

# AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BLENDS DE BIODIESEIS METÍLICO E ETÍLICO DE ÓLEO DE SOJA E DE GORDURAS DE ORIGEM VEGETAL

João Vitor Braun<sup>1</sup>  
Vinícius Oliveira Batista dos Santos<sup>1</sup>  
Marlon Wiedmann da Silva<sup>2</sup>  
Diego Paulo Ongaratto<sup>3</sup>  
Luiz Antonio Mazzini Fontoura<sup>4</sup>

## RESUMO

Biodieseis derivados de óleos como o de soja apresentam alto teor de ésteres graxos de cadeias insaturadas. Biodieseis derivados de gorduras, ao contrário, são predominantemente saturados. A tendência à oxidação por efeito do oxigênio do ar está associada à presença de ligações duplas. Em consequência, o biodiesel de óleo de soja mostra baixa estabilidade e necessita a adição de antioxidantes. Alternativamente, o problema pode ser resolvido pela formação de misturas do biodiesel do óleo com biodieseis de gorduras. O objetivo deste trabalho é medir a estabilidade à oxidação em blends de biodieseis metílico e etílico de óleo de soja com biodieseis derivados das gorduras de palma ou palmiste. Os biodieseis foram obtidos por transesterificação em duas etapas com catálise alcalina seguida de ácida. Blends foram preparadas por adição do biodiesel de uma das gorduras nas proporções de 20, 40, 60 e 80 % ao biodiesel de soja e tiveram suas estabilidades avaliadas pelo método Rancimat. Todos os biodieseis etílicos alcançaram tempos de indução superiores a 8 h, inclusive o derivado de óleo de soja puro. Já nos metílicos, o mesmo resultado somente foi obtido na blenda contendo 80 % de biodiesel de qualquer uma das gorduras.

**Palavras-chave:** Rancimat, estabilidade oxidativa, biodiesel, soja, palmáceas.

## ABSTRACT

Biodiesel made from oils as soy presents high content of unsaturated chain fatty esters. Biodiesel obtained from fats, on the other hand, are predominately saturated. The tendency to oxidation by the air oxygen is associated to the presence of double bonds. Consequently, biodiesel from soy oil shows low stability and needs the addition of antioxidants. Alternatively, the problem can be solved by mixing the oil biodiesel to a fat one. The aim of this study is to measure the oxidative stability of blends of methyl and ethyl biodiesels from soy oil with those obtained from palm or palm kernel fats. Biodiesels were obtained by two steps transesterification reaction under

1 Acadêmico do curso de Engenharia Química/ULBRA - Bolsista PROBITI/FAPERGS na Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC)

2 Acadêmico do curso de Química/ULBRA

3 Acadêmico do Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais/UFRGS

4 Professor do curso de Química da Química/ULBRA e Pesquisador na Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC) (lmazzini@uol.com.br)

basic followed by acid catalysis. Blends were prepared by the addition of the fats biodiesels over the soy one (20, 40, 60, and 80 %) and had their oxidative stability evaluated by the Rancimat assay. All the ethyl biodiesels showed induction periods over than 8 h. The methyl ones, in contrast, the same result was observed only when the blend had 80 % of any of the two fats biodiesel.

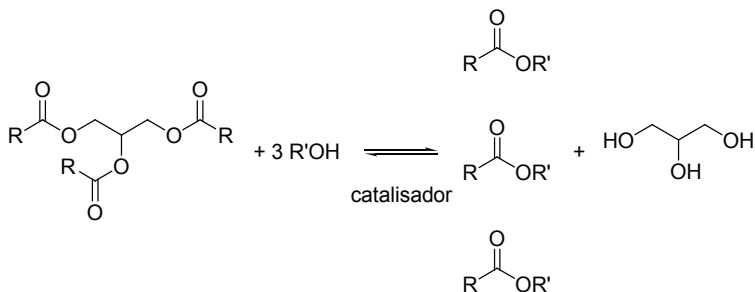
**Keywords:** Rancimat, oxidative stability, biodiesel, soy, palm.

## INTRODUÇÃO

Graças à disponibilidade e custo relativamente mais barato, combustíveis fósseis têm dominado a produção de energia desde o início do século XX. Mesmo no Brasil, cuja matriz energética difere-se do resto do mundo por incluir fontes renováveis, no ano passado, cerca de 58 % da produção de energia foi derivada de fontes fósseis (CREMONEZ et al., 2015; GOLDEMBERG, 2009). Há claramente uma preocupação global quanto ao futuro energético, ambiental e econômico do nosso Planeta. Sustentabilidade já se tornou um termo comum na vida da sociedade atual e parece ser a resposta para problemas associados ao uso de matérias-primas não renováveis. Grande parte da energia brasileira é gasta com transporte. O petróleo tem abastecido praticamente toda cadeia de transportes de cargas e de pessoas (VICHI, 2009). Motivado pelo medo do desabastecimento de petróleo, na década de 80 o Brasil lançou o PROÁLCOOL, um programa para a substituição da gasolina pelo etanol da cana-de-açúcar. Devido ao domínio brasileiro sobre a tecnologia de cultivo e de fermentação da cana-de-açúcar, o programa foi um sucesso (SUAREZ; MENEGUETTI, 2007). Em 2013, o etanol representou 40 % do combustível consumido por automóveis com motor do ciclo Otto (ANP, 2014a) sendo utilizado como aditivo com teor de 27 % na gasolina comum ou ainda na forma pura nos motores *flex* (ANP, 2015). Na mesma época, o Brasil também lançava o PRÓ-ÓLEO. O Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Carburantes pretendia a regulamentação de uma mistura de 30% de óleo vegetal ou derivado no óleo diesel, visando, em longo prazo, sua substituição integral. Como um dos objetivos desse programa, iniciaram-se as pesquisas em busca de alternativas tecnológicas ao uso do óleo *in natura*, como por exemplo, a transesterificação. Nesse período, surgem as primeiras patentes brasileiras de biodiesel. Mesmo assim, com a queda do preço do petróleo, o programa foi abandonado em 1986. Mais tarde, com a necessidade iminente de adicionar o biodiesel a sua matriz energética por questões sociais, econômicas e ambientais, o Brasil lança em 2004 o Plano Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) (POUSA et al., 2007; SUAREZ; MENEGUETTI, 2007). O plano iniciou em 2005 com a adição facultativa de até 2% de biodiesel no diesel (B2). Em 2008, o B2 passou a ser obrigatório. O percentual foi crescendo gradativamente até o valor de 7 % nos dias de hoje (B7).

O biodiesel é uma mistura de ésteres graxos obtidos principalmente a partir da reação de transesterificação de óleos e gorduras, Figura 1 (MARQUES et al., 2008).

Figura 1 - Obtenção de biodiesel por transesterificação de triglicerídeos.



Na reação, 1 mol de triglicerídeo é transesterificado por 3 mol de álcool, normalmente de cadeia curta, na presença de um catalisador formando 3 mol de ésteres graxos e 1 mol de glicerol. Existem diversas tecnologias para a obtenção do biodiesel em escala industrial, porém a rota mais comum utiliza metanol e algum catalisador alcalino (MENEGHETTI et al., 2011; RAMOS et al., 2011). O biodiesel brasileiro é obtido a partir de duas matérias-primas principais, soja e sebo bovino, que correspondem a 75 e 23 % da produção respectivamente (ANP, 2015).

Os ésteres obtidos a partir das matérias graxas tradicionais apresentam cadeias lineares com tamanhos de 14 a 24 carbonos. O diesel, por sua vez, é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos com cadeias de 15 a 25 carbonos. A semelhança estrutural e de propriedades entre o biodiesel e o diesel, permite o uso do primeiro como substituto do último sem a necessidade de modificações nos motores (MARQUES et al., 2008; RAMOS et al., 2011; SUAREZ et al., 2007). O biodiesel, entre outras vantagens, é renovável, reduz a emissão de gases do efeito estufa, material particulado e compostos sulfurados durante a queima, apresenta maior número de cetanos e maior lubrificidade (MARQUES et al., 2008; PINTO et al., 2005; POUSA et al., 2007). Mas para que possa ser comercializado, o biodiesel, antes mesmo de ser misturado ao diesel, deve apresentar características de composição e propriedades que atendam às exigências da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2014b). Em razão da diferente composição destas fontes graxas, o biodiesel que delas é derivado apresenta propriedades também ligeiramente distintas, em especial com relação a dois aspectos, ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) e a estabilidade à oxidação (EO). Ambas as propriedades são influenciadas pela composição do biodiesel, em particular o teor de ésteres graxos com cadeias insaturadas. Por um lado, os ésteres graxos predominantemente saturados tendem a formar cristais a temperaturas mais baixas, o que pode causar o entupimento de filtros e injetores no motor. Por outro lado, grupos metileno alílicos apresentam alta tendência à oxidação pelo oxigênio do ar.

Combustíveis estão sujeitos a processos de degradação que podem alterar suas propriedades e formar outras espécies não presentes na sua composição. A resistência a este tipo de processo é o que determina a estabilidade do combustível. O biodiesel, por exemplo, pode ter suas propriedades alteradas por um ou mais fatores como a auto-

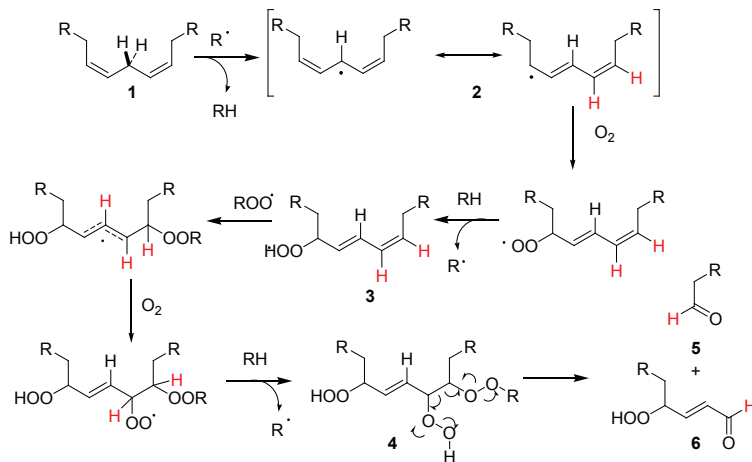
oxidação por contato com o oxigênio presente no ar, a degradação térmica, o processo de hidrólise devido à contaminação dos tanques de armazenamento ou das linhas de distribuição com água, ou ainda por contaminação microbiana ocasionada pelo arraste de partículas de poeira ou água contaminada (PULLEN; SAEED, 2012). A resistência do biodiesel à oxidação, isto é, a sua estabilidade oxidativa, é um fator determinante para a sua estocagem por um longo período de tempo e está relacionada com a sua tendência a reagir com o oxigênio do ar a temperaturas próximas a do ambiente. Esta reação pode ser lenta exigindo altas temperaturas, porém o grau em que o biodiesel pode ser afetado depende de fatores como a origem do óleo, o método de produção, presença de aditivos ou impurezas, métodos de manipulação e estocagem e das condições dos tanques de combustíveis e dos sistemas de abastecimento (DANTAS et al., 2011; KNOTHE, 2007; PULLEN; SAEED, 2014).

Muitos fatores são responsáveis pela degradação do biodiesel e cada um tem um papel diferente neste processo. O teor de cadeias insaturadas é fundamental para a estabilidade oxidativa do biodiesel. Assim também é a presença de luz e de espécies estranhas como metais, ácidos graxos livres, traços de água ou algum outro tipo de iniciador. Em contrapartida, a presença de antioxidantes no biodiesel pode contribuir significativamente para a desaceleração deste processo, mas não pode inibi-lo. A estabilidade do biodiesel é determinante para a manutenção de suas propriedades. Um biodiesel com baixa estabilidade após um longo período de estocagem pode sofrer escurecimento ou formar depósitos e goma devido à formação de contaminantes como alcoóis, ácidos e peróxidos, entre outros. Materiais poliméricos insolúveis no biodiesel têm dificuldade de passar pelos filtros do motor causando problemas no sistema de injeção reduzindo sua vida útil e ocasionando gastos com manutenção precoce (YAAKOB et al., 2014.). A presença destes compostos no biodiesel faz com que ele passe por significativas alterações em suas propriedades como o teor de ésteres (pureza), ponto de fulgor, poder calorífico, índice de cetano, acidez, viscosidade cinemática e densidade, as quais podem provocar problemas de desempenho do motor como a diminuição da potência e da autonomia do veículo ou a combustão incompleta, a qual gera problemas ao meio ambiente ao emitir compostos mais nocivos. Da mesma forma, um alto índice de acidez causa corrosão e danifica peças (PULLEN; SAEED, 2014).

A estabilidade oxidativa do biodiesel é normalmente medida através de testes de oxidação forçada. No Brasil a ANP segue as orientações da EN14112, norma europeia que utiliza o equipamento *Rancimat*. Neste método, a oxidação é induzida pela passagem de uma corrente de ar constante por uma amostra de biodiesel a uma temperatura de 110 °C. Os vapores gerados durante o processo de oxidação são carregados pela corrente de ar até um segundo frasco contendo água deionizada equipado com um condutivímetro. O que indica o fim da medição é uma mudança brusca na condutividade da água causada pelo arraste de produtos da oxidação, como ácidos carboxílicos. O tempo que o biodiesel suporta estas condições é determinado como tempo de indução, medido em horas (JAIN; SHARMA, 2010; KNOTHE, 2008; SARIN et al, 2010; YAAKOB et al, 2014). Atualmente a legislação brasileira estipula um tempo de indução mínimo de 8 horas (ANP, 2014b).

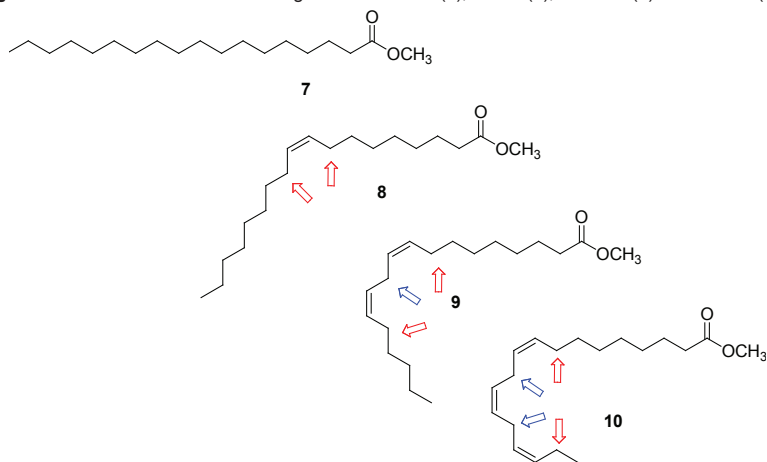
O mecanismo da degradação oxidativa é apresentado na Figura 2. A reação é radicalar e a oxidação ocorre em posições alílicas e bis-alílicas. Nestes casos, o intermediário formado é altamente estabilizado por ressonância. Na presença de um radical iniciador, um hidrogênio em posição  $\alpha$  olefínica de 1 é abstraído por cisão homolítica. O radical intermediário 2 reage com o oxigênio gerando produtos primários de oxidação como o hidroperóxido 3. Na sequência, nova oxidação gera o diidroperóxido vicinal 4, o qual se decompõe em compostos carbonilados de cadeia mais curta como 5 e 6 (PULLEN; SAEED, 2012; YAAKOB et al., 2014).

**Figura 2** - Mecanismo de oxidação de cadeias insaturadas por ação do oxigênio.



A formação de radicais *bis*-alílicos é favorecida devido à maior deslocalização do elétron não pareado. Isso faz com que a velocidade da oxidação seja dependente da natureza da cadeia. Ésteres graxos saturados como o palmitato (7) são pouco suscetíveis ao ataque do oxigênio (Figura 3). O oleato (8) apresenta duas posições alílicas (setas vermelhas). O linoleato (9) e o linolenato (10), além destas, possuem uma e duas posições *bis*-alílicas (setas azuis), respectivamente. As velocidades de oxidação do linoleato e do linolenato são 41 e 98 vezes maiores do que do oleato (KNOTHE, 2007), o que mostra a maior propensão das cadeias poliinsaturadas à degradação.

Figura 3 - Ésteres metílicos de ácidos graxos: estearato (7), oleato (8), linoleato (9) e linolenato (10).



Biodiesel de óleo de soja apresenta cerca de 80 % de ésteres graxos insaturados. Suas propriedades a frio como o PEFF são satisfatórias, mas oxida-se com grande facilidade. Biodieseis de gorduras de palma ou palmiste, ao contrário, apresentam insaturações em no máximo 53 % das cadeias. A estabilidade à oxidação é excelente, mas formam cristais a temperaturas moderadas (MARQUES et al., 2008). O objetivo do trabalho é avaliar a estabilidade oxidativa de blendas feitas com biodiesel de óleo de soja e biodiesel de gorduras de palma ou palmiste.

## MATERIAL E MÉTODOS

Um procedimento típico é descrito a seguir: 150 g da matéria graxa são pesados e introduzidos em um balão de 1000 mL e aquecidos a uma temperatura  $T_1$ . A seguir,  $V_1$  mL de uma solução  $C_1$  mg mL<sup>-1</sup> de KOH em MeOH são adicionados. A mistura é deixada em agitação por um tempo  $t_1$ . Em seguida, uma mistura de  $V_2$  do álcool e  $V_3$  mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é adicionada. A mistura reacional é agitada por mais um tempo  $t_2$  e mantida a uma temperatura  $T_2$ . Após, é filtrada e levada ao rotavapor para a remoção do excesso do álcool. A seguir, o biodiesel é separado da glicerina em funil de separação, lavado com água a 90 °C (2 x 25 mL) e, mais uma vez, levado ao rotavapor para a remoção dos voláteis. As condições reacionais para cada rota, metílica e etílica, são apresentadas na Tabela 1 (GUZZATO et al., 2012; SAMIOS et al., 2009). Foram determinadas as purezas (EN 14103) e as composições (normalização de áreas) dos biodieseis através de cromatografia gasosa. As blendas foram preparadas nas proporções 0, 20, 40, 60 e 80 % em massa do biodiesel de palmácea para o biodiesel de soja. As amostras foram analisadas no equipamento *Rancimat* (EN 14112).

**Tabela 1** - Condições experimentais da reação de transesterificação: volumes de álcool ( $V_1$  e  $V_2$ ) e de ácido sulfúrico ( $V_3$ ) concentração da solução de KOH ( $C_1$ ) temperaturas (T) e tempos (t) de cada etapa.

	$V_1$ (mL)	$C_1$ (g mL <sup>-1</sup> )	$t_1$ (min)	$T_1$ (°C)	$V_2$ (mL)	$V_3$ (mL)	$t_2$ (min)	$T_2$ (°C)
MeOH	71	12,7	30	65	36	0,8	60	65
EtOH	200	16,7	30	65	100	6,7	150	80

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram obtidos biodieseis metílicos e etílicos de soja, palma e palmiste através da metodologia TDSP, *transesterification double step process* (GUZZATO et al., 2012; SAMIOS et al., 2009). A aplicação de uma etapa com catálise básica seguida de uma etapa ácida apresenta algumas vantagens como a obtenção de um biodiesel com alto rendimento e pureza elevada. Além disso, a segunda etapa impede a formação de sabão e contribui com a conversão de ácidos graxos livres presentes na mistura. A rota etílica requer um excesso maior de álcool e maior quantidade de catalisador, além de uma temperatura mais elevada e maior tempo de reação na etapa ácida. Ao contrário do que ocorre na rota metílica, o etanol e os triglicerídeos são miscíveis, o que dispensa uma agitação muito vigorosa. A Tabela 2 apresenta as purezas obtidas e a composição de cada biodiesel. Com exceção do biodiesel etílico de palmiste, foram obtidas purezas acima 97 %. Naturalmente, as composições dos biodieseis metílicos e etílicos são as mesmas. Os biodieseis de óleo de soja apresentam perto de 60 % de cadeias poli-insaturadas enquanto que nos de gorduras de palma e de palmiste este número não ultrapassa 12 e 7 % respectivamente. O biodiesel de palmiste apresenta ainda uma composição menos comum do que aqueles derivados das matérias-primas mais tradicionais sendo composto majoritariamente por cadeias mais curtas, com 12 e 14 carbonos.

**Tabela 2** - Pureza e composição dos biodieseis.

Biodieseis	Soja MeOH	Palma MeOH	Palmiste MeOH	Soja EtOH	Palma EtOH	Palmiste EtOH
Pureza (%)	98,7	96,9	97,7	98,7	98,5	87,4
C12:0 (%)	0,0	0,0	49,1	0,0	0,2	43,0
C14:0 (%)	0,1	0,9	14,2	0,2	0,9	14,1
C16:0 (%)	10,5	41,6	7,5	10,5	43,6	8,5
C18:0 (%)	2,0	3,2	0,7	0,5	0,2	0,1
C18:1 (%)	24,9	41,5	16,0	26,5	43,0	19,2
C18:2 (%)	53,4	12,0	6,3	53,2	9,3	6,4
C18:3 (%)	4,6	0,2	0,4	5,8	0,2	0,5
Outros (%)	4,5	0,6	5,8	3,3	2,6	8,2

O tempo de indução foi determinado no *Rancimat* para o biodiesel de óleo de soja e para as suas blends com as gorduras de palma ou de palmiste nas seguintes proporções: 20, 40, 60, e 80 %. A Tabela 3 apresenta os tempos de indução e os valores de oxidabilidade (OX), termo introduzido por Maccormick et al. (2007), como uma expectativa de degradação oxidativa baseado nas relações cinéticas das diferentes cadeias, equação 1, na qual, C18:1, C18:2 e C18:3 são os teores de oleato, linoleato e linolenato respectivamente.

$$OX = 0,02 \times C18:1 + C18:2 + 2 \times C18:3 \quad [1]$$

Cadeias insaturadas e poli-insaturadas estão mais suscetíveis à oxidação, sendo este o principal fator que leva o biodiesel de soja metílico a não atender o tempo de indução mínimo estipulado pela norma da ANP de 8 h (ANP, 2014b), já que a concentração dessas cadeias no biodiesel chega a 80%. O biodiesel de palma apresenta concentrações de 54 e 12% de cadeias insaturadas e poli-insaturadas respectivamente. Para o biodiesel de palmiste, essas concentrações são de 23 e 7%. Essa diferença leva a um aumento da estabilidade à oxidação para qualquer acréscimo de biodiesel de palmácea.

**Tabela 3** - Tempo de indução (t) e oxidabilidade (OX) de blends de biodieséis de gorduras de palma e palmiste com biodiesel de óleo de soja.

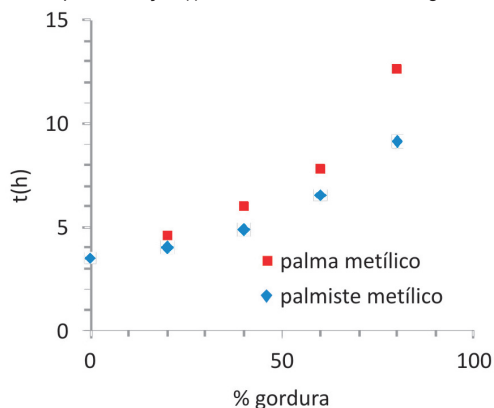
% a	t (h)				OX			
	Palma		Palmiste,		Palma		Palmiste	
	MeOH	EtOH	MeOH	EtOH	MeOH	EtOH	MeOH	EtOH
0	3,6	10,92	3,54	10,92	0,63	0,65	0,63	0,65
20	4,59	13,94	4,04	14,88	0,53	0,54	0,52	0,54
40	6,04	>24,00	4,89	>24,00	0,43	0,43	0,41	0,42
60	7,8	>24,00	6,54	>24,00	0,33	0,33	0,30	0,31
80	12,71	>24,00	9,16	>24,00	0,23	0,22	0,19	0,19

a) teor do biodiesel de gordura na blenda.

Na Figura 4, os tempos de indução (t) foram lançados em função do teor de biodiesel de gordura na blenda.



Figura 4 - Tempo de indução (t) versus teor do biodiesel de gordura na blenda.

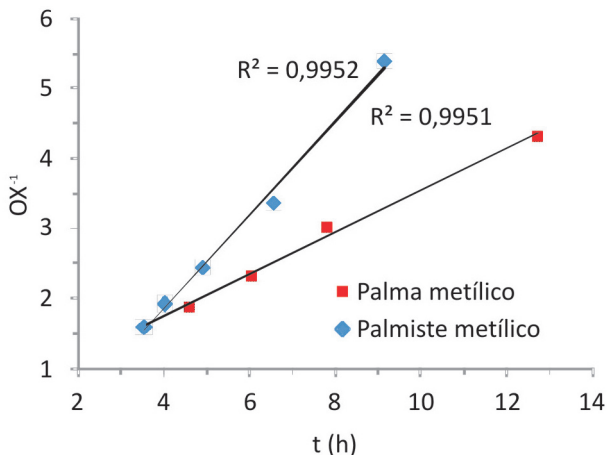


O tempo de indução cresce de forma aproximadamente exponencial com o acréscimo do biodiesel de gordura. O fato do biodiesel de palma ser mais rico em cadeias mais longas (C16 e C18) provoca uma maior estabilidade quando comparado ao de palmiste, apesar de apresentar teor superior de cadeias poli-insaturadas. No caso dos biodieseis etílicos, a tendência é a mesma, entretanto, as melhoras são mais acentuadas. O biodiesel de óleo de soja puro já passa a atender as normas da ANP ultrapassando 10 h no tempo de indução. Essa melhora da propriedade é bastante lógica devido ao fato de que, ao substituir o grupo metila pelo grupo etila, a massa molecular do éster graxo aumenta fazendo com que a mesma quantidade de massa concentre um menor número de ligações insaturadas. Como visto na Tabela 3, a influência do incremento dos biodieseis das gorduras nas blendas é tão acentuada que a partir de 40 %, o tempo de indução ultrapassa 24 h.

É evidente a relação da estabilidade oxidativa com a composição. A equação 1 estima a tendência de o biodiesel se oxidar baseada na contribuição de cada tipo de cadeia no processo de oxidação. Nota-se que a contribuição de cadeias monoinsaturadas (C18:1) é dado um valor mínimo, indicando que estas pouco colaboram com o processo de oxidação. Já cadeias com duas ligações duplas (C18:2) contribuem com valor considerável, porém, são cadeias com duas posições *bis*-alílicas (C18:3) as grandes responsáveis pelo processo de oxidação, e por isso contribuem no processo com o dobro das anteriores.

A Figura 5 apresenta o gráfico do inverso de OX versus tempo de indução. Com o aumento de OX, ocorre a diminuição no tempo de indução, ou seja, menor a estabilidade oxidativa do biodiesel. A concordância entre os dados calculados de OX e os dados experimentais obtidos no *Rancimat* confirma o papel que cada tipo de cadeia apresenta no processo de oxidação. A relação é de linearidade entre o inverso de OX e tempo de indução para os dois conjuntos de blendas, porém as inclinações são distintas devido às diferenças nas composições.

Figura 5 - Inverso da oxidazibilidade (OX) versus tempo de indução da blenda.



## CONCLUSÃO

O biodieseis etílicos de óleos de soja e suas blendas com biodieseis etílicos de gorduras de palma ou palmiste apresentaram tempos de indução acima de 8 h, atendendo, portanto, às exigências da ANP. Já nos metílicos, o mesmo resultado somente foi obtido na blenda contendo 80 % de biodiesel de qualquer uma das gorduras. A oxidazibilidade calculada para cada blenda mostrou relação linear com o inverso do tempo de indução demonstrando-se um bom parâmetro para avaliação da estabilidade oxidativa a partir da composição do biodiesel.

Agradecimento: FAPERGS

## REFERÊNCIAS

ANP. Anuário **Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. 2014a. Disponível em:

,<http://www.anp.gov.br/?pg=73222&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1427383282188>> Acesso em: 26 mar. 2015.

ANP. **Resolução nº 45**. 2014b. Disponível em:

<[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2013/novembro/ranp%2045%20-%202013.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/novembro/ranp%2045%20-%202013.xml)> Acesso em: 26 mar. 2015.

ANP. **Boletim mensal do biodiesel**. Disponível em: <[www.anp.gov.br/?dw=74334](http://www.anp.gov.br/?dw=74334)> Acesso em: 27 mar. 2015.

CREMONEZ, P. A. et al. Biodiesel production in Brazil: Current scenario and perspectives.

**Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 415, 2015.

DANTAS, M. B. et al. Evaluation of the oxidative stability of korn biodiesel. **Fuel**, v. 90, p. 773, 2011.

EN 14103 – Fats and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl esters contents.

EN 14112 – Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability.

GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. **Química Nova**, v. 32, p. 582, 2009.

GUZATTO, R. et al. Transesterification double step process modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils. **Fuel**, v. 92, p.197, 2012.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 667, 2010.

KNOTHE, G. “Designer” Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 1358, 2008.

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

MARQUES, M. V. et al. A química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel. **Analytica**, v. 33, p. 72, 2008.

MCCORMICK, R. L.; et al. Several factor saffecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 641, 2007.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 63, 2013.

PINTO, A. C. et al. Biodiesel: An Overview . **Journal of The Brazilian Chemical Society**, v.16, p.1313, 2005.

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, p. 5393, 2007.

PULLEN, J; SAEED, K. An over view of biodiesel oxidation stability. **Renew able and Sustainable Energy Reviews**, v.16, p. 5924, 2012.

PULLEN, J; SAEED, K. Experimental study of the factors affecting the oxidation stability of biodiesel FAME fuels. **Fuel Processing Technology**, v.125, p. 223, 2014.

RAMOS, L. P. et al. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, p. 385, 2011.

SAMIOS, D. et al. A Transesterification Double Step Process — TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 599, 2009.

SARIN, A. et al. Natural and synthetic antioxidants: Influence on the oxidative stability of biodiesels synthesized from non-edible oil. **Energy**, v. 35, p. 4645, 2010.

SUAREZ, P. Z.; MENEGHETTI, S. P. 70º Aniversário do biodiesel em 2007. **Química Nova**, v. 30, p. 2068, 2007.

SUAREZ, P. Z. et al. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: Algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, p. 667, 2007.

VICHI, F. M. Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial. **Química Nova**, v. 32, p. 57, 2009.

Yaakob, z. et al. A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renew able and Sustainable Energy Reviews**, v. 35, p.136, 2014.