armazenagem do biodiesel. Além disso, BHA e BHT se mostraram mais estáveis para variações de temperatura até a faixa de 170°C, com concentrações de até 3000 ppm, a partir das quais o ganho de estabilidade não justifica o aumento de concentração.

Em estudo de Knothe et al. [24], também é mostrado que TBHQ e α -tocoferol são agentes inibidores de oxidação do biodiesel. Mittelbach e Schober realizaram ensaios com biodiesel de óleo de canola, girassol e OGR aplicando BHA, TBHQ, BHT, PrG e α -tocoferol e concluíram que TBHQ, BHA e BHT apresentam maior capacidade de estabilizar a oxidação do biodiesel quando comparados à PrG e α -tocoferol, para temperaturas de até 110 °C. Já Schober e Mittelbach [25] afirmam que apenas o índice de acidez é influenciado pela adição de antioxidantes no biodiesel.

A TABELA 1 ilustra os resultados obtidos por Polavka et al. [26] através do método Rancimat, para a estabilidade à oxidação de biodiesel quando adicionados diferentes tipos de antioxidantes.

Leung et al. [27] investigaram a degradação do biodiesel em diferentes condições de armazenamento. Tais condições foram especificadas a partir da faixa de temperatura de

armazenagem e o tempo total do ensaio foi de 52 semanas. Os resultados mostraram que o biodiesel estocado a uma temperatura entre 4 e 20°C apresentou uma degradação de 10%, enquanto que, para o biodiesel armazenado a temperaturas acima de 40 C este valor subiu para 40%. Os resultados sugeriram ainda que a exposição ao ar, associada às altas temperaturas, aumenta a taxa de degradação do biodiesel, enquanto que a presença de água no combustível realça a degradação do biodiesel pela hidrólise, mas o seu efeito é muito menor do que os dois fatores citados anteriormente.

Tabela 1 – Estabilidade à oxidação do biodiesel a partir do uso de diferentes antioxidantes (influência de antioxidantes nos tempos de indução OSI/Rancimat).

Material testado	Aditivo usado	OSI/Rancimat (h)
Óleo de palma cru ME	Vitamina E 664 ppm	25,7
Óleo de palma cru ME	nenhum	3,52
Óleo de palma destilado ME	α tocoferol 1000 ppm	6,17
Óleo de palma destilado ME	BHT 50 ppm	6,42
Óleo de palma destilado ME	TBHQ 50 ppm	8,85
OGR destilado	nenhum	1,46±0,05
OGR destilado	BHT	5,35±0,13
OGR não destilado	PY	23,4±0,1
OGR não destilado	nenhum	2,9±0,04
OGR não destilado	BHT	7,3±0,1
OGR não destilado	PY	25,2±0,4

OGR: óleos e gorduras residuais; Fonte: Polavka [26] modificada pelo autor.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O antioxidante usado durante os testes foi o butil-hidroxianizol (BHA). A escolha por este agente antioxidante foi baseada nos resultados obtidos por Dunn [23], que avaliou diferentes alternativas para esta função, apontando o BHA como uma das alternativas mais efetivas para aplicação no biodiesel, em função da sua compatibilidade física com óleos vegetais e seus derivados.

O efeito antioxidante do BHA sobre o biodiesel foi monitorado através do acompanhamento do seu índice de peróxido (IP), de acordo com o Método 965.33 estabelecido pela AOAC [28]. Desta forma, inicialmente, foram produzidas e monitoradas quatro amostras de combustível com diferentes concentrações de BHA: 250 ppm, 500 ppm, 750 ppm e 1000 ppm. Estas amostras foram acondicionadas em recipientes de vidro e

armazenadas por um período de quatro semanas em local seco, escuro e mantidos a temperatura ambiente. Semanalmente, foram coletadas amostras de cada um dos quatro recipientes para análise do índice de peróxido (IP), onde o seu valor foi definido conforme Equação 4.1:

$$IP = \frac{(Q_1 - Q_2) \times N \times 1000}{M} \quad (1)$$

onde IP é o índice de peróxido (meq/kg), Q_1 é a quantidade gasta de tiosulfato (g), Q_2 é a quantidade de tiosulfato consumida na ausência da amostra (g), N' é a constante da reação e M é a massa da amostra (g).

A seguir, procedeu-se a caracterização físico-química de duas bateladas de 400 L de biodiesel produzido em uma unidade agroindustrial, através de transesterificação metílica alcalina, usando metóxido de sódio como agente catalisador, a partir de OGR. Na primeira batelada não houve qualquer alteração no processo produtivo de combustível, enquanto que na segunda batelada foi adicionado BHA ao final do processo na concentração que apresentou melhor eficiência nos testes conduzidos em laboratório. Ambas as caracterizações foram conduzidas em laboratório externo credenciado e abrangeram todas as variáveis recomendadas pela Resolução 07/08 da Agência Nacional do Petróleo (RANP 07/08).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Monitoramento do índice de peróxido das amostras

Os resultados obtidos para a variação do índice de peróxido (IP) das amostras de biodiesel analisadas são apresentados na FIGURA 1, com intervalo de confiança de 95%:

O índice de peróxido aumentou para as quatro amostras durante o período de monitoramento. Porém, verifica-se que, para maiores concentrações de BHA, este aumento foi menos saliente, como mostra a FIGURA 1. Nota-se, por exemplo, que para a amostra com 250 ppm de concentração de BHA, o índice de peróxido variou de $13,235 \pm 0,020$ meq/kg até $17,989 \pm 2,067$ meq/kg, enquanto que, para a amostra com 1000 ppm de BHA, estes valores variaram de $16,331 \pm 0,015$ meq/kg à $17,741 \pm 1,374$ meq/kg. Isso caracteriza a ação do antioxidante no controle do processo de oxidação das insaturações do biodiesel. O mesmo resultado foi obtido por Borsato [29] que verificou aumento no valor do índice de peróxido de biodiesel de óleo de soja em função do tempo de estocagem e da incidência da luz solar sobre o produto. Os resultados também concordam com aqueles obtidos por Filho

et al. [30] que testou cardanol hidrogenado como agente antioxidante em biodiesel de girassol.

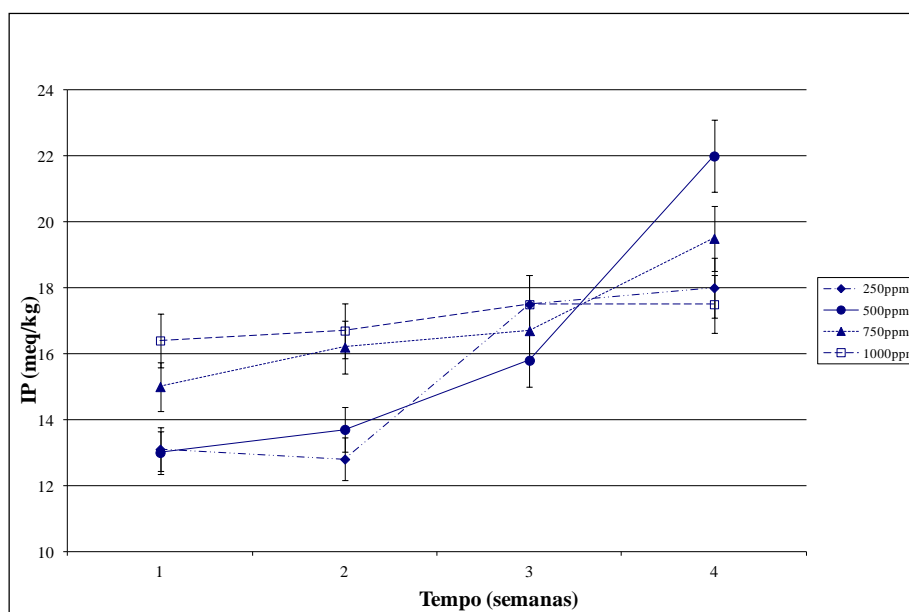


Figura 1 – Variação do índice de peróxido do biodiesel em função do tempo de armazenamento

4.2 Caracterização do biodiesel produzido na unidade agroindustrial

Para os resultados obtidos nas caracterizações realizadas no biodiesel utilizado, salienta-se que alguns parâmetros encontraram-se fora do estabelecido pela norma: teor de éster, glicerina total, teor de água e estabilidade à oxidação.

O teor de éster ficou levemente abaixo do especificado pela RANP 07/08 para ambas as etapas da pesquisa, indicando que a conversão dos ácidos graxos em ésteres pode ser melhorada na usina usada para produção de biodiesel. Já a maior quantidade de glicerina total observada pode estar relacionada com esta menor taxa de conversão e também com a eficiência do processo de purificação do biodiesel utilizado em ambas as etapas da pesquisa.

O percentual de água no combustível, um parâmetro que pode interferir na condição de desgaste nos componentes do sistema de injeção, esteve acima do estabelecido pela RANP 07/08 (0,5 g/kg), tanto para o biodiesel que recebeu adição de BHA (1,76 g/kg) quanto para o biodiesel que não recebeu (2,8 g/kg).

Referente à estabilidade à oxidação do biodiesel associada à presença ou não do BHA, os resultados obtidos nas caracterizações do combustível mostraram que, na ausência de BHA, o tempo de indução foi de 0,7 h, enquanto que na presença deste agente antioxidante em uma concentração de 1000 ppm, o tempo de indução foi de 5,3 h. Embora

este valor ainda esteja abaixo do estabelecido pela RANP 07/08 para biodiesel comercial (mínimo de 6 h), cabe destacar o aumento da estabilidade à oxidação do biodiesel em função do antioxidante aplicado, superior à 700%.

Tabela 2 – Caracterização do biodiesel utilizado

Parâmetro	Unidade	Biodiesel sem BHA	Biodiesel com BHA	Padrão ANP [2]
Aspecto visual	-	límpido	*	LII
Massa Específica a 20°C	kg/m	880,2	881,2	850 – 900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	5,89	4,83	3,0 – 6,0
Teor de Água (máx)	g/kg	2,8	1,76	0,5
Ponto de Fulgor (mín)	°C	>180	>180	100
Teor de Éster (mín)	% (m/m)	92,5	92	96,5
Cinzas Sulfatadas (máx)	% (m/m)	<0,01	0,05	0,05
Enxofre total (máx)	mg/kg	18,1	4,2	50
Sódio + Potássio (máx)	mg/kg	<0,5	0,9	5
Corrosividade ao Cobre, 3 h a 50°C (máx)	-	1	1	1
Número de Cetano	-	54,6	55,2	Não especificado
Ponto de entupimento de filtro a frio (máx)	°C	-5	-6	19
Glicerina livre (máx)	% (m/m)	<0,01	0,02	0,02
Monoglicerídeos	% (m/m)	0,51	0,43	Não especificado
Diglicerídeos	% (m/m)	0,28	0,35	Não especificado
Triglicerídeos	% (m/m)	1,2	1,06	Não especificado
Glicerina total (máx)	% (m/m)	0,3	0,26	0,25
Estabilidade à oxidação 110°C (mín)	h	0,8	5,3	6
Índice de acidez (máx)	mg _{KOH} /g	0,41	0,39	0,5
Resíduo de carbono (máx)	% massa	0,02	0,04	0,05

5. CONCLUSÃO

Foi verificado que o biodiesel utilizado na primeira etapa dos ensaios apresentou uma estabilidade à oxidação inferior ao estabelecido pela norma pertinente. Os ensaios realizados permitiram identificar que é possível a utilização de um agente anti-oxidante para melhorar este resultado e que a concentração de anti-oxidante a ser utilizada no combustível pode ser definida a partir do monitoramento do seu índice de peróxido, conforme a metodologia proposta. Além disso, também foi concluído que a adição de BHA no biodiesel, em uma concentração de 1000 ppm, aumenta a sua estabilidade à oxidação em mais de 700 %.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] National Biodiesel Board; In: **Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos**, Instituto de Tecnologia do Paraná; Secretaria do Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior. p. 42. Curitiba, PR, Brasil; 19 a 22 de julho, 1998.
- [2] ANP – **Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis**, Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005. Disponível em <http://www.leidireto.com.br/lei-11097.html>.
- [3] AMARAL, D. F. Desmistificando o programa nacional de produção e uso do biodiesel - a visão da indústria brasileira de óleos vegetais – **Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais** - ABIOVE, 21p, São Paulo, Agosto, 2009.
- [4] CANDEIA, R. A.; CONCEIÇÃO, M. M.; SANTOS, I. M. G.; SOUSA, A. G.; FREITAS, J. C. O. Avaliação de parâmetros físico-químicos de misturas de biodiesel de soja/diesel fóssil, **Seminário Internacional de Soja - Recurso renovável para usos industriais não-alimentares** (Agência Nacional de Petróleo), 2007.
- [5] PORTE, A. F. **Biodiesel de girassol em microtratores monocilíndricos: emissões, consumo específico e consequências do seu uso para o motor**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental), Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2008.
- [6] AMARAL, D. F. Panorama do mercado de oleaginosas – aproveitamento para produção de óleos e derivados. **IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas**. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais – ABIOVE, 2010.
- [7] BISHOP P. L. **Pollution prevention: fundamentals and practice**. Boston, MA, USA, McGraw-Hill, 2002.
- [8] TSAI, W. T.; CHOU, Y. H. Overview of environmental impacts, prospects and policies for renewable energy in Taiwan. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 9, p. 119–47, 2005.
- [9] FIGUEIREDO, P. J. M. **A sociedade do lixo: os resíduos, a questão energética e a crise ambiental**. 2. ed. São Paulo, Brasil, Unimep, 1995.

- [10] NETO, P. C. **Produção de biocombustíveis alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de soja usado em frituras**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Paraná (UFPR), 1999.
- [11] LEITE, V. L. A. **A utilização de óleo residual para a produção de biocombustíveis**. Publicado em 5/08/2008 em <http://www.webartigos.com/>. Acessado em 23/05/2011.
- [12] CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense**. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia), Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), Curitiba, 2007.
- [13] DIB, F. H., **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador - Ilha Solteira : [s.n.]**. Dissertação (Mestrado em Ciências Térmicas), Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, 2010.
- [14] WUST, E. **Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos**. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade Regional de Blumenau (URB), Blumenau, 2004.
- [15] LIMA, D. R. **Produção de ésteres etílicos (biodiesel) a partir da transesterificação básica de óleo residual**. 185f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2008.
- [16] MORANDIM, A. A.; RIBEIRO, R. L.; SANTOS, R. O.; COMPRI, I. G.; TORRES, R. B. Estudo comparativo da produção de biodiesel proveniente do óleo de fritura e do óleo de soja. In: **Congresso brasileiro de plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel**, 5, 2008, **Anais...** Varginha: [s.n.], 2008. p. 164-178.
- [17] TSAI, W.T., LING, C. C., YEH, C. W. An analysis of biodiesel fuel from waste edible oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 838-857, 2007.
- [18] SILVA FILHO, J. B. **Produção de biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais (OGR) em reator químico de baixo custo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais), UTFPR, 2010.
- [19] COSTA NETO, P. R., ROSSI, L. F. S., ZAGONEL, G. F., RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, 2000.
- [20] MORITA, M., TOKITA, M. The real radical generator other main-product hydroperoxide in lipid autoxidation, **Lipids**, v. 41, p. 91-95. 2006.
- [21] ORSO, D., PRADO, E. A. P. Verificação da degradação térmica de biodiesel frente à diferentes temperaturas, tempos e superfícies de contato durante a oxidação. **XVI Encontro de Química da Região Sul – 16 SBQ Sul**, Brasil, 2008.
- [22] KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel stability oxidation. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 669-677, 2007.
- [23] DUNN, R. O. Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate (biodiesel), **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, p. 915-920, 2002.

- [24] KNOTHE, G., KRAHL, J., VAN GERPEN J. **The biodiesel handbook**. Champaign, IL, USA, AOCS Press, 2005.
- [25] SCHOBER, S., MITTELBAACH, M. The impact of antioxidants on biodiesel oxidation stability, **European Journal Lipid Science and Technology**, v. 106, p. 382-389, 2004.
- [26] POLAVKA, J., PALIGOVÁ, J., CVENGROŠ, J., ŠIMON, P. Oxidation of methyl esters studied by differential thermal analysis and rancimat, **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 82, p. 519-524, 2005.
- [27] LEUNG, D. Y. C., KOO, B. C. P., GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 250-256, 2006.
- [28] AOAC. Official Method 965.33, Peroxide value of oils and fats. **Official Methods of Analysis of AOAC International**, 17th ed., Gaithersberg, MD, USA, AOAC International, 1995.
- [29] BORSATO, D., MOREIRA, I., PINTO, J. P., MOREIRA, M. B., NÓBREGA, M. M., CONSTANTINO, L. V. Análise físico-química de diesel interior em mistura com biodiesel. **Acta Scientiarum Technology**, v. 32, n. 2 p. 187-192, 2010.
- [30] FILHO, M. G., DANTAS, M. B. VASCONCELLOS, A. F., FREIRE, L. M., DAMACENO, S. S., ALBUQUERQUE, A. R., SILVA, M. C. D., CAVALCANTI, E. H. S., SOUZA, A.G., SANTOS, I. M. G., Perfil oxidativo do biodiesel de algodão (B100) puro e aditivado com cardanol hidrogenado, antes e após tratamento térmico. **I Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel**. Disponível em:
<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/armazenamento/12.pdf>. Acessado em 07 de novembro de 2010.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à todas as instituições que participaram desta pesquisa pelo suporte fornecido.