

Avaliação do teor de água, propriedades físico-químicas e estabilidade oxidativa de biodieseis e suas blendas

Marco Aurélio Rodrigues de Melo ^[1], Edivaldo Galdino Ferreira ^[2], Giuseppe Cavalcanti de Vasconcelos ^[3], Marta Maria da Conceição ^[4], Iêda Maria Garcia dos Santos ^[5], Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti^[6]

[1] marco.melo@ifpb.edu.br, [2] edivaldogaldino@ifpb.edu.br, [3] ngiuseppecv@ifpb.edu.br, [4] marta.maria@quimica.ufpb.br,

[5] ieda@quimica.ufpb.br, eduardo.cavalcanti@int.gov.br - ¹ UFPB/CCEN/DQ/Lacom, Cidade Universitária, João Pessoa- PB; ² EMEPA, PB 008, Km 7, s/n - Costa do Sol, João Pessoa - PB; ³ FPB/CEC, Av. Monsenhor Walfredo Leal, 512; ⁴ INT/Lacor, Av. Venezuela, 82, Praça Mauá, Rio de Janeiro - RJ.

RESUMO

O presente trabalho buscou sintetizar e monitorar os biodieseis provenientes da transesterificação homogênea alcalina do óleo de soja e mamona via rota etílica/metílica, por catálise básica, bem como avaliar a estabilidade de indução oxidativa pela norma EN14112. Também foi observado o comportamento dos referidos biodieseis, inseridos em blendas nas proporções variando de 10, 20 e 30% v/v de biodiesel de mamona ao biodiesel de soja, denominados de BES, BEM e suas BSMX e BMS, BMM e suas BSMX (em recipientes de vidro fechados com luz), respectivamente. Conforme ensaios físico-químicos, todas as especificações para ambos biodieseis e blendas satisfizeram as exigências dos limites permitidos pelo Regulamento Técnico n° 7 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), com exceção do tempo de indução oxidativa (2,26 e 3,35 h) e da viscosidade cinemática (14,89 e 13,98 mm²/s), que apresentaram valores fora dos limites estabelecidos pela norma vigente. As blendas apresentaram maior estabilidade oxidativa em relação aos biodieseis etílico/metílico de soja. O estudo das propriedades fluidodinâmicas demonstrou que os resultados de ponto de névoa, fluidez e ponto de entupimento de filtro a frio apresentaram comportamentos semelhantes para os biodieseis etílicos/metílicos e blendas e, portanto, nestas concentrações, o biodiesel metílico de mamona atua como um aditivo natural ao biodiesel metílico de soja. Através do método EN 14112, verificou-se que a blenda em 30% é mais resistente ao processo de oxidação.

Palavras-chave: Blendas de biodiesel. Composição química. Propriedades físico-químicas. Estabilidade oxidativa.

ABSTRACT

This study sought to synthesize and monitor biodiesels from the alkaline homogeneous transesterification of soybean and castor oil via ethylic route / methyl, by basic catalysis, and to evaluate the stability of oxidation induction by the standard EN14112. Also, it was observed the behavior of these biodiesels, inserted into blends in proportions ranging from 10, 20 and 30% v / v of castor oil to soy biodiesel, called BES, BEM and its BSMX and BMS, BMM and its BSMX (in glass containers closed with light), respectively. As physical and chemical test, all specifications for both biodiesels and blends met the requirements of the limits allowed by the Technical Regulation No. 7 of the National Agency of Petroleum (ANP). With the exception of oxidative induction, time (2.26 and 3.35 h) and kinematic viscosity (14.89 and 13.98 mm² / s) with values outside the limits set by current regulations. The blends showed higher oxidative stability compared to ethyl biodiesels / soy methyl. The study of fluid dynamic properties demonstrated that both the results of cloud point, fluidity and point of cold filter plugging, showed similar behavior to the ethyl biodiesels / methyl and blends and therefore, at these concentrations methyl biodiesel from castor acts as a natural additive to biodiesel methyl soy. By the method EN 14112 it was found that the blend of 30% is more resistant to oxidation.

Keywords: Biodiesel blends. Chemical composition. Physico-chemical properties. Oxidative stability.

1 Introdução

O biodiesel produzido no Brasil, independente da matéria-prima, deve atender a alguns parâmetros físico-químicos que assegurem sua qualidade (ANP, 2015). As propriedades do biodiesel são fortemente influenciadas pelas características individuais dos ésteres graxos que formam esse biocombustível (KNOTHE, 2005).

Um dos principais problemas associados ao uso do biodiesel, especialmente o preparado com óleo de soja, é sua elevada susceptibilidade à oxidação (HERBINET; PITZ; WESTBROOK, 2008). Estudos realizados por Knothe (2007) mostraram que o biodiesel com elevado grau de insaturação tem uma maior tendência para sofrer oxidação. O primeiro estágio da oxidação estaria associado à formação de peróxidos, que são relativamente instáveis, bem como de ácidos de cadeias curtas e radicais livres. Trata-se de um processo autocatalítico que induz, num segundo estágio, a formação de polímeros, capazes de tornar o biodiesel inapropriado para uso como combustível FUEL (FRANKEL, 1996; PARK et al., 2008; CANDEIA et al., 2009; DANTAS et al., 2011). Para atender a exigência da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) no parâmetro de estabilidade à oxidação, o biodiesel de soja deve ser usado com aditivo antioxidante ou misturado a outro biodiesel de maior estabilidade (DANTAS et al., 2011).

O estudo da estabilidade oxidativa dos biodieseis é de fundamental importância para seu controle de qualidade, principalmente no que diz respeito a seu armazenamento. Ela é expressa como o período de tempo requerido para alcançar o ponto em que o grau de oxidação aumenta abruptamente. Este método é utilizado para a determinação da estabilidade do biodiesel na forma finalizada (MELO, 2009).

O biodiesel de soja, por apresentar um elevado percentual de ésteres de ácidos graxos poli-insaturados, é mais susceptível à oxidação, apresentando menor estabilidade oxidativa quando comparado ao biodiesel de mamona, altamente estável, rico em ésteres do ácido ricinoléico (monoinsaturado) (CONCEIÇÃO et al., 2009; DANTAS et al., 2011).

Ésteres de ácidos graxos saturados e/ou hidroxilados, como no biodiesel de mamona, apresentam alta densidade e viscosidade, estando fora dos limites estabelecidos pela ANP (ALBUQUERQUE et al., 2009), enquanto os ésteres de ácidos graxos insa-

turados, como os que compõem o biodiesel de soja, são menos viscosos (CANDEIA et al., 2009).

A alta viscosidade do biodiesel de mamona é prejudicial para os motores a diesel, tornando-o inadequado para ser utilizado nos tanques. Somente como mistura ao diesel fóssil ou a outro biodiesel menos viscoso, se enquadrará as exigências da especificação da ANP (3,0-6,0 mm². s⁻¹) (MENEGETTI et al., 2007; TEIXEIRA et al., 2010), o que motivou o presente trabalho.

No caso do biodiesel de mamona, a alta viscosidade permitirá sua utilização como mistura ao diesel fóssil ou a outro biodiesel menos viscoso, visando o enquadramento às exigências da especificação da ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis –, que é de 3,5 a 6,0 mm²/s¹.

Outro fator crítico em relação ao biodiesel de mamona como biocombustível, diz respeito a sua alta higroscopicidade (GRANGEIRO et al., 2014). A presença do grupamento hidroxila nesse éster é responsável por uma série de desvantagens em relação ao seu uso como combustível alternativo, entre as quais pode ser citada a maior dificuldade de remoção da água que permanece dissolvida devido à formação de ligações de hidrogênios.

A secagem do biodiesel muitas vezes não é suficiente para garantir a sua entrega ao consumidor com o teor de água em concordância com a Resolução ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível) n° 14 de 2012, que limita a um máximo de 500 mg/kg (ANP, 2015). Isto ocorre porque, ao contrário do diesel de origem fóssil, o biodiesel exibe elevada higroscopicidade, podendo atingir trinta vezes mais capacidade de absorção de água que o diesel, o que altera a sua tendência natural à oxidação (SILVA, ROCHA, DIAS, 2007; VASCONCELOS et al., 2009).

A alta higroscopicidade do biodiesel favorece as reações de hidrólise, responsáveis pelo aumento da acidez e, por conseguinte, eleva o seu potencial corrosivo. Entre os fatores que favorecem esse processo, pode-se elencar: a natureza do processo produtivo das matérias-primas, as condições e o tempo de estocagem (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009).

A estabilidade oxidativa de um biodiesel é definida pela sua relativa resistência a mudanças físicas e químicas ocorridas devido à interação com o meio ambiente (QUADROS et al., 2011). Assim, para assegurar que o biodiesel chegue com qualidade até

o consumidor, é necessário conhecer suas condições ideais de armazenamento, garantindo que não haja degradação das propriedades físico-químicas durante o período de armazenagem.

Nesse contexto, surge o preparo de blendas de amostras de biodieséis de soja e mamona em diferentes proporções, objetivando a melhora de suas propriedades fluidodinâmicas assim como sua estabilidade oxidativa ao armazenamento.

As blendas de biodieséis de soja e de mamona (BSMX) apresentam-se promissoras quanto à correção das propriedades físico-químicas e estabilidade oxidativa. Com isso, neste trabalho, avaliou-se a eficiência de várias proporções de blendas de biodieséis metílico/etílico de soja e de mamona, com o intuito de determinar uma ótima razão com a aderência à especificação (Resolução ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível) nº 14 de 2012, em relação às propriedades físico-químicas, higroscopicidade e estabilidade oxidativa.

2 Material e métodos

A reação de transesterificação via catálise alcalina homogênea, rota metílica e etílica foram realizadas no Laboratório de Corrosão e Degradação do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) em parceria com o Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba e Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) (DANTAS et al., 2011; MELO, 2009).

As blendas (BSMX) de biodiesel metílico de soja (BMS) e biodiesel metílico de mamona (BMM) foram preparadas pela adição de 10, 20 e 30% (v/v) de BMM ao BMS, sendo denominadas de BSM10, BSM20, BSM30, respectivamente. As blendas (BSMX) de biodiesel etílico de soja (BES) e biodiesel etílico de mamona (BEM) foram preparadas pela adição de 10, 20 e 30% (v/v) de BEM ao BES, sendo denominadas de BESM10, BESM20, BESM30, respectivamente.

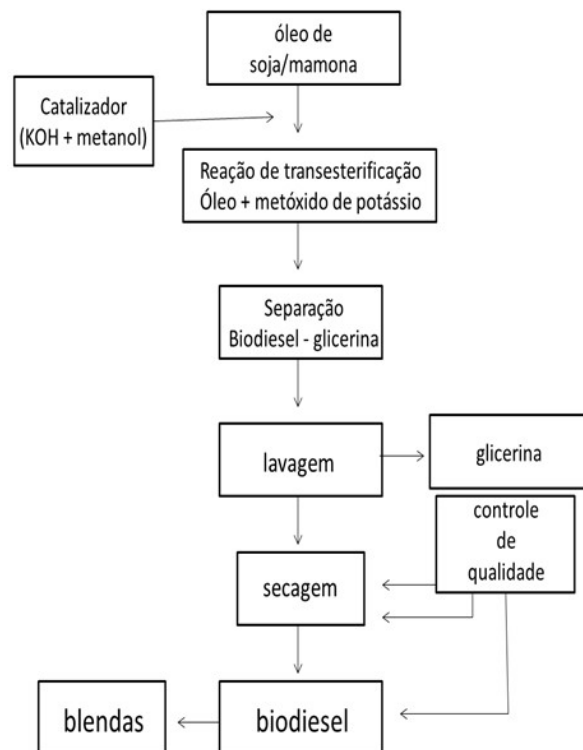
Os biodieséis e suas blendas foram devidamente caracterizadas de acordo com os requisitos estabelecidos pela Resolução nº 14 de 2012 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). As análises físico-químicas de índice de acidez revelam o estado de conservação do biodiesel e foram realizadas de acordo com (ASTM D-664), índice de iodo mede o grau de insaturação pela absorção de halogênios nas cadeias graxas e realizadas de acordo com (EN 14111), viscosidade cinemática, largamente usado na determinação da viscosidade de vários

fluidos de acordo com (ASTM D-445), densidade diretamente ligada com a estrutura molecular das suas moléculas, de acordo com (ASTM D-4052) e a determinação do teor de água associada à proliferação de micro-organismos e corrosão em tanques de estocagem de acordo com (ASTM D-6304).

A identificação das cadeias graxas nas amostras foi realizada por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-EM) SHIMADZU, modelo CGMS-QP2010, equipado com injetor split. A coluna capilar utilizada foi a DB-23 (30 m; 0,25 mm; 0,25 µm). O gás de arraste utilizado foi o hélio, com vazão de 96 ml.min⁻¹, e o volume de injeção da amostra de 1,0 µL.

O ensaio de estabilidade à oxidação foi conduzido utilizando o equipamento Rancimat (743), marca Metrohm com base na norma EN 14112:2008. Neste método, três gramas da amostra são envelhecidos a 110 °C, sob fluxo constante de ar (10 L/h).

Figura 1 - Fluxograma da síntese do biodiesel e blendas



Fonte: Melo (2009).

3 Resultados e discussão

Os dados dos componentes majoritários do BES, BEM, BMS, BMM e suas BSMX são mostrados na Tabela 1. O BES é composto principalmente dos ésteres: palmitato de etila (C16:0), oleato de etila (C18:1)

e linoleato (C18:2), enquanto o BEM é composto por cerca de 86% do ricinoleato de etila (C18:1, 12-OH), componente ausente no BES.

A cromatografia em fase gasosa determinou o percentual de ésteres metílicos dos biodieseis de soja, mamona e suas blendas. A Tabela 1 mostra o aumento de ésteres de ácido ricinoléico à medida que se acrescenta biodiesel metílico de mamona ao biodiesel metílico de soja. Observou-se que os biodieseis apresentam composições em ésteres de ácidos graxos bem aproximadas aos dos seus óleos de origem, confirmando o elevado teor de ácidos graxos bi-insaturados para os biodieseis metílicos de soja e de monoinsaturados para o biodiesel metílico de mamona. O aumento de BMM ao BMS não reduz as insaturações, contudo reduz a presença de poliinsaturados.

Tabela 1 - Composição percentual de ácidos graxos dos biodieseis e blendas

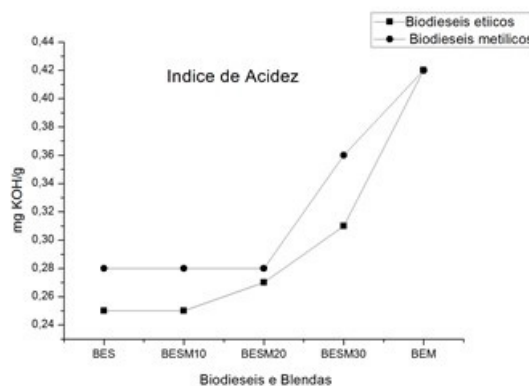
Biodieseis e Blendas (%)	Cadeia Graxa					
	Palmitico	Estearico	Oléico	Linoléico	Ricinoléico	Linolênico
BES	13.64	5.67	25.27	42.45	0.00	7.13
BESM10	12.29	5.10	22.93	38.78	9.44	6.39
BESM20	11.07	4.65	20.80	35.06	18.02	5.73
BESM30	9.85	4.20	18.67	31.35	26.61	5.07
BEM	1.44	1.16	3.99	5.29	85.83	0.55
BMS	13.90	6.12	27.22	41.96	0.00	8.21
BMSM10	12.47	5.23	24.08	38.10	12.25	7.07
BMSM20	10.61	4.24	21.27	34.73	21.62	6.10
BMSM30	9.62	4.04	19.34	30.55	30.20	5.43
BMM	1.73	1.32	5.25	6.33	84.29	0.72

Fonte: Dantas e Melo (2010).

O BEM pode ser identificado por ser o único a apresentar o ricinoleato de etila em sua composição, responsável por sua elevada estabilidade oxidativa, enquanto no BES há predominância de 42,45% do linoleato de etila responsável pela sua susceptibilidade à oxidação. Na Tabela 1, observa-se um elevado aumento na quantidade de ricinoleato de etila e grande diminuição de palmitato, oleato e linoleato à medida que aumenta a percentagem de BEM na blenda. A modificação na composição química das blendas refletiu nos resultados de estabilidade oxidativa e propriedades físico-químicas.

Um aumento nos valores de acidez com o acréscimo do teor de biodiesel de mamona no biodiesel de soja foi observado para as blendas, mas todas as amostras apresentaram valores dentro do limite estabelecido pela ANP (Figura 2).

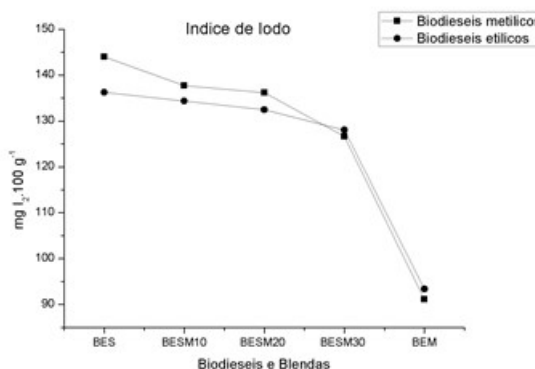
Figura 2 - Perfil do índice de acidez para o BES, BEM e suas BSMX (a) e para o BMS, BMM e suas BSMX(b)



Fonte Dantas e Melo (2010).

O índice de iodo para o BES e BMS foi maior do que para o BEM e BMM, o que está em concordância com os dados da composição química destes obtidos por CG-EM, os quais mostraram maior teor de C18:2. Assim, à medida que aumenta o percentual de BEM e BMM no BES e BMS, há redução no valor do índice de iodo (Figura 3). Isso ocorre devido à predominância dos ésteres de ácidos graxos monoinsaturados (ricinoleato de etila e metila) presente no biodiesel de mamona.

Figura 3 - Perfil do índice de iodo para o BES, BEM e suas BSMX (a) e para o BMS, BMM e suas BSMX (b)



Fonte Dantas e Melo (2010).

Conforme observado nos índices de iodo, o biodiesel de mamona tende a ser mais resistente à oxidação do que o biodiesel de soja. A redução do índice de iodo através do preparo das blendas satisfaz e contribui para o aumento da estabilidade oxidativa, sendo esta uma das propriedades requeridas mais importantes para o biodiesel ser usado como biocom-

bustível. Para o índice de iodo, a ANP solicita apenas informar o resultado do ensaio.

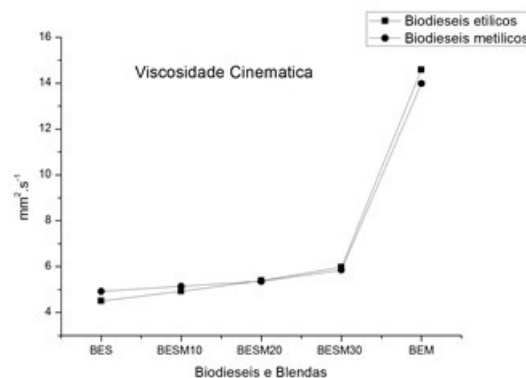
A adição do BMM ao BMS no preparo da blenda intenciona corrigir o parâmetro de viscosidade do biocombustível, uma vez que o BMM possui um alto parâmetro de viscosidade ($13,98 \text{ mm}^2/\text{s}$), apresentando-se fora do limite da ANP, diferentemente do BMS, que possui baixo valor de viscosidade ($4,92 \text{ mm}^2/\text{s}$).

Os resultados do efeito da adição do BMM ao BMS podem ser observados na Figura 4. Os valores expressam um acréscimo na viscosidade com a adição do BMM. Este resultado é esperado, uma vez que este biodiesel possui viscosidade mais elevada que o BMS, devido principalmente às ligações de hidrogênio existentes entre a hidroxila da cadeia graxa ricinoléica, que é o componente majoritário do BMM. Entretanto, todas as blendas, inclusive o BMS, permanecem dentro das especificações estabelecidas pela ANP. A adição do BMM ao BMS pode ainda melhorar o padrão de lubrificidade. O controle deste parâmetro de qualidade visa garantir um funcionamento adequado nos sistemas de injeção e nas bombas de combustível, como também a redução no desgaste das peças móveis do motor.

A importância desse estudo foi mostrar que a formação de blendas de biodiesel etílico de soja/biodiesel etílico de mamona é um processo viável, já que o uso de uma composição correta de cada biodiesel possibilita o uso de blendas com valores de densidades adequadas para o melhor funcionamento do motor. Alteração nesta dosagem leva à ocorrência de combustões incompletas, podendo provocar variações na relação ar/combustível, aumentando os teores de gases poluentes.

Segundo parâmetros da ANP, a viscosidade é um dos problemas mais evidentes do biodiesel de mamona, pois se trata de um dos ésteres de óleos vegetais mais viscosos. A viscosidade cinemática do biodiesel etílico de mamona foi $14,58 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, superior cerca de três vezes à do biodiesel etílico de soja ($4,50 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), o que já era esperado, haja vista as ligações de hidrogênio existentes devido a presença do grupamento hidroxila na cadeia graxa ricinoléica. Esse comportamento foi estendido às blendas, cujas viscosidades aumentaram quadraticamente com a concentração de biodiesel etílico de mamona.

Figura 4 - Viscosidade cinemática (40° C) para BES, BEM e suas BSMX e para o BMS, BMM e suas BSMX



Fonte Dantas e Melo (2010).

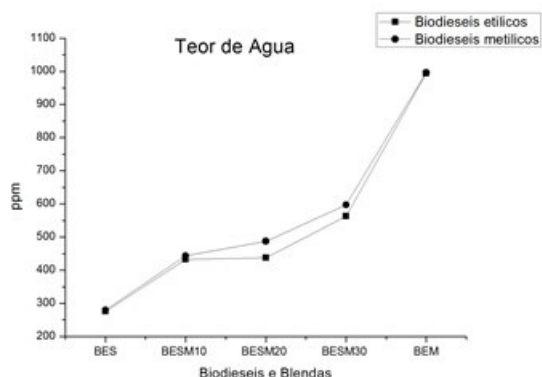
Este aumento é consistente com a mudança na composição química das blendas, o que é coerente com os resultados de cromatografia. Assim, um acréscimo da massa molar é verificado devido ao aumento do ricinoleato de etila e diminuição do linoleato e linolenato de etila oriundo do biodiesel etílico de soja (Figura 4).

Os valores de viscosidade cinemática das blendas com até 30% de BEM não foram superiores aos limites estabelecidos pela ANP ($3,0\text{-}6,0 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Esses resultados estão de acordo com os apresentados por Dabdoub, Bronzel e Rampin (2009), os quais verificaram que uma mistura de 30% de biodiesel de mamona (destilado) e 70% de biodiesel de soja apresentou viscosidade de $5,144 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, dentro do limite especificado pela ANP.

Os valores obtidos através do método Karl Fischer confirmaram que o acréscimo de BEM e BMM aumentou o teor de água nas blendas, as quais até a BESM20 e BSM30 se mantiveram dentro da faixa permitida pela ANP (máx. 500 ppm), como ilustrado na Figura 5.

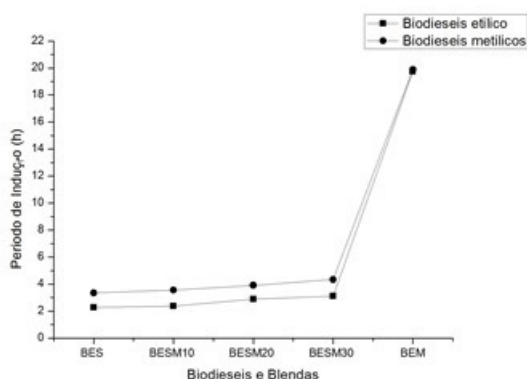
Esse fato é devido o BEM e BMM apresentarem a hidroxila na estrutura do ricinoleato de etila e metila, deixando-o com uma elevada higroscopicidade. Assim, corrobora com o expressivo aumento da capacidade de absorver água que, neste caso, pode ter sido proveniente da umidade do ar e/ou da ineficiência do processo de secagem após a reação de transesterificação. Segundo estudos de Melo et al. (2011), o biodiesel de mamona também possui maior capacidade de retenção de excesso de álcool (etílico ou metílico), o que também deve ser considerado durante o processo de secagem.

Figura 5 - Variação do teor de água em função da % de BEM (a) e BMM (b) na blenda



Fonte Dantas e Melo (2010).

Figura 6 - Evolução da estabilidade oxidativa do determinada pelo método (EN 14112)



Fonte Dantas e Melo (2010).

Os ensaios de estabilidade à oxidação pelo método EN 14112 foram realizados com intuito de estudar a estabilidade oxidativa dos biodieséis e blendas, através da determinação do Período de Indução (PI). Desse modo, para avaliar a existência de um possível efeito sinérgico sobre a estabilidade de misturas de amostras de biodieséis com diferentes períodos de indução, uma amostra de biodiesel de soja de baixa estabilidade (BES 2,26h e BMS 3,35h) foi avaliada em misturas com um biodiesel de mamona de elevado período de indução (BEM >19,0h e BMM >19,0h), conforme delineado na Figura 6.

A maior tendência à oxidação do BES é ocasionada pelo maior grau de insaturação existente na cadeia alquílica. O maior teor do linoleato de etila na sua composição explica o período de indução abaixo de 6 horas. Assim, o biodiesel etílico de soja não atenderia à especificação e, num primeiro momento, não poderia ser utilizado como combustível veicular no Brasil. Entretanto, o uso de mistura de diferentes

biodieséis é uma boa alternativa, visto que aumenta significativamente a resistência à oxidação do produto final, como nas blendas (BSMX) e o BEM, por conter em sua composição aproximadamente 86% do ricinoleato de etila (monoinsaturado), é bastante estável. Um ganho na estabilidade à oxidação à medida que aumenta o teor de biodiesel etílico de mamona no biodiesel de soja foi verificado nas blendas devido à redução significativa de ligações duplas.

A baixa estabilidade oxidativa do biodiesel metílico de soja lhe confere um tempo de indução muito menor que o biodiesel metílico de mamona. A presença de ácido linoléico (C18:2) lhe confere menor estabilidade oxidativa. Os dados do parâmetro estabilidade oxidativa para os biodieséis metílicos de soja e mamona estão dispostos na Figura 6.

4 Conclusões

A cromatografia gasosa identificou eficientemente a composição do teor de ésteres de ácidos graxos mostrando valor aproximado ao registrado na literatura. Confirmadas a presença majoritária de ácidos graxos monoinsaturados para o biodiesel de mamona (ácido ricinoléico) e de ácido linoléico para o biodiesel de soja. Essa composição foi seguida por suas blendas.

Os biodieséis metílicos e suas blendas não atingiram o período de indução superior a 6 horas (Norma EN 14112), com exceção do BMM, que ultrapassou o período de indução, ressaltando que este biodiesel, por apresentar uma maior tensão superficial, favorece uma blindagem, dificultando a penetração do oxigênio e retardando o processo oxidativo.

A adição de biodiesel de mamona ao biodiesel de soja é promissora, pois promoveu uma melhora significativa na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, M. C. G. et al. Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends. **Renewable Energy**, v. 34, p. 857– 859, 2009.

ANP (20159) - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>.

CANDEIA, R. A. et al. Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel diesel blends. **Fuel**, v. 88, p. 738-743, 2009.

- CONCEIÇÃO, M. M. et al. Evaluation of the oxidative induction time of the ethylic castor biodiesel. **Journal Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, p. 643-646, 2009.
- DABDOUB, Miguel J.; BRONZEL, João L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, 2009.
- DANTAS, M. B. et al. Biodiesel from soybean oil, castor oil and their blends Oxidative stability by PDSC and Rancimat. **J. Therm Anal Calorim**, 2011.
- DANTAS, M. B. et al. Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. **Fuel**, v. 90, n. 2, p. 773-778, 2011.
- FRANKEL, E. N. Trends Food Sci. & Technol., 4, 220; BERSET, C.; CUVELIER, M.-E.; **Sciences des Aliments**, 16, 219, 1996.
- GRANGEIRO, R. V. T. et al. Caracterização e fitotoxicidade de efluentes gerados na produção de biodiesel. **Revista Verde**, 2014.
- HERBINET, O.; PITZ, W. J., WESTBROOK, C. K. Detailed chemical kinetic oxidation mechanism for a biodiesel surrogate. **Combustion and Flame**, v. 154, p. 507-528, 2008.
- KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1059-1070, 2005.
- KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 669-677, 2007.
- MELO M. L. S. et al. Use of Thermal Analysis Techniques for Evaluation of the Stability and Chemical Properties of Papaya Biodiesel (Carica Papaya L.) at Low Temperatures. **J. Therm Anal Calorim**, v. 103, n. 3, dec. 2011.
- MELO, M. A. R. **Monitoramento da Estabilidade Oxidativa no armazenamento de Biodiesel Metílico de Soja/Mamona e Blendas em Recipientes de Vidro**. 2009. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2009.
- MENEGHETTI, S. M. P. et al. Biodiesel Production from Vegetable Oil Mixtures: Cottonseed, Soybean, and Castor Oils. **Energy e Fuels**, v. 21, n. 6, p. 3746-3747, 2007.
- PARK, J. Y. et al. Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1196-1203, 2008.
- QUADROS, D. P. C. de. et al. Contaminantes em Biodiesel e Controle de Qualidade. **Rev. Virtual Quim.**, v. 3, n. 5, p. 376-384, 2011.
- SILVA DA, M. K.; ROCHA L.; DIAS M. C. **Avaliação da estabilidade á Oxidação do Biodiesel-CENPES**. UFRJ, 2007.
- 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, p. 438-441, 2010.
- VASCONCELOS, F. F. et al. Influence of drying processes on oxidative stability of ethyl corn biodiesel by differential scanning calorimetry. **J. Therm Anal Calorim**, v. 97, p. 657-660, 2009.