UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO DA ESTABILIDADE DE BIODIESEL COM MISTURAS DE ANTIOXIDANTES POR UM MÉTODO DE P-DSC DE BAIXA PRESSÃO

ALUNA: ROSÂNGELA DA SILVA LEONARDO

Orientadores: Prof. Jo Dweck, Dr. Eng.
Prof ª Maria Letícia Murta Valle, DSc

RIO DE JANEIRO – RJ - BRASIL
JANEIRO 2012

ESTUDO DA ESTABILIDADE DE BIODIESEL COM MISTURAS DE ANTIOXIDANTES POR UM MÉTODO DE P-DSC DE BAIXA PRESSÃO

ALUNA: ROSÂNGELA DA SILVA LEONARDO

Dissertação de Mestrado apresentada ao corpo docente do curso de pós-graduação em tecnologia de processos químicos e bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientadores: Prof. Jo Dweck, Dr. Eng.
Prof ª Maria Letícia Murta Valle, DSc

ESCOLA DE QUÍMICA

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

2012

FICHA CATALOGRÁFICA

L581e Leonardo, Rosângela da Silva

Estudo da estabilidade de biodiesel com misturas de antioxidantes por um método de P-DSC de baixa pressão / Rosângela da Silva Leonardo – 2012.

130 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2012.

Orientador: Jo Dweck e Maria Letícia Murta Valle.

1. Estabilidade oxidativa 2. Biodiesel de soja 3. Análise térmica 4. P-DSC 5. Rancimat 6. Antioxidante 7. Tempo de indução oxidativa I. Dweck, Jo. II. Valle, Maria Letícia Murta. III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Título.

CDD:665.5384

ESTUDO DA ESTABILIDADE DE BIODIESEL COM MISTURAS DE ANTIOXIDANTES POR UM MÉTODO DE P-DSC DE BAIXA PRESSÃO

Rosangela da Silva Leonardo

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E *BIOQUÍMICOS DA ESCOLA DE QUÍMICA DA UNIVERSIDDE FEDERAL DO* RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIENCIAS.

APROVADA POR

Dr. Jo Dweck
(Presidente)

Dra. Maria Letícia Murta Valle

Dra. Cheila Gonçalves Mothé

Dra. Maria Luisa Aléixo Gonçalves

Dr. Ricardo Rodrigues da Cunha Peixoto

"Deus nos concede, a cada dia, uma página de vida nova no livro do tempo. Aquilo que escrevemos nela, corre por nossa conta."

Chico Xavier

Agradecimentos

À Deus, pela oportunidade da vida.

À minha família, minha mãe e minha irmã, pelo apoio e por estarem sempre ao meu lado em todos os momentos. Em especial à minha mãe que, por seu amor incondicional, é a grande responsável por mais uma conquista em minha vida.

Aos meus orientadores, professor Jo Dweck e professora Maria Letícia, pelo apoio, orientação e confiança a mim dedicada. Ao professor Jo agradeço pelo convite de ser sua orientanda, como também pelo incentivo e amizade recebida durante todo o período de mestrado. À professora Maria Letícia, pela dedicação e constante ajuda na condução deste trabalho, além de ter me propiciado a oportunidade de trabalhar em seu laboratório. Muito obrigada a ambos pelas nossas calorosas discussões de trabalho, e por mostrar-me os caminhos da pesquisa científica, sempre com muita paciência, ética e discernimento.

Ao corpo docente do programa de pós-graduação da Escola de Química-UFRJ pelos conhecimentos transmitidos durante a condução das disciplinas do curso.

Ao professor Romildo Toledo, pela possibilidade da utilização do equipamento P-DSC na realização da parte experimental deste trabalho.

Aos colegas do laboratório de Estrutura/COPPE pela ajuda e apoio nos momentos difíceis, em particular agradeço ao Otavio, Samantha, Luciane, e Yemcy. Agradeço, também, a todos aqueles que, de alguma maneira, me incentivaram e contribuíram para o término deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências

Leonardo, R.S. - Estudo da Estabilidade de Biodiesel com Misturas de Antioxidantes por um Método de P-DSC de Baixa Pressão.

RESUMO

O propósito da presente dissertação é apresentar um método alternativo utilizando Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (P-DSC), de baixa pressão, para avaliar o comportamento oxidativo do biodiesel obtido a partir do óleo de soja, com e sem a adição de antioxidantes sintéticos, bem como a de comparar os resultados com os obtidos pelo teste Rancimat, que foi realizado de acordo com a Norma Oficial Européia (EN 14112). Amostras dos dois tipos de biodiesel foram analisadas utilizando quatro diferentes tipos de antioxidantes sintéticos em concentrações de 250, 500 e 1000 mg kg^{-1}. As análises por P-DSC foram realizadas em atmosfera de ar estático, a uma pressão de 550 kPa, e em condições isotérmicas a 110°C, mesma temperatura usada no teste Rancimat. Na determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel, o uso alternativo do método P-DSC desenvolvido apresenta como vantagens o menor uso de amostra e menor tempo de análise se comparado ao Rancimat. Os resultados obtidos pelos dois métodos podem ser correlacionados sendo que estas correlações são função da natureza do biodiesel e da composição química do antioxidante. O fato de diferentes correlações para os métodos aplicados terem sido obtidos para cada antioxidante e para cada biodiesel indica que, em cada caso, diferentes mecanismos de oxidação podem ter ocorrido. Estas diferentes correlações são fortemente dependentes da composição química de cada antioxidante, bem como, da sua interação com os diferentes biodiesel. As diferenças observadas entre os resultados do P-DSC e do Rancimat podem ser explicadas considerando-se o procedimento analítico usado em cada um deles. O método P-DSC detecta qualquer processo oxidativo que ocorre, independentemente da volatilidade dos produtos gerados. Ele mede os efeitos térmicos das transformações exotérmicas de oxidação de uma forma global, à medida que estes efeitos ocorrem na amostra de biodiesel e que podem formar produtos oxidados que permanecem na fase líquida. Nem todos estes produtos são quantificados pelo método que utiliza o Rancimat, já que, neste caso, apenas os produtos que são arrastados do meio líquido e que alteram a condutividade da célula onde é feita esta medida são detectáveis pelo referido equipamento.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science

Leonardo, R.S. - A Study of the Stability of Biodiesel Mixtures with Antioxidants by a low Pressure P-DSC Method

ABSTRACT

The purpose of this Dissertation is to present an alternative method developed using Pressurized Differential Scanning Calorimetry (P-DSC), of low pressure, to evaluate the oxidative behavior of biodiesel obtained from soybean oil, produced by ethylic and methylic route (BSET / BSMT), with and without the addition of synthetic antioxidants, as well as to compare the results with those obtained by Rancimat Method, which was performed according to the European Official Standard Method EN 14112. Samples of two types of biodiesel were analyzed using four different types of synthetic antioxidants at concentrations of 250, 500 and 1000 mg kg^{-1}. The measurements done by P-DSC were performed using static air at 550kPa and isothermal conditions at 110°C, the same operating temperature than the Rancimat method. In the determination of the biodiesel oxidative stability, the use of the alternative developed P-DSC method shows as advantages the use of a smaller sample and a lower analysis time, when compared to Rancimat method. The results obtained by the two methods can be correlated, but these correlations are a function of the biodiesel nature as well as of the chemical composition of the antioxidant. The fact that different correlations have been obtained for the applied methods for each antioxidant and for each biodiesel indicates that in each case, different oxidation mechanisms may have occurred. These different correlations are strongly dependent on the chemical composition of the antioxidant, as well as, on its interaction with the different used biodiesel. The differences noticed between the P-DSC and Rancimat results may be explained considering the analytical procedure used in each case. The P-DSC method detects any oxidative process that occurs, independently of the volatility of the generated products. It measures the thermal effects of the exothermic transformations due to oxidation in a global way, as they happen in the biodiesel sample and that can form oxidated products, which remain in the liquid phase. Not all these products are quantified by the Rancimat method, because, in this case, only the products that are scrubbed from the liquid phase and that change the cell conductivity where the measurement is done are detectable by the referred equipment.

Sumário

ÍNDICE DE FIGURAS XI
ÍNDICE DE TABELAS XV
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS XVI
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO 1
1.1. INTRODUÇÃO E RELEVÂNCIA DO TEMA 1
1.2. OBJETIVO GERAL E ESPECÍFICO 3
CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS 4
2.1 ENERGIA NO MUNDO 4
2.2 ÓLEO VEGETAL COMO COMBUSTÍVEL 8
2.3 BIODIESEL 14
2.3.1 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO 15
2.3.2 ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL 17
2.4 ESTABILIDADE OXIDATIVA 18
2.4.1 OXIDAÇÃO 20
2.4.2 ANTIOXIDANTES 23
2.5 MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA 30
2.5.1 RANCIMAT 32
2.5.2 ANÁLISE TÉRMICA 35
2.5.2.1 MÉTODOS TÉRMICOS TRADICIONAIS 36
2.5.2.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL PRESSURIZADA 38
2.5.2.3 APLICAÇÕES DE ANÁLISE TÉRMICA NO ESTUDO DE ÓLEOS VEGETAIS E BIODIESEL. 40
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS 44
3.1 MATERIAIS 44
3.1.1 BIODIESEL 44
3.1.2 ANTIOXIDANTES 44
3.1.3 MISTURAS AVALIADAS 47
3.2 MÉTODOS DE ANÁLISE 48
3.2.1 ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTG E DTA) 48
3.2.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL PRESSURIZADA (P-DSC) 49
3.2.3 RANCIMAT 50

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO 51
4.1 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DO BIODIESEL DE SOJA PURO 52
4.1.1 ANÁLISE TÉRMICA DO BIODIESEL DE SOJA METÍLICO E ETÍLICO (TG / DTA) 52
4.1.2 RESULTADOS DA OXIDAÇÃO ACELERADA (P-DSC E RANCIMAT) 55
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ANTIOXIDANTES PUROS 56
4.3 RESULTADOS DA OXIDAÇÃO ACELERADA DO BSET COM ANTIOXIDANTES 68
4.4 RESULTADOS DA OXIDAÇÃO ACELERADA DO BSMT COM ANTIOXIDANTES 71
4.5 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS ENTRE O BSET E O BSMT 75
4.6 RESULTADOS DA ESTABILIDADE AO ARMAZENAMENTO 85
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS 96
5.1 CONCLUSÕES FINAIS 96
5.2 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS 98
CAPÍTULO 6: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 99
CAPÍTULO 7: ANEXOS 110
ANEXO1: RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA FASE DA INVESTIGAÇÃO DO EFEITO DO TEOR DOS ANTIOXIDANTES NO BIODIESEL, REFERENTES ÀS DETERMINAÇÕES DO OIT (P-DSC) E DO TI (RANCIMAT), PARA O BSET E O BSMT. 110
ANEXO 2: RESULTADOS EXPERIMENTAIS REFERENTES ÀS DETERMINAÇÕES DO OIT (P-DSC) E DO TI (RANCIMAT), PARA O BSET E BSMT, DURANTE O TEMPO DE ESTOGAGEM DE 120 DIAS. 112
ANEXO 3: LEI N^{O} 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005 117
ANEXO 4: RESOLUÇÃO ANP N^{O} 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008 123
ANEXO 5: RESOLUÇÃO CNPE N^{O} 6, DE 16.9.2009 - DOU 26.10. 2009 131

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Oferta da energia primária no Brasil 2009/2010. 6
Figura 2.2: Comparação de fontes de energia renovável do Brasil, Mundo e OCDE. 7
Figura 2.3: Estrutura química de um triacilglicerol (TAG). 8
Figura 2.4: Produção mundial de oleaginosas. 11
Figura 2.5: Fluxograma da cadeia produtiva da Soja. 12
Figura 2.6: Matérias-primas usadas para a produção de biodiesel. 12
Figura 2.7: Produção nacional de biodiesel (B-100). 15
Figura 2.8: Reação de transesterificação. 16
Figura 2.9: Perfil cinético típico da transesterificação do triacilglicerol**.** 17
Figura 2.10: Estágios da oxidação progressiva de ácidos graxos. 22
Figura 2.11: Estrutura química dos principais antioxidantes sintéticos primários. 24
Figura 2.12: Tocoferóis e tocotrienóis. 25
Figura 2.13: Mecanismo de ação dos antioxidantes primários. 26
Figura 2.14: Estrutura do fenol impedido e exemplos dos substituintes R. 27
Figura 2.15: Estrutura de aminas aromáticas secundárias 27
Figura 2.16: Interações de antioxidantes primários e secundários no processo de oxidação. 28
Figura 2.17: Equipamento Rancimat (METHROM). 32
Figura 2.18: Fundamento do ensaio de aceleração acelerada**.** 33
Figura 2.19: Gráfico gerado pelo ensaio Rancimat. 34
Figura 2.20: Desenho esquemático com detalhes da célula de aquecimento do P-DSC. 38
Figura 3.1: Analisador simultâneo TG-DTA modelo SDT 2960 da TA Instruments. 48
Figura 3.2: Vista superior externa da câmara de aquecimento do P-DSC, mod. Q-20. 49
Figura 3.3: Tubo de reação com amostra(a) e bloco de aquecimento do Rancimat (b). 50
Figura 4.1: Curvas TG/DTG do BSET, sem antioxidantes, em ar sintético. 52
Figura 4.2: Curvas TG/DTG do BSMT, sem antioxidantes, em ar sintético. 53
Figura 4.3: Sobreposição da curvas TG/ DTG e DTA das amostras de biodiesel em ar sintético. 53
Figura 4.4: Sobreposição da curvas DTA das amostras de biodiesel em ar sintético. 54
Figura 4.5: Curvas P-DSC do BSET (a) e do BSMT (b) em ar sintético 55
Figura 4.6: Sobreposição da curvas P-DSC do BSET (B-100) e BSMT (B-100) em ar sintético. 55

Figura 4.7: Curvas TG/DTG/DTA do antioxidante bisfenólico em nitrogênio. 56
Figura 4.8: Curvas TG/DTG/DTA do antioxidante bisfenólico em ar sintético. 57
Figura 4.9: Sobreposição das curvas TG/DTG/DTA do antioxidante bisfenólico em ar e nitrogênio.....58
Figura 4.10: Curvas TG/DTG/DTA do antioxidante fenol+amina em nitrogênio. 59
Figura 4.11: Curvas TG/DTG/DTA do antioxidante fenol+amina em ar sintético. 59
Figura 4.12: Sobreposição das curvas TG/DTG/DTA do antioxidante fenol+amina em ar e nitrogênio.....60
Figura 4.13: Curvas TG/DTG/DTA do antioxidante fenólico em nitrogênio. 61
Figura 4.14: Curvas TG/DTG/DTA do antioxidante fenólico em ar sintético.....61
Figura 4.15: Sobreposição das curvas TG/DTG/DTA do antioxidante fenólico em ar e nitrogênio.....62
Figura 4.16: Curvas TG/DTG/DTA do antioxidante hidroquinona+ác. orgânico em nitrogênio.....63
Figura 4.17: Curvas TG/DTG/DTA do antioxidante hidroquinona+ác. orgânico em ar sintético. 63
Figura 4.18: Sobreposição das curvas TG/DTG/DTA do antioxidante hidroquinona+ácido orgânico em ar e nitrogênio. 64
Figura 4.19: Sobreposição das curvas TG/DTG/DTA dos antioxidantes em nitrogênio.....65
Figura 4.20: Sobreposição das curvas TG/DTG/DTA dos antioxidantes em ar sintético. 65
Figura 4.21: Sobreposição das curvas TG dos antioxidantes em ar até 280 ^{o}C 66
Figura 4.22: Sobreposição das curvas P-DSC do BSET + antioxidante fenol +amina. 68
Figura 4.23: Sobreposição das curvas P-DSC do BSET + antioxidante bisfenólico.....68
Figura 4.24: Sobreposição das curvas P-DSC do BSET + antioxidante fenólico. 69
Figura 4.25: Sobreposição das curvas P-DSC do BSET + antioxidante hidroquinona+ác.orgânico. 69
Figura 4.26: Sobreposição das curvas P-DSC do BSMT + antioxidante fenol+amina 71
Figura 4.27: Sobreposição das curvas P-DSC do BSMT + antioxidante bisfenólico.....72
Figura 4.28: Sobreposição das curvas P-DSC do BSMT + antioxidante fenólico. 72
Figura 4.29: Sobreposição das curvas P-DSC do BSMT + antioxidante hidroquinona+ácido orgânico. 72
Figura 4.30: Variação percentual do OIT versus conc. do antioxidante fenol + amina em mistura com o BSET (a) e o BSMT (b), comparando os métodos P-DSC versus Rancimat.....75

Figura 4.31: Variação percentual do OIT versus conc. do antioxidante bisfenólico em mistura com o BSET (a) e o BSMT (b), comparando os métodos P-DSC versus Rancimat. 75
Figura 4.32: Variação percentual do OIT versus conc. do antioxidante fenólico em mistura com o BSET (a) e o BSMT (b), comparando os métodos P-DSC versus Rancimat. 76
Figura 4.33: Variação percentual do OIT versus conc. do antioxidante hidroquinona em mistura com BSET (a) e o BSMT (b), comparando os métodos P-DSC versus Rancimat.....76
Figura 4.34: Correlação entre a variação percentual do OIT e TI para os biodiesel com o antioxidante fenol+amina. 79
Figura 4.35: Correlação entre a variação percentual do OIT e TI para os biodiesel com o antioxidante bisfenólico. 79
Figura 4.36: Correlação entre a variação percentual do OIT e TI para os biodiesel com o antioxidante fenólico. 79
Figura 4.37: Correlação entre a variação percentual do OIT e TI para os biodiesel com o antioxidante hidroquinona + acido orgânico.. 80
Figura 4.38: Correlação linear entre os valores do P-DSC (OIT) e do Rancimat (TI) para as misturas de BSET com todos os antioxidantes. 81
Figura 4.39: Correlação polinomial entre os valores do P-DSC (OIT) e do Rancimat (TI) para as misturas de BSET com todos os antioxidantes. 81
Figura 4.40: Correlação linear entre os valores do P-DSC (OIT) e do Rancimat (TI) para as misturas de BSMT com todos os antioxidantes. 83
Figura 4.41: Correlação polinomial entre os valores do P-DSC (OIT) e do Rancimat (TI) para as misturas de BSMT com todos os antioxidantes. 83
Figura 4.43: Resultados da estabilidade oxidativa das misturas de BSMT com os antioxidantes, durante o armazenamento, para o Rancimat (a) e para o P-DSC (b). 86
Figura 4.44: Antioxidante fenol+amina (comparação BSET versus BSMT). 87
Figura 4.45: Antioxidante bisfenólico (comparação BSET versus BSMT). 87
Figura 4.46: Antioxidante fenólico (comparação BSET versus BSMT). 88
Figura 4.47: Antioxidante hidroquinona+ac. orgânico (comparação BSET versus BSMT). 88
Figura 4.48: Redução do TI para as misturas de BSET com todos os antioxidantes, durante o armazenamento, pelo Rancimat. 89
Figura 4.49: Redução do OIT para as misturas de BSET com todos os antioxidantes, durante o armazenamento, pelo P-DSC. 89

Figura 4.50: Redução do TI para as misturas de BSMT com todos os antioxidantes, durante o armazenamento, por Rancimat. 90
Figura 4.51: Redução do OIT para as misturas de BSMT com todos os antioxidantes, durante o armazenamento, por P-DSC.....91
Figura 4.52: Redução do TI para as misturas de BSET e BSMT com o antioxidante fenol+amina, durante o armazenamento, por Rancimat.....92
Figura 4.53: Redução do OIT para as misturas de BSET e BSMT com o antioxidante fenol+amina, durante o armazenamento, por P-DSC. 92
Figura 4.54: Redução do TI para as misturas de BSET e BSMT com o antioxidante bisfenólico, durante o armazenamento, por Rancimat.....93
Figura 4.55: Redução do OIT para as misturas de BSET e BSMT com o antioxidante bisfenólico, durante o armazenamento, por P-DSC.....93
Figura 4.56: Redução do OIT para as misturas de BSET e BSMT com o antioxidante fenólico, durante o armazenamento, por Rancimat. 94
Figura 4.57: Redução do OIT para as misturas de BSET e BSMT com o antioxidante fenólico, durante o armazenamento, por P-DSC. 94
Figura 4.58: Redução do TI para as misturas de BSET e BSMT com o antioxidante hidroquinona, durante o armazenamento, por Rancimat. 95
Figura 4.59: Redução do OIT para as misturas de BSET e BSMT com o antioxidante hidroquinona, durante o armazenamento, por P-DSC. 95

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Classificação das fontes de energia 5
Tabela 2.2: Principais ácidos graxos saturados 9
Tabela 2.3: Principais ácidos graxos insaturados 9
Tabela 2.4: Composição dos ácidos graxos das oleaginosas.....11
Tabela 3.1: Caracterização do biodiesel de soja (etílico/metílico) 45
Tabela 3.2:Estrutura molecular e propriedades físico-químicas dos antioxidantes utilizados.....46
Tabela 3.3: Identificação das amostras analisadas.....47
Tabela 4.1: Resultado das análises do biodiesel por PDSC e por Rancimat.....56
Tabela 4.2: Temperatura de *onset* dos antioxidantes em ar sintético e N_2 (em ^oC).....66
Tabela 4.3: Resultados experimentais obtidos para as misturas de BSET com antioxidantes, pelo método P-DSC e pelo teste Rancimat. 70
Tabela 4.4: Resultados experimentais obtidos para as misturas de BSMT com antioxidantes, pelo método P-DSC e pelo teste Rancimat. 73
Tabela 4.5: Coeficientes de correlação linear e polinomial obtidos para as misturas de BSET 82
Tabela 4.6: Coeficientes de correlação linear e polinomial obtidos para as misturas de BSMT. 84

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Abreviaturas	Significado
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	*American Oil Chemists' Society*
AOM	*Active Oxygen Method*
ASTM	*American Society for Testing and Materials*
AT	Análise Térmica
BEN	Balanço Energético Nacional
BHA	Butil-hidroxi-anisol
BHT	Di-terc-butil metil fenol
CEN	*Comité Européen de Normalisation*
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Análise Termogravimétrica Derivativa
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
ICTA	*International Confederation of Thermal Analysis*
IEA	*International Energy Agency*
IIASA	*International Institute for Applied Systems Analysis*
ISO	*International Organization for Standardization*
IUPAC	*International Union of Pure and Applied Chemistry*
MAPA	Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento
MME	Ministério de Minas e Energia
OCDE	Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico
OIT	Tempo de indução oxidativa
OSI	*Oil Stability Index*
P-DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada
PG	Propil galato
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
Proálcool	Programa Nacional do Álcool
Proóleo	Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos
PY	Pirogalol
TAG	Triacilglicerol
TBHQ	Terc-butil-hidroquinona
TG	Termogravimetria
TI	Tempo de Indução
USDA	*United States Department of Agriculture*
WEC	*World Energy Council*

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1. INTRODUÇÃO E RELEVÂNCIA DO TEMA

Ao longo dos tempos a energia tem sido a base do desenvolvimento das civilizações, promovendo o crescimento econômico, social e cultural da humanidade (GOLDEMBERG, 2007).

A partir do término da II Guerra Mundial, o mundo experimentou intenso desenvolvimento econômico impulsionado pelo expressivo processo de industrialização mundial e pela rápida expansão demográfica. A rápida evolução tecnológica ao longo do último século acarretou um aumento do consumo de bens e serviços, contribuindo com isto para o notável crescimento do consumo de energia primária (TOLMASQUIM, 2007).

Para atender ao desafio de suprir ao aumento da demanda energética mundial, de forma sustentável, tecnologias limpas vêm sendo desenvolvidas cada vez mais. Com isto os combustíveis produzidos a partir fontes de energia renovável, como óleos vegetais ou gorduras animais ganharam destaque e tiveram nas últimas décadas um surpreendente desenvolvimento.

A procura por tecnologias automotivas menos poluentes e combustíveis mais limpos vem favorecendo o desenvolvimento de combustíveis alternativos. Neste contexto, o biodiesel destaca-se como uma alternativa viável, em substituição ao diesel**,** contribuindo para diminuir tanto a dependência do petróleo como a poluição ambiental (MAJER, 2009; PINZI *et al*, 2009).

Derivado da biomassa moderna, o biodiesel apresenta alto valor energético, é biodegradável e quase isento de enxofre. Também apresenta menor emissão de CO_2 e material particulado em relação ao diesel de petróleo, embora haja um ligeiro aumento de NOx. No entanto, a magnitude do impacto das emissões de NOx provenientes do biodiesel, ainda permanece controverso. A adição de antioxidantes ao biodiesel tem sido estudada para suprimir a geração dessas emissões (HESS, 2004; GAN, S. & NG, H.K.; 2010; MCCORMICK *et al*, 2001*;* EPA, 2007).

Entretanto, o biodiesel é suscetível à decomposição quando exposto ao ar, pois os óleos vegetais e gorduras utilizados como matérias-primas contêm compostos insaturados, os quais estão sujeitos às reações de oxidação que ocorrem à temperatura ambiente, diferente do diesel que é altamente estável a exposição ao oxigênio.

A oxidação dos ácidos graxos é um fenômeno espontâneo, sendo considerada uma das principais causas de deterioração dos combustíveis, influenciando diretamente na sua qualidade. A utilização de combustível degradado é a causa frequente de problemas operacionais no motor, como entupimento do filtro de combustível. Como conseqüência ocorre à formação de depósitos na câmara de combustão do motor, entre outros componentes do sistema, afetando assim o desempenho do motor.

Em função disto, pesquisadores têm procurado desenvolver técnicas de caracterização que permitam de forma rápida e mais eficiente, avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel, atendendo as especificações estabelecidas para a sua comercialização (STAVINOHA & KLINE, 2001; SHARMA & STIPANOVIC, 2003).

A norma européia EN 14112, também adotada no Brasil, descreve a metodologia usada para a determinação da estabilidade a oxidação do biodiesel, que utiliza o equipamento Rancimat. Embora este método seja amplamente utilizado, tem se intensificado, nos últimos anos, estudos com vistas a desenvolver métodos de análise alternativos mais rápidos e eficientes para a determinação da estabilidade do biodiesel.

Neste sentido, muitos trabalhos têm sido realizados utilizando a análise térmica como, por exemplo, a calorimetria exploratória diferencial pressurizada (P-DSC). Como o processo de oxidação é exotérmico, ele pode ser avaliado utilizando técnicas de análise térmica em um menor tempo de análise se comparados aos métodos tradicionais (GALVÃO *et al*, 2011; KODALI, 2005; KOWALSKI, *et al*, 2000).

Essa dissertação vem contribuir na área de desenvolvimento de técnicas alternativas por P-DSC para avaliação da estabilidade à oxidação de dois tipos de biodiesel, e do uso de antioxidantes comerciais usados para esse fim.

1.2. OBJETIVO GERAL E ESPECÍFICO

O presente trabalho tem como objetivo principal o estudo da estabilidade térmica e oxidativa de biodiesel de soja metílico e etílico por calorimetria exploratória diferencial de baixa pressão (P-DSC).

Os biodiesel foram avaliados com e sem a adição de quatro tipos diferentes de antioxidantes comerciais. Os resultados obtidos por P-DSC foram comparados com o método de análise da estabilidade oxidativa acelerada segundo a norma EN 14112, que utiliza o equipamento Rancimat.

A comparação dos resultados do P-DSC com o equipamento Rancimat é devido a este último ser o ensaio especificado na norma ASTM D6751 e EN 14214 para a determinação da estabilidade à oxidação do biodiesel. As condições experimentais utilizadas para as análises por P-DSC foram as mesmas empregadas para o ensaio Rancimat (isoterma a 110 ºC).

Com vistas a alcançar o objetivo principal, as seguintes metas específicas foram definidas:

- ✓ Estudo do perfil de decomposição térmica do biodiesel B-100 (rota etílica e metílica) por análise térmica, utilizando as técnicas TG/DTG e DTA.
- ✓ Avaliar o efeito da composição e da concentração do antioxidante sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel usando a técnica de P-DSC.
- ✓ Estudar o efeito da composição do biodiesel (rota metílica ou etílica) na estabilidade do combustível.
- ✓ Avaliar o efeito do tempo de estogagem sobre a eficácia dos antioxidantes.

CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS

2.1 ENERGIA NO MUNDO

Historicamente, o desenvolvimento da humanidade sempre esteve associado a uma fonte de energia de referência ou dominante que orienta a trajetória do setor energético influenciando, assim, a economia como um todo. Ao longo da história, esta posição tem sido ocupada por diferentes fontes, pois, o desenvolvimento tecnológico e as mudanças estruturais da economia fazem com que as energias dominantes passem por ciclos (COSTA *et al*, 2005).

Com a revolução industrial, o carvão mineral passou a exercer papel importante na economia, tornando-se o vetor energético dominante neste período. A partir do século XX, começou a ser substituído pelos derivados de petróleo. Desde então, o petróleo se tornou a energia dominante, impulsionada pelo crescimento da indústria automobilística, exercendo um papel de destaque no desenvolvimento da economia mundial nas últimas décadas do século XX. (COSTA *et al*, 2005; GOLDEMBERG, 2009).

Ao longo do século XX, o consumo de energia no mundo cresceu de forma surpreendente, tendo como causas principais o aumento acelerado da população mundial, o grande desenvolvimento industrial e a mudança de hábitos que as tecnologias modernas proporcionam a uma sociedade de consumo incessante (KNOTHE *et al*, 2005).

Dentre estudos envolvendo projeções de consumo de energia global para o século 21, o "Global Energy Perspectives" de NAKÍCENOVIC *et al* (1998), elaborado por WEC e IIASA, é um dos mais conhecidos. A partir de simulações de fatores como aumento populacional, crescimento econômico, desenvolvimento tecnológico, reservas de fontes de energia e impactos ambientais no planeta, são traçados perfis de consumo de energia para os períodos de 2020 a 2050, com projeções também para 2100 (MACEDO, 2003).

Os resultados apresentados mostram que o auge da era do combustível fóssil já passou (NAKÍCENOVIC *et al*., 1998). Embora petróleo e gás devam continuar a ser importantes fontes de energia, a sua participação percentual no total de energia primária irá diminuir progressivamente ao longo do século XXI, e as das fontes de energias renováveis tendem a

aumentar, como a hidroeletricidade e a biomassa tradicional como, também, as "novas" energias renováveis.

Segundo GOLDEMBERG & LUCON (2007), as energias renováveis podem ser divididas, conforme a forma de conversão, em tradicionais (combustão direta de lenha e resíduos animais e/ou vegetais) e modernas (termoeletricidade, calor e combustíveis líquidos). As fontes modernas podem ser subdivididas em "convencionais" e "novas" (Tabela 2.1).

Tabela 2.1: Classificação das fontes de energia

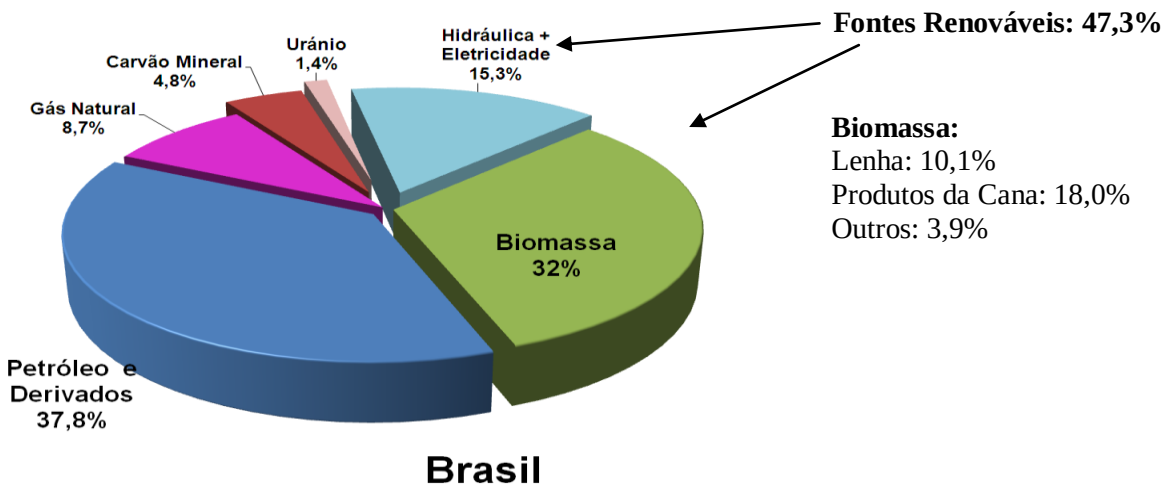
FONTES				ENERGIA	
				PRIMÁRIA	SECUNDÁRIA
NÃO-RENOVÁVEIS	FÓSSEIS			Carvão mineral	Termoeletricidade, Calor, Combustível para Transporte
				Petróleo e derivados	
				Gás Natural	
	NUCLEAR			Materiais físseis	Termoeletricidade, Calor
RENOVÁVEIS	TRADICIONAIS			Biomassa primitiva: Lenha de desmatamento	Calor
	MODERNAS	CONVENCIONAIS		Potenciais hidráulicos (médio / grande porte)	Hidroeletricidade
		NOVAS		Potenciais Hidráulicos (Pequeno Porte)	
				Biomassa "moderna": lenha replantada, culturas energéticas (cana-de-açúcar, óleos vegetais)	Biocombustíveis (Etanol, Biodiesel), Termoeletricidade, Calor
			Outros	Energia solar	Calor, Eletricidade Fotovoltaica
				Geotermal	Calor e Eletricidade
				Eólica	Eletricidade
				Maremotriz e das Ondas	

Fonte: GOLDEMBERG & LUCON, 2007.

Dentre as novas fontes renováveis de energia, a biomassa tem sido alvo de vários estudos para a sua utilização para fins energéticos, com foco especial para a produção de biocombustíveis. Projeções da IEA (*International Energy Agency*) para o futuro indicam que sua importância aumentará muito, chegando a representar no fim do século 21 de 10% a 20% de toda a energia usada pela humanidade. (CORTEZ *et al* , 2008).

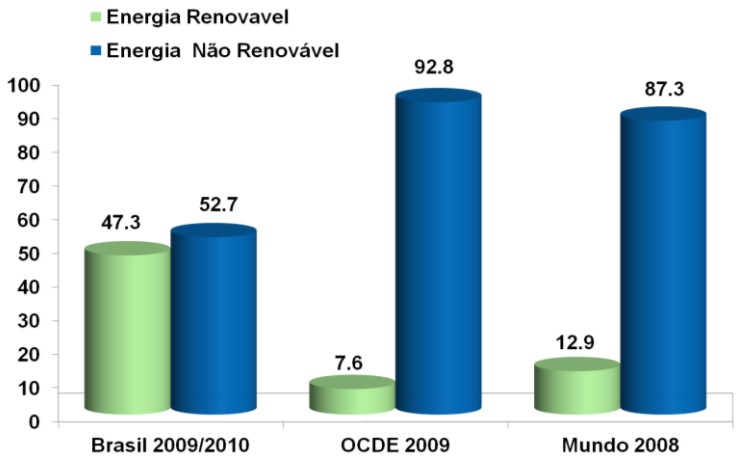
Desde que a poluição passou a ser um fator preocupante e, principalmente, a partir das crises do petróleo das décadas de 70 e 80, vem-se discutindo a necessidade de fontes alternativas de energia em substituição aos tradicionais energéticos de origem fóssil. Neste contexto, as nações do mundo, nas duas últimas décadas, têm procurado ampliar a participação de fontes de energias renováveis em sua matriz energética. O objetivo principal é prover a sua auto-suficiência energética, além mitigar as mudanças climáticas do planeta, já que o uso de combustível com baixas emissões de CO_2 minimiza os efeitos dos gases de efeito estufa na atmosfera (TOLMASQUIM, 2001; MAJER, 2009).

Atualmente, a maior parte da demanda energética mundial provém de fontes não renováveis de energia (petróleo/carvão mineral) contrastando com a matriz brasileira que é uma das mais limpas do mundo, destacando-se pela elevada participação de energia renovável. Nesta década, a participação do petróleo e derivados na matriz brasileira diminuiu cerca de oito pontos percentuais, passando de 45,5% em 2000 para 37,8% em 2009/2010 (JANK, 2010). A Figura 2.1 apresenta o perfil da matriz energética brasileira e a Figura 2.2 a comparação entre o consumo de energia entre o Brasil, a Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) e o mundo.



Fonte: BEN março/2010/ MME.

Figura 2.1: Oferta da energia primária no Brasil 2009/2010.



Fonte: BEN março-2010 (MME), IEA (World Energy Statistics – 2010)

Países membros do OCDE: Austrália, Áustria, Bélgica, Canadá, República Tcheca, Dinamarca, Finlândia, França, Alemanha, Grécia, Hungria, Islândia, Irlanda, Itália, Japão, Coréia, Luxemburgo, México, Holanda, Nova Zelândia, Noruega, Polônia, Portugal, República Eslovaca, Espanha, Suécia, Suíça, Turquia, Reino Unido e Estados Unidos.

Figura 2.2: Comparação de fontes de energia renovável do Brasil, Mundo e OCDE.

A busca por novas fontes energéticas para atender o período de transição do petróleo para combustíveis renováveis é o grande desafio da atualidade. A biomassa é apontada como uma das fontes renováveis de energia mais promissoras para esta transição, pois é bastante, disponível, quase isenta de enxofre e baixa emissão de CO_2, em comparação as fontes fósseis.

2.2 ÓLEO VEGETAL COMO COMBUSTÍVEL

Óleos vegetais são ésteres resultantes da reação de condensação de ácido carboxílico (de longa cadeia alquílica) e um álcool, geralmente, o glicerol ou 1,2,3-propanotriol e são denominados triglicerídeos ou triacilglicerois (TAG's), conforme representado na Figura 2.3 (MORRISON, 1981).

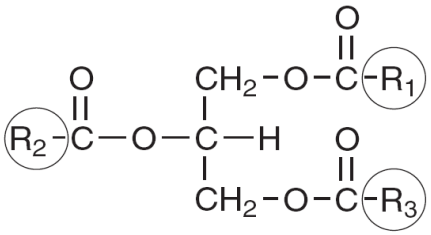


Figura 2.3: Estrutura química de um triacilglicerol (TAG).

Em sua composição, além dos triacilgliceróis, com um teor superior a 95%, outros compostos são encontrados em menor proporção: diacilgliceróis, mono-acilgliceróis, ácidos graxos livres, fosfolipídios, esteróis e ésteres de esteróis, tocoferóis e tocotrienóis, e vitaminas lipossolúveis (GUNSTONE, 2005).

TAG's são tri-ésteres, podendo apresentar de 2 até 80 átomos de carbono, sendo as mais comuns, nos óleos e gorduras, as cadeias de 12 a 22 átomos de carbono. Os que possuem cadeias com menos de 10 átomos de carbono são líquidos à temperatura ambiente e, à medida que o número de carbonos da cadeia aumenta, tornam-se sólidos. São classificados em ácidos graxos saturados, quando não estão presentes duplas ligações na cadeia carbônica, e insaturados em caso contrário. As suas propriedades físicas e químicas são afetadas pela composição de ácidos graxos presentes em sua estrutura, ou seja, pela massa molecular, e quantidade e posição das ligações duplas (SCRIMGEOUR, 2005, VIANNI & BRAZ-FILHO, 1995).

Os TAG's derivados dos ácidos graxos saturados, possuem os átomos de carbono ligados entre si por ligações sigma (σ), tornando-os menos reativos. Desta forma, apresentam maior estabilidade estrutural, devido à forma linear de organização de sua cadeia. Por outro lado, os TAG's derivados dos ácidos graxos insaturados são quimicamente mais reativos, por

possuirem uma ou mais ligações duplas (ligações π), na sua cadeia alquídica, conferindo-lhes um arranjo estrutural menos estável (LEHNINGER, 2002). Os principais ácidos graxos saturados e insaturados estão listados, respectivamente, nas Tabelas 2.2 e 2.3.

Tabela 2.2: Principais ácidos graxos saturados

SIMBOLO[1]	ÁCIDO GRAXO	NOME OFICIAL[2]	ESTRUTURA QUÍMICA	P^{TO}DE FUSÃO (^{o}C)
4:0	Butírico	butanóico	$CH_3(CH_2)_2COOH$	-4,2
5:0	Valérico	pentanóico	$CH_3(CH_2)_3COOH$	-34,5
6:0	Capróico	hexanóico	$CH_3(CH_2)_4COOH$	-3,4
8:0	Caprílico	octanóico	$CH_3(CH_2)_6COOH$	16,7
10:0	Cáprico	decanóico	$CH_3(CH_2)_8COOH$	31,3
12:0	Láurico	dodecanóico	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	44,2
14:0	Mirístico	tetradecanóico	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	54,4
16:0	Palmítico	hexadecanóico	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	62,9
18:0	Esteárico	octadecanóico	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	69,6
20:0	Araquídico	eicosanóico	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$	75,4
22:0	Behênico	docosanóico	$CH_3(CH_2)_{20}COOH$	80
24:0	Lignocérico	tetracoisanóico	$CH_3(CH_2)_{22}COOH$	84,2

Tabela 2.3: Principais ácidos graxos insaturados

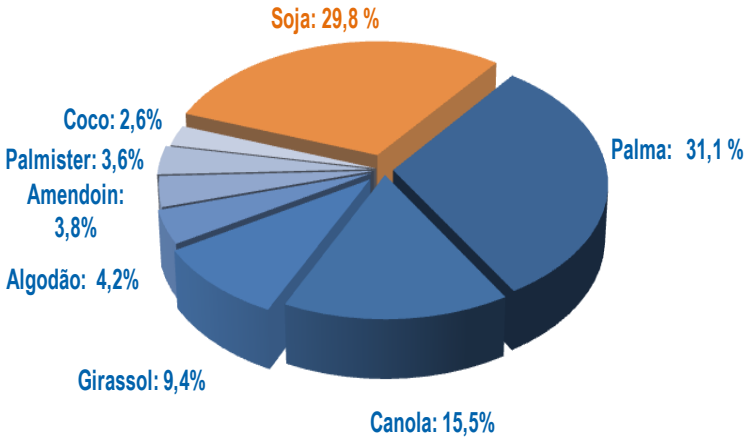
SIMBOLO[1]	ÁCIDO GRAXO	NOME OFICIAL[2]	ESTRUTURA QUÍMICA	P^{TO}DE FUSÃO (^{o}C)
18:1	Oléico (ω-9)	Ácido *cis*-9-octadecenóico	$CH_3(CH2)_7CH=CH(CH2)_7$ COOH	13,0
18:2	Linoléico (ω-6)	Ácido *cis-cis*-9,12-octadecadienóico	$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$	-5,0
18:3	Linolênico (ω-3)	Ácido cis,cis,cis-9,12,15 octadecatrienóico	$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$	-10,0
22:1	Erúcico (ω-9)	Ácido (Z)-13-docosenóico	CH_3 $(CH_2)_7$ CH = CH $(CH_2)_{11}$ COOH	34,0

[1] Número de átomos de carbono : Número de ligações duplas
[2] Nomes oficiais (*International Union of Pure and Applied Chemistry* - IUPAC)

Os óleos vegetais, além do seu principal uso na área alimentícia, constituem importantes matérias-prima em vários segmentos industriais, como o químico e o farmacêutico. A produção mundial de oleaginosas aumentou, significativamente, na última década, passando de 80 para 133 milhões de toneladas. As oleaginosas que mais contribuíram para o aumento de 66% da produção de óleos foram: a palma (24,2 milhões de toneladas), a soja (11,5 milhões de toneladas) e a canola (8,6 milhões de toneladas). Nos últimos anos, o mercado tem apresentado um crescimento mais acentuado da demanda em relação à oferta. Este comportamento também tem sido determinado pelo crescimento na produção de ésteres para o uso como biodiesel (GUNSTONE, 2011).

Os óleos vegetais são obtidos a partir de grãos, sementes de plantas e, em alguns casos, da polpa de frutos e são importantes *commodities*. As etapas da produção dos óleos são divididas em armazenamento e preparação dos grãos, extração e refino. A extração é o processo em que se retira o óleo do grão obtendo óleo bruto e o farelo (torta). Pode ser feita de forma mecanizada (prensagem mecânica), por extração utilizando solvente ou a combinação destes dois processos (MANDARINO & ROESSING, 2001). A escolha do tipo de extração depende do teor de óleo inicial da semente oleaginosa. Quando o teor de óleo é superior a 20% a prensagem mecânica é normalmente empregada, mas, quando é inferior, a extração por solvente é recomendada. O processo de refino pode ser químico e físico. As etapas do refino químico envolvem degomagem ou hidratação; neutralização ou desacidificação; branqueamento ou clarificação e desodorização. Já o refino físico exige apenas branqueamento e destilação a vapor (desodorização) (LINDLEY, 1998). No Brasil, o refino químico dos óleos vegetais é o processo mais empregado, quando os ácidos graxos livres são neutralizados pela adição de hidróxido de sódio. Entretanto, nos últimos anos, por razões econômicas, tem sido também utilizado o refino físico, principalmente para o óleo de soja (CAVALETT, 2008; AUED-PIMENTE, *et all* 2009).

O Brasil, que possui uma grande extensão territorial e condições extremamente favoráveis para o cultivo de oleaginosas, contribui com cerca de 18% do total da produção mundial e as principais culturas nacionais são a soja, o algodão, o girassol e a palma (MAPA, 2011). A Figura 2.4 apresenta a segmentação, por oleaginosa, da produção mundial de óleos, e a composição de ácidos graxos presentes nas principais culturas, estão apresentadas na Tabela 2.4.



Fonte**:** Oil World, 2007/ MAPA 2011.

Figura 2.4: Produção mundial de oleaginosas.

Tabela 2.4: Composição dos ácidos graxos das oleaginosas

	OLEAGINOSAS				
ÁCIDO GRAXO	ALGODÃO	CANOLA	GIRASSOL	PALMA	SOJA
Láurico	-	< 0,1	< 0,1	< 2,6	-
Mirístico	0,5 – 2,0	< 0,2	< 0,2	< 1,3	< 0,5
Palmítico	17,0 – 29,0	1,5 – 6,0	5,0 - 8,0	31,9 - 57,3	7,0 - 14,0
Palmitoléico	0,5- 1,5	< 0,3	< 0,3	< 0,4	< 0,5
Esteárico	1,0 -4,0	0,5 – 3,1	2,5 - 7,0	2,1 - 6,4	1,4 - 5,5
Oléico	13,0 – 44,0	8,0 - 60	13 - 40	33,8 - 47,5	19 - 30
Linoléico	33,0 – 58,0	11 -23	48 - 74	6,4 - 14,8	44 - 62
Linolênico	0,1-2,1	5 - 13	< 0,3	< 0,7	4 - 11
Aracnídeo	-	0 - 3,0	0,2 - 0,5	< 0,3	-
Behênico	-	0 - 2,0	0,5 - 1,3	-	-

Fonte: adaptado a partir de GUNSTONE, 2002.

A soja (Glycine Max (L.) Merril), uma das mais importantes sementes no mundo, apresenta um elevado teor proteico em seus grãos, superior as demais oleaginosas. Originária da Ásia foi introduzida no Brasil em 1882 por pesquisadores da Bahia, para estudos de avaliação de sua cultura, mas, somente a partir dos anos 40 ganhou importância econômica no país (ALMEIDA *et al*, Embrapa-2010). A partir de 1950, expandiu-se devido aos programas de incentivo do governo para a agricultura e, durante década de 70, consolidou-se como a principal cultura agrícola do país. Atualmente, tornou-se a *commodity* agrícola mais negociada no mercado internacional ultrapassando o trigo (PASIN, 2007).

Os principais produtos do processo de esmagamento dos grãos de soja são o óleo e o farelo (Figura 2.5). São utilizados como insumos em vários segmentos da indústria, sendo que, nos últimos anos destaca-se o seu uso na produção do biodiesel. Os principais produtores mundiais de óleo de soja são os Estados Unidos, Brasil e Argentina. Atualmente, a produção nacional é liderada pelos estados de Mato Grosso, Paraná, Rio Grande do Sul e Goiás (MAPA, 2011).

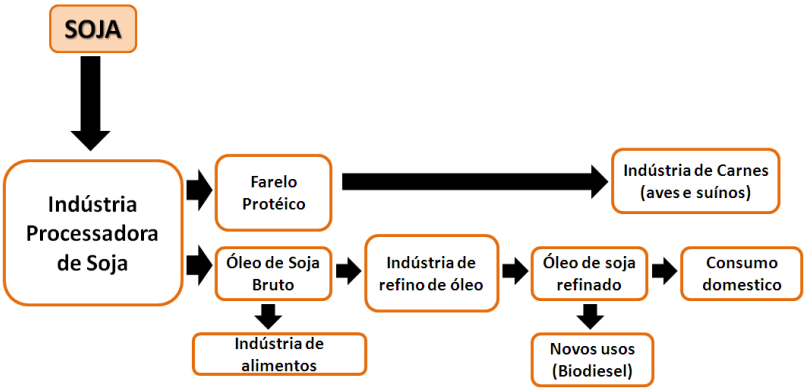
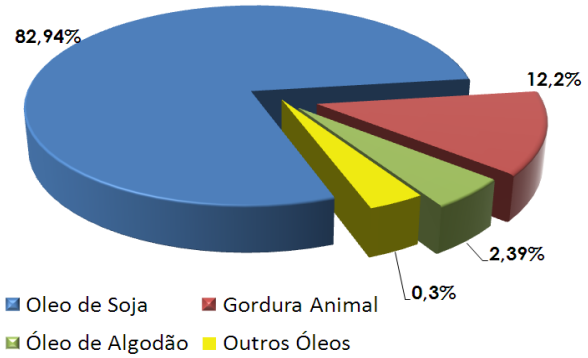


Figura 2.5: Fluxograma da cadeia produtiva da Soja.

Segundo dados da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), dentre as oleaginosas, a soja é a matéria-prima mais utilizada para a produção do biodiesel, representando uma parcela de cerca de 83% do total do óleo produzido no país, conforme ilustrado na Figura 2.6.



Fonte: ANP/ Outubro 2011

Figura 2.6: Matérias-primas usadas para a produção de biodiesel.

Na última década, o uso de óleo vegetal como alternativa ao petróleo modificou o mercado de oleaginosas, criando um importante segmento: o energético (SILVA, 2009).

Sua utilização como combustível surgiu junto com os motores a combustão há mais de um século. Quando da invenção do motor de ignição por compressão, Rudolph Diesel foi o primeiro a utilizá-lo como combustível em seus experimentos. O motor ciclo diesel foi apresentado oficialmente em 1900 durante uma exposição em Paris, tendo sido usado na ocasião o óleo de amendoim como combustível (KNOTHER, 2005; MELO, 2009).

Entretanto, o uso do óleo vegetal apresentava uma combustão deficiente, atribuída à sua elevada viscosidade o que dificultava a injeção do combustível nos motores e a obstrução dos bicos injetores, ocasionando constantes paradas para a sua manutenção. Devido aos problemas resultantes do uso dos óleos vegetais *in natura*, foram iniciados estudos a fim de modificar a sua estrutura química com o objetivo de reduzir sua viscosidade e diminuir a sua tendência à polimerização. Em 1937, George Chavanne, cientista belga, patenteou um processo para a conversão de óleos vegetais para seu uso como combustíveis, o processo "alcoólise". No processo de transesterificação, a viscosidade do éster resultante, é sensivelmente inferior à do TAG superando, assim, as dificuldades de nebulização dos combustíveis a base de óleo vegetal (CHAVANNE, 1937; KNOTHE, 2001; ERHAN *et al*., 2008).

Mas, apesar da sua utilização durante a II Guerra Mundial, devido ao desabastecimento de combustíveis tradicionais, o uso de combustíveis a partir de óleos vegetais foi abandonado. Na época, a grande oferta de derivados de petróleo e o baixo custo desestimularam o seu desenvolvimento. Somente a partir das sucessivas crises do petróleo, especialmente a partir de 1980, reacendeu o interesse no desenvolvimento de combustíveis líquidos obtidos a partir de fontes vegetais (MA & HANNA 1999).

No Brasil, em 1975 o Governo Federal criou o Programa Nacional do Álcool (Proálcool) e o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Proóleo). Apesar de terem sido criados com a mesma finalidade, de serem combustíveis alternativos, o Proóleo não obteve, na ocasião**,** o mesmo sucesso comercial e técnico do Proálcool. Rebatizado em 1983 de Programa Nacional de Óleos Vegetais para Produção de Energia para a produção de biodiesel a partir de oleaginosas, o programa foi descontinuado em 1985 devido à redução dos preços do petróleo e a incipiente tecnologia de conversão de óleos vegetais naquela época (WEHRMANN, *et al*, 2006).

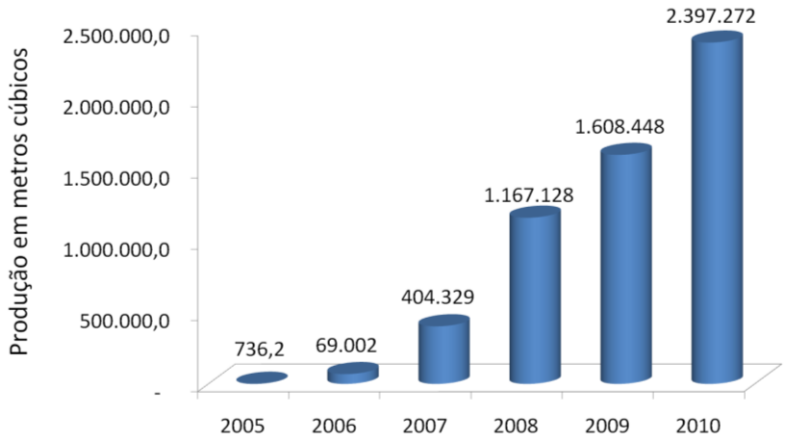
2.3 BIODIESEL

No Brasil, com a criação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), pelo Governo Federal em 2004, foi publicada a lei 11.097/2005, que autorizou a inserção do biodiesel na matriz energética brasileira e a sua adição ao diesel consumido no país. De acordo com a mesma lei, ficou definido que "Biocombustível é derivado de biomassa renovável 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" (MENDES & COSTA, 2010).

Até 2007, a mistura ao diesel comercializado era feita de forma não compulsória (período voluntário), mas, a partir 2008 tornou-se obrigatória em todo o território brasileiro. Atualmente, a sua comercialização deve atender a resolução do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) nº 6, de 16.9.2009 - DOU 26.10.2009, que aumentou para 5% (B5) o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel, em vigor desde janeiro de 2010, antecipando a mudança prevista para janeiro de 2013. Convencionou-se uma nomenclatura específica para informar a concentração do biodiesel, denominada de "BX", onde X refere-se ao percentual volumétrico de biodiesel adicionado ao diesel. Assim, B2, B3, B5 e B100 referem-se, respectivamente às misturas de biodiesel/diesel contendo 2%, 3%, 5% e 100% V/V de biodiesel respectivamente (ANP).

O Brasil, um dos quatro maiores produtores de biodiesel no mundo, tem apresentado um ritmo crescente em sua produção, alcançando em setembro/2011 o valor de 216.423 m^3 de biodiesel produzidos. A Figura 2.7 apresenta a evolução da produção brasileira de B-100, nos últimos cinco anos.

Definido como sendo um combustível alternativo composto de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa derivados de fontes renováveis, o biodiesel puro é designado B-100 e deve satisfazer os requisitos descritos na norma ASTM 6751. É obtido pela conversão de óleos vegetais ou gorduras animais, utilizando, além da transesterificação, outros processos de produção como o craqueamento e a esterificação (KNOTHE *et al.*, 2006).



Fonte: ANP/ outubro 2011

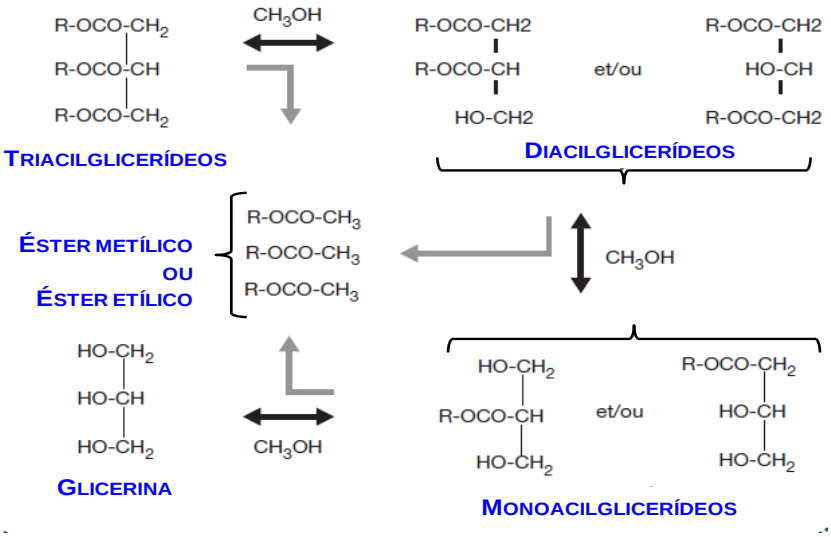
Figura 2.7: Produção nacional de biodiesel (B-100).

2.3.1 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Atualmente, das tecnologias disponíveis para a produção de biodiesel, o processo de transesterificação é o mais empregado. Consiste na reação de um mol de triacilglicerol para três moles de álcool, em presença de um catalisador ácido ou básico, com excesso de álcool para garantir uma conversão superior a 95% (VAN GERPEN *et al*, 2004; MEHER *et al*, 2006) Transesterificação ou alcoólise é o deslocamento de álcool a partir de um éster de álcool por outro álcool, semelhante ao processo da hidrólise quando o álcool é usado no lugar de água (OTERA, 1993; MA & HANNA, 1999; SRIVASTAVA & PRASAD, 2000; ANASTOPOULOS, 2009).

Os catalisadores básicos, normalmente bases fortes como NaOH e KOH, possuem as vantagens de acelerar o processo de transesterificação e são os mais utilizados por serem de fácil manuseio, mais acessíveis e menos corrosivos. Os catalisadores ácidos, usualmente ácidos fortes como HCl, H_2SO_4 e ácidos sulfônicos, têm a vantagem de possibilitar reações de esterificação e transesterificação ao mesmo tempo, como também não promovem o processo de saponificação como acontece com os básicos. Entretanto, quando comparados com os catalisadores básicos, o processo se torna mais lento, pois as condições reacionais usadas, como temperatura (100 ^{o}C), tempo (3 horas) e a razão molar álcool:triacilglicerol (30:1) são mais severas (SCHUCHARDT *et al*, 1998; MEHER *et al*, 2006; SRIVASTAVA & PRASAD, 2000, SILVA, 2008).

A reação de conversão do TAG em biodiesel não ocorre em uma única etapa e sim, numa seqüência de três etapas consecutivas, sendo cada uma delas uma reação reversível. Primeiro, os triacilgliceróis na presença de um álcool, rapidamente se transformam em diacilgliceróis, e um éster metílico ou etílico. Os diacilgliceróis, numa segunda etapa, também na presença do álcool são reduzidos a monoacilgliceróis. Numa terceira etapa ocorre a total conversão destes gerando, éster metílico ou etílico (biodiesel) e como subproduto o glicerol, conforme o esquema reacional apresentado na Figura 2.8 (MA & HANNA, 1999; MEHER *et al*, 2006).

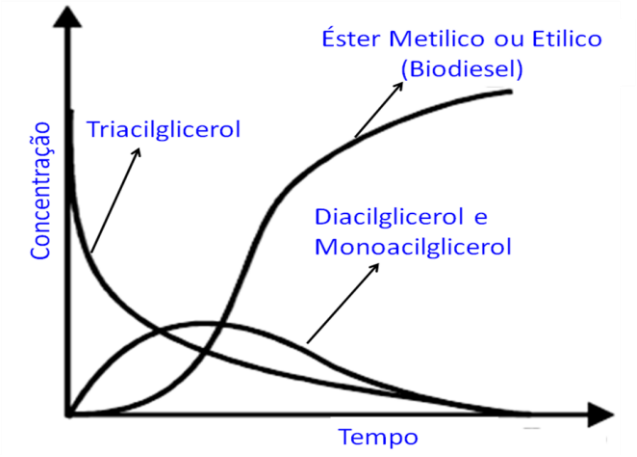


Fonte: Adaptado de MA & HANNA, 1999.

Figura 2.8: Reação de transesterificação.

Geralmente é utilizado álcool de baixo peso molecular, sendo o metanol e etanol os mais empregados. O metanol é mais usado devido às suas características físico-químicas (maior polaridade e menor cadeia) (REANEY *et al* 2005).

A conversão do monoacilglicerol em éster metílico ou etílico constitui uma etapa lenta da reação. O perfil cinético típico da transesterificação de um triacilglicerol em termos das concentrações de mono- e diacilglicerol, e biodiesel é apresentado na Figura 2.9 (KNOTHE, 2005).



Fonte: KNOTHE, 2005

Figura 2.9: Perfil cinético típico da transesterificação do triacilglicerol**.**

2.3.2 ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL

Considerando-se que a qualidade do biodiesel envolve uma série de variáveis e que os óleos produzidos apresentam diferentes características, é necessária uma avaliação adequada do produto. Desta forma é possível garantir a sua comercialização, dentro das especificações estabelecidas, e atender às necessidades do mercado consumidor.

A Áustria foi o primeiro país do mundo a utilizar padrões de referência para o éster metílico de colza em 1995. Como a padronização do combustível tornou-se pré-requisito para a sua introdução no mercado consumidor, posteriormente, outros países como a Alemanha, Itália, França, e Estados Unidos também adotaram especificações e normas de análise (MITTELBACH, 1996, KNOTHE, 2006).

Os padrões de qualidade para o biodiesel mais conhecidos e usados como referência, são os utilizados pela União Européia (EN 14.214) e pelos Estados Unidos (ASTM D-6751) (Ramos, 2003; KNOTHE, 2005). A ANP definiu as especificações para a comercialização do biodiesel similares à européia e à americana, mas com alguma flexibilização de forma a não restringir o uso de matérias-primas nacionais (RAMOS, 2003; MACEDO *et al*, 2004).

A determinação das características do biodiesel no Brasil é feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais *American Society for Testing and Materials* (ASTM), da *International Organization for*

Standardization (ISO) e do *Comité Européen de Normalisation* (CEN). A resolução ANP nº 7 de 19.03.2008 (DOU 20.03.2008), em vigor, estabelece as especificações do biodiesel (B100) e suas misturas (Anexo 4), que regulam a sua comercialização no Brasil. O produto só pode ser comercialização após a sua certificação, com a emissão do respectivo certificado da qualidade (Legislação do Biodiesel - ANP, 2011).

MITTELBACH (1996) divide os parâmetros para aferir a qualidade do combustível em dois grupos: os físicos (densidade, viscosidade, ponto de fulgor, número de cetano, resíduo de carbono, % enxofre total, e cinzas sulfatadas) e os químicos que são os relativos à composição e pureza dos ésteres de ácidos graxos. Segundo ele, alguns parâmetros, como densidade, número de cetano e % enxofre total, dependem da escolha da matéria-prima, não sendo influenciado pelos processos de produção ou etapas de purificação do óleo.

Como a estabilidade oxidativa afeta diretamente a qualidade do combustível, esta especificação foi incluída na norma européia EN 14214. No Brasil esta determinação é realizada de acordo com método EN 14112, e integra o Regulamento Técnico da ANP que regula a qualidade do biodiesel no país.

2.4 ESTABILIDADE OXIDATIVA

Estabilidade de óleos combustíveis é definida como a resistência do combustível a alterações físicas e químicas provocadas pela sua interação com fatores do meio ambiente. Para os combustíveis, os mais importantes tipos de estabilidades são os associados à estabilidade térmica (resistência à temperatura submetida), a estabilidade oxidativa (resistência sob condições extremamente oxidantes) e a estabilidade a estocagem (resistência a alteração do material durante o armazenamento) (WESTBROOK, 2003).

A estabilidade à oxidação do biodiesel é um dos parâmetros mais importantes para assegurar a qualidade do combustível, permitindo a sua comercialização e garantindo o seu tempo de estocagem (HASSEL, 1976; TAN *et al*, 2002).

Este parâmetro é influenciado pela composição e propriedades físico-químicas das matérias-primas do qual foi originado o biodiesel, o que inclui a quantidade e posições de suas ligações insaturadas originalmente presentes nos TAG`s. TAG`s com altos níveis de ligações duplas são muito mais propensos à degradação oxidativa quando em contato com agentes oxidantes. Devido à utilização de matérias-primas de diferentes origens em sua produção, como, também**,** o emprego de vários processos de produção, o biodiesel pode ter diferentes composições e níveis de estabilidade à oxidação (KNOTHE, 2005).

A oxidação é um fenômeno espontâneo desencadeado por diversos fatores, como, presença de oxigênio, exposição à luz, temperaturas altas e contato com metais presentes nos tanques de estocagem ou nas unidades de produção (KNOTHE, 2007). O uso de óleo combustível degradado causa problemas operacionais no motor, como entupimento do filtro de combustível, comprometendo o desempenho do motor (MONYEM & VAN GERPEN, 2001).

Vários trabalhos têm sido desenvolvidos com o intuito de verificar a resistência à oxidação dos ácidos graxos. O objetivo é avaliar os parâmetros que influenciam na estabilidade oxidativa das matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel que possam ocasionar a sua deterioração.

Em um dos primeiros trabalhos sobre o assunto, DU PLESSIS (1983) estudou a estabilidade a estocagem de amostras de ésteres metílicos e etílicos. Amostras foram armazenadas em vidro, ao abrigo da luz, a temperatura de 5 ^{o}C e comparadas com amostras armazenadas em vidros transparente à temperatura de 25 ^{o}C a 28 ^{o}C. Os resultados obtidos demostraram que a exposição direta a luz e temperaturas acima de 25 ^{o}C são prejudiciais para a estabilidade dos ésteres, diminuindo a estabilidade oxidativa das amostras.

BONDIOLI *et al*. (1995) realizaram estudos para avaliar a estabilidade à oxidação de biodiesel após período de estocagem. Amostras de biodiesel de óleo de canola foram mantidas ao abrigo da luz, em diferentes condições de temperatura (20 °C e 40 °C), acondicionadas em recipientes de vidro e ferro, respectivamente. Concluíram, após as análises dos valores do tempo de indução, que pode haver diferentes graus de oxidação conforme o grau de exposição das amostras a diferentes temperaturas e as diferentes formas de armazenamento do produto.

A deterioração do biodiesel de óleo de colza em diferentes condições de estocagem foi estudada experimentalmente por LEUNG *et al*.(2006). Amostras foram armazenadas em diferentes temperaturas (4 ºC, 20 ºC, 40 ºC) e em diferentes condições (exposição ao ar e/ou umidade) por um período de estocagem de 52 semanas. Os resultados obtidos indicaram que a degradação das amostras armazenadas a 4 ºC e 20 ºC apresentaram resultados muito próximos, não ultrapassando a 10% de decomposição do material, enquanto que as amostras armazenadas na maior temperatura apresentaram um valor de decomposição em torno de 40%. Observou-se que a combinação de altas temperaturas com exposição ao ar tende a aumentar de forma significativa a taxa de degradação do biodiesel.

Pelos trabalhos citados como exemplo e pela vasta gama de referências disponíveis na literatura (BONDIOLI *et al*, 2002; MCCORMICK *et al*, 2007; LIN & CHIU, 2009; GELLER *et al*, 2008; PARK *et al* , 2008 ; KNOTHE & DUNN, 2003), pode-se concluir que os principais fatores que aceleram o processo de degradação do biodiesel são a exposição ao ar, à luz, à umidade, ao calor ou a ambientes contaminados com metais.

2.4.1 OXIDAÇÃO

Os principais processos responsáveis pela oxidação de substratos orgânicos são a hidrólise (reação com água/umidade) e a oxidação (reação com o oxigênio), sendo a última a maior responsável pela deterioração do biodiesel. Existem três tipos de oxidação: auto-oxidação, foto-oxidação, e oxidação catalisada por enzimas. (LIST *et al*, 2005).

Como os ésteres do biodiesel apresentam uma cadeia alquila e/ou alílica semelhante à do óleo do qual foi produzido, eles apresentam as mesmas características físico-químicas, e, conseqüentemente, o mecanismo de oxidação é idêntico em ambos os casos.

Os ácidos graxos insaturados, como já mencionado, são os substratos mais propensos à reação de oxidação. Apresentam um mecanismo de oxidação complexo que envolve reações entre radicais livres e oxigênio molecular (HAMILTON, 1994, apud ANDREO & JORGE, 2006). Radicais livres são definidos como quaisquer moléculas ou átomos que possuam um ou mais elétrons desemparelhados, apresentando elevada instabilidade e estrutura altamente reativa (LO & CHEUNG, 2005).

A presença das duplas ligações na cadeia dos ácidos graxos confere à molécula um alto grau de reatividade com o O_2, quando em contato com o ar/água e metais. O principal produto de oxidação das duplas ligações são hidroperóxidos, que são instáveis e facilmente reagem formando uma variedade de produtos secundários de oxidação (KNOTHE, 2005).

Os principais mecanismos de oxidação dos triacilgliceróis, que acontecem em presença de oxigênio durante o seu processamento e ou no período de estocagem são a auto-oxidação e a foto-oxidação (KNOTHE, 2007).

O oxigênio molecular existe sob duas formas: o oxigênio triplete ($^3O_2$) que está no estado fundamental e o oxigênio singlete ($^1O_2$), no estado excitado. O $^3O_2$ reage facilmente com radicais livres quando exposto à luz, na presença de um fotossensibilizador, gerando o oxigênio singlete ($^1O_2$). O oxigênio singlete ($^1O_2$) produzido, principalmente, pela fotoxidação, é uma espécie altamente eletrofílica que reage prontamente com compostos de alta densidade de elétrons, como por exemplo, as ligações insaturadas dos ácidos graxos promovendo a auto-oxidação (CHOE & MIN, 2006).

A teoria clássica aceita, desenvolvida por FARMER *et al* (BARON & ANDERSEN, 2002; HAMMOND, 2011), que explica o mecanismo de auto-oxidação estabelece que o processo de reação ocorre em uma seqüência de três estágios:

- Iniciação : formação de radicais livres (reação 1)
- Propagação: (reação 2 e 3)
- Terminação: (reação 4 , 5 6)

Primeiro há a formação de radical alquila (L•) devido à retirada de um hidrogênio de um ácido graxo, preferencialmente de um carbono alílico, favorecida por um agente inicializador (In •). A facilidade de formação de radicais alquil em ácidos graxos aumenta conforme cresce o número de ligações insaturadas da cadeia (FRANKEL, 1998, CHAIYASIT *et al.*, 2007).

$$LH + In\bullet \rightarrow InH + L\bullet \qquad (1)$$

Em seguida, o radical alquila contendo um elétron desemparelhado reage rapidamente com o oxigênio formando radicais peróxidos (LOO •), que possuem energia mais elevada do que os primeiros. Assim, o radical peróxido recebe um átomo de hidrogênio de outro ácido graxo insaturado (LH), formando radicais hidroperóxidos (LOOH) e radicais livres (L•) (FRANKEL, 1998; CHAIYASIT *et al* , 2007).

$$L^{\bullet} + O_2 \rightarrow LOO^{\bullet} \qquad (2)$$

$$LOO^{\bullet} + LH \rightarrow LOOH + L^{\bullet} \qquad (3)$$

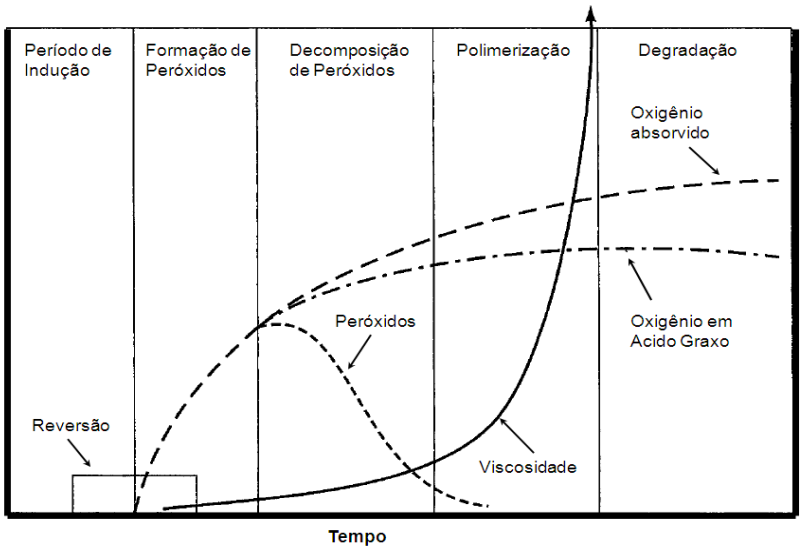
Por último, os radicais peróxidos reagem entre si formando espécies não-radicais estáveis.

$$LOO^{\bullet} + LOO^{\bullet} \rightarrow LOOL + O_2 \qquad (4)$$

$$L^{\bullet} + LOO^{\bullet} \rightarrow LOOL \qquad (5)$$

$$L^{\bullet} + L^{\bullet} \rightarrow LL \qquad (6)$$

Os estágios progressivos da deterioração dos ácidos graxos foram descritos por LIST (2005) pela análise das fases de oxidação de óleos e gorduras, durante as determinações experimentais, seja pelo método do oxigênio ativo (Método AOM) ou pelo índice de peróxidos (Figura 2.10).



Fonte: E. Perkins, apud GARY R. LIST *at al* em, BAYLER , 2005

Figura 2.10: Estágios da oxidação progressiva de ácidos graxos.

Na fase inicial (período de indução) o processo de oxidação ocorre em um ritmo lento e gradual. Na segunda fase, a partir de um determinado ponto crítico, ocorre uma rápida aceleração no processo de oxidação, caracterizado pela formação de peróxidos. Com o aumento da velocidade de oxidação, os peróxidos formados começam a se decompor gerando compostos voláteis e não voláteis. Nas fases extremas de oxidação, ocorre a polimerização e degradação, que são acompanhadas pelo rápido aumento na viscosidade do material.

2.4.2 ANTIOXIDANTES

Antioxidante pode ser definido como "qualquer substância que, quando presente em baixas concentrações em relação a um substrato oxidável pode retardar ou impedir significativamente a oxidação desse substrato" (HALLIWELL, 1990, ROBARDS, 2002). Sua principal função é retardar a oxidação de substâncias orgânicas, preservando a integridade do material, aumentando, assim, a sua vida útil (*shelf-life*) ou prazo de validade (LINDLEY, 1998). Vários segmentos industriais fazem uso de antioxidantes em seus produtos, dentre eles a petroquímica, o setor de alimentos, combustíveis, lubrificantes e fármacos.

Nos triacilgliceróis, os antioxidantes retardam o início da oxidação, diminuindo a velocidade de reação. Podem ocorrer como constituintes naturais ou serem adicionados durante o processamento de produtos industriais (WANASUNDARA & SHAHIDI, 2005). O biodiesel, por possuir estrutura semelhante aos triacilgliceróis dos óleos vegetais dos quais foram produzidos, apresenta em sua composição um índice relativamente alto de insaturações. Para retardar este processo de oxidação são usados em sua formulação aditivos sintéticos, de forma a minimizar a formação de compostos como peróxidos, aldeídos, cetonas, dímeros e polímeros (RODRIGUES FILHO, 2010).

Antioxidantes são classificados, segundo o seu mecanismo de ação em primários (que quebram a cadeia de reação da oxidação) e secundários (que diminuem a velocidade da reação de oxidação ou atuam na decomposição de hidroperóxidos). Em alguns casos os antioxidantes podem apresentar mais de um tipo de mecanismo de ação (GORDON, 1990, apud ANDREO, & JORGE, 2006; WANASUNDARA & SHAHIDI, 2005).

Os antioxidantes sintéticos mais utilizados (Figura 2.11), são os que possuem em sua estrutura um grupamento fenol substituído: o 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol (BHT), o butil-hidroxi-anisol (BHA), o propil galato (PG) e o terc-butil-hidroquinona (TBHQ).

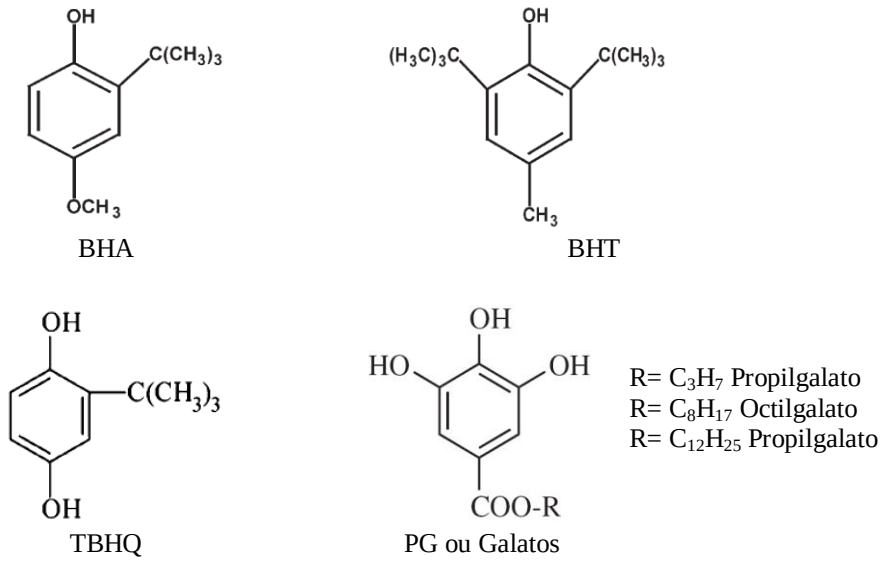


Figura 2.11: Estrutura química dos principais antioxidantes sintéticos primários.

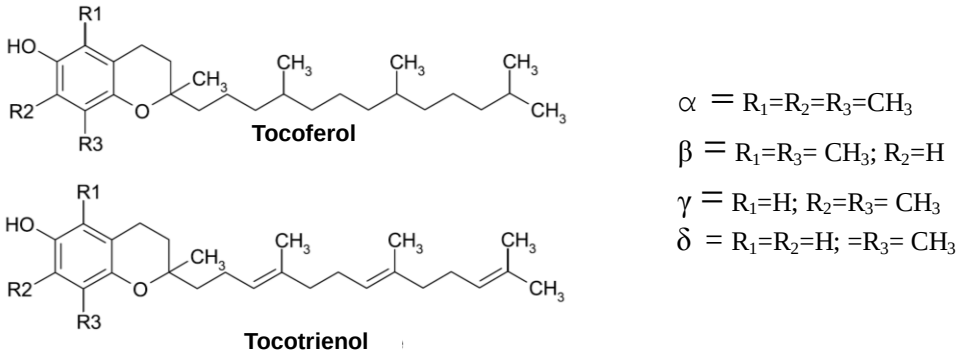
O BHA (butil-hidroxi-anisol) é um aditivo fenólico que existe na forma da mistura de dois isômeros (3-terc-butil-4-hidroxi-anisol e 2-terc-butil-4-hidroxi-anisol). Apresenta melhor atividade antioxidante para ácidos graxos animais do que os vegetais, mas possui boa efetividade na oxidação de ácidos graxos de cadeia curta, como, por exemplo, o óleo de palma (WANASUNDARA & SHAHIDI, 2005).

O BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) é um antioxidante de composição e propriedades similares as BHA, mas apresenta maior estabilidade a altas temperaturas que o BHA. O BHT e BHA podem ser usados sinergicamente.

O TBHQ (terc-butil-hidroquinona) é um antioxidante difenólico, que possui boa estabilidade térmica sendo considerado, em geral, o mais eficaz aditivo para uso em óleos vegetais que o BHA ou o BHT. Pode ser usado sozinho ou em combinação com o BHT e o BHA. Apresenta excelente sinergismo com agentes quelantes, tais como, ácido cítrico, principalmente, em derivados de óleos vegetais.

O PG ou propil galato é um éster de ácido gálico, podendo receber a denominação de n-propil, n-octil e n-dodecil galatos. O PG possui atividade sinérgica com todos os antioxidantes primários e alguns antioxidantes secundários. (WANASUNDARA & SHAHIDI, 2005). A efetividade dos antioxidante é influenciada não só pelas suas propriedades químicas e caracteristicas estruturais, mas também pelas propriedades do substrato a ser oxidado (KANCHEVA, 2009).

Os antioxidantes naturais mais conhecidos encontrados em óleos vegetais são os carotenóides, flavonóides, ácidos fenólicos, tocoferóis e tocotrienóis. Dentre eles, a família dos tocoferóis é a mais conhecida. Os tocoferóis são compostos monofenólicos naturais, oriundos de grãos e folhas que possuem atividade antioxidante. Conforme a sua estrutura química, são agrupados na família dos tocóis ou dos tocotrienóis (Figura 2.12). Os tocóis apresentam cadeia saturada ligada ao anel, enquanto que nos tocotrienóis a cadeia é insaturada. De acordo com o número e posição do grupo metila que está ligado ao anel aromático, apresentam como prefixo as letras gregas $\delta > \gamma > \beta > \alpha$. A atividade antioxidante dos tocoferóis decresce do δ para o α-tocoferol (ANGELO & JORGE, 2006).



Fonte: Y.C. LIANG , 2006.

Figura 2.12: Tocoferóis e tocotrienóis.

Atualmente também são comercializadas combinações de antioxidantes, ou antioxidante associados com outro composto químico, em que o efeito antioxidante total da mistura é maior que a soma dos dois efeitos independentes. Neste caso, se diz que há um efeito sinérgico, pois a ação protetora da mistura é maior que a ação do componente mais efetivo. Alguns antioxidantes primários quando usados em combinação podem apresentar este efeito, sendo essas misturas conhecidas no mercado como misturas sinérgicas (HONORATO, 2005; DE PAOLI, 2008).

Antioxidantes primários, devido a sua natureza química, podem quebrar a cadeia de reação da oxidação quando doam um hidrogênio a um radical livre, assumindo a forma de radical estável (WANASUNDARA & SHAHIDI, 2005).

Conforme mecanismo proposto por FRANKEL (2000) e exemplificado na Figura 2.13, o átomo de H_2 ativo do antioxidante (AH) é capturado pelos radicais livres (LOO• e L•) com maior facilidade do que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Por possuir maior afinidade com os radicais peróxidos, formam espécies inativas mais estáveis (A•- radical inerte), inibindo, assim, a etapa de iniciação ou interrompendo a etapa de propagação da auto-oxidação.

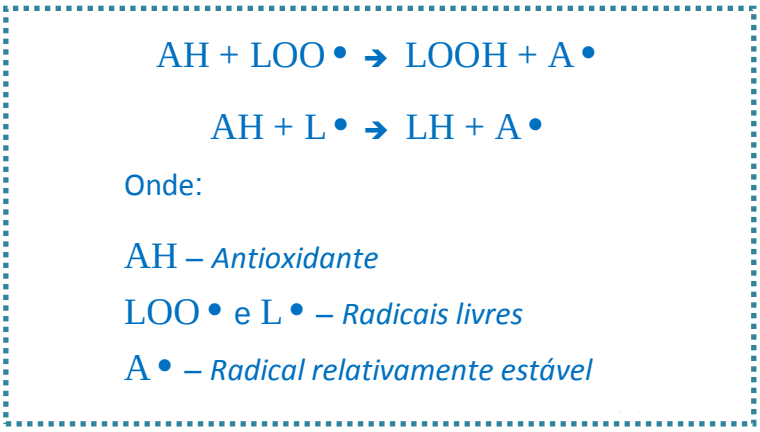
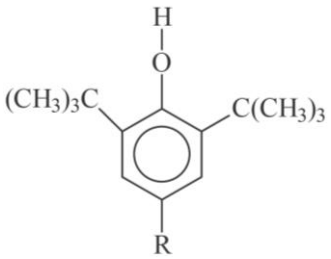


Figura 2.13: Mecanismo de ação dos antioxidantes primários.

O que diferencia os antioxidantes secundários dos primários, é que eles não se convertem em radicais livres estáveis e sim usam de diferentes mecanismos para retardar a taxa das reações de oxidação. Podem: atuar como agentes quelantes, promovendo a complexação de íons metálicos que catalisam a oxidação, desativando-os; regenerar antioxidantes primários pela reposição de hidrogênio; decompor hidroperóxidos em espécies não reativas; desativar o oxigênio singlete; absorver a radiação ultravioleta ou agir como seqüestradores de oxigênio. Eles tendem, muitas vezes, a aumentar a atividade dos antioxidantes primários (WANASUNDARA & SHAHIDI, 2005).

Os antioxidantes sintéticos mais usualmente empregados são os derivados fenólicos com substituições dos grupos *terC*-butila nas posições 2 e 6 (***orto*** em relação à hidroxila), e com diferentes grupos substituintes na posição ***para*** do anel aromático. A presença dos grupos terc-butila ($C(CH_3)_3$) na posição orto, confere uma maior proteção ao radical fenoxila e garante a sua estabilidade por efeito estérico. Estes antioxidantes, conhecidos como fenóis impedidos ("*hindered phenols*"), são apresentados no mercado com diferentes alternativas de substituintes para a posição ***para***, em relação à hidroxila, conforme mostrado na Figura 2.14 (DE PAOLI, 2008).

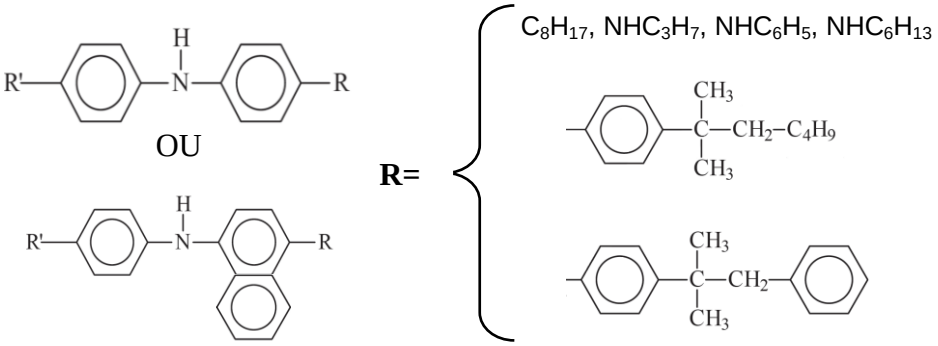


$R = C_8H_{17}$, $C_{16}H_{33}$, $C_{18}H_{37}$

Fonte: DE PAOLI, 2008

Figura 2.14: Estrutura do fenol impedido e exemplos dos substituintes R.

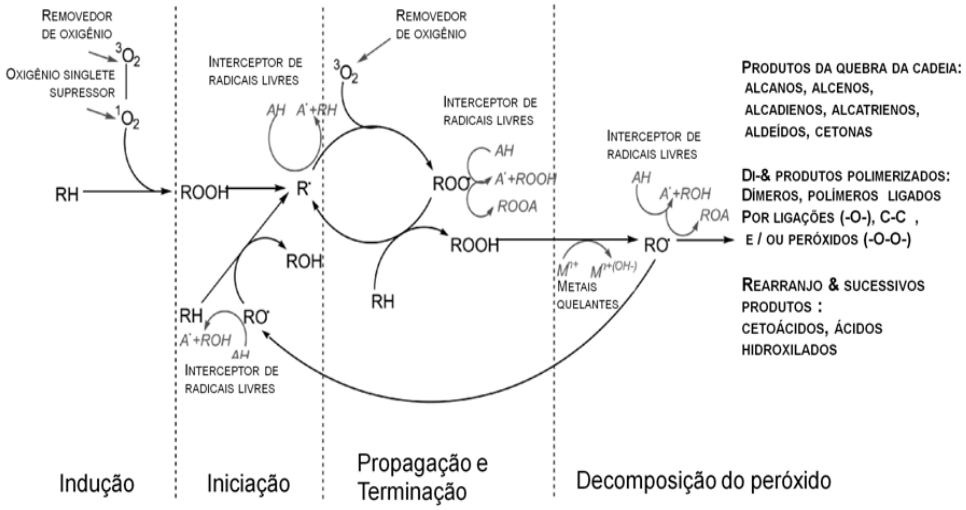
Outro tipo de antioxidante primário são os constituídos por aminas aromáticas secundárias ou p-fenileno-diaminas (Figura 2.15). Atuam desativando os radicais livres sendo, também, obtidas a partir de diferentes tipos de substituintes nas posições ***para*** dos anéis aromáticos. Pelo fato de alguns dos seus substituintes também serem aminas secundárias poderão, adicionalmente, atuar como supressores de radicais livres pelo mesmo mecanismo das aminas aromáticas. Porém com menor impedimento estérico e não apresentando o efeito de estabilização do radical livre causado pelo anel aromático (DE PAOLI, 2008).



Fonte: DE PAOLI, 2008

Figura 2.15: Estrutura de aminas aromáticas secundárias

A Figura 2.16 ilustra as possíveis interações dos diferentes tipos de antioxidantes no decorrer do processo de autoxidação (WANASUNDARA & SHAHIDI, 2005).



Fonte: adaptado de WANASUNDARA & SHAHIDI, em BAILEY'S, 2005

Figura 2.16: Interações de antioxidantes primários e secundários no processo de oxidação.

Como a adição de antioxidante ao biodiesel é de fundamental importância para o controle do seu processo oxidativo durante o período de estocagem, vários trabalhos têm sido desenvolvidos para avaliar a influência destes aditivos na estabilidade à oxidação, como uma forma de garantir a sua comercialização.

MITTELBACH & SCHOBER (2004) investigaram o potencial de onze diferentes tipos de antioxidantes sintéticos fenólicos sobre a estabilidade à oxidação de biodiesel preparado a partir de diferentes matérias-primas. Em altas concentrações todos os aditivos foram eficazes em aumentar a estabilidade oxidativa, mas o DTBHQ, Ionox 220, Vulkanox ZKF, Vulkanox BKF, e o Baynox foram os que apresentaram maior eficiência na estabilidade do biodiesel mesmo em baixas concentrações. Os resultados indicam que com a variação das concentrações dos aditivos, de 100 mg kg^{-1} a 1000 mg kg^{-1}, a eficiência dos antioxidantes varia de acordo com a origem do biodiesel utilizado. Foi verificado, também, que o uso de antioxidantes não acarreta alterações significativas nos parâmetros de qualidade do biodiesel (viscosidade, densidade, resíduo de carbono), com exceção dos valores de acidez que aumentam, consideravelmente, com a elevação da concentração dos aditivos. Por isto, é recomendado o uso de baixas concentrações de antioxidantes.

LIANG *et al*. (2006) realizaram estudo comparativo da eficácia de antioxidantes naturais (α-tocopherol) e sintéticos (BHT e TBHQ) em melhorar a estabilidade oxidativa de ésteres metílicos destilados de óleo de palma pela análise do tempo de indução. Embora todos os antioxidantes testados tenham apresentado boa eficácia em inibir os efeitos da oxidação nos ésteres metílicos, os antioxidantes sintéticos utilizados são muito mais eficazes do que o antioxidante natural. Enquanto que o BHT e o TBHT atingem o tempo de indução de 6 horas com concentrações de 50 mg kg^{-1}, o α-tocopherol só consegue atingir este valor com concentrações maiores do que 1000 mg kg^{-1}.

KARAVALAKIS & STOURNAS (2010) estudaram o impacto de diferentes antioxidantes comerciais na estabilidade do biodiesel, de diferentes procedências, em amostras puras e em misturas com diesel. Todos os antioxidantes testados apresentam um bom desempenho, mas, a eficiência deles depende da origem do biodiesel. Constatou-se que, com o aumento da concentração de biodiesel em misturas de biodiesel/diesel, os resultados de eficácia dos antioxidantes variam. Enquanto que o TBHQ apresenta um desempenho eficiente na manutenção da estabilidade à oxidação para o biodiesel puro, ele tem uma atividade pró-oxidante quando utilizado em misturas diesel/biodiesel. Ou seja, em alguns casos, os resultados da estabilidade para estas misturas com o TBHQ são menores do que as mesmas misturas não contendo antioxidantes. Por outro lado, o BHT e o BHA possuem um comportamento oposto ao do TBHT, sendo mais eficazes quando usados em misturas com biodiesel/diesel, do que quando utilizados com o biodiesel puro. Este comportamento foi atribuído à diferença entre as estruturas dos ésteres metílicos quando comparados a hidrocarbonetos apolares (diesel), já que os primeiros podem interagir fortemente com o grupamento fenol impedido dos aditivos BHT e BHA, reduzindo desta forma a sua capacidade antioxidante. O PG e o PA foram eficientes em ambos os casos.

DE GUZMAN *et al* (2009) avaliaram a eficácia de misturas de antioxidantes primários, a partir de combinações utilizando o BHA, PG, PY e TBHQ, para aumentar a estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel de soja e de gordura animal. Foi considerado como parâmetro de avaliação o grau de sinergismo entre os aditivos e a efetividade dos antioxidantes. Os resultados indicam que as sinergias dos antioxidantes são diferentes, dependendo do tipo de matéria-prima utilizada na produção do biodiesel. A melhor sinergia

entre os antioxidantes é produzida pela a mistura entre o TBHQ e o BHA (na proporção de 2:1 em massa) enquanto o melhor fator de estabilização é obtido utilizando a mistura com o TBHQ: PY (na proporção de 2:1 em massa).

Se inicialmente eram utilizados na formulação do biodiesel antioxidantes provenientes da indústria de alimentos e óleos no controle do seu processo oxidativo, com o desenvolvimento do segmento energético já são disponibilizados no mercado, há alguns anos, antioxidantes próprios para biodiesel. Os mais utilizados, atualmente, para retardar os efeitos de sua oxidação são os aditivos sintéticos fenólicos, com substituições dos grupos terc-butila, e os que possuem em sua estrutura aminas aromáticas secundárias.

2.5 MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA

Avaliação da estabilidade, teoricamente, significa a capacidade de um material em preservar a sua integridade face às possíveis degradações que venham a ocorrer. Mas, na prática, o termo "estabilidade" está associado com frequência, ao tempo de armazenamento máximo (*shelf-life*) permitido antes que a degradação atinja um valor muito elevado que invalide o uso do produto.

Desta forma, a determinação da estabilidade à oxidação, estabilidade térmica, e a estabilidade ao armazenamento desempenham papéis fundamentais para o conhecimento de possíveis degradações do produto. Como a estabilidade do biodiesel é um parâmetro crítico para a sua comercialização, foram estabelecidas especificações de análises, no intuito de fixar teores limites dos contaminantes que não venham a prejudicar a sua qualidade. A finalidade é assegurar um combustível com bom desempenho no motor além de preservar a sua integridade contra possíveis degradações durante o período de estocagem (LÔBO, 2009).

A grande dificuldade na utilização dos métodos clássicos (físicos, químicos e físico-químicos) na avaliação da estabilidade, reside no fato de que o processo natural de oxidação é um fenômeno lento que se desenvolve ao longo do tempo. Desta forma, as análises de estabilidade em tempo real tornam-se ineficazes para o controle de qualidade industrial. (SILVA, 1999).

Neste contexto, são utilizados métodos acelerados de medida da estabilidade oxidativa com o objetivo de predizer o tempo máximo de armazenamento ao qual o biodiesel pode ficar submetido sem comprometer a sua qualidade. Os testes de oxidação acelerada (envelhecimento forçado do material) são realizados sob condições padronizadas. Um ponto final é escolhido, quando são medidas uma ou mais propriedades como o índice de peróxidos, produtos primários ou secundários de oxidação, ou calor de reação. Estes testes recorrem a condições extremas, quando são aplicadas altas temperaturas, presença de um gás oxidante (oxigênio ou ar sintético), ou uma combinação de ambos para acelerar a velocidade de reação de oxidação, permitindo, assim, estimar de forma rápida a estabilidade do produto (SILVA, 1999; JAIN, 2010).

Vários testes acelerados foram desenvolvidos ou adaptados a partir de métodos similares aos utilizados em outros setores industriais (óleos, gorduras, lubrificantes) para medir os vários fatores associados com a estabilidade oxidativa e térmica do biodiesel .Alguns desses métodos incluem o *Active Oxygen Method* (AOM), *Standard Test Method for Oxidation Stability of Distillate Fuel Oil - accelerated method* (ASTM D-2274), *Standard Test Method for Distillate Fuel Storage Stability at 43°C* (ASTM D-4625), *Oil Stability Index* (OSI), como também a calorimetria exploratória diferencial pressurizada (P-DSC) (WAYNICK, 2005).

O método de estufa, conhecido como *'Método de Schaal'* (AOCS método Cd 8-53) e o AOM (AOCS método Cd 12-57), também conhecido como *'Swift Test'*, são os mais antigos testes acelerados e ainda utilizados (FERRARI, 2009; LIANG, 1998), cujos resultados, para ambos, são expressos em termos de índice de peróxido.

Atualmente os métodos automáticos baseados em medidas de condutividade elétrica são os mais empregados para a avaliação da estabilidade oxidativa, sendo o teste *Oil Stability Index* (OSI) o mais utilizado. Neste método, são avaliados os produtos secundários de oxidação (ácidos e outros produtos de oxidação voláteis), enquanto que no método de estufa e o AOM são medidos os produtos primários de oxidação (peróxidos) (ANTONIASSI, 2001; SILVA, 1999).

A determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel baseia-se no parâmetro *Oil Stability Index* (OSI), sendo realizada segundo a norma da *American Oil Chemists' Society* (AOCS) e o método Cd12b-92 (ERHAN *et al*., 2008). A norma EN14112 estabelece para a análise da estabilidade a oxidação o método de análise que utiliza o equipamento Rancimat (PRANKL, 2002, 2005), conforme descrito no item 2.5.1

O método ASTM D 4625–04 é o teste mais amplamente utilizado para avaliar a estabilidade de armazenamento, quando o combustível é armazenado por períodos pré-definidos de até 24 semanas à temperatura de 43 ºC. Embora, seja um teste geralmente empregado para a estabilidade ao armazenamento de combustíveis derivados de petróleo, pode ser utilizado, também, para o biodiesel (JAIN, 2010).

Nos últimos anos, a calorimetria exploratória diferencial pressurizada (P-DSC) tem sido utilizada em vários estudos para medir a estabilidade à oxidação de óleos graxos e ésteres, com e sem adição de antioxidantes (CHEENKACHORN, 2003; DUNN, 2000, 2008; TAN, 2002; GALVÃO *et al*, 2011; ČERNÝ, 2004 ; KODALI, 2005).

2.5.1 RANCIMAT

O equipamento Rancimat (Figura 2.17), cujo principio foi originalmente proposto por HADORN & ZURCHER (1974), é uma técnica de oxidação acelerada muito utilizada na avaliação da estabilidade de ácidos graxos que teve boa aceitação devido a sua praticidade e por não utilizar solventes orgânicos como os métodos tradicionais de titulação (FARHOOSH, 2007).

Figura 2.17: Equipamento Rancimat (METHROM).

A metodologia do ensaio (Figura 2.18), consiste em expor uma amostra contida em um tubo de ensaio fechado e sob aquecimento a uma temperatura constante de 110 ºC, a um fluxo de ar (10 L/h). Nestas condições, a formação de compostos de oxidação da amostra é acelerada havendo, inicialmente, a formação de peróxidos como produto da oxidação primária e, posteriormente, a formação dos produtos de oxidação secundária, ácidos orgânicos de baixo peso molecular além de compostos orgânicos voláteis. Estes gases são arrastados pela corrente de ar para a célula de medição contendo água destilada, cuja condutividade elétrica é monitorada continuamente (KARAVALAKIS, 2010; DE GUZMAN, 2009; JAIN, 2011).

Importante ressaltar que as condições de análise descritas, são as estabelecidas pela norma EN 14112, e que são as utilizadas no equipamento Rancimat para a determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel. Entretanto, podem ser utilizadas diferentes faixas temperaturas para a determinação do índex OSI, de acordo com método Cd 12b-92 da AOCS.

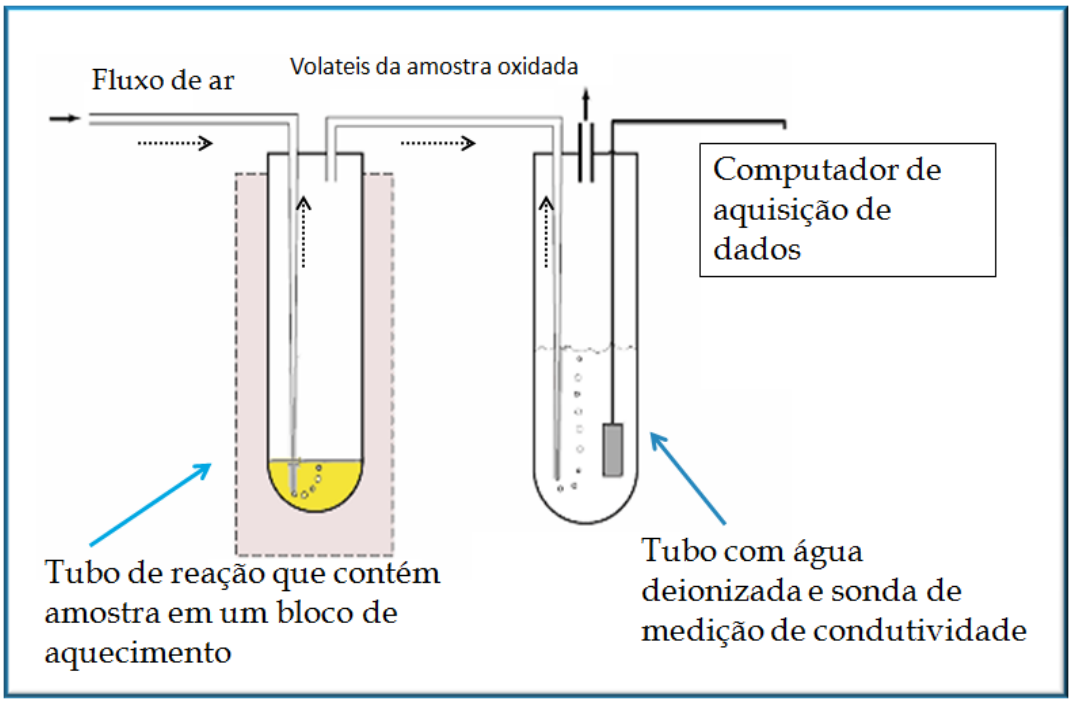


Figura 2.18: Fundamento do ensaio de aceleração acelerada**.**

O tempo que decorre até que esses produtos de reação secundária apareçam é conhecido como índice de estabilidade à oxidação ou tempo de indução (TI).

Com o aumento do TI, é constatado um rápido aumento da taxa de oxidação, do índice de peróxido, da absorção de oxigênio e da formação de voláteis.

O TI, expresso em horas, é determinado pela interseção de duas tangentes à curva de medida da condutividade elétrica, uma antes e outra depois de ocorrida a variação na condutividade, conforme visualizado na Figura 2.19.

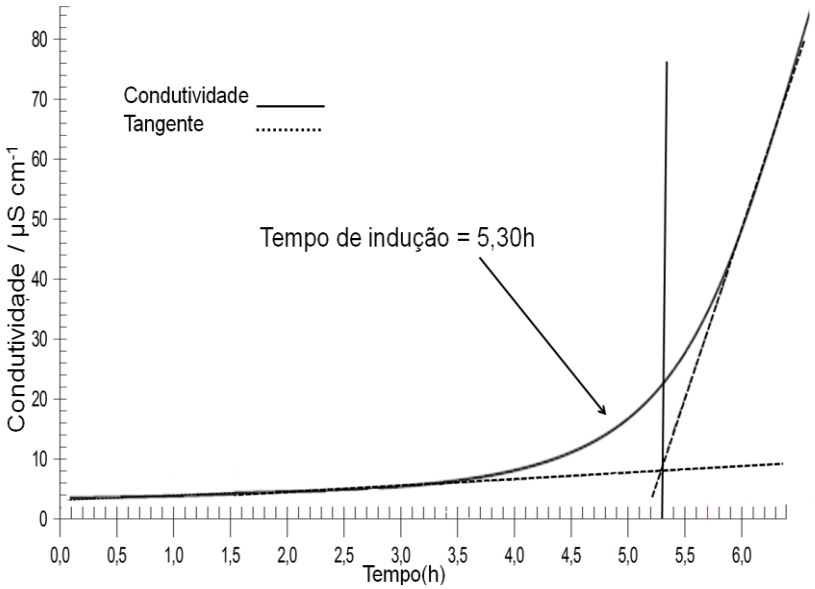


Figura 2.19: Gráfico gerado pelo ensaio Rancimat.

No Brasil, o tempo de indução definido pela ANP é de, no mínimo, 6 horas, sendo a mesma especificação adotada na Europa.

2.5.2 ANÁLISE TÉRMICA

Métodos de análise térmica foram desenvolvidos para estudos científicos das alterações nas propriedades físico-químicas de materiais que ocorrem durante o seu aquecimento (HAINES, 2002). A ação do calor em uma amostra (sólida ou líquida) provoca efeitos que variam de acordo com a natureza do material submetido ao aquecimento. Fenômenos como: fusão, dilatação, desidratação, oxidação, decomposição, entre outros, são características específicas de cada material, que podem ser utilizados em sua identificação.

O interesse na caracterização e quantificação de materiais e substâncias químicas têm sido alvo de intensa pesquisa desde o século XIX. As experiências de Le Chatelier, em 1887, que possibilitaram a caracterização dos constituintes da argila, pelo estudo do seu comportamento térmico durante o aquecimento são um marco histórico, pois abriram caminho para o desenvolvimento dos atuais métodos modernos de análise térmica (HARMELIN, 1968).

A definição de análise térmica, proposta por Mackenzie e adotada por ICTA e IUPAC, é que se trata de um grupo de técnicas, por meio das quais uma propriedade física ou química de uma substância é medida em função do tempo ou da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (GIOLITO & IONASHIRO, 1980; WENDLANDT, 1986) sob uma atmosfera específica (HAINES, 2002; MATOS & MACHADO, 2004). Esta definição implica que, para uma técnica térmica ser classificada como termoanalítica deve satisfazer ao mesmo tempo aos seguintes critérios: ser utilizada para a medição de uma propriedade física ou química, sendo esta medida expressa (direta ou indiretamente) em função da temperatura, e que esta medição seja realizada através de um programa controlado de temperatura (WENDLANDT, 1985).

Dentre as técnicas mais utilizadas tem-se: a Análise Termogravimétrica (TG), Análise Termogravimétrica Derivativa (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Dentre suas principais aplicações destacam-se: decomposição térmica, determinação de umidade e voláteis, oxidação térmica, estudos de parâmetros cinéticos (fusão, cristalização, pirólise, transição vítrea, energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem de reação).

2.5.2.1 MÉTODOS TÉRMICOS TRADICIONAIS

- Analises Termogravimétrica(TG) & Derivada Termogravimétrica(DTG)

A técnica termo-analítica em que é medida a massa de uma amostra em função da temperatura, enquanto a mesma é submetida a uma programação controlada, é chamada de análise termogravimétrica ou TG (DWECK, 1989).

A curva DTG ou Derivada Termogravimétrica representa a primeira derivada da curva TG em função do tempo. Ela representa a taxa de variação de massa em função do tempo (dm/dt) em cada ponto da curva TG. Quando ocorre uma transformação com variação de massa, os valores de dm/dt variam de zero até certo valor máximo, voltando a zero no final da transformação, o que resulta em um pico visualizado na curva DTG. Assim, os picos DTG respectivos às transformações que ocorrem, tornam mais fáceis sua identificação. É comum serem apresentados em um mesmo gráfico as curvas TG e DTG, de forma a facilitar as comparações e as determinações dos pontos de interesse. (CASTELLÓ, 2009).

Segundo IONASHIRO & GIOLITO (1980), dentre as vantagens da utilização da DTG está a indicação, com maior exatidão, das temperaturas referentes ao início e final de cada transformação e ao instante em que a velocidade de reação ou transformação é máxima. Os picos DTG permitem distinguir mais facilmente, as sucessivas reações que muitas vezes não estão de forma clara nas curvas TG. Embora a curva DTG apresente de forma mais clara as mesmas informações que a TG, como variação de massa e temperaturas de reação, em caso de reações de decomposição térmica que tenham uma etapa que ocorra à taxa constante de perda de massa, a curva DTG mostrará nesta etapa um patamar. (MATOS & MACHADO, 2004).

-Análise Térmica Diferencial (DTA) & Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise térmica diferencial (DTA) é a técnica pela qual é feita a medida da diferença de temperatura de uma amostra (T_a) e de um material de referência inerte (T_{ref}) em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura (WENDLANDT, 1986). A curva DTA apresenta os efeitos térmicos devidos às transformações endotérmicas ou exotérmicas que estão associadas a eventos decorrentes das

alterações químicas ou físicas da amostra. Os eventos são registrados e identificados na forma de picos, sendo que deve ser observado para cada equipamento e/ou software de análise, em qual direção os picos caracterizam eventos exotérmicos (T_{am}–T_{ref} >0) e ou endotérmicos (T_{am}–T_{ref} <0), informação esta que, em geral, é indicada no gráfico. (WENDLANDT, 1986; MATOS & MACHADO, 2004). A área dos picos DTA é proporcional à energia consumida ou liberada em cada transformação.

A Calorimetria Exploratoria Diferencial (DSC) é a técnica de análise térmica na qual se mede a energia que uma amostra consome ou libera por unidade de tempo em função da temperatura a que está sujeita durante a análise, ou em função do tempo no caso de análises isotérmicas. De forma análoga às medidas por DTA, a amostra e referência são submetidas à mesma programação de temperatura durante a análise e as transformações são identificadas por picos, cujas áreas representam a energia consumida ou liberada em cada transformação (DWECK, 2008).

Nas análises por DTA/DSC, as transições térmicas devido a transformações químicas e/ou físicas decorrentes das variações de temperatura durante a análise, são classificadas da seguinte forma (WENDLANDT, 1986).

- Transições de primeira ordem: são caracterizadas pela formação de picos nas curvas DTA/DSC (fusão, cristalização sublimação, decomposição, pirólise, combustão). A área do pico representa a variação de entalpia, sofrida pela amostra.

- Transições de segunda ordem: são acompanhadas de variação da capacidade calorífica, mas não apresentam necessariamente variações de entalpia, não gerando picos. A transição vítrea de materiais poliméricos é um exemplo clássico somente evidenciado nas curvas DTA e DSC, quando apresentam uma leve variação na linha base no sentido endotérmico.

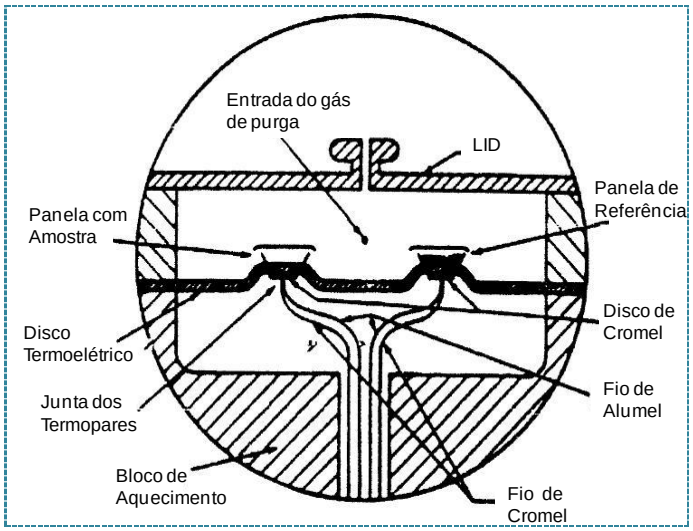
Os resultados das análises das curvas TG/DTG, DTA e DSC são complementares e, como tal, devem ser avaliados de forma conjunta, para melhor caracterização dos materiais. Isto porque as curvas TG/DTG fornecem informações apenas dos eventos térmicos relacionados a variações de massa, enquanto as curvas DTA e DSC estão associadas a transições térmicas independente de haver ou não perda de massa.

2.5.2.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL PRESSURIZADA

As análises por DSC em geral são realizadas em pressão atmosférica. Quando são realizadas sob pressão acima da atmosférica são denominadas análises por P-DSC. A câmara de aquecimento de um equipamento P-DSC é igual à de um equipamento DSC. A diferença é que, no caso do P-DSC, existe uma tampa especial para promover o aumento de pressão na célula, que é vedada por flanges.

No caso do equipamento utilizado na presente pesquisa, a amostra e o material de referência são colocados em panelinhas idênticas e posicionados sobre uma plataforma metálica (disco de cromel) que fica dentro da câmara de aquecimento. Da mesma forma que nas análises por DSC, usualmente utiliza-se como referência uma panelinha vazia, de material igual ao da panelinha da amostra. As panelinhas são de material inerte, de forma que não sofram nenhuma transformação física e/ou química nas condições experimentais das análises.

A célula é fechada e pressurizada com o gás de análise. Quando o gás é apenas alimentado no início da análise para promover o aumento de pressão fechando-se o sistema, a análise por P-DSC é dita estática. Se desejado, o gás pressurizado pode ser mantido em escoamento contínuo, dentro da célula. Neste caso trata-se de análise P-DSC dinâmica, na qual, quando se usa ar, a disponibilidade de oxigênio na fase gasosa é bem maior do que no caso do P-DSC estático, durante um mesmo tempo de análise.



Fonte: adaptado da TA INSTRUMENTS

Figura 2.20: Desenho esquemático com detalhes da célula de aquecimento do P-DSC.

O tipo de P-DSC mostrado na Figura 2.20, e que foi usado nos experimentos, é chamado de fluxo térmico, pois quando as temperaturas da referência e da amostra não são as mesmas, ocorre um fluxo térmico da de maior temperatura para a outra. As análises podem ser feitas de forma dinâmica (temperatura da câmara variável) ou de forma isotérmica. As curvas P-DSC obtidas nesse sistema mostram picos ascendentes que caracterizam eventos exotérmicos, enquanto os descendentes eventos endotérmicos (WENDLANDT, 1986).

A medida do valor correspondente a oxidação do material é feita através da determinação do tempo de indução oxidativa (OIT), medido em horas, que representa o tempo decorrido até o inicio da oxidação, quando é observado um pico exotérmico (MARCUS & BLAINE, 1997).

Tempo de indução oxidativa (OIT) é definido como o tempo até o início (*"onset"*) da oxidação de um material, quando o mesmo é exposto a um gás oxidante, a uma dada temperatura em condições isotérmicas. Segundo MARCUS & BLAINE (1997), deve ser considerado como um parâmetro cinético, pois é função de tempo e temperatura e não uma propriedade termodinâmica.

OIT é um parâmetro amplamente utilizado no controle de qualidade da estabilidade oxidativa de diversos materiais, como polímeros, óleos comestíveis, biodiesel e lubrificantes Desenvolvido por HOWARD & GIRLROY na década de 70, como procedimento de ensaio para amostras de polietileno, o OIT é um teste de envelhecimento acelerado que foi posteriormente transformado em norma ASTM D3895 - 07 para análise de poliolefinas por DSC (BLAINE, 1997-b).

2.5.2.3 APLICAÇÕES DE ANÁLISE TÉRMICA NO ESTUDO DE ÓLEOS VEGETAIS E BIODIESEL

Técnicas de análise térmica (AT) têm sido bastante utilizadas por pesquisadores, nos últimos anos, para monitorar a estabilidade de óleos vegetais, gorduras animais e biodiesel (TAN *et al*. 2002-a; JAIN *et al*., 2010).

Óleos e gorduras podem ser caracterizados utilizando técnicas de AT, quando várias propriedades podem ser aferidas como: comportamento termo-oxidativo, calor específico, energia de ativação da decomposição térmica, temperatura e entalpia de cristalização, a ação dos antioxidantes na estabilidade térmica de óleos, ponto de fusão e cristalização, e medições de tempo de indução (DWECK , 2004).

Segundo TAN & CHE MAN (2002), os ácidos graxos são muito propensos a transições térmicas induzidas pelas variações de temperaturas (aquecimento/resfriamento). Como estas transições envolvem mudanças na capacidade calorífica em função da temperatura, a análise pela técnica DSC se apresenta como a mais indicada.

Como a reação de oxidação é exotérmica, as medidas de mudanças de entalpia por análise térmica podem ser utilizadas no monitoramento da estabilidade oxidativa de óleos vegetais (KOWALSKI, 1989). Outra justificativa para a utilização desta técnica é que, como a reação de oxidação de ácidos graxos, em presença de excesso de um gás oxidante (oxigênio ou ar), pode ser tratada como uma aparente reação de primeira ordem, o DSC que mede os efeitos térmicos é a técnica mais indicada para este estudo (KOWALSKI *et al*, 2000).

Com os avanços das últimas décadas na área de instrumentação analítica, o número de trabalhos científicos propondo métodos por DSC ou P-DSC para avaliação da oxidação de ácidos graxos aumentou sensivelmente.

A partir de 1970, a técnica de AT começou a ser utilizada como método de oxidação acelerada em óleos vegetais e gorduras animais. CROSS (1970) realizou estudo comparando o método DSC e o método AOM obtendo uma aceitável correlação de resultados. HASSEL (1976), o primeiro a utilizar a técnica P-DSC (modo isotérmico com purga de oxigênio), conseguiu uma correlação linear melhor do que com o DSC, na comparação de resultados com o AOM (apud TAN & CHE MAN, 2002; KOWALSKI, 1989).

TAN *et al* (1999) estudaram a estabilidade a oxidação dos óleos de milho, palma e soja usando a técnica DSC em condições sub-ambiente (- 30 ºC a – 80 ºC). Foram determinadas, por DSC, as temperaturas dos picos de cristalização e a variação da entalpia dos respectivos óleos. Estes parâmetros, obtidos por DSC, foram correlacionados com os resultados obtidos pelos métodos analíticos clássicos (% ácidos graxos livres, índice de iodo, índice de peróxidos) utilizando o índice de correlação de Pearson, calculado pelo software SAS / STAT (versão 6,08). Segundo os autores, os resultados apresentaram uma boa correlação, indicando que o DSC pode ser utilizado como um método alternativo para a avaliação da estabilidade oxidativa de óleos.

Em outro trabalho (TAN, 2002-a), foi estudada a estabilidade oxidativa de doze amostras de óleos de diferentes oleaginosas, utilizando a técnica DSC, em diferentes condições isotérmicas (110 ºC, 120 ºC, 130 ºC e 140 ºC). Os resultados obtidos foram comparados com os valores de OSI obtidos pelo método Cd 12b-92 - AOCS. Foi encontrada uma correlação aceitável entre os resultados das duas técnicas, indicando, novamente, que o DSC é uma técnica confiável na avaliação de óleos de diferentes composições químicas.

LITWINIENKO (2000; 1999) monitorou por DSC a oxidação de ácidos graxos insaturados (oléico, linoléico, linolénico e erúcico) e**,** também, de ácidos graxos saturados (lauríco, mirístico, palmítico e esteárico) e seus respectivos ésteres etílicos pela determinação dos parâmetros cinéticos segundo o método Ozawa-Flynn-Wall. Os resultados obtidos por DSC para os ácidos graxos insaturados indicaram que a sua estabilidade oxidativa é menor se comparada aos seus ésteres etílicos, confirmando que a estabilidade oxidativa depende do número de ligações duplas e do tamanho cadeia de carbonos. Já para os ácidos graxos saturados (C12-C18), a oxidação não está correlacionada com o comprimento da cadeia.

DUNN (2005) avaliou, por P-DSC, a eficácia de antioxidantes, quatro sintéticos e um natural em aumentar a resistência à oxidação do biodiesel. As análises foram conduzidas no modo estático (fluxo de gás zero) e modo dinâmico o (fluxo de gás positivo) a uma pressão de 290psi (2000 kPa), sob uma atmosfera de ar. O autor conclui que a técnica de análise P-DSC pode ser empregada para avaliar a atividade antioxidante de aditivos em aumentar a estabilidade à oxidação de biodiesel obtido a partir da transesterificação de óleo de soja com metanol. Foi observado que as temperaturas de indução de oxidação (OIT) obtidas pelo modo

estático, foram maiores que as obtidas pelo modo dinâmico. Este fato foi atribuido às condições do modo estático que diminuem a difusão do oxigênio durante a reação com a amostra. Tanto no modo estático como no dinâmico, os antioxidantes sintéticos PG, BHA e BHT foram mais eficazes do que o α-tocoferol em aumentar a temperatura de oxidação (OIT) em concentrações de até 5000 $mg.kg^{-1}$. Já o TBHQ foi o antioxidante mais efetivo em concentrações de até 3000 $mg.kg^{-1}$.

Estudos reforçam as vantagens da utilização do P-DSC quando comparado ao DSC. A principal delas é que, com a célula de alta pressão hermeticamente fechada, a perda dos compostos voláteis diminui, como, por exemplo, o antioxidante. Além disto, a pressão do gás oxidante (oxigênio/ar) ajustada de forma a exceder pressão ambiente acelera a velocidade de reação da oxidação, permitindo uma análise mais rápida (SHARMA & STIPANOVIC, 2003).

KOWALSKI e colaboradores (1989, 1993, 1995, 1997, 2000), ao longo de anos, desenvolveram extenso estudo utilizando a técnica P-DSC na avaliação da estabilidade oxidativa e dos parâmetros cinéticos de óleos vegetais e, em alguns casos, com a adição de antioxidantes sintéticos. Segundo os autores**,** o P-DSC isotérmico é mais adequado aos estudos de oxidação lipídica do que o DSC não isotérmico. Os resultados mostraram que a técnica P-DSC pode ser utilizada para avaliar a estabilidade oxidativa e os parâmetros cinéticos de óleos com ou sem antioxidantes.

Atualmente, com a necessidade das indústrias em avaliar a qualidade do biodiesel, o desenvolvimento de técnicas de análise rápidas e confiáveis, para esta finalidade, torna-se necessário. Neste sentido, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos utilizando a análise térmica (POLAVKA *et al, 2005*; ARAIN *et al*, 2009*;* MOSER, 2009; RAMALHO *et al*, 2011). Nestes trabalhos são comparados os resultados obtidos utilizando o equipamento Rancimat, segundo a norma EN 14112, para a determinação da estabilidade à oxidação, com os obtidos utilizando as técnicas DSC ou P-DSC. Em todos os trabalhos é enfatizada a coerência entre os resultados obtidos pelas técnicas de análise térmica, quando comparado aos resultados obtidos pelo Rancimat.

Estudos realizados para a avaliação da oxidação de óleos por DSC (OSTROWSKA-LIGEZA & KOWALSKI, 2010) e por P-DSC (KOWALSKI, *et al*, 2004) foram comparados com

os resultados obtidos pelo Rancimat. Apesar de ter sido possível estabelecer conclusões semelhantes a partir das correlações entre os métodos termoanalíticos e o Rancimat, os resultados obtidos por DSC, embora qualitativamente consistentes, não foram tão bons quanto os obtidos pelo P-DSC.

RUDNIK *et al* (2001) estudaram a estabilidade oxidativa de amostras de óleo de linhaça, com a adição de diferentes antioxidantes, comparando os resultados do método clássico de análise (índice de peróxido) e do equipamento Rancimat, com as técnicas TG, DSC dinâmico e DSC isotérmico. As análises foram realizadas utilizando oxigênio como gás de purga, da temperatura ambiente até 300 ºC. O DSC isotérmico usou isoterma de 2 horas a 130 ºC. Os resultados obtidos pelas técnicas termoanaliticas tiveram boa correlação com os do método de titulação clássica e, também, com os do Rancimat, indicando que esta técnica pode ser utilizada tanto na avaliação da estabilidade oxidativa de óleos vegetais, como, também, para avaliar a eficiência de diferentes antioxidantes.

TAVARES *et al* (2011) estudaram a estabilidade oxidativa do biodiesel de girassol etílico por P-DSC e pelo Método Rancimat, comparando a eficiência dos antioxidantes butil-hidroxitolueno (BHT) e t-butilhidroquinona (TBHQ). Os resultados obtidos pelo método Rancimat e pela técnica P-DSC foram consistentes, indicando um melhor desempenho do TBHQ em relação ao BHT em aumentar a estabilidade do biodiesel analisado. Entretanto, os autores salientam que os diferentes mecanismos de oxidação envolvidos e a estrutura química dos antioxidantes interferem na correlação entre os métodos. Por outro lado, os consideram complementares, e que uso de ambas as técnicas pode ajudar a esclarecer o processo de oxidação.

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 BIODIESEL

Nesta pesquisa foi estudado o comportamento oxidativo de duas amostras de biodiesel (B-100), obtidas por rota metílica (BSMT) e rota etílica (BSET), ambas produzidas a partir da conversão do óleo de soja pela reação de transesterificacão. As amostras são procedentes de plantas brasileiras: o BSET foi produzido pela empresa Fertibom Ind. LTDA (Catanduva/SP) e o BSMT pela usina de Biodiesel da PETROBRAS (Candeias-Salvador/BA). As amostras analisadas não continham antioxidantes e foram acondicionadas em embalagens plásticas dentro de um freezer até o início dos trabalhos.

Na Tabela 3.1, são apresentados os resultados das análises de caracterização das amostras de BSET e BSMT. Estas análises foram realizadas pelo laboratório do Centro de Pesquisas da Petrobrás (Cenpes) de acordo com a resolução ANP nº 7, de 19.3.2008, que estabelece as especificações para o biodiesel (B-100). Exceto para a estabilidade à oxidação, todos os resultados estão dentro das especificações da ANP.

3.1.2 ANTIOXIDANTES

Com o propósito de avaliar a influência da composição química dos antioxidantes nas análises do P-DSC e na correlação deste método de análise com o Rancimat, foram utilizados quatro diferentes tipos de aditivos sintéticos comerciais. Estes antioxidantes, referenciados nesta dissertação apenas pelo seu componente principal, são representativos das principais famílias dos produtos comerciais disponíveis, atualmente, no mercado. Os antioxidantes avaliados, cuja as estruturas químicas são apresentadas na Tabela 3.2, foram os seguintes:

- Antioxidante fenólico: 2,6-di-terc-butilfenol (>50%); fenol (<1%); 2-terc-butilfenol (< 10%); 4-terc-butilfenol (< 10%); 2,4-di-terc-butifenol (< 2%); e 2,4,6-tri-terc-butilfenol (< 20%).

- Antioxidante bisfenólico : 2,2’-metileno-bis (4-metil-6-terc-butil fenol) (pureza: 97%)

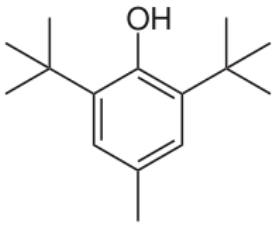
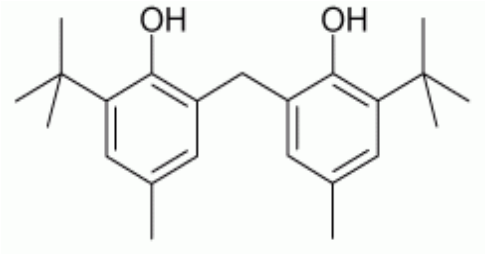
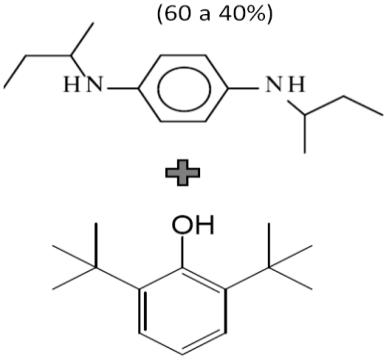
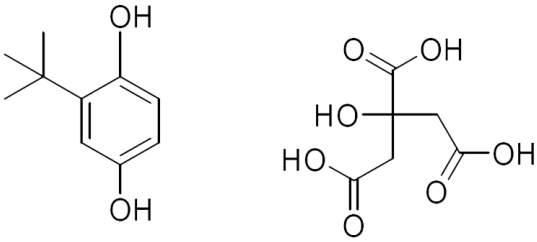
- Antioxidante fenol+amina: N,N'-di-sec-butil-p-fenilenodiamina (60% a 40%); 2,6-di-terc-butilfenol (<40%); 2,4,6 tri-terc-butilfenol (< 10%); 2 terc-butilfenol (< 10%); fenol (< 1%); e xileno (< 5%).

- Antioxidante hidroquinona + ácido orgânico: mistura sinergista de antioxidante fenólico primário e um agente quelante com a seguinte composição: 2-tert-butil-hidroquinona (>20%); acetato de butila (<30%); dietileno glicol monobutil éter (>30%); ácido cítrico (<5%) , e aditivos (<10%).

Tabela 3.1: Caracterização do biodiesel de soja (etílico/metílico)

Característica		Unidade	Método	Limite ANP	Biodiesel de Soja	
					BSET	BSMT
Aparência	Aspecto	-	visual	LII	LII	LII
Volatilidade	Massa específica a 20°C	kg/m³	ASTM D 4052	anotar	876,4	882,1
	Ponto de fulgor	ºC	ASTM D 93	100 mín	129	138
	Destilação 90% vol. Recuperados	ºC	ASTM D 1160	360 máx	ND	ND
Fluidez	Viscosidade cinemática a 40ºC	cSt (mm²/s)	ASTM D 445	anotar	4,389	4,1391
	Ponto de entupimento de filtro a frio	ºC	ASTM D 6371	[b]	-9	-7
Composição	Ester linolênico	% massa			ND	ND
	Teor de éster	% massa	CENPES	Anotar	96,8	96,87
	Enxofre total	mg/kg	ASTM D 5453	Anotar	1,3	1,8
Combustão	Resíduo de carbono dos 100% destilados	% massa	ASTM D 524	0,1 máx	0	0
	Número de cetano	-	ASTM D 613	Anotar	-	-
	Cinzas sulfatadas	% massa		0,02 máx	0,000	0,001
Corrosão	Corrosividade ao cobre, 3h, 50ºC	-	ASTM D 130	1 máx	1 b	1 a
Contaminantes	Água e Sedimentos	% volume	ASTM D 2709	0,05 máx	ND	ND
	Sódio + Potássio	mg/kg	EN 14108/14109	10 máx	1,9 / < 1,0	< 1,0 / < 1,0
	Cálcio + Magnésio	mg/kg	EN 14538	Anotar	< 1,0 / < 1,0	< 1,0 / < 1,0
	Fósforo	mg/kg	Plasma/CENPES	Anotar	1,8	< 1,0
	Glicerina livre	% massa	ASTM D 6594	0,02 máx	< 0,01	< 0,01
	Glicerina total	% massa	NBR 15344	0,38 máx	0,239	0,20
	Glicerina total	% massa	ASTM D6584	0,38 máx	0,22	0,23
	Monoglicerídeos	% massa	ASTM D 6594	Anotar	0,64	0,60
	Diglicerídeos	% massa	ASTM D 6594	Anotar	0,24	0,16
	Triglicerídeos	% massa	ASTM D 6594 / CENPES	Anotar	0,16	0,11
	Metanol ou Etanol	% massa	CENPES	0,5 máx	< 0,01	0,02
	Contaminação total	mg/kg	EN 12662	Anotar	ND	4,5
Índice de acidez		mg KOH/g	ASTM D 664	0,8 máx	0,22	0,4
Índice de iodo		g/100 g	EN 14111		120	127
Estabilidade à oxidação a 110ºC		h	EN 14112	Min. 6 h	**5,72**	**4,42**
Água por Karl Fischer		mg/kg	ASTM D6304		168	453

Tabela 3.2:Estrutura molecular e propriedades físico-químicas dos antioxidantes utilizados

ESTRUTURA MOLECULAR	PROPRIEDADES FÍSICAS
 2,6-di-tert-butil, 4-metil fenol **FENÓLICO**	Aspecto: Líquido amarelo c/ odor característico Ponto de fulgor: 120 a 122 °C Ponto de ebulição: 224 a 264 °C Densidade: 0,94 +/- 0,01 g/ml / 20 °C Solúvel em água, metanol e acetona Pressão de vapor : 3,0 – 3,2 hPa (20 °C)
 2,2'-metileno-bis (4-metil-6-tert-butil fenol **BISFENÓLICO**	Aspecto: Pó branco com odor característico Ponto de Fusão: 125 a 130 °C Ponto de ebulição: 185 °C a 0,1 hPa Densidade: 1,04 g/ml / 20 °C Solubilidade: acetona, etanol, acetato de etila e água (0,001 g/l a 20 °C) Ponto de fulgor: 198 °C Temperatura de auto-ignicão: 355 °C Pressão de vapor: 0,00013 hPa a 50 °C
N,N'-Di-sec-butil-p-fenilenodiamina (60 a 40%)  2,6-Di-tert-butilfenol **FENOL + AMINA**	Aspecto: Líquido âmbar a vermelho Densidade: 0,95 g/ml / 20 °C Viscosidade a 40°C : 14 cSt Ponto de fulgor : 100 °C Ponto de congelamento **:** < - 14 °C
 **HIDROQUINONA + AC. ORGÂNICO**	Aspecto: Liquido amarelo com odor caracterísitco Ponto de fulgor : 46 °C Ponto de ebulição: 175 °C Densidade: 0,989 g/ml / 25 °C

3.1.3 MISTURAS AVALIADAS

Para a primeira parte do trabalho, foi realizado um estudo do efeito da concentração dos antioxidantes no biodiesel. Amostras de biodiesel (B-100) foram preparadas contendo concentrações de 250 $mg.kg^{-1}$, 500 $mg.kg^{-1}$ e 1000 $mg.kg^{-1}$ de cada um dos aditivos testados.

Em frasco âmbar foram preparadas, utilizando balança analítica Sartorius (modelo TE 214), 10g de cada mistura de biodiesel e antioxidante, para cada concentração testada. As análises destas misturas foram realizadas, de forma imediata e simultânea, no equipamento Rancimat e no P-DSC no mesmo dia em que cada mistura foi preparada.

Na segunda parte do estudo, foi realizado um acompanhamento da variação percentual da eficácia dos antioxidantes, durante o tempo de estogagem das misturas de biodiesel/antioxidante. Para estes ensaios de armazenamento foram preparadas, também utilizando balança analítica, 90g de amostra de mistura de biodiesel com cada um dos antioxidantes testados, na concentração de 500 mg kg^{-1}.

Da mistura original preparada, 10g foram utilizadas para as análises no P-DSC e no Rancimat, realizadas de forma imediata e simultânea. A mistura restante foi dividida em quatro frascos âmbar, de 20mL de capacidade, preenchidos totalmente. Os frascos, mantidos fechados durante todo o tempo de armazenagem, foram acondicionados em uma sala à temperatura de 23 ºC ± 1 ºC. Foram feitas análises das amostras de cada frasco no P-DSC e no Rancimat, de forma simultânea, a cada 30 dias, pelo período de quatro meses consecutivos.

Foi adotada, na identificação das amostras, nomenclatura própria, com o objetivo de preservar o anonimato dos nomes comerciais e fabricantes dos respectivos antioxidantes, conforme Tabela 3.3:

Tabela 3.3: Identificação das amostras analisadas.

ROTA ETÍLICA	ROTA METÍLICA
BSET + fenólico (250, 500, 1000 $mg.kg^{-1}$)	BSMT + fenólico (250, 500, 1000 $mg.kg^{-1}$)
BSET + bisfenólico (250, 500, 1000 $mg.kg^{-1}$)	BMET + bisfenólico (250, 500, 1000 $mg.kg^{-1}$)
BSET + fenol/amina (250, 500, 1000 $mg.kg^{-1}$)	BMET + fenol/amina (250, 500, 1000 $mg.kg^{-1}$)
BSET + hidroquinona (250, 500, 1000 $mg.kg^{-1}$)	BSMT + hidroquinona (250, 500, 1000 $mg.kg^{-1}$)

3.2 MÉTODOS DE ANÁLISE

3.2.1 ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTG e DTA)

As análises térmicas por TG/DTG e DTA do biodiesel puro e dos antioxidantes puros, foram realizadas no analisador simultâneo TG-DTA modelo SDT 2960 da TA Instruments. Foram utilizadas panelinhas abertas de platina (110µL), amostra e referência idênticas e de mesma capacidade. O equipamento (Figura 3.1) foi previamente calibrado, com os mesmos tipos de panelinhas, utilizando procedimentos indicados pelo fabricante.

Cerca de 4,000 mg (± 0,2 mg) de amostra foram utilizadas para a análise do biodiesel puro e dos antioxidantes puros. As condições experimentais utilizadas para todas as amostras foram: análise dinâmica da temperatura ambiente até 800 ºC, usando taxa de aquecimento de 10 $^{o}C.min^{-1}$. Para as análises dos biodiesel, foi utilizado ar sintético como gás de arraste (vazão: $100mL.min^{-1}$). Para os antioxidantes, foram feitas análises em nitrogênio e ar sintético, também utilizando a mesma vazão de $100mL.min^{-1}$.

Todos os gráficos obtidos foram tratados utilizando o software Universal Analysis da TA Instruments. A temperatura de *onset* de perda de massa foi feita na curva TG, a partir da intersecção da linha tangente à curva TG em que não havia perda de massa e a linha tangente à parte de máxima taxa de perda de massa, usando no software como pontos limites, o início da variação de massa mostrada pela curva DTG e o ponto máximo do pico DTG (DWECK, 2004). As análises em modo dinâmico (TG/DTA) foram realizadas no laboratório de análise térmica da EQ/UFRJ.

Figura 3.1: Analisador simultâneo TG-DTA modelo SDT 2960 da TA Instruments.

3.2.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL PRESSURIZADA (P-DSC)

Os experimentos de análise térmica das misturas de biodiesel com antioxidante foram conduzidos no calorímetro exploratório diferencial pressurizado modelo P-DSC Q-20 da TA Instruments, conforme Figura 3.2. Foi realizada a calibração do equipamento utilizando índio como o metal padrão.

Figura 3.2: Vista superior externa da câmara de aquecimento do P-DSC, mod. Q-20.

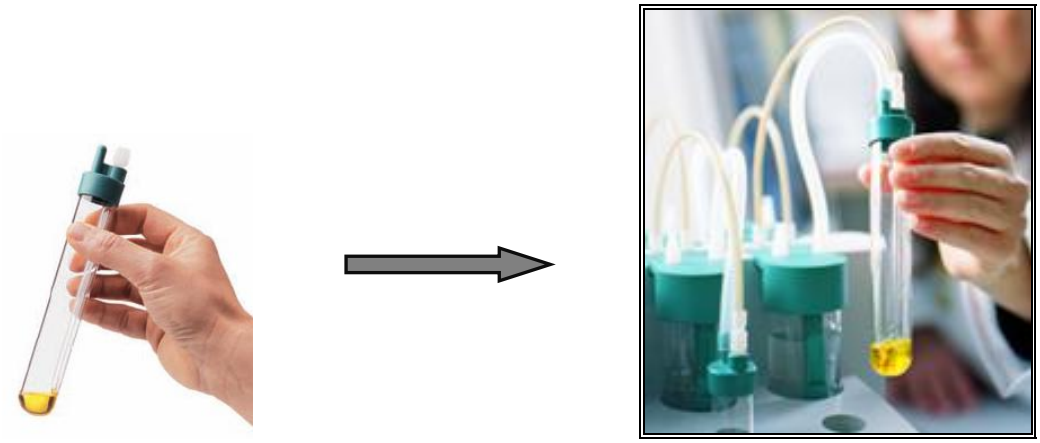
Cerca de 3,000 mg (± 0,2 mg) de amostra foram utilizadas em cada análise. As análises foram realizadas utilizando panelinha aberta de platina (110µL), amostra e referência. Após o posicionamento das panelinhas dentro da câmara de aquecimento, a célula do P-DSC foi selada e pressurizada utilizando atmosfera de ar sintético, até 80 psi (551 kPa). As condições experimentais foram as seguintes: condições do modo estático, que permitem uma melhor diferenciação dos tempos de indução oxidativa do que no caso dinâmico; aquecimento inicial das amostras da temperatura ambiente até 110 ^{o}C a uma taxa de aquecimento de 10°C.min^{-1}, e isoterma a 110°C, até oxidação do material.

Os dados experimentais foram analisados usando o software Universal Analysis da TA Instruments, pelo qual foi determinado o *"onset"* de oxidação. O valor do tempo de indução oxidativa (OIT), que corresponde ao *onset* do pico de degradação, foi determinado a partir da intersecção da linha tangente à linha de base inicial e a linha tangente à parte ascendente do pico DSC de máxima taxa de oxidação, por ser, segundo Blaine (BLAINE *et al.*, 1997-a), a forma mais comum de se calcular o valor de OIT. As análises de modo estático (P-DSC) foram realizadas no LabEST/COPPE/UFRJ.

3.2.3 RANCIMAT

O estudo da estabilidade oxidativa das misturas de biodiesel com antioxidantes foi realizado segundo a norma EN 14112, metodologia oficial adotada pela ANP, utilizando o equipamento Rancimat modelo 743, da marca Metrohm.

Utilizando pipeta Pasteur de plástico, foram pesados em um tubo de reação, utilizado no equipamento Rancimat, 3,000 g ± 0,010g da mistura de biodiesel e antioxidante, em balança analítica Sartorius. O tubo de reação com amostra foi colocado no bloco de aquecimento do equipamento (Figura 3.3) segundo a metodologia descrita na norma EN 14112. Também foi realizada análise do biodiesel B-100 sem a adição de antioxidantes. Os ensaios de estabilidade oxidativa realizados no equipamento Rancimat, feitos no mínimo em duplicata, foram realizados no Laboratório de Avaliação de Estabilidade de Biodiesel da EQ/UFRJ.



(a) (b)

Figura 3.3: Tubo de reação com amostra(a) e bloco de aquecimento do Rancimat (b).

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos, os resultados obtidos das análises de caracterização por termogravimetria para os dois tipos de biodiesel puro usados neste estudo e, também, para os antioxidantes utilizados.

Também são avaliados os resultados dos ensaios de oxidação acelerada para as amostras de biodiesel com e sem a adição de antioxidantes. Para isto foram realizadas as determinações do tempo de indução dos biodiesel puro e das misturas biodiesel/antioxidante utilizando o equipamento Rancimat, segundo a norma EN 14112, como também a análise de decomposição por P-DSC.

Em uma primeira etapa, foram realizadas análises para a avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel (B-100) em presença de quatro diferentes oxidantes, em concentrações de 250 mg kg^{-1}, 500 mg kg^{-1} e 1000 mg kg^{-1}. As concentrações utilizadas foram escolhidas da seguinte forma: um teor médio (500 mg kg^{-1}), definido a partir dos teores indicados pelos fabricantes dos aditivos utilizados. Para as demais concentrações, foi estabelecido um teor duas vezes menor e outro teor duas vezes maior em relação ao teor médio definido.

Em uma segunda etapa, foi realizado o acompanhamento da variação percentual da eficácia dos antioxidantes, durante o tempo de estogagem, com leituras regulares a cada 30 dias pelo período de quatro meses. A partir da análise dos resultados experimentais da primeira etapa do trabalho, foi escolhida a concentração de 500 mg kg^{-1} para os ensaios da estabilidade oxidativa durante o armazenamento do produto. As misturas do BSET com todos os antioxidantes testados, apresentaram um valor de TI, para o teor de 250 mg kg^{-1}, acima do mínimo definido para a especificação da estabilidade oxidativa do biodiesel, mas o mesmo não aconteceu para as misturas com o BSMT. Por isto foi definida, para esta fase do estudo, a concentração de 500 mg kg^{-1} de forma que os dois biodiesel atendam a especificação da ANP para o tempo de indução oxidativa.

4.1 Caracterização térmica do biodiesel de soja puro

4.1.1 Análise térmica do biodiesel de soja metílico e etílico (TG / DTA)

Para conhecer o comportamento térmico das amostras de biodiesel de soja puro (BSET e BSMT) foram realizadas análises termogravimétricas e análises térmicas diferenciais em atmosfera de ar sintético, cujas curvas TG, DTG e DTA são apresentadas nas Figuras 4.1 a 4.4, pois se desejava observar o seu comportamento térmico em ambiente oxidante.

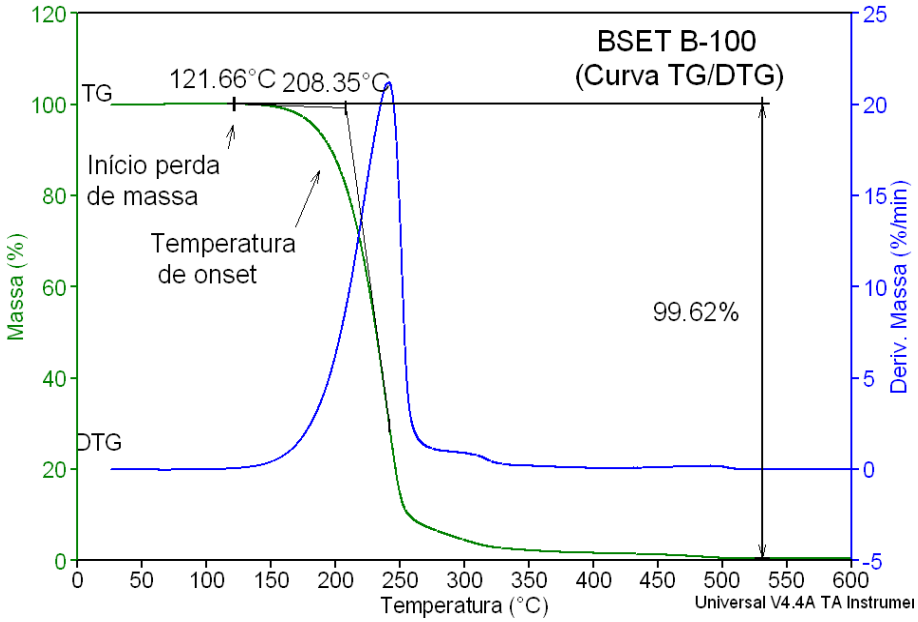


Figura 4.1: Curvas TG/DTG do BSET, sem antioxidantes, em ar sintético.

Conforme observado na curva TG, com melhor visualização na curva DTG, a amostra BSET B-100 (Figura 4.1) apresenta início de perda de massa a partir de 122 ^{o}C com uma temperatura de *onset* de perda de massa de 208 ^{o}C. A partir de 260 ^{o}C, inicia-se uma segunda etapa de perda de massa seguida de outras com taxas de perda de massa bem menores, devido à combustão do material carbonoso residual formado durante a pirólise, que termina, segundo a curva DTG, a 530 ^{o}C.

Nas curvas TG/DTG da amostra BSMT B-100 (Figura 4.2), o início da perda de massa ocorre a 113 ^{o}C, com temperatura de *onset* de 204 ^{o}C. As perdas de massa devido à queima do material carbonoso residual se iniciam a 250 ^{o}C e terminam a 495 ^{o}C.

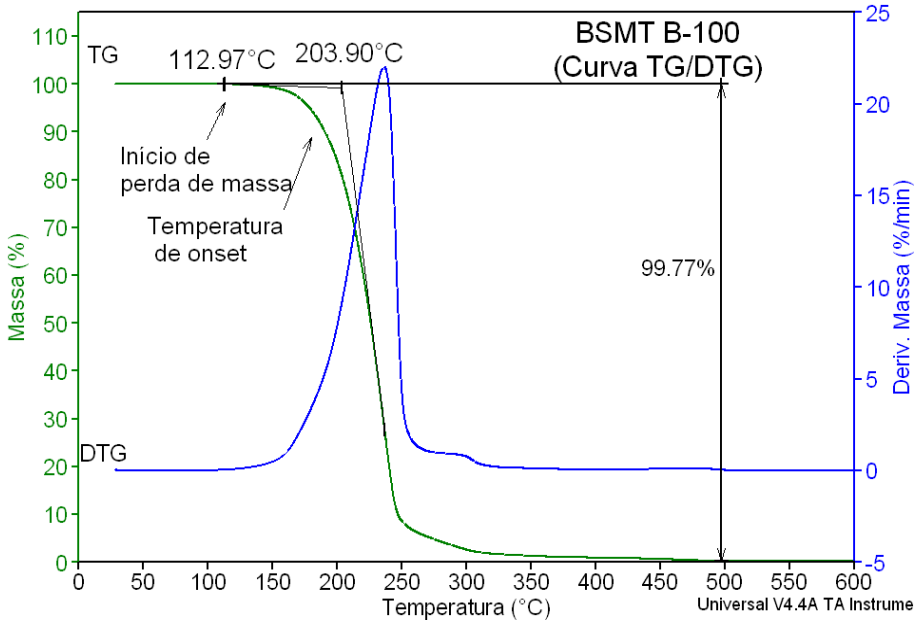


Figura 4.2: Curvas TG/DTG do BSMT, sem antioxidantes, em ar sintético.

Conforme visto na sobreposição das curvas TG/DTG e DTA dos biodiesel, mostrada na Figura 4.3, os perfis das curvas DTA das amostras do BSET e do BSMT são semelhantes.

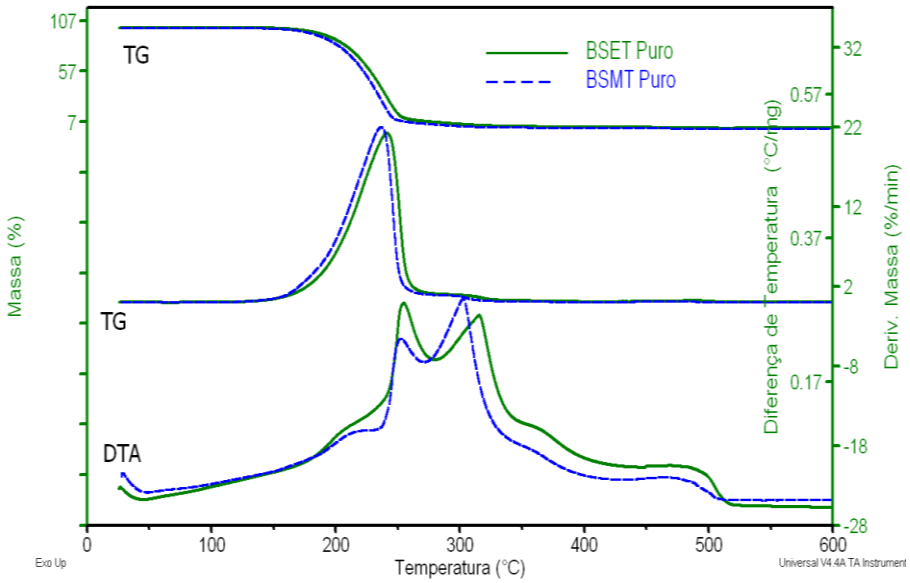


Figura 4.3: Sobreposição da curvas TG/ DTG e DTA das amostras de biodiesel em ar sintético.

Observa-se que os picos da curva DTA não coincidem com os da curva TG/DTG o que indica que diferentes efeitos térmicos estão ocorrendo, simultaneamente, em função da temperatura (Dweck, 2008). Primeiro, há uma grande perda de massa, observada na curva TG, que acontece de forma rápida, com o efeito resultante exotérmico baixo, sugerindo que

nas condições de análise, em ambos os casos, houve uma volatilização e pirólise seguida de combustão dos gases gerados durante a análise. Cabe observar que, após a primeira etapa de perda de massa, visualizada na curva TG/DTG, foram formados resíduos carbonosos que foram queimados em temperaturas mais altas, vista na curva DTA.

As etapas de volatilização/pirólise iniciais são endotérmicas. Como nas curvas DTA é observado apenas o efeito térmico resultante, por estar havendo significativa perda de massa por volatilização/pirólise, conforme visto na curva DTG, é observado na curva DTA um pequeno pico exotérmico na faixa de 190 ºC e 240 ºC, indicando o início simultâneo do processo de combustão. Com o aumento da temperatura, é bem maior o efeito exotérmico como observado nas curvas DTA.

Pelos resultados da TG/DTG é observado que o BSMT é um pouco menos estável termicamente, pois a sua volatilização/pirólise começa em 113 ºC, enquanto que para o BSET este efeito é visualizado a partir de 122 ºC. Tal fato é confirmado pelos resultados de oxidação acelerada apresentados no item 4.1.2.

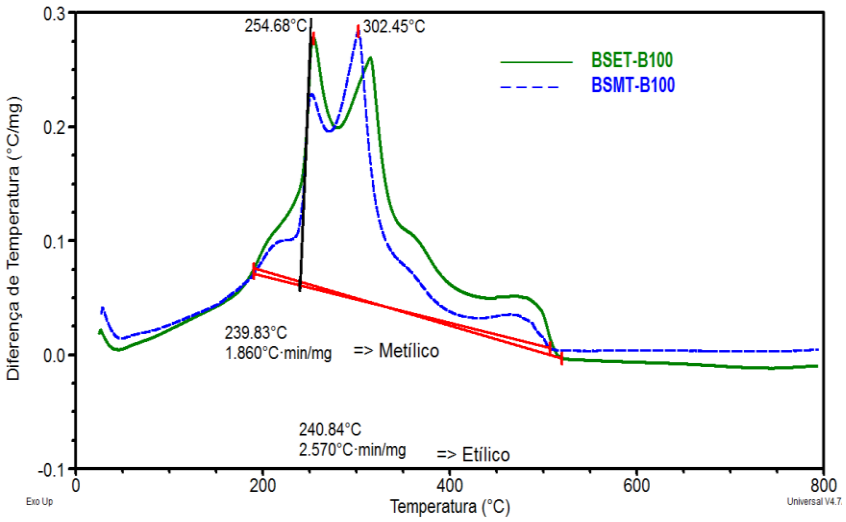


Figura 4.4: Sobreposição da curvas DTA das amostras de biodiesel em ar sintético.

Observa-se pela sobreposição das curvas DTA, Figura 4.4, que a área total dos picos exotérmicos DTA resultantes vistos no gráfico do BSET é um pouco maior do que no BSMT, o que indica que a energia resultante liberada por unidade de massa na combustão do BSET foi maior do que o BSMT.

4.1.2 Resultados da oxidação acelerada (P-DSC e Rancimat)

Com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica e oxidativa das amostras de biodiesel puro, foram realizados ensaios de oxidação acelerada utilizando o equipamento Rancimat e a técnica P-DSC. Os perfis das curvas P-DSC estático das amostras BSET e BEMT são apresentados nas Figuras 4.5 e 4.6, e os valores das análises do tempo de indução (TI) obtidos pelo Rancimat na Tabela 4.1.

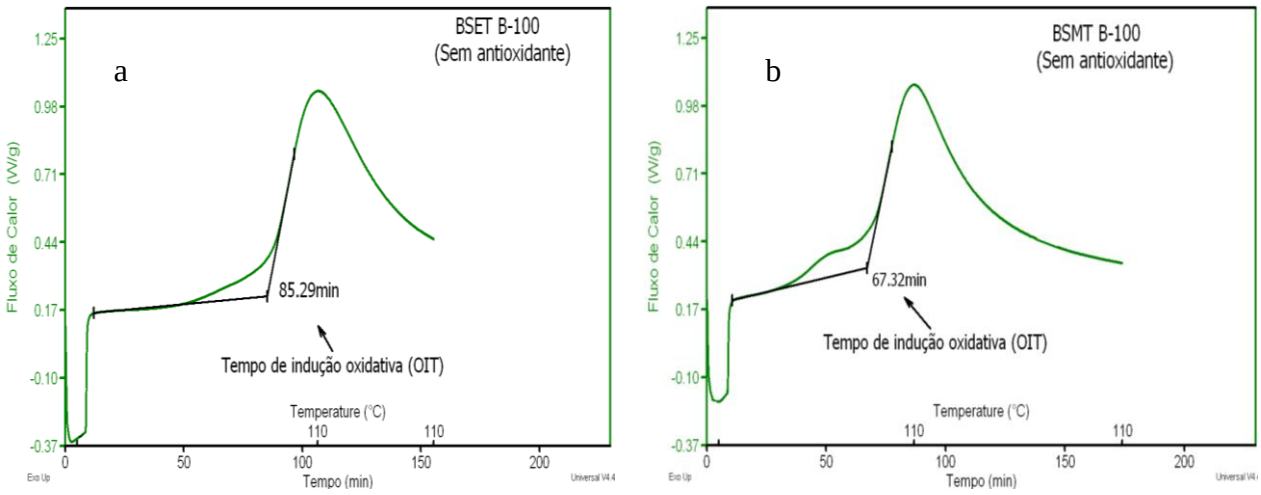


Figura 4.5: Curvas P-DSC do BSET (a) e do BSMT (b) em ar sintético .

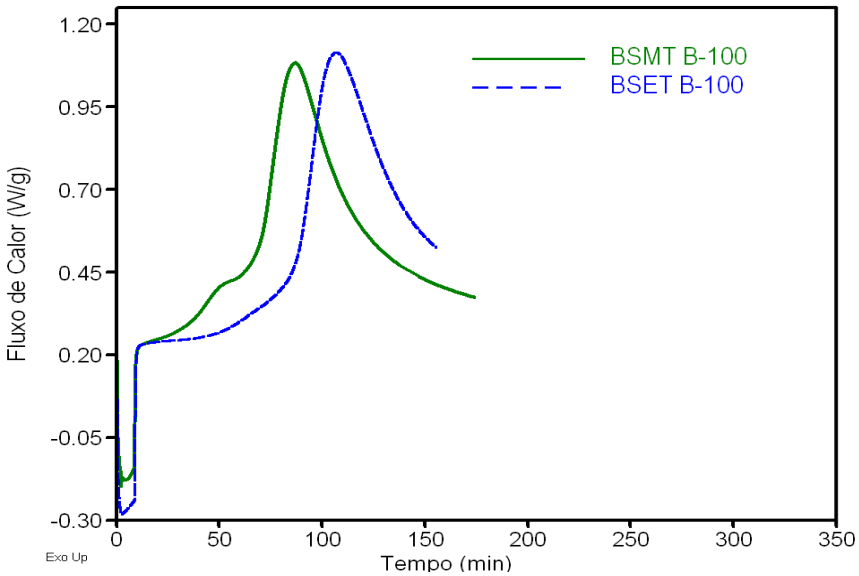


Figura 4.6: Sobreposição da curvas P-DSC do BSET (B-100) e BSMT (B-100) em ar sintético.

Tabela 4.1: Resultado das análises do biodiesel por PDSC e por Rancimat.

AMOSTRA	P-DSC - OIT(h)			RANCIMAT - TI(h			
	medida		média	medida			média
BSET B-100	1,36	1,48	1,42	5,65	6,0	5,53	5,73
BSMT B-100	1,09	1,15	1,12	4,59	4,39	4,27	4,42

Pode-se observar, a partir dos resultados experimentais das amostras de biodiesel, que o BSET apresentou maior resistência termo-oxidativa, nestas condições de análise, que o BSMT, tanto nas análises por P-DSC como por Rancimat.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ANTIOXIDANTES PUROS

O comportamento térmico dos antioxidantes foi estudado por TG/DTG e DTA. O objetivo foi obter mais informações sobre sua estabilidade térmica em função da temperatura. Estes resultados foram utilizados para explicar as diferenças entre os resultados obtidos quando as técnicas P-DSC e Rancimat foram comparados entre si. Para isto, foram realizadas, respectivamente, corridas termogravimétricas dinâmicas em nitrogênio e ar sintético, sendo as curvas TG/DTG e DTA, para cada antioxidante, apresentadas e discutidas a seguir.

a) ANTIOXIDANTE BISFENÓLICO

Na Figura 4.7 e 4.8 estão representados os gráficos das análises térmicas do antioxidante bisfenólico, em nitrogênio e ar sintético, respectivamente.

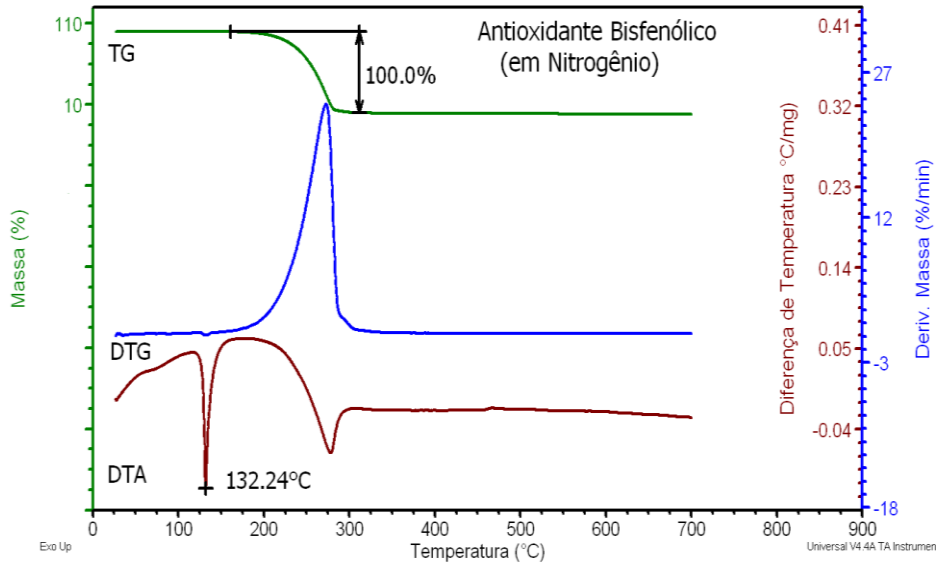


Figura 4.7: Curvas TG/DTG/DTA do antioxidante bisfenólico em nitrogênio.

Na análise em nitrogênio, Figura 4.7, a curva TG apresenta uma única etapa de perda de massa, atribuída à volatilização e/ou pirólise do antioxidante. Tal fato, pode ser confirmado pelo pico endotérmico visualizado nas curvas DTG/DTA na faixa entre 150 °C até 310 °C, sendo 242 °C a temperatura de *onset* da perda de massa. Na curva DTA observa-se, ainda, um evento com *onset* em 132 °C, sendo uma indicação de fusão, pois trata-se de um pico endotérmico agudo em uma região em que a massa não está variando nas curvas TG/DTG.

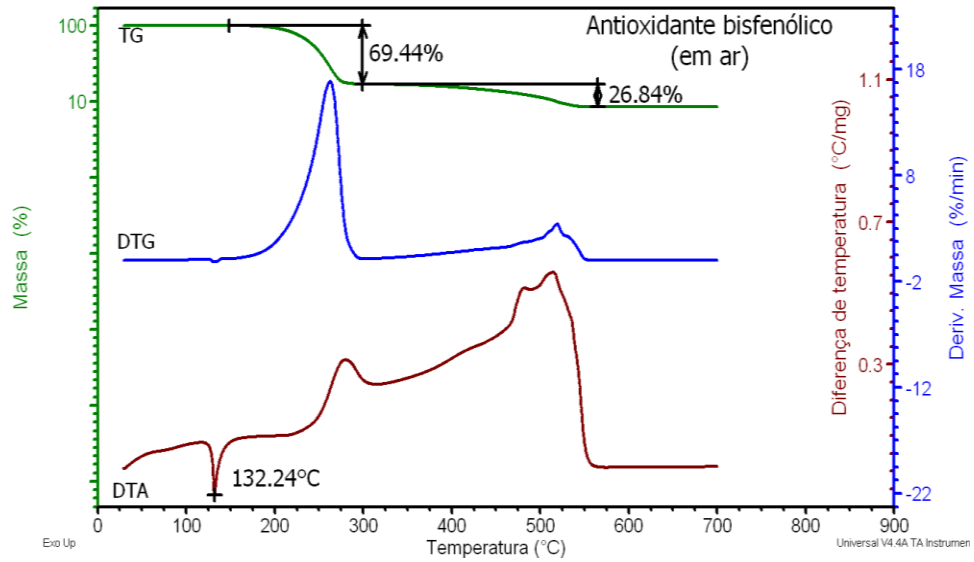


Figura 4.8: Curvas TG/DTG/DTA do antioxidante bisfenólico em ar sintético.

Na análise em ar sintético (Figura 4.8), as curvas TG/DTG e DTA apresentaram diferenças significativas em relação às curvas obtidas em nitrogênio. A curva TG apresenta duas etapas de perda de massa, a primeira na faixa entre 150 °C até 300 °C e, a segunda, na faixa entre 325 °C até 565 °C. Além disto, a temperatura de *onset* da perda de massa é menor, 228 °C. Verifica-se que**,** após a etapa de fusão, que ocorre antes da decomposição em ar, as perdas de massa são exotérmicas.

Na Figura 4.9 é apresentada a sobreposição das curvas TG/DTG e DTA do antioxidante bisfenólico, em nitrogênio e ar como gases de purga.

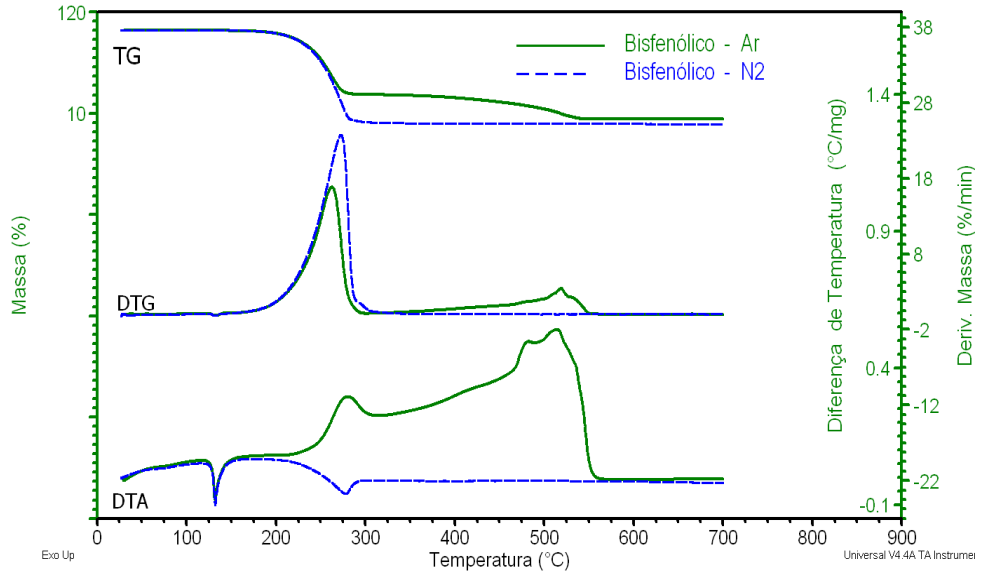


Figura 4.9: Sobreposição das curvas TG/DTG/DTA do antioxidante bisfenólico em ar e nitrogênio.

Observa-se, pelas curvas TG e DTG, que, em ar sintético, o antioxidante começa a se volatilizar ou pirolisar com perdas de massa iniciais que ocorrem de forma muito semelhante a que é vista em nitrogênio. Mas com o aumento de temperatura o comportamento de perda de massa é totalmente diferente. No caso da análise em ar, essa primeira etapa de perda de massa é menor formando um subproduto intermediário a 300 ^{o}C, que só se decompõe a maiores temperaturas.

Esta mudança de comportamento, após o início da perda de massa, é também observada nas curvas DTA respectivas, onde é vista a inversão dos efeitos térmicos após iniciada a perda de massa. O primeiro evento térmico endotérmico, na curva em nitrogênio, se transforma em evento térmico exotérmico na curva em ar sintético, indicando que está ocorrendo uma oxidação. Também é observado que, acima de 300 ^{o}C, ocorre outro fenômeno exotérmico apenas na análise em ar, indicando ser devido à combustão do produto intermediário formado.

b) **ANTIOXIDANTE FENOL +AMINA**

Observa-se nas Figuras 4.10 e 4.11 que o perfil das curvas TG/DTG do antioxidante em questão é muito similar em sua grande parte, tanto em ar como em nitrogênio, exceção feita na parte final de perda de massa onde, aparentemente, as condições oxidantes formaram algum produto residual carbonoso que se decompõe à temperaturas acima de 200 ^{o}C.

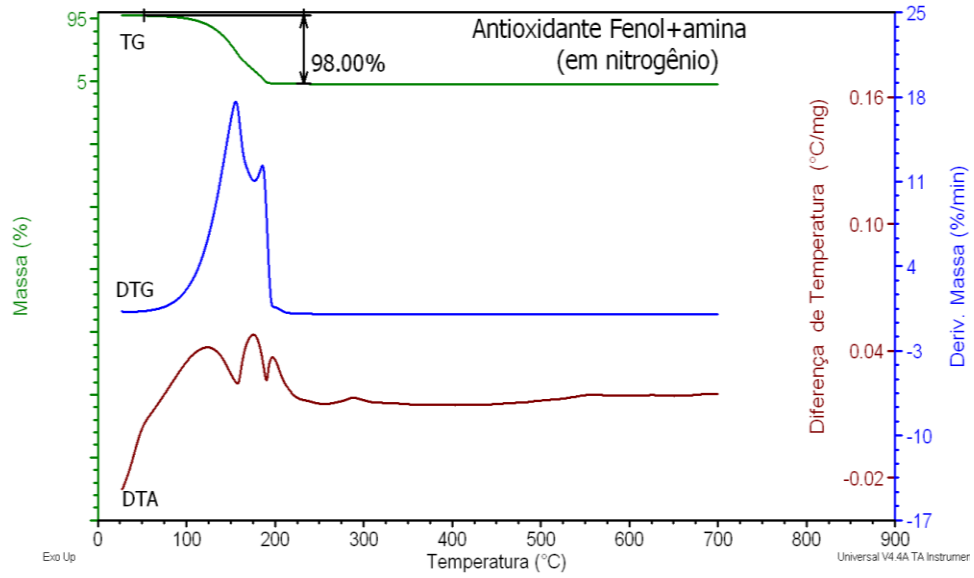


Figura 4.10: Curvas TG/DTG/DTA do antioxidante fenol+amina em nitrogênio.

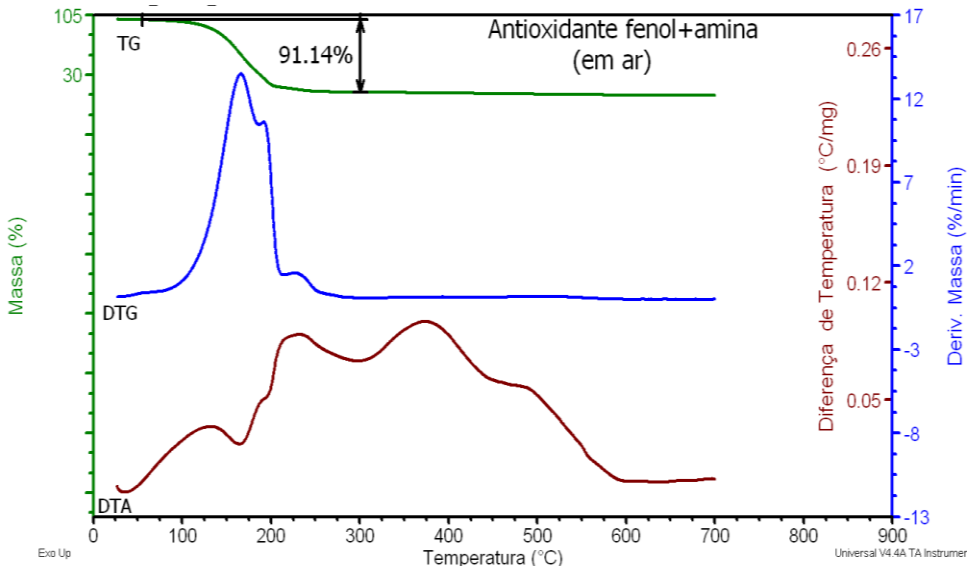


Figura 4.11: Curvas TG/DTG/DTA do antioxidante fenol+amina em ar sintético.

Pelas curvas DTG, em nitrogênio, observa-se que ocorrem duas etapas principais de perda de massa que se superpõem, provavelmente decorrentes da volatilização e/ou pirólise dos dois principais componentes, visto que os respectivos picos DTA são endotérmicos. Em ar, além dessas etapas, ocorre uma terceira etapa com perda de massa bem menor, caracterizada por um terceiro pico DTG superposto ao segundo, provavelmente decorrente de

um composto intermediário formado em pequeno teor. Estas perdas ocorrem na faixa de 55 ºC a 300 ºC, para o ar sintético, e na faixa 52 ºC a 232 ºC para o nitrogênio.

Pela sobreposição das curvas TG/DTG e DTA, mostradas na Figura 4.12, observa-se pelos picos DTA respectivos que, em nitrogênio e em ar, a primeira etapa de perda de massa mostra-se endotérmica. Por outro lado, em ar, a segunda etapa de perda de massa que era endotérmica em atmosfera de nitrogênio passa a ter característica exotérmica. Tudo indica que se trata de uma oxidação do componente mais estável, que se decompôs a maiores temperaturas. Na curva DTA em ar, observa-se, novamente, a exemplo da análise em ar do antioxidante anterior (bisfenólico), que o produto intermediário formado só se decompõe e entra em combustão em uma faixa de temperatura mais alta, apresentando um significativo efeito exotérmico.

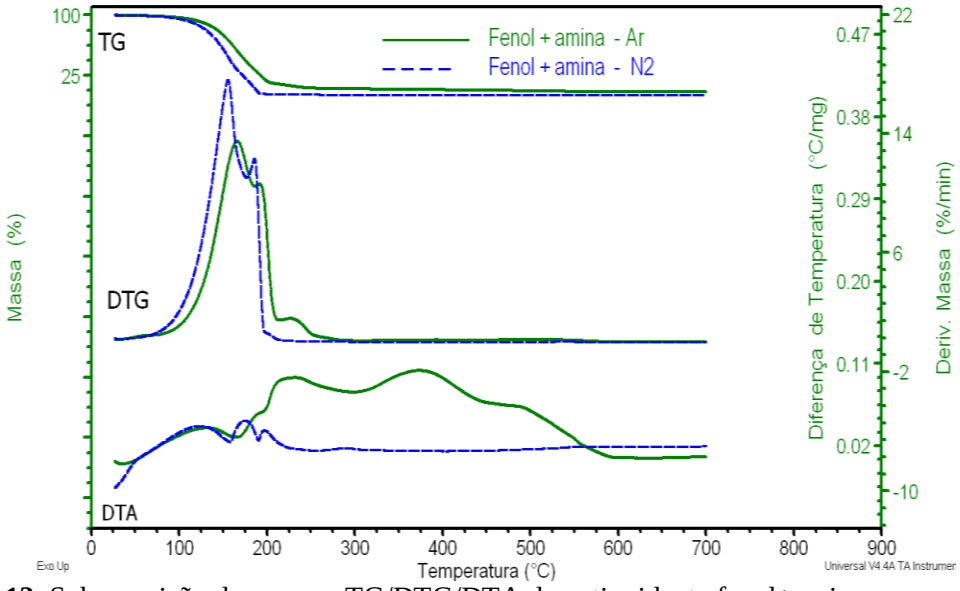


Figura 4.12: Sobreposição das curvas TG/DTG/DTA do antioxidante fenol+amina em ar e nitrogênio.

c) **Antioxidante fenólico**

Conforme visualizado nas Figuras 4.13 e 4.14, o antioxidante fenólico apresenta o mesmo perfil, em presença de ar e nitrogênio, para as curvas TG/DTG e DTA.

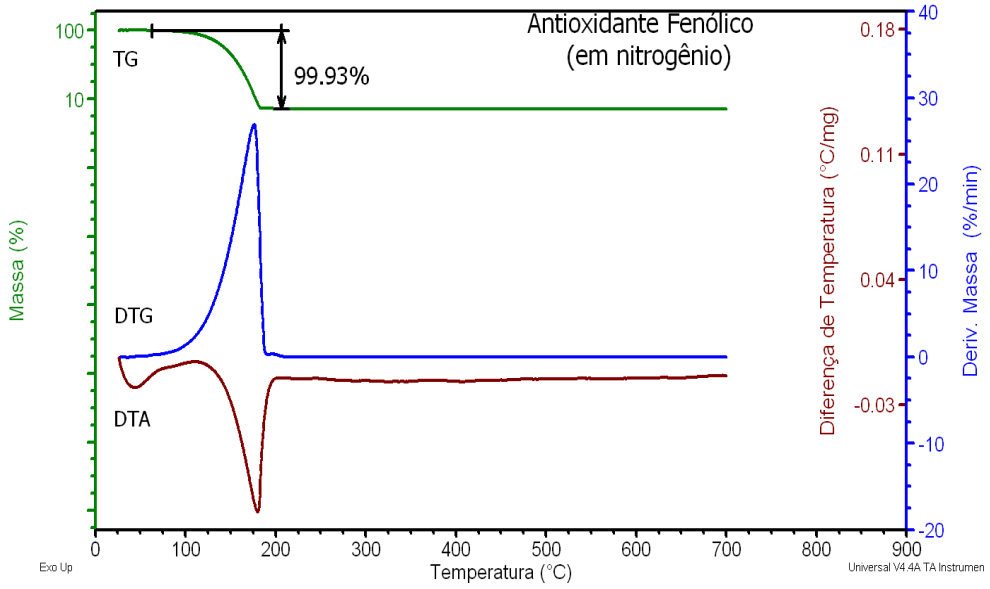


Figura 4.13: Curvas TG/DTG/DTA do antioxidante fenólico em nitrogênio.

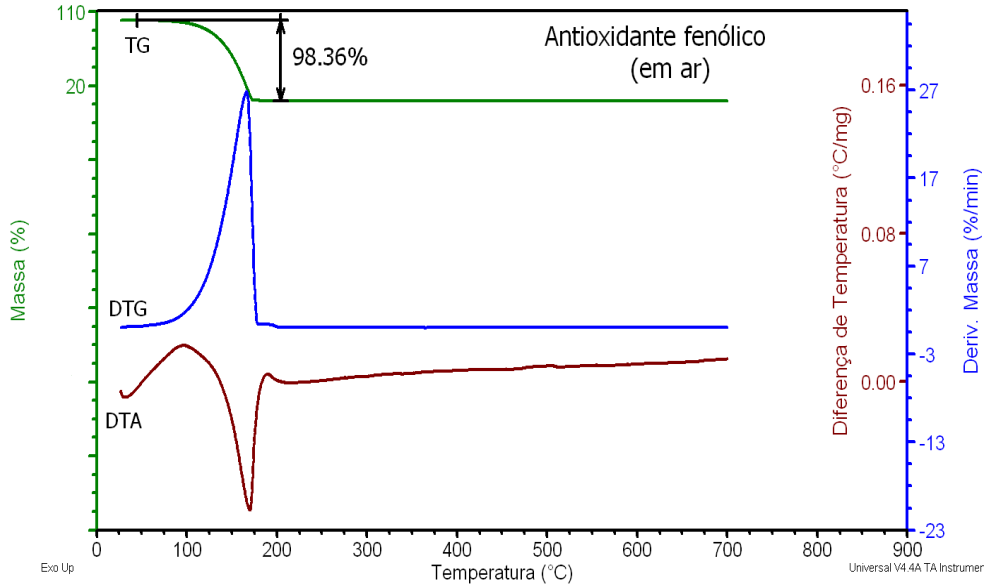


Figura 4.14: Curvas TG/DTG/DTA do antioxidante fenólico em ar sintético.

As curvas TG, em ambas as atmosferas, apresentam uma única etapa de perda de massa, provavelmente devido à volatilização e/ou pirólise do antioxidante. Estas perdas de massa ocorrem em faixas muito próximas, de 55 ºC a 205 ºC em nitrogênio e de 45 ºC a 204 ºC em ar sintético, indicando ligeira ação oxidante do meio na aceleração de sua volatilização ou decomposição térmica. Na curva DTA, é visualizado um efeito endotérmico, em função da pirólise ou decomposição.

As diferenças observadas entre as curvas em ar e nitrogênio, melhor visualizadas pela sobreposição das duas análises (Figura 4.15), são que, em ar, o pico DTG da etapa principal de perda de massa ocorre em uma faixa de temperatura ligeiramente menor do que em nitrogênio, conforme Tabela 4.2. No início desta etapa de perda de massa observa-se que ocorreu uma leve oxidação, visualizada pela diferença do comportamento da curva DTA em ar, que apresenta pequeno efeito exotérmico em relação à curva DTA em nitrogênio. Tal fato pode ter acelerado o início da volatilização e/ou pirólise, que ocorre em ambos os casos.

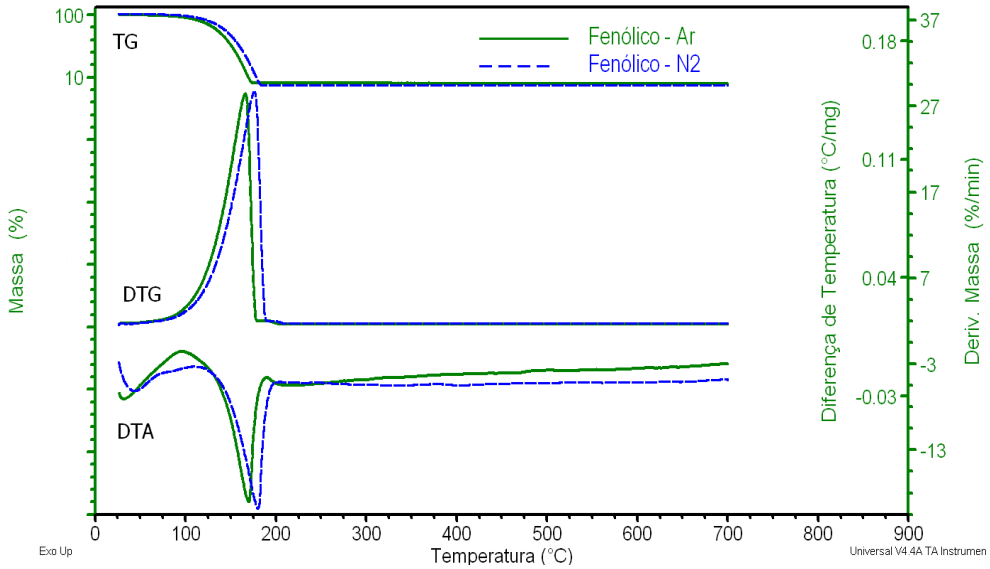


Figura 4.15: Sobreposição das curvas TG/DTG/DTA do antioxidante fenólico em ar e nitrogênio.

d) **ANTIOXIDANTE HIDROQUINONA+ÁCIDO ORGÂNICO**

Nas Figuras 4.16 e 4.17 estão representados os gráficos das análises térmicas do antioxidante hidroquinona+ácido orgânico, em nitrogênio e ar, respectivamente.

As curvas TG/DTG, tanto em nitrogênio quanto em ar, apresentam semelhanças em seu perfil. Ocorrem duas perdas de massa, a primeira, bem definida, termina em 90 ^{o}C em nitrogênio, e, em ar ,em 85 ^{o}C. Nota-se um grande percentual de perda de massa, antes de 100 ^{o}C, correspondendo a 17,79% e 18,97%, respectivamente, para as atmosferas em nitrogênio e ar .

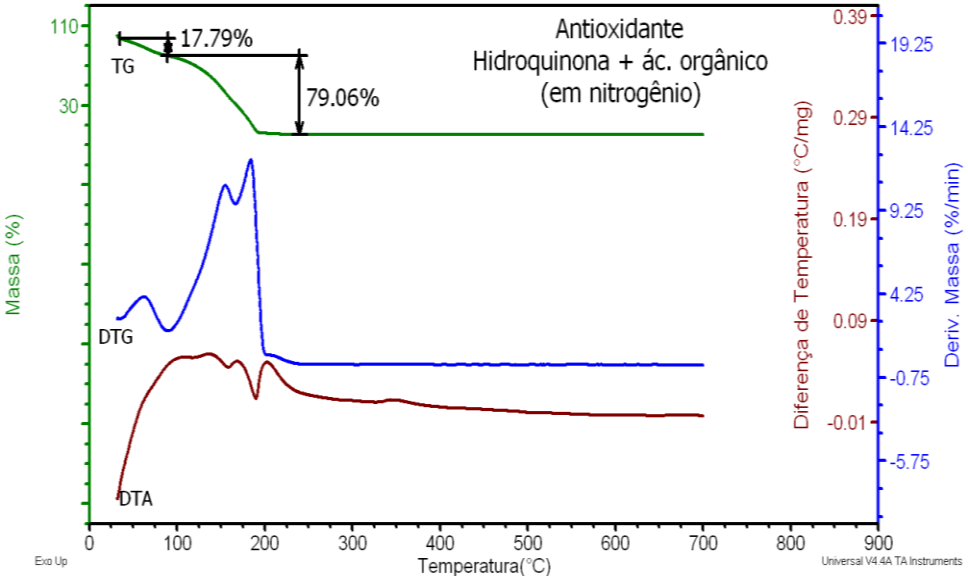


Figura 4.16: Curvas TG/DTG/DTA do antioxidante hidroquinona+ác. orgânico em nitrogênio.

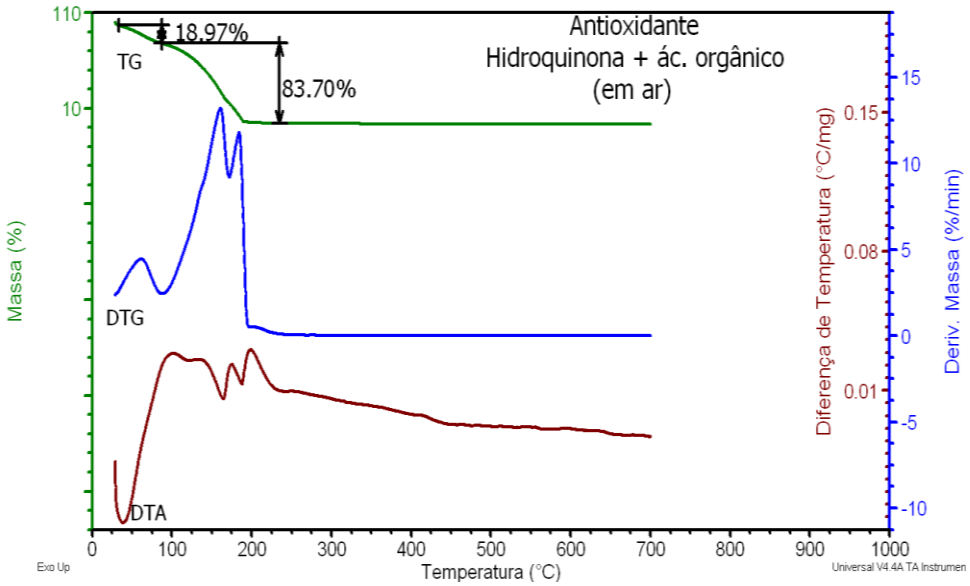


Figura 4.17: Curvas TG/DTG/DTA do antioxidante hidroquinona+ác. orgânico em ar sintético.

Na segunda fase de perda de massa observada na curva TG, ocorre um somatório de duas etapas de perdas de massa superpostas, visualizadas pela curva DTG, devido à volatilização e/ou à pirólise dos componentes ainda presentes. Os valores, correspondentes às perdas de massa nesta fase, são de 79,1% que ocorre na faixa de 90 ^{o}C a 245 ^{o}C em nitrogênio, e de 83,7%, para a faixa de 90 ^{o}C a 290 ^{o}C em ar.

É interessante ressaltar que há uma inversão dos tamanhos dos picos DTG gerados nesta segunda etapa de perda, fato também visualizado na curva DTA. Pela sobreposição das curvas TG/DTG e DTA das análises em ar e nitrogênio, mostrada na Figura 4.18, fica mais fácil esta visualização mostrando que a presença de ar favorece a primeira etapa de perda de massa dessa fase.

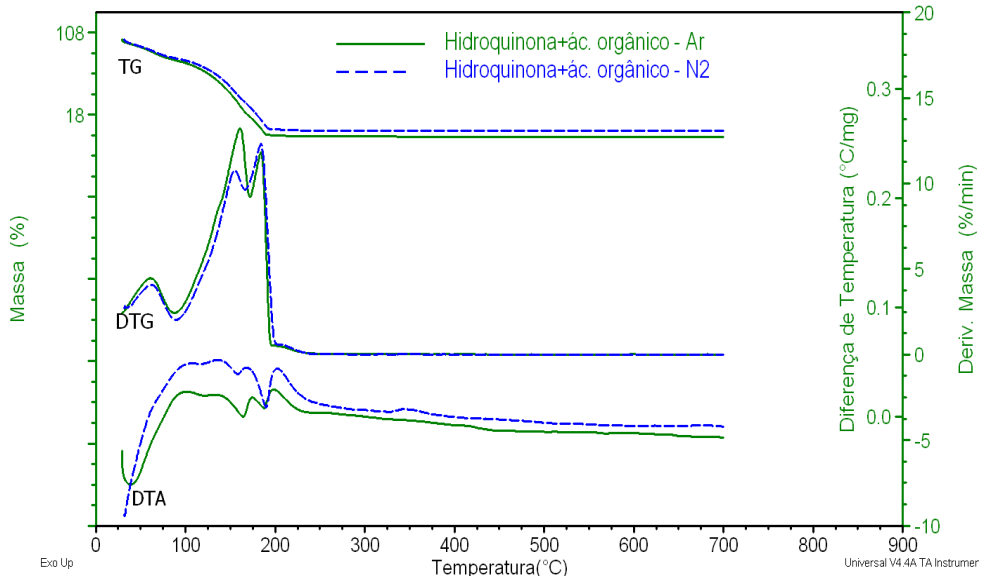


Figura 4.18: Sobreposição das curvas TG/DTG/DTA do antioxidante hidroquinona+ácido orgânico em ar e nitrogênio.

Visando a avaliação de sua estabilidade térmica em cada atmosfera, nas Figuras 4.19 e 4.20, estão apresentadas as sobreposições das curvas TG/DTG e DTA, para os quatro antioxidantes, obtidas utilizando nitrogênio e ar como gases de purga, respectivamente. As temperaturas de *onset* da primeira etapa de perda de massa, observadas para os antioxidantes nas duas atmosferas são mostradas na Tabela 4.2.

Conforme observado, nas análises em ambas atmosferas, o antioxidante hidroquinona + acido orgânico apresenta um pico na curva DTG que termina antes de 100 °C. Tal comportamento pode ser atribuído à perda de componentes de alta volatilidade, possivelmente o acetato de butila que também entra em sua composição, fato que não é observado na análise dos demais antioxidantes. Esta liberação de produtos voláteis, provavelmente, também ocorre durante as análises por P-DSC, e por Rancimat, cuja temperatura de operação é 110 ^{o}C.

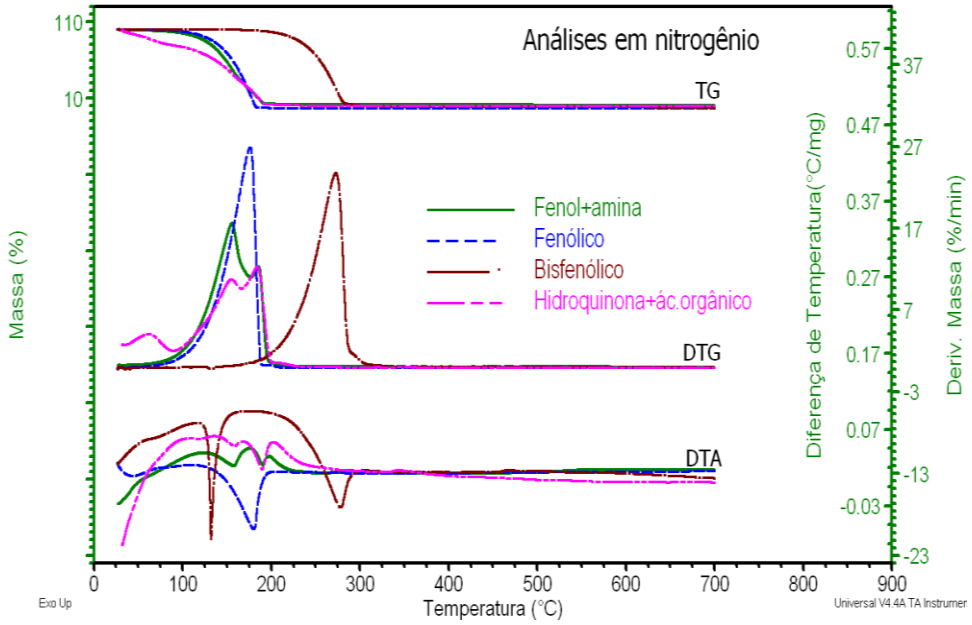


Figura 4.19: Sobreposição das curvas TG/DTG/DTA dos antioxidantes em nitrogênio.

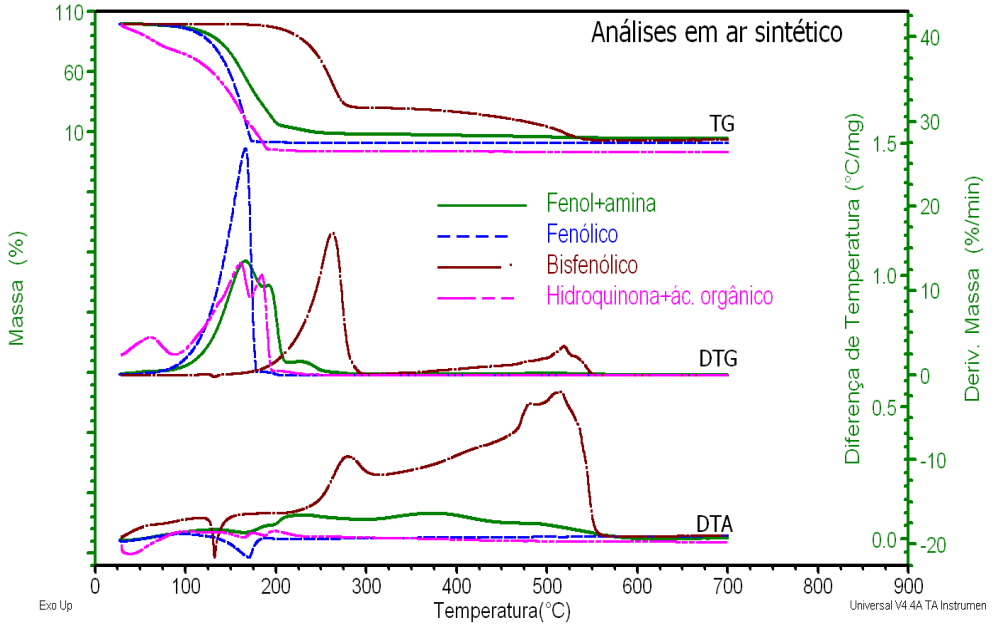


Figura 4.20: Sobreposição das curvas TG/DTG/DTA dos antioxidantes em ar sintético.

Pela Tabela 4.2, a ordem de estabilidade térmica entre os oxidantes é a mesma na presença de nitrogênio ou ar. Porém, para este último, as perdas de massa iniciam-se a temperaturas inferiores às ocorridas nas análises em ambiente inerte, indicando a formação de produtos de oxidação mais voláteis.

Tabela 4.2: Temperatura de *onset* dos antioxidantes em ar sintético e N_2 (em ^oC).

	GAS DE ARRASTE	
ANTIOXIDANTE	AR	NITROGÊNIO
FENOL+AMINA	126	141
BISFENÓLICO	228	242
FENÓLICO	134	144
ÁC. ORG + HIDROQUINONA	30	32

Como pode ser observado na Figura 4.21, que mostra com maior detalhe as fases iniciais das curvas TG, a 80 º C, o antioxidante hidroquinona + ácido orgânico apresenta uma perda de cerca de 20,0% de sua massa inicial, enquanto os antioxidante fenólico e o fenol + amina perderam, respectivamente, 1,0% e 1,5%. O antioxidante bisfenólico mostra um leve aumento na massa (0,1%), devido a uma provável oxidação.

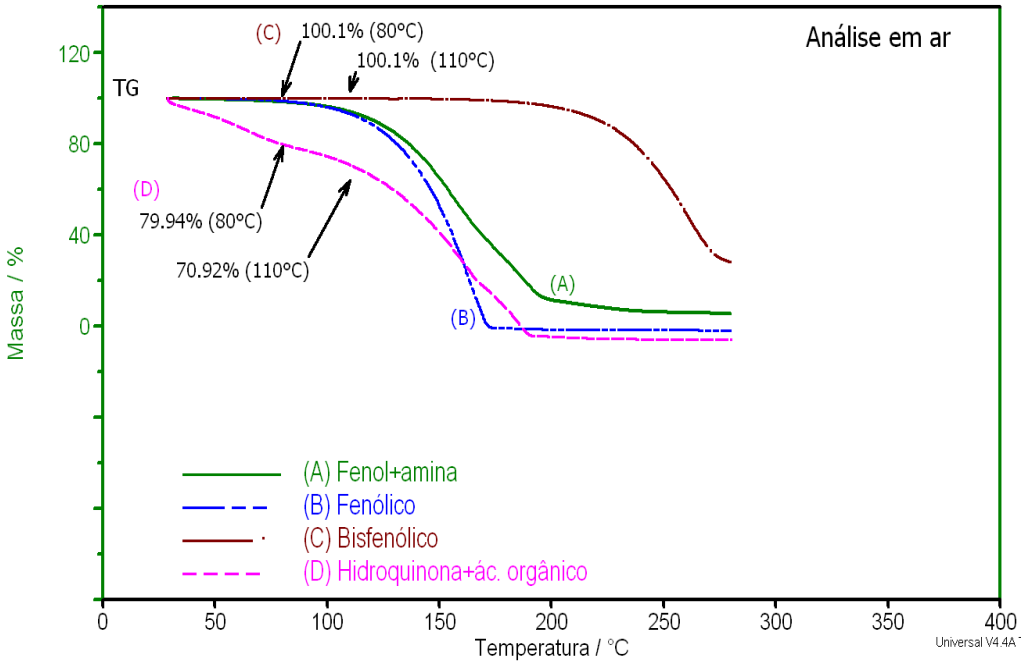


Figura 4.21: Sobreposição das curvas TG dos antioxidantes em ar até 280 ^oC .

No entanto, conforme Figura 4.21, à 110 ^oC, enquanto o antioxidante bisfenólico mantém a sua massa constante, os antioxidantes fenólico e fenol + amina perderam, respectivamente, 5,8% e 6,6% de sua massa inicial. O antioxidante hidroquinona+ ác. orgânico foi o que apresentou uma perda de massa maior, cerca de 29,1% de sua massa total.

Pelos resultados obtidos o antioxidante mais estável termicamente é o bisfenólico, cuja temperatura de *onset* é muito superior se comparado aos outros três antioxidantes. O segundo antioxidante mais estável é o fenol + amina que apresenta por sua vez duas etapas de pirólise, a segunda começando a ± 215 ^{o}C. Dentre os antioxidantes avaliados o menos estável termicamente é o que contém a mistura de hidroquinona e ácido orgânico, que apresenta antes de 100 ^{o}C, uma etapa de perda de massa significativa. O antioxidante fenólico embora não seja o menos instável termicamente, apresenta a maior taxa de perda de massa entre 100 ^{o}C e 200 ^{o}C.

Embora o antioxidante bisfenólico tenha se mostrado o mais estável termicamente, dentre os quatro antioxidantes, ele oxida-se de forma mais significativa em presença de ar e elevadas temperaturas. A oxidação é acelerada, nesse caso, pelo alto nível de temperatura promovido na análise dinâmica, que permite a formação de produtos de oxidação parciais mais estáveis termicamente, cuja decomposição e oxidação só ocorrem a temperaturas acima de 320 ^{o}C.

4.3 Resultados da oxidação acelerada do BSET com antioxidantes

Os gráficos das análises obtidas pela técnica P-DSC para as misturas de BSET com antioxidantes são apresentados nas Figuras 4.22 a 4.25. Como pode ser observado, com o aumento da concentração de antioxidantes, o tempo de indução oxidativa aumenta e, dependendo da natureza do antioxidante utilizado, isto acontece de formas diferentes. Apesar da amostra do BSET B-100 apresentar um valor de estabilidade oxidativa abaixo da especificação da ANP, observa-se que com a adição dos antioxidantes este valor aumenta consideravelmente. Tal fato pode ser confirmado pela sobreposição dos gráficos do P-DSC, quando os resultados apresentam um aumento gradual do OIT com o aumento da concentração de antioxidante.

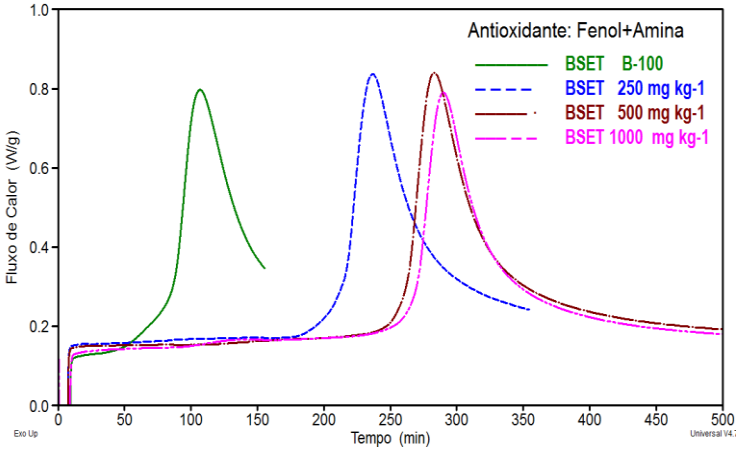


Figura 4.22: Sobreposição das curvas P-DSC do BSET + antioxidante fenol +amina.

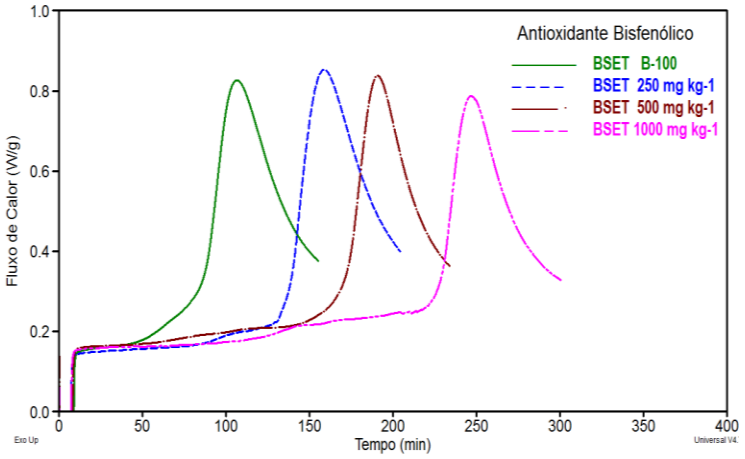


Figura 4.23: Sobreposição das curvas P-DSC do BSET + antioxidante bisfenólico.

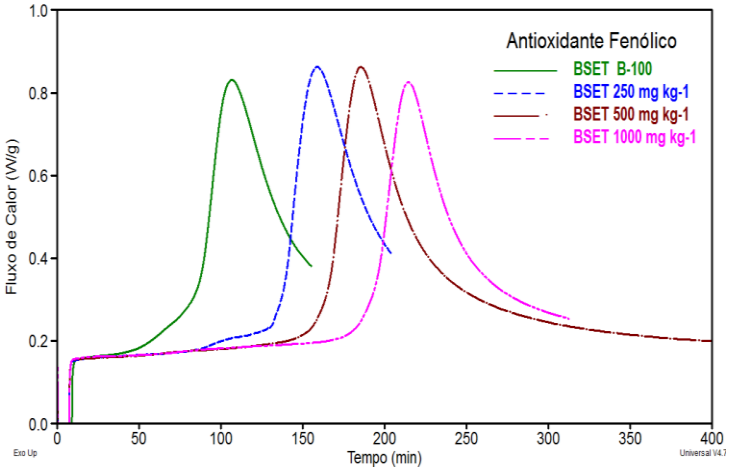


Figura 4.24: Sobreposição das curvas P-DSC do BSET + antioxidante fenólico.

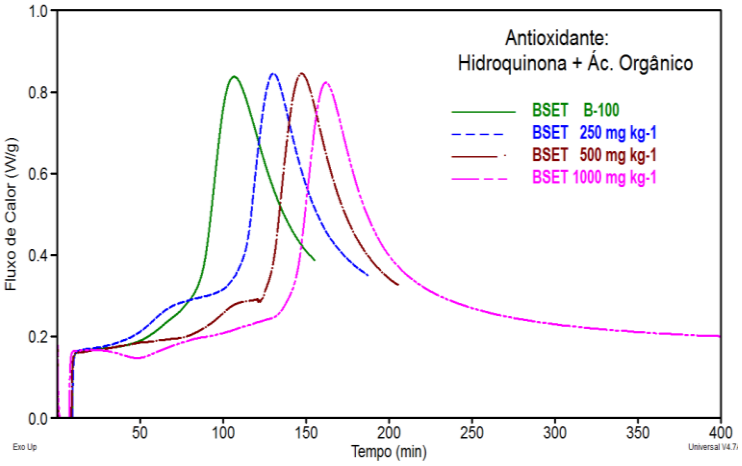


Figura 4.25: Sobreposição das curvas P-DSC do BSET + antioxidante hidroquinona+ác.orgânico.

Analisando-se os gráficos do P-DSC observa-se o crescimento do OIT com o aumento do teor do antioxidante. Os resultados são função da composição química do antioxidante sendo que, para o antioxidante fenol + amina existe aparentemente uma saturação em relação à concentração do antioxidante.

Na Tabela 4.3 são apresentadas as médias dos resultados experimentais referentes às determinações do OIT (P-DSC) e do TI (Rancimat) para o BSET. Os demais resultados da fase da investigação do efeito do teor dos antioxidantes no biodiesel estão no anexo 1.

Tabela 4.3: Resultados experimentais obtidos para as misturas de BSET com antioxidantes, pelo método P-DSC e pelo teste Rancimat.

Método	Antioxidante	Concentração (mg kg^{-1})			
		0	250	500	1000
P-DSC (OIT) (Modo estático) Tempo de indução oxidativa (horas)	FENOL+AMINA	1,42	3,56	4,34	4,47
	BISFENÓLICO	1,42	2,28	2,84	3,78
	FENÓLICO	1,42	2,28	2,73	3,21
	HIDROQUINONA+ÁC. ORGÂNICO	1,42	1,84	2,12	2,35
Rancimat (TI) Tempo de indução (horas)	FENOL+AMINA	5,73	8,66	9,66	10,24
	BISFENÓLICO	5,73	7,90	9,60	12,00
	FENÓLICO	5,73	6,32	6,77	7,45
	HIDROQUINONA+ÁC. ORGÂNICO	5,73	9,54	13,00	21,00

Com a adição de 250 mg kg^{-1}, para todos os antioxidantes testados, o BSET apresenta um valor de TI, no Rancimat, acima do valor mínimo definido para a especificação da estabilidade oxidativa do biodiesel, e, com o aumento de concentração do antioxidante, este valor aumenta. Pelos resultados da Tabela 4.3, apesar dos valores obtidos por ambas as técnicas serem diferentes, o Rancimat apresenta a mesma tendência do P-DSC. Pelos resultados apresentados, com a adição do antioxidante houve um aumento dos valores de OIT/TI que acontece de forma diferenciada para cada antioxidante testado, em função da composição química do antioxidante como também da concentração do antioxidante utilizado.

Na análise crítica dos resultados do BSET pelo P-DSC e pelo Rancimat, observa-se que o antioxidante fenol+amina (Figura 4.22) é eficaz. Com a concentração de 250 mg kg^{-1}, este aditivo alcança um valor de OIT superior ao das amostras contendo os demais antioxidantes, e apresenta o 2º melhor valor de TI. Entretanto, com o aumento da concentração do antioxidante o valor do OIT/TI não é significativamente alterado, tendendo à saturação.

O antioxidante bisfenólico (Figura 4.23), também apresenta uma boa eficácia. Embora este antioxidante não alcance, de maneira tão rápida, o mesmo valor de OIT/TI do que o fenol+amina, observa-se que ele não tende a saturação, como pode ser observado pela análise de P-DSC. O valor do TI deste antioxidante na concentração de 1000 mg kg^{-1} é superior à do antioxidante fenol+amina.

O antioxidante fenólico (Figura 4.24) é o que apresenta o pior resultado, quando comparado com os demais antioxidantes. Observa-se que, mesmo com a concentração mais alta não consegue alcançar o mesmo valor de TI das amostras com os outros antioxidantes, e apresenta o 3º maior valor de OIT.

Em termos de valores de TI, as amostras com antioxidante hidroquinona+ác. orgânico (Figura 4.25) são as que apresentam o melhor desempenho de todos os antioxidantes utilizados, de acordo com os resultados obtidos pelo teste Rancimat (Tabela 4.3). Mas, considerando os resultados do OIT obtidos pelo método P-DSC, isso não ocorre. O fato do antioxidante hidroquinona+ácido orgânico apresentar um resultado inferior quando avaliado por esta técnica pode ser atribuído à sua menor estabilidade térmica, como foi discutido anteriormente, quando foram avaliadas as curvas TG, DTG e DTA dos antioxidantes testados. Outra razão seria que nas condições das análises por P-DSC ocorrem outras reações paralelas com o aditivo em questão, ou com o próprio biodiesel, que diminuem sua ação antioxidante.

4.4 Resultados da oxidação acelerada do BSMT com antioxidantes

Nas Figuras 4.26 a 4.29, são apresentados os gráficos das análises das misturas de BSMT, com adição de antioxidantes, obtidas pelo método P-DSC. A partir dos resultados obtidos por P-DSC, observa-se que todos os antioxidantes testados apresentam comportamento similar ao visualizado anteriormente para as amostras de BSET.

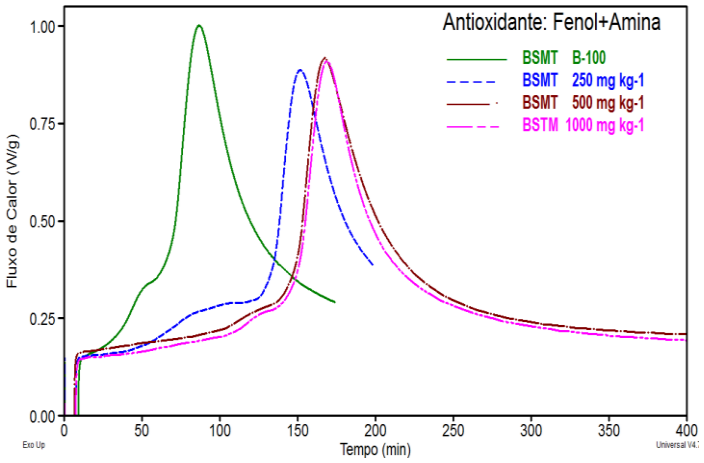


Figura 4.26: Sobreposição das curvas P-DSC do BSMT + antioxidante fenol+amina

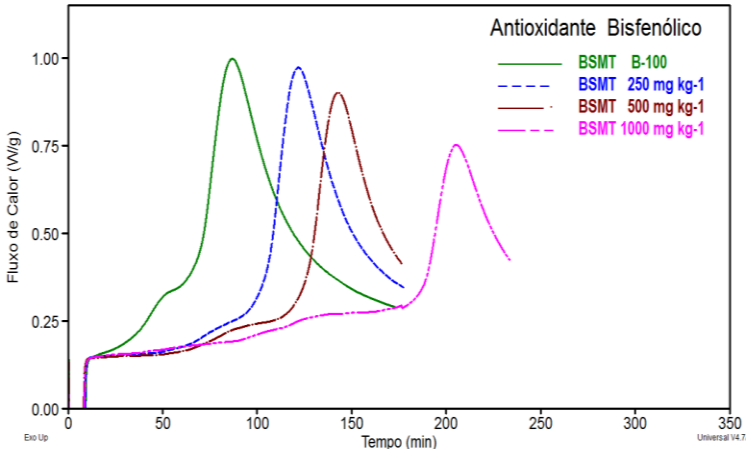


Figura 4.27: Sobreposição das curvas P-DSC do BSMT + antioxidante bisfenólico.

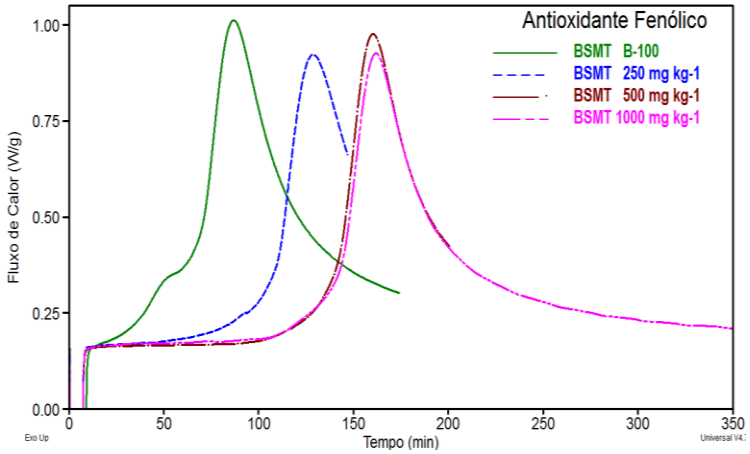


Figura 4.28: Sobreposição das curvas P-DSC do BSMT + antioxidante fenólico.

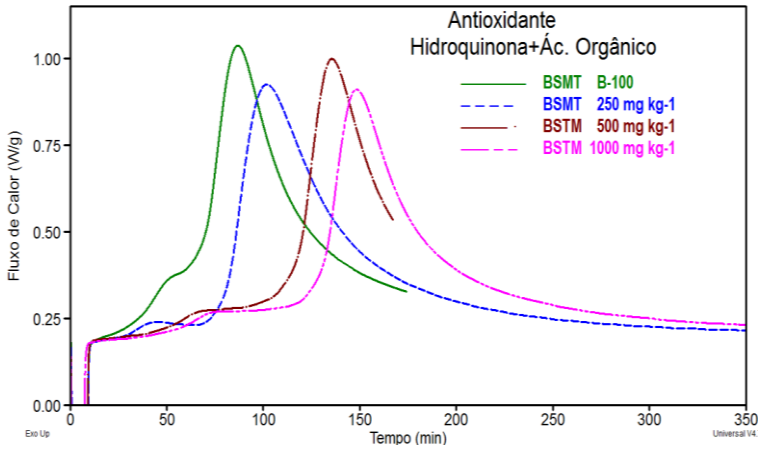


Figura 4.29: Sobreposição das curvas P-DSC do BSMT + antioxidante hidroquinona+ácido orgânico.

O perfil dos gráficos do P-DSC para o BSMT, como visualizado com o BSET, apresentou um aumento do valor do OIT com o aumento da concentração do antioxidante. E o antioxidante fenol + amina como também o fenólico apresentaram, na concentração máxima do antioxidante, uma tendência a saturação.

Na Tabela 4.4, são apresentadas as médias dos resultados experimentais referentes às determinações do OIT (P-DSC) e do TI (Rancimat), para o BSMT. Os demais resultados da fase da investigação do efeito do teor dos antioxidantes no biodiesel estão no anexo 2.

Método	**Antioxidante**	**Concentração (mg kg^{-1})**			
		0	**250**	**500**	**1000**
P-DSC (OIT) (Modo estático) Tempo de indução oxidativa (horas)	FENOL+AMINA	1,12	2,2	2,45	2,47
	BISFENÓLICO	1,12	1,71	2,07	3,11
	FENÓLICO	1,12	1,78	2,32	2,36
	HIDROQUINONA+ÁC. ORGÂNICO	1,12	1,46	1,93	2,15
Rancimat (TI) Tempo de indução (horas)	FENOL+AMINA	4,42	6,40	7,67	8,60
	BISFENÓLICO	4,42	5,61	7,10	9,59
	FENÓLICO	4,42	4,80	5,28	5,68
	HIDROQUINONA+ÁC. ORGÂNICO	4,42	8,86	10,86	14,91

Tabela 4.4: Resultados experimentais obtidos para as misturas de BSMT com antioxidantes, pelo método P-DSC e pelo teste Rancimat.

Em relação ao BSMT, a adição de aditivos não apresentou um aumento tão efetivo em retardar o efeito oxidativo do produto, quanto o que foi visualizado com o BSET. Com a adição de 250 mg kg^{-1} de antioxidantes ao BSMT, somente o fenol+amina e o hidroquinona + ácido orgânico, dentre os quatro aditivos testados para este biodiesel, conseguem atingir o valor mínimo definido pela ANP para o tempo de indução, TI=6 h.

Na análise dos resultados do P-DSC e do Rancimat para as misturas de BSMT com antioxidantes, o fenol+amina (Figura 4.26) com a concentração de 250 mg kg^{-1} atinge um valor de TI superior ao valor mínimo definido pela ANP. É, dentre os demais antioxidantes, o que apresenta o maior valor de OIT. Para este biodiesel, não foi observado aumento do valor de OIT quando em concentrações superiores a 500 mg kg^{-1}. Mas o mesmo não aconteceu com o valor de TI, em concentrações maiores, visto que houve um aumento do seu valor.

A mistura BSMT + antioxidante bisfenólico (Figura 4.27) com 250 mg kg^{-1} de antioxidante não alcança o valor mínimo para a especificação do TI, não sendo tão efetivo, nesta concentração, quanto o fenol+amina. Mas, em concentrações maiores que 500 mg kg^{-1}, atende plenamente as especificações da ANP . Para uma concentração de 1000 mg kg^{-1} atinge o maior valor de OIT e o segundo melhor resultado de TI, quando comparado aos demais antioxidantes, além disto, não foi observado o efeito de "saturação" mencionado para o antioxidante fenol+amina.

A mistura de BSMT com antioxidante fenólico (Figura 4.28) não consegue atender, nem com a mais alta concentração, às especificações da ANP sendo considerado o menos efetivo de todos os antioxidantes avaliados, para este biodiesel, diferente da mistura com BSET, que atendeu às especificações da ANP. Quanto a medida de OIT, o antioxidante em questão obteve o segundo maior valor entre os demais. Sendo este resultado superior ao obtido para o BSET no mesmo método.

A mistura de BSMT com antioxidante hidroquinona+ác. orgânico (Figura 4.29), da mesma forma como ocorreu com o BSET, apresentou um comportamento diferenciado. Para os resultados obtidos pelo P-DSC teve desempenho inferior ao demais aditivos, ao contrário dos resultados do teste Rancimat em que obteve o melhor desempenho, conforme resultados na Tabela 4.4.

Pelo conjunto de resultados apresentados podemos concluir que, para os biodiesel utilizados neste estudo, a ação dos antioxidantes foi mais eficaz no BSET do que no BSMT. As misturas do biodiesel etílico com os quatro antioxidantes utilizados na concentração de 250 mg kg^{-1}, atingem o valor mínimo de tempo de indução definido pela ANP de 6 horas. Para o BSMT, com este teor de antioxidante, somente dois dentre os quatro testados atingem o valor mínimo do TI.

4.5 Comparação dos resultados entre o BSET e o BSMT

Na Figuras 4.30 a 4.33, estão as variações percentuais (Δ%) do OIT em relação aos valores respectivos do biodiesel sem antioxidantes, para todos os antioxidantes utilizados, nas três concentrações testadas no P-DSC e no Rancimat, para as amostras de BSET e BSMT.

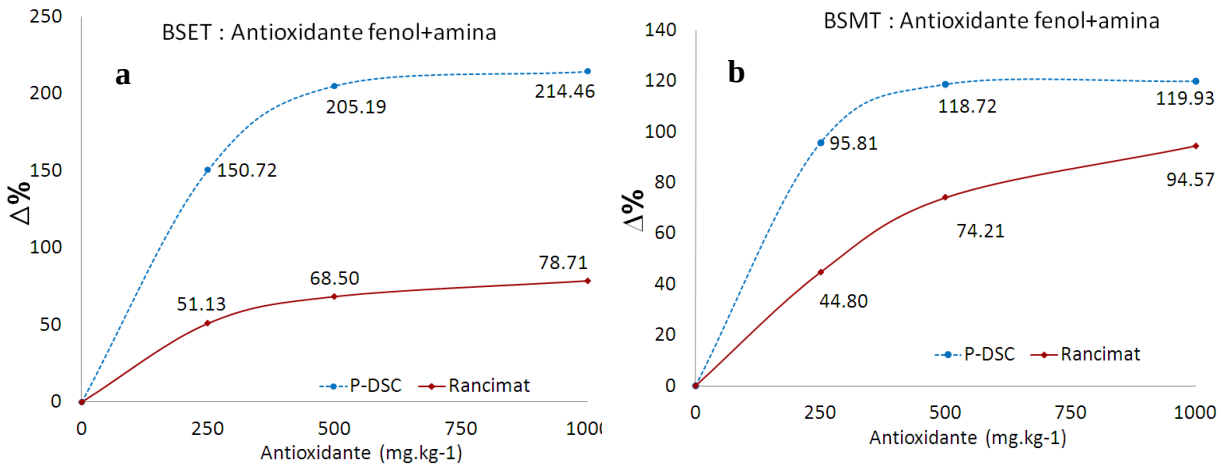


Figura 4.30: Variação percentual do OIT versus conc. do antioxidante fenol + amina em mistura com o BSET (a) e o BSMT (b), comparando os métodos P-DSC versus Rancimat.

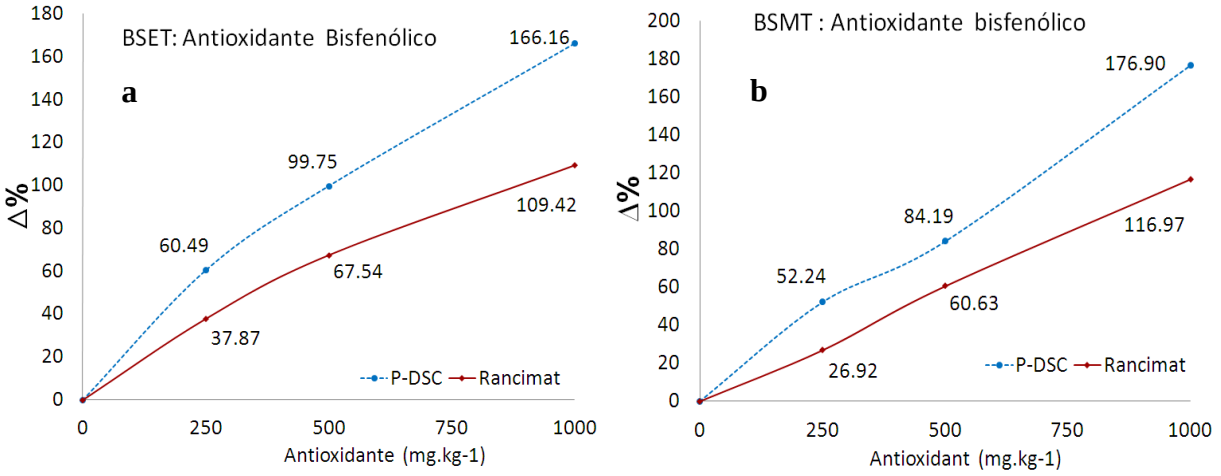


Figura 4.31: Variação percentual do OIT versus conc. do antioxidante bisfenólico em mistura com o BSET (a) e o BSMT (b), comparando os métodos P-DSC versus Rancimat.

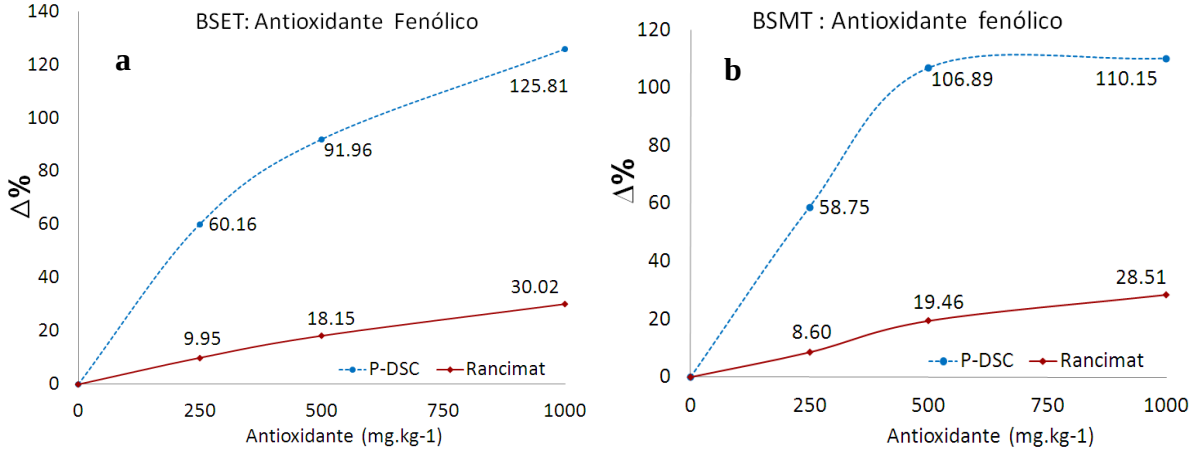


Figura 4.32: Variação percentual do OIT versus conc. do antioxidante fenólico em mistura com o BSET (a) e o BSMT (b), comparando os métodos P-DSC versus Rancimat.

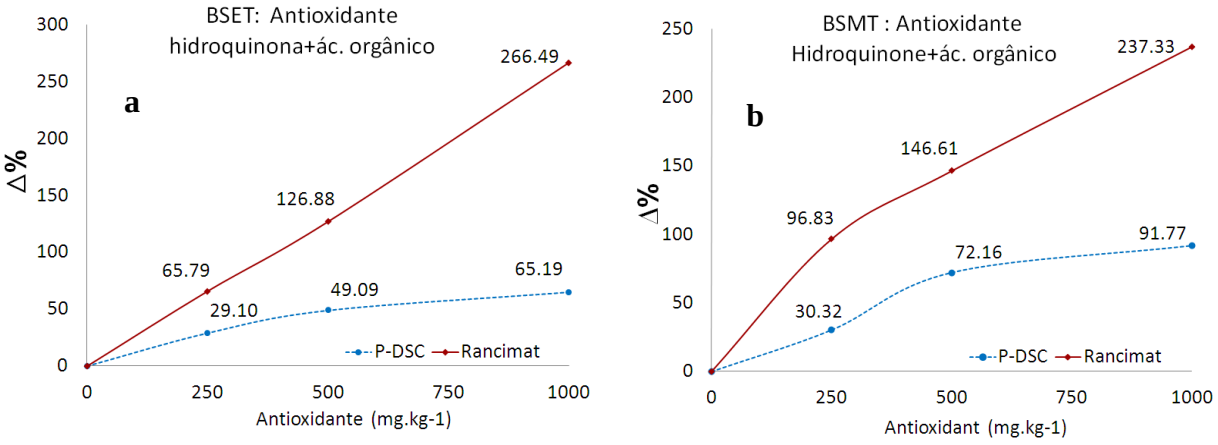


Figura 4.33: Variação percentual do OIT versus conc. do antioxidante hidroquinona em mistura com BSET (a) e o BSMT (b), comparando os métodos P-DSC versus Rancimat.

A equação utilizada no cálculo na variação percentual do OIT e TI foi a seguinte:

Variação Percentual => $(\Delta\%) = 100\,(OIT_{CON\,i} - OIT_{CON\,0}) / OIT_{CON\,0}$

Onde $OIT_{CON\,0}$ = OIT para a concentração 0 de antioxidante

$OIT_{CON\,i}$ = OIT para a concentração i de antioxidante

Sendo: CON_O – biodiesel puro e CON_I – biodiesel com antioxidante

Os resultados mostram que houve um aumento do valor de OIT/ TI, com o aumento da concentração do antioxidante, para os dois biodiesel testados com todos os antioxidantes utilizados, em ambas as técnicas. Mas de acordo com o biodiesel e do tipo de antioxidante, isto ocorreu de maneira diferente.

Observa-se que os perfis das curvas do BSET e do BSMT, por ambas as técnicas, apresentam a mesma tendência, porém os resultados obtidos pelo método P-DSC apresentam uma maior variação percentual para uma mesma variação de concentração, o que ocorre para todos os antioxidantes, com exceção da mistura hidroquinona + ácido orgânico.

O fenol+amina (Figura 4.30) apresentou uma maior Δ% para o BSET, quando comparado ao BSMT, pelo metódo P-DSC. Mas esta tendência se inverte, para o método Rancimat, quando em concentrações acima de 500 $mg.kg^{-1}$ é visualizado uma maior Δ% para o BSMT quando comparado ao BSET.

O antioxidante bisfenólico (Figura 4.31) apresentou, para ambos os métodos, uma maior Δ% para o BSET do que o BSMT até a concentração de 500 $mg.kg^{-1}$. Mas, com 1000 $mg.kg^{-1}$ a Δ% obtida para o BSMT é maior.

No caso do antioxidante fenólico (Figura 4.32), a variação percentual não apresenta uma tendência definida. É visualizada, inicialmente, uma diminuição do Δ% do BSET em relação ao BSMT na concentração de 500 $mg.kg^{-1}$, mas com 1000 $mg.kg^{-1}$ há um aumento do Δ% do BSET em relação ao BSMT. Isto acontece para ambas as técnicas.

O antioxidante hidroquinona (Figura 4.33) para o BSMT promove uma maior variação percentual para as concentrações de 250 $mg.kg^{-1}$ e 500 $mg.kg^{-1}$ do que no BSET, porém, a 1000 $mg.kg^{-1}$esta tendência se inverte. Isto acontece para ambas as técnicas.

Os resultados de OIT e TI são distintos porque os seus fundamentos são diferentes, ou seja, os produtos de oxidação quantificados não são os mesmos. O teste Rancimat detecta que está ocorrendo uma oxidação na amostra líquida, quando os produtos de oxidação voláteis, nas condições do teste, aumentam a condutividade da fase aquosa da célula de condutividade. É uma análise que só detecta oxidação quando este processo libera produtos voláteis e que

consigam mudar significativamente a condutividade elétrica medida, não sendo sensível aos produtos de oxidação que permanecem na fase líquida.

Por outro lado, na análise por P-DSC o mecanismo para quantificar a oxidação é diferente. Nesta técnica são medidos os efeitos térmicos, durante o processo de oxidação, como um todo no meio líquido, independente de haver ou não a formação de produtos voláteis. Entretanto, havendo volatilização de produtos nas condições da análise, pode ocorrer aumento da pressão total dentro da célula P-DSC durante a análise, e a velocidade das reações de oxidação pode ser acelerada.

Em termos de variações percentuais das medidas do tempo de indução em função do teor utilizado de antioxidante, as diferenças observadas entre os dois métodos e entre os diferentes antioxidantes está relacionada ao perfil dos produtos de oxidação gerados nas condições experimentais das análises por P-DSC e por Rancimat.

Sendo os resultados de OIT (P-DSC) e TI (Rancimat) obtidos por métodos e fundamentos diferentes, foram feitos gráficos de correlação entre as variações percentuais dos valores obtidos. Os gráficos de correlação entre as variações percentuais foram feitos para cada tipo de medida da mistura biodiesel/antioxidante em relação à respectiva medida obtida para cada biodiesel sem adição de antioxidante. O objetivo é avaliar, de forma mais clara, se existe uma possível correlação entre esses mesmos parâmetros adimensionais de ambas as técnicas.

Para uma melhor interpretação dos resultados obtidos, nas Figuras 4.34 a 4.37, são mostradas as curvas obtidas para cada mistura de antioxidante/biodiesel, considerando os casos de uso de teores de 250 $mg.kg^{-1}$, 500 $mg.kg^{-1}$ e 1000 $mg.kg^{-1}$ de antioxidante. Nestes gráficos foram testadas regressões lineares, cujas expressões e coeficientes de correlação respectivos estão mostrados nas próprias figuras.

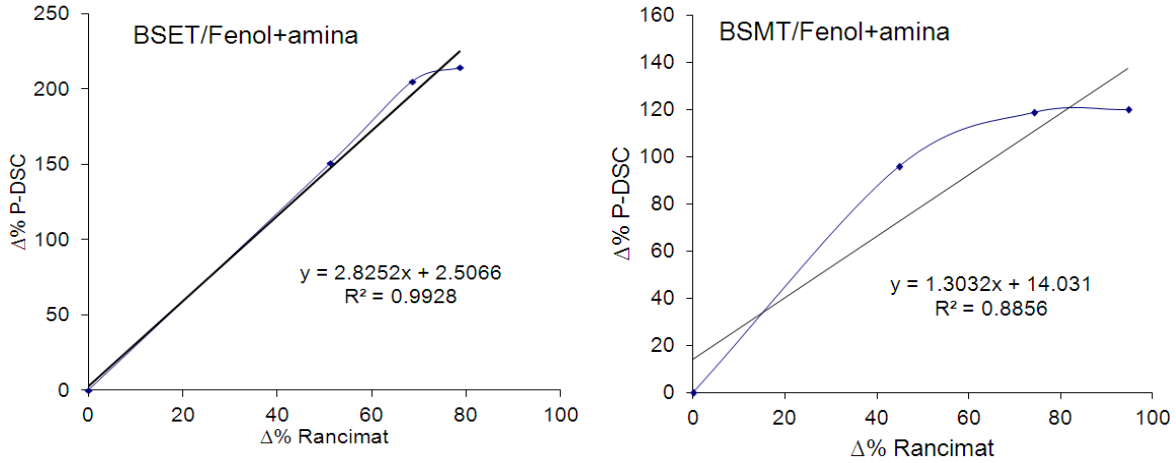


Figura 4.34: Correlação entre a variação percentual do OIT e TI para os biodiesel com o antioxidante fenol+amina.

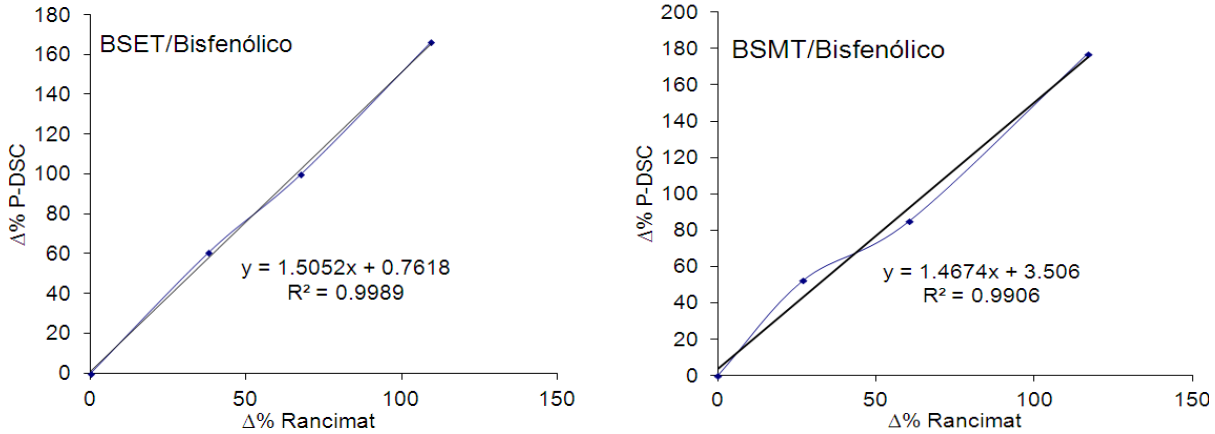


Figura 4.35: Correlação entre a variação percentual do OIT e TI para os biodiesel com o antioxidante bisfenólico.

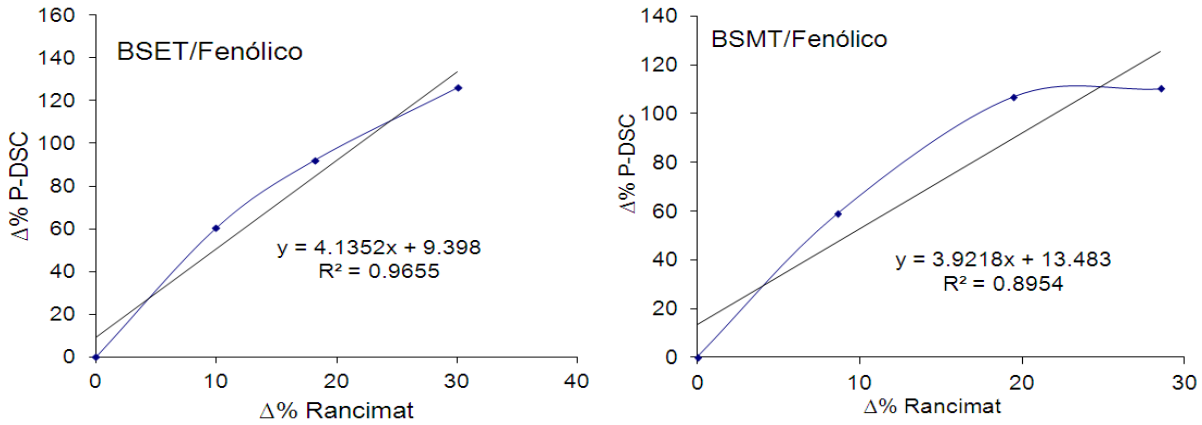


Figura 4.36: Correlação entre a variação percentual do OIT e TI para os biodiesel com o antioxidante fenólico.

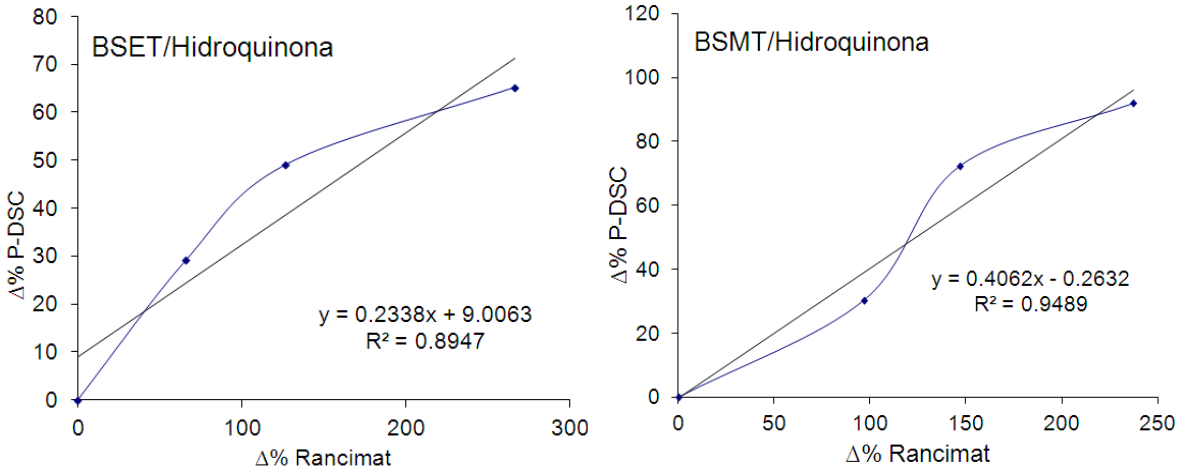


Figura 4.37: Correlação entre a variação percentual do OIT e TI para os biodiesel com o antioxidante hidroquinona + acido orgânico..

Pela Figura 4.35 pode-se observar, pelos respectivos coeficientes de correlação, que há uma excelente regressão linear entre a variação percentual do OIT e TI, para ambos biodiesel, no caso de uso do antioxidante bisfenólico. O mesmo ocorre para o antioxidante fenol+amina, Figura 4.34, mas apenas quando usado em mistura com o BSET.

Entretanto, os resultados permitem observar de uma forma geral que, em todos os casos, até teores de 500 $mg.kg^{-1}$ de antioxidante, existe uma maior linearidade entre os parâmetros adimensionais de cada método. Este fato indica que seria possível utilizar o método P-DSC desenvolvido como método preditivo em relação ao Rancimat, até essa concentração de antioxidante, faixa esta em geral utilizada comercialmente.

As Figuras 4.38 a 4.41 apresentam os gráficos das correlações das duas técnicas para as medidas dos mesmos pontos de OIT e TI para o BSET e o BSMT, em misturas com todos os antioxidantes. Para uma melhor interpretação dos resultados estão apresentadas as correlações de primeira e segunda ordem.

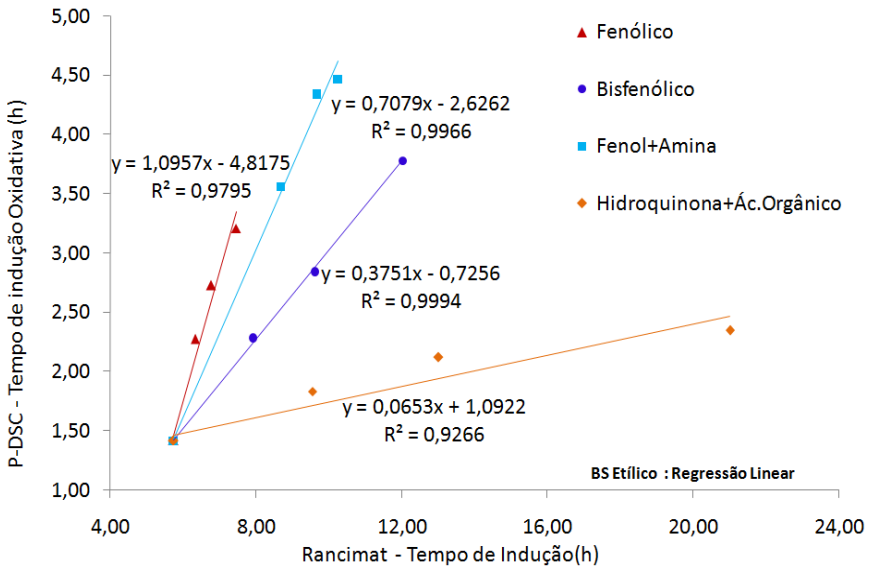


Figura 4.38: Correlação linear entre os valores do P-DSC (OIT) e do Rancimat (TI) para as misturas de BSET com todos os antioxidantes.

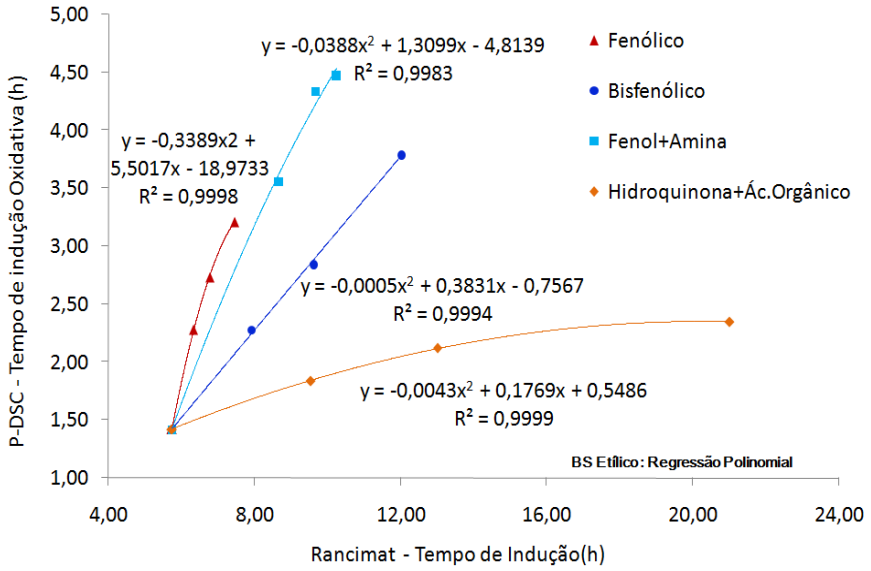


Figura 4.39: Correlação polinomial entre os valores do P-DSC (OIT) e do Rancimat (TI) para as misturas de BSET com todos os antioxidantes.

Pelas Figuras 4.38 e 4.39, que mostra as correlações das duas técnicas para o BSET, observa-se que a inclinação da reta da correlação aumenta no sentido anti-horário conforme o aumento do OIT para as amostras de BSET com os antioxidantes. Mas no caso do antioxidante hidroquinona+ ác. orgânico, que apresenta o maior tempo no Rancimat, acontece o inverso quando é visualizada uma menor inclinação da reta na correlação dos métodos.

A Tabela 4.5 apresenta os valores dos coeficientes de correlação, linear e polinomial, para todos os antioxidantes.

Tabela 4.5: Coeficientes de correlação linear e polinomial obtidos para as misturas de BSET .

BSET	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO	
	LINEAR	POLINOMIAL (2º ordem)
Fenol+Amina	$y = 0.7079x - 2.6262$, $R^2 = 0.9966$	$y = -0.0388x^2 + 1.3099x - 4.8139$, $R^2 = 0.9983$
Bisfenólico	$y = 0.3751x - 0.7256$, $R^2 = 0.9994$	$y = -0.0005x^2 + 0.3831x - 0.7567$, $R^2 = 0.9994$
Fenólico	$y = 1.0957x - 4.8175$, $R^2 = 0.9795$	$y = -0{,}3389x^2 + 5{,}5017x - 18{,}9733$, $R^2 = 0{,}9998$
Hidroquinona +Ac.orgânico	$y = 0.0653x + 1.0922$, $R^2 = 0.9266$	$y = -0.0043x^2 + 0.1769x + 0.5486$, $R^2 = 0.9999$

As correlações obtidas entre todos os antioxidantes não foi a mesma, e isto pode estar associado à composição dos produtos resultantes da decomposição do biodiesel. Ao que tudo indica, quando a inclinação da reta é menor isto significa que os produtos de oxidação formados são mais pesados, produtos estes que são função da natureza do antioxidante.

Os resultados do ajuste polinomial de 2º grau indicam, de forma mais clara uma saturação, ou que há um aparente limite de ação, em relação ao teor de antioxidante para as análises de P-DSC, o mesmo não é observado nas análises no Rancimat.

As Figuras 4.40 e 4.41 apresentam os gráficos das correlações das duas técnicas para as medidas dos mesmos pontos de OIT e TI para o BSMT.

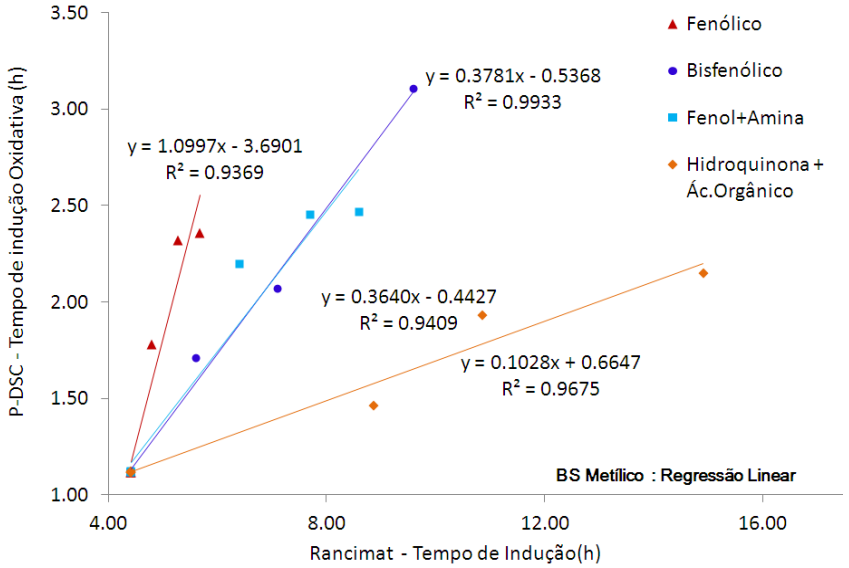


Figura 4.40: Correlação linear entre os valores do P-DSC (OIT) e do Rancimat (TI) para as misturas de BSMT com todos os antioxidantes.

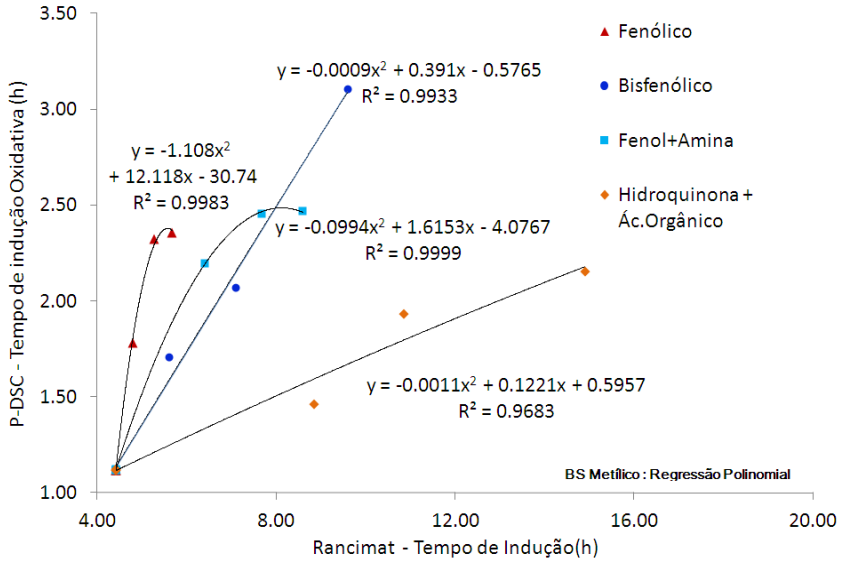


Figura 4.41: Correlação polinomial entre os valores do P-DSC (OIT) e do Rancimat (TI) para as misturas de BSMT com todos os antioxidantes.

Os resultados apresentados para o BSMT indicam a mesma tendência da que foi visualizada para o BSET. Há o aumento da inclinação da reta no sentido anti-horário, a partir do aumento do OIT para as amostras analisadas, para todos os antioxidantes exceto o hidroquinona + ácido orgânico.

A Tabela 4.6 apresenta os valores dos coeficientes de correlação, linear e polinomial, para todos os antioxidantes.

Tabela 4.6: Coeficientes de correlação linear e polinomial obtidos para as misturas de BSMT.

BSMT	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO	
	LINEAR	POLINOMIAL (2º ordem)
Fenol+Amina	$y = 0.365x - 0.4465$, $R^2 = 0.9401$	$y = -0.0994x^2 + 1.6153x - 4.0767$, $R^2 = 0.9999$
Bisfenólico	$y = 0.3781x - 0.5368$, $R^2 = 0.9933$	$y = -0.0009x^2 + 0.391x - 0.5765$, $R^2 = 0.9933$
Fenólico	$y = 1.0997x - 3.6901$,$R^2 = 0.9369$	$y = -1.108x^2 + 12.118x - 30.74$, $R^2 = 0.9983$
Hidroquinona +Ac.orgânico	$y = 0.1028x + 0.6647$, $R^2 = 0.9675$	$y = -0.0011x^2 + 0.1221x + 0.5957$, $R^2 = 0.9683$

Da mesma forma como ocorreu com o BSET, o ajuste polinomial de 2º grau para o BSMT indica uma saturação em relação ao teor de antioxidante para as análises de P-DSC. A ordem de inclinação da reta para os antioxidantes foi a mesma do BSET, exceto para o fenol+amina, e o bisfenólico para o coeficiente de correlação linear.

Foi observado que o antioxidante fenol+amina é o aditivo que atinge um ponto de saturação na análise por P-DSC mais rapidamente, tanto em misturas com o BSET como com o BSMT.Alguns dos antioxidantes avaliados apresentam na análise P-DSC um ponto de saturação, em função da sua composição química e da natureza do biodiesel avaliado. Esta saturação só é observada na análise do P-DSC, e não acontece no Rancimat.

O que explica a inclinação diferente da reta de correlação pare estes aditivos é que, por causa das diferentes composições químicas destes aditivos, diferentes mecanismos de reação estão acontecendo dentro da fase líquida. O processo de oxidação ocorre em diferentes etapas, e cada antioxidante, em função da sua composição química, pode atuar de uma forma específica. O antioxidante atua neutralizando os radicais livres pelos mais diversos mecanismos, e a sua composição vai sendo modificada pois ele esta sendo consumido durante este processo. O aparente efeito de saturação quando observado, pode ser explicado pelo fato da maior concentração de antioxidante, nas condições operacionais das análises por P-DSC, favorecer outras reações paralelas de sua transformação, diminuindo a sua disponibilidade efetiva como antioxidante.

4.6 Resultados da estabilidade ao armazenamento

Nas Figuras 4.42 e 4.43, estão representados a evolução da estabilidade oxidativa para as análises das amostras de BSET e do BSMT, para os valores obtidos no P-DSC (OIT) e no Rancimat (TI). Estes resultados referem-se as análises realizadas durante o período de armazenamento de 120 dias, para todos os antioxidantes na concentração de 500 mg kg^{-1}. No anexo 2 são apresentados os resultados experimentais obtidos para as medidas do TI (Rancimat) e do OIT (P-DSC), para ambos biodiesel.

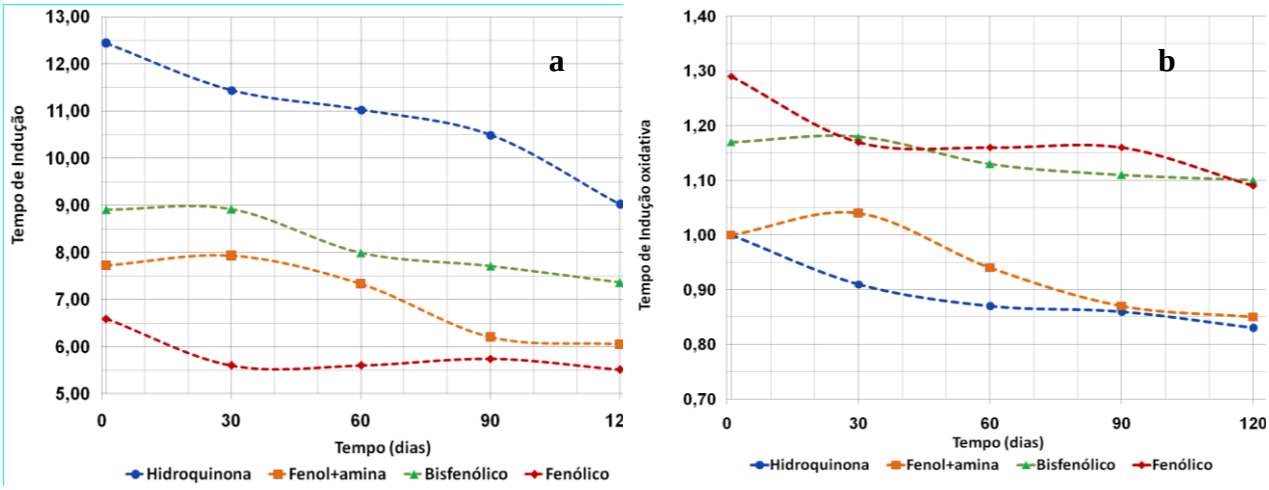


Figura 4.42: Resultados da estabilidade oxidativa das misturas de BSET com os antioxidantes, durante o armazenamento, para o Rancimat (a) e para o P-DSC (b).

Analisando os resultados da Figura 4.42, observa-se, na evolução dos resultados do tempo de indução do BSET para o antioxidante hidroquinona, que há uma queda gradativa dos valores de TI, verificada já na primeira análise de 30 dias, que se acentua ao longo do período de estocagem. Tal comportamento também é reproduzido pelos valores de OIT.

Os resultados referentes às análises com BSET com os antioxidantes bisfenólico e fenol+amina apresentaram o mesmo comportamento. É visualizado um ligeiro aumento do valor do TI na análise de 30 dias e, a partir de então, há uma queda gradual destes valores até estas medidas se estabilizarem, a partir do tempo de armazenagem de 90 dias. Também, como no caso anterior, esta tendência é reproduzida pelos resultados de OIT.

Nos resultados referentes às misturas do BSET com o antioxidante fenólico, observa-se uma queda nos valores de TI na primeira leitura de 30 dias e, depois, o aditivo mantém certa

estabilidade até a última leitura de 120 dias. No P-DSC observamos o mesmo comportamento, só que os valores de OIT para este antioxidante começam a cair antes, a partir de 90 dias.

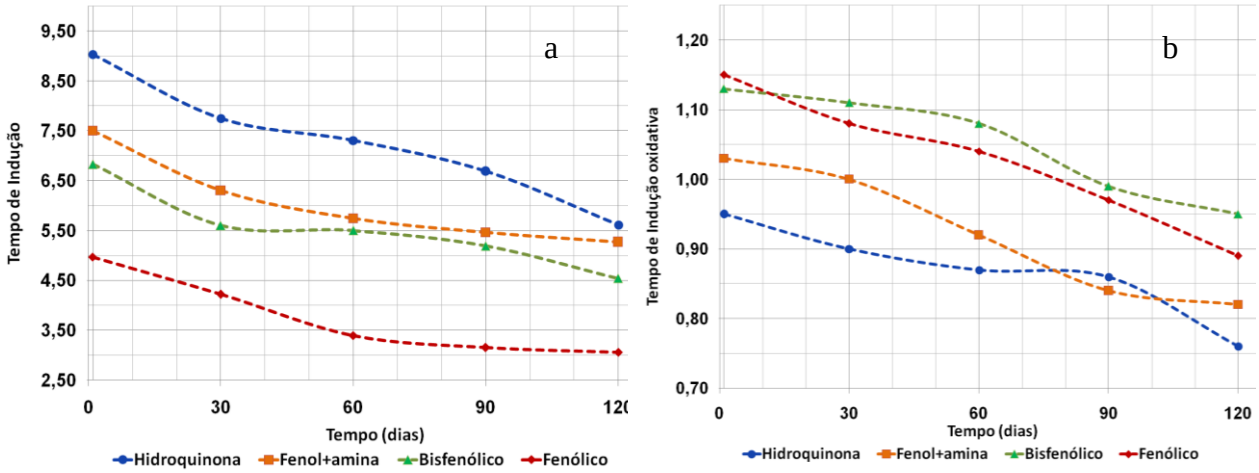


Figura 4.43: Resultados da estabilidade oxidativa das misturas de BSMT com os antioxidantes, durante o armazenamento, para o Rancimat (a) e para o P-DSC (b).

Os resultados para o TI do BSMT (Figura 4.43) com o antioxidante hidroquinona, da mesma forma como ocorreu com o BSET, apresentaram uma diminuição nos valores já na primeira análise de 30 dias, que continuou ao longo do período de armazenamento. Este comportamento é reproduzido pelos valores de OIT até a idade de 90 dias e, a partir de então, há uma queda mais acentuada.

Os resultados do tempo de indução para o BSMT com os antioxidantes bisfenólico e com o fenol+amina apresentaram um comportamento bastante similar. É visualizada uma acentuada diminuição dos valores do TI nos primeiros 30 dias, mas partir de então é mantida uma certa constância destes resultados. Mas, a partir de 90 dias de armazenagem, os valores de TI começam, novamente, a diminuir, sendo a maior diminuição para o antioxidante bisfenólico. Nos resultados de OIT para os dois antioxidantes, desde a análise de 30 dias é observada a tendência à diminuição do OIT de forma gradativa.

Nas misturas do BSMT com o antioxidante fenólico, é observada uma queda acentuada nos valores de TI até 60 dias de armazenagem, mas**,** a partir 90 dias estes valores permanecem estáveis. Para os valores de OIT, a queda é acentuada e continua ao longo do período de 120 dias de armazenamento.

Nas Figuras 4.44 a 4.47, é apresentada a comparação entre os resultados do BSET e do BSMT, por antioxidante, para as análises da estabilidade oxidativa realizadas durante o período de armazenagem, obtidos pelo método P-DSC (OIT) e Rancimat (TI).

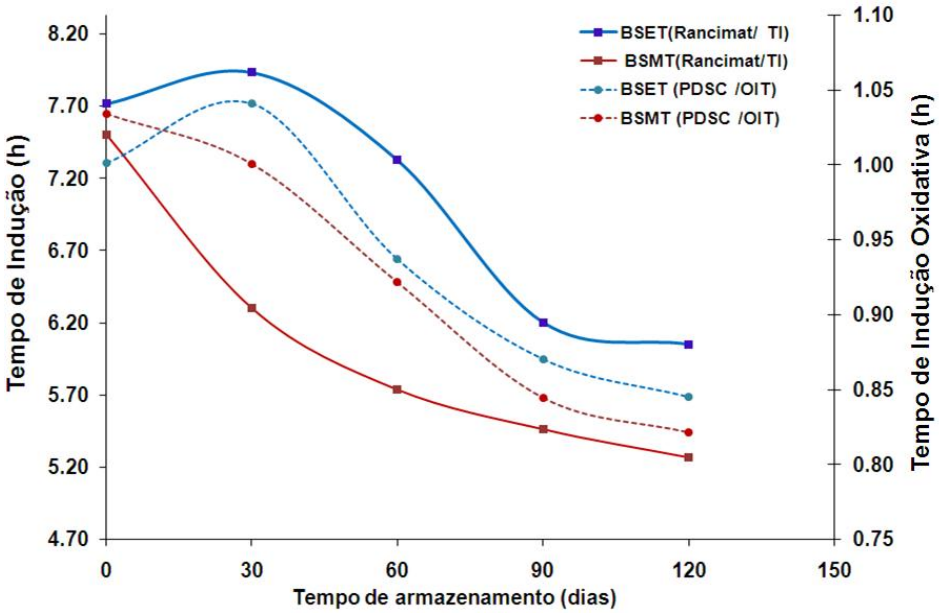


Figura 4.44: Antioxidante fenol+amina (comparação BSET versus BSMT).

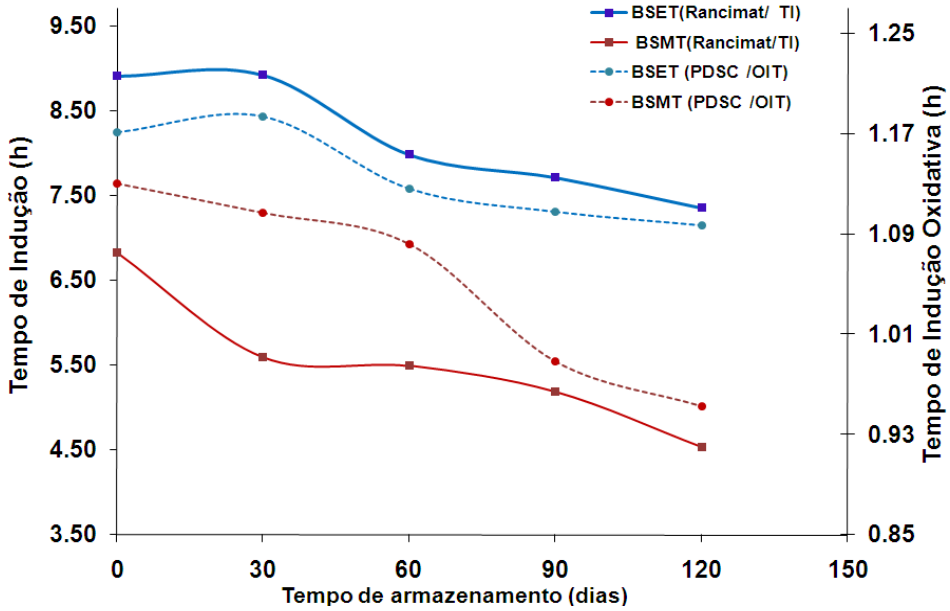


Figura 4.45: Antioxidante bisfenólico (comparação BSET versus BSMT).

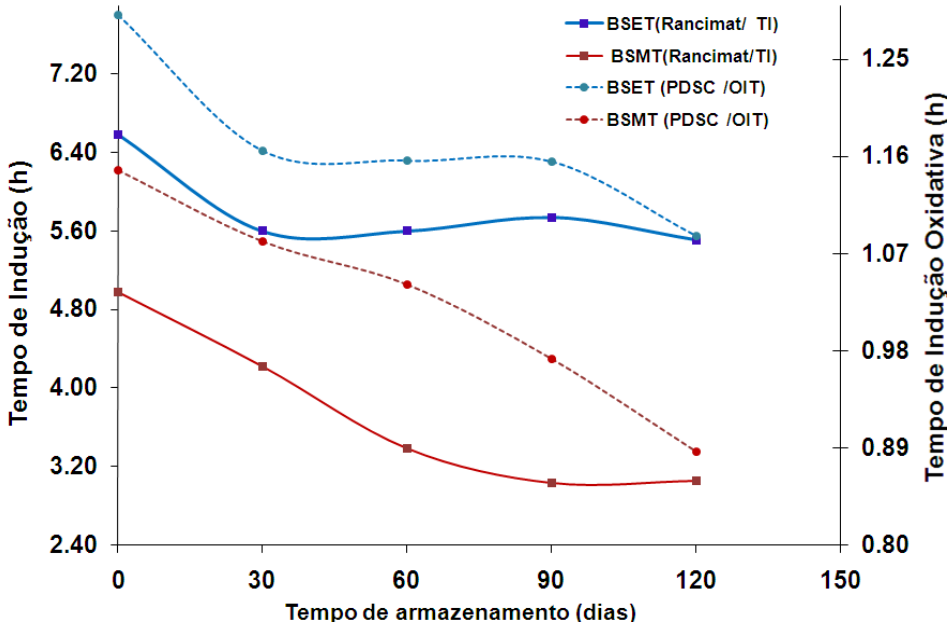


Figura 4.46: Antioxidante fenólico (comparação BSET versus BSMT).

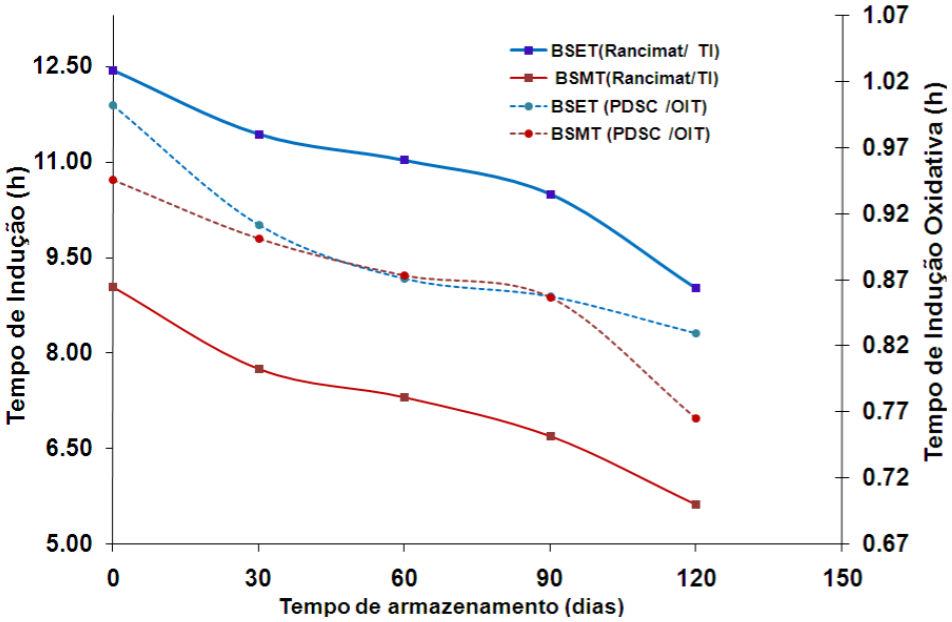
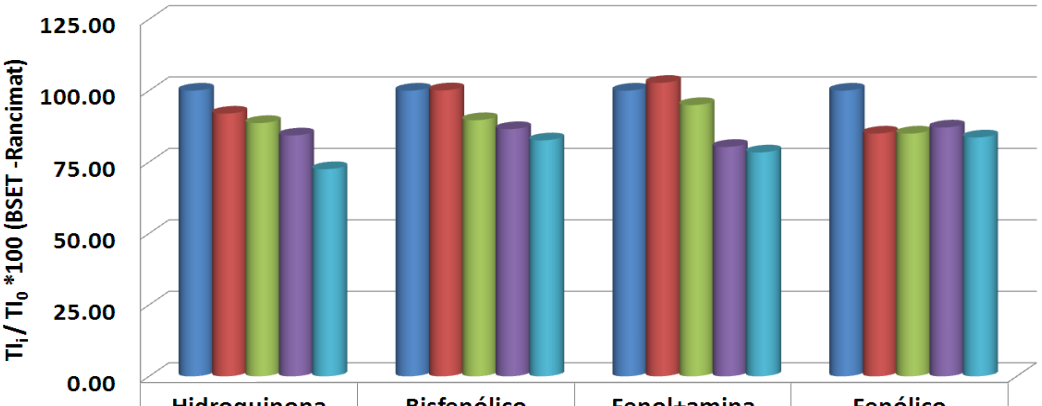


Figura 4.47: Antioxidante hidroquinona+ac. orgânico (comparação BSET versus BSMT).

Observa-se que o BSET apresenta, com todos os antioxidantes, valores de análises para o Rancimat (TI) e para o P-DSC (OIT) superiores ao BSMT. Quando se compara os

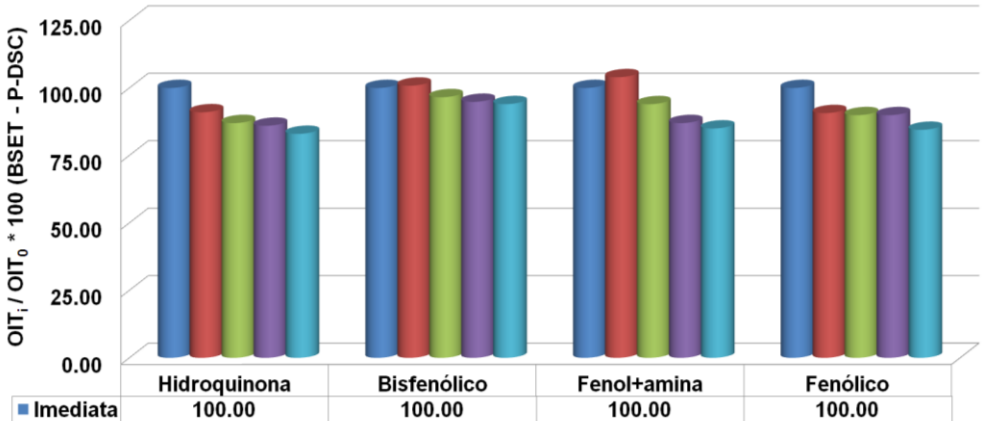
resultados do TI com os do OIT, de cada biodiesel individualmente, os gráfico de ambas as técnicas mostram um perfil de desativação similar.

Nas Figuras 4.48 e 4.49, são apresentadas as relações entre o valor de TI e de OIT entre cada idade e a idade zero (TI_i/TI_0 *100 e OIT_i/OIT_0 * 100), para o ensaio de armazenamento do BSET em misturas com os quatro antioxidantes testados, para os métodos P-DSC e o Rancimat.



	Hidroquinona	Bisfenólico	Fenol+amina	Fenólico
Imediata	100.00	100.00	100.00	100.00
30 dias	91.96	100.11	102.72	84.98
60 dias	88.67	89.67	94.95	84.98
90 dias	84.32	86.53	80.31	87.10
120 dias	72.51	82.60	78.37	83.61

Figura 4.48: Redução do TI para as misturas de BSET com todos os antioxidantes, durante o armazenamento, pelo Rancimat.



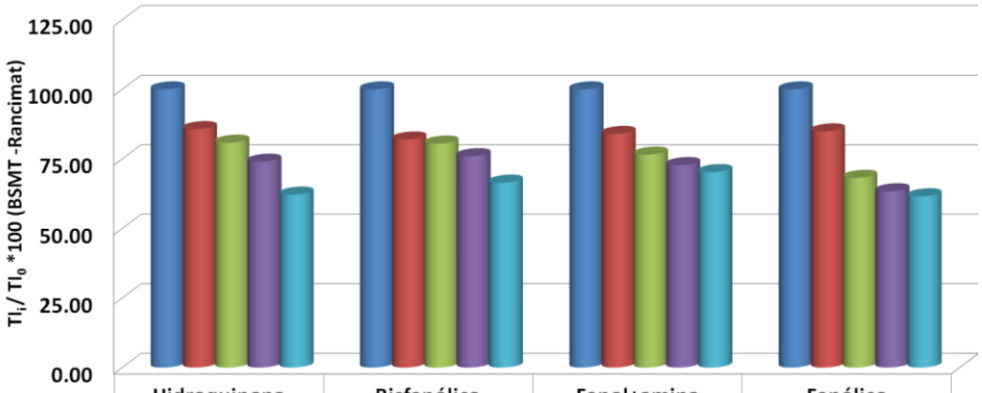
	Hidroquinona	Bisfenólico	Fenol+amina	Fenólico
Imediata	100.00	100.00	100.00	100.00
30 dias	91.00	100.85	104.00	90.70
60 dias	87.00	96.58	94.00	89.92
90 dias	86.00	94.87	87.00	89.92
120 dias	83.00	94.02	85.00	84.50

Figura 4.49: Redução do OIT para as misturas de BSET com todos os antioxidantes, durante o armazenamento, pelo P-DSC.

O conjunto de resultados indica que para o BSET, a ação dos antioxidantes fenol+amina, seguido do bisfenólico foi a mais efetiva até a idade de 30 dias na manutenção da estabilidade oxidativa, pois os resultados se mantiveram constantes, para ambos os métodos, neste período. A partir de 60 dias, é visualizada perda da eficiência do antioxidante, quando é observada a redução dos valores de TI e de OIT quando comparados aos valores iniciais. A perda de eficiência ao final de 120 dias é mais acentuada para o antioxidante fenol+amina.

Entre todos os antioxidantes testados, para o BSET, o hidroquinona+ác. orgânico foi o que apresentou a maior perda de eficácia ao longo do tempo, sendo observada uma gradual redução do percentual de TI/OIT, de forma contínua, já a partir de 30 dias de estocagem . O antioxidante fenólico, ao contrário, embora tenha apresentado desempenho inferior ao dos demais antioxidantes, pelos dois métodos de avaliação utilizados, apresenta a menor variação de TI e de OIT ao longo do período.

Da mesma forma que para o BSET, nas Figuras 4.50 e 4.51, são apresentadas as relações entre o valor de TI e de OIT para cada idade e a idade zero (TI_i/TI_0 *100 e OIT_i/OIT_0 * 100) para o ensaio de armazenamento do BSMT em misturas com os quatro antioxidantes testados, para os métodos Rancimat e P-DSC.



	Hidroquinona	Bisfenólico	Fenol+amina	Fenólico
Imediata	100.00	100.00	100.00	100.00
30 dias	85.73	81.99	84.00	84.91
60 dias	80.86	80.53	76.53	68.21
90 dias	74.00	75.99	72.80	63.38
120 dias	62.17	66.47	70.27	61.57

Figura 4.50: Redução do TI para as misturas de BSMT com todos os antioxidantes, durante o armazenamento, por Rancimat.

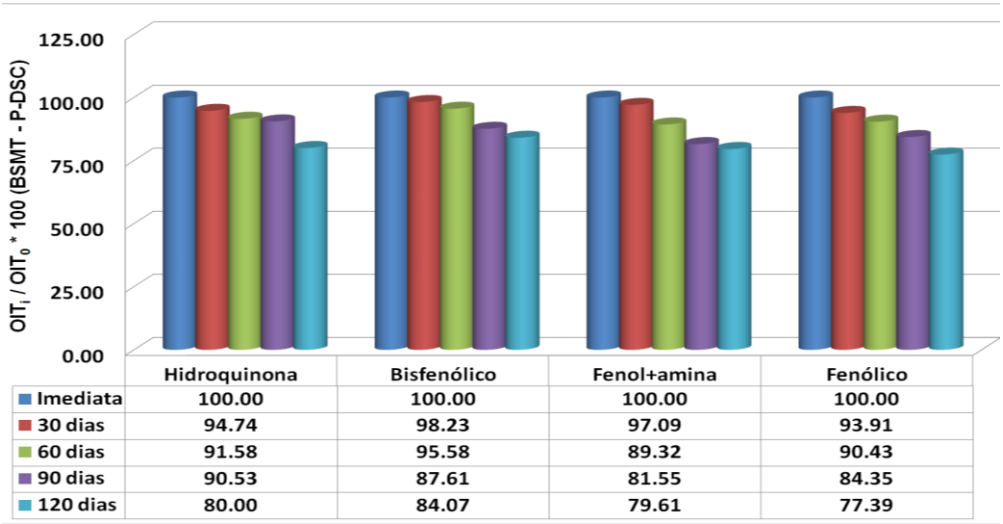


Figura 4.51: Redução do OIT para as misturas de BSMT com todos os antioxidantes, durante o armazenamento, por P-DSC.

Observa-se, para o BSMT, como no caso do BSET, uma gradual redução nos valores de TI e OIT ao longo dos meses para todos os antioxidantes testados, nas duas técnicas empregadas. As medidas por P-DSC apresentaram uma redução relativa menor do que as obtidas por Rancimat. Pelos resultados apresentados, a ação dos antioxidantes sobre o BSET foi mais efetiva, na manutenção da estabilidade à oxidação durante o período de estocagem, quando comparados ao BSMT.

Para o **BSET** a ordem de eficácia dos antioxidantes ao final de 120 dias de armazenagem, no Rancimat, é a seguinte: FENÓLICO > BISFENÓLICO > FENOL+AMINA > HIDROQUINONA. E no P-DSC a ordem de estabilidade dos antioxidantes é: BISFENÓLICO > FENOL+AMINA > FENÓLICO > HIDROQUINONA.

Da mesma forma, para o **BSMT**, a ordem de eficácia dos antioxidantes ao final do mesmo período, no Rancimat, foi a seguinte: FENOL+AMINA > BISFENÓLICO > HIDROQUINONA > FENÓLICO. E, no P-DSC a ordem de estabilidade dos antioxidantes foi: BISFENÓLICO > HIDROQUINONA > FENOL+AMINA > FENÓLICO.

Para uma melhor avaliação sobre a ação dos diferentes antioxidantes utilizados em misturas com os dois biodiesel testados, os resultados de TI_i/TI_0 *100 e OIT_i/OIT_0 * 100 foram agrupados por antioxidante e são mostrados a seguir, nas Figuras 4.52 a 4.59.

As Figuras 4.52 e 4.53 apresentam os dados de perda de atividade do antioxidante **fenol + amina** sobre o BSET e o BSMT, considerando os valores obtidos pelo Rancimat (TI) e pelo P-DSC (OIT).

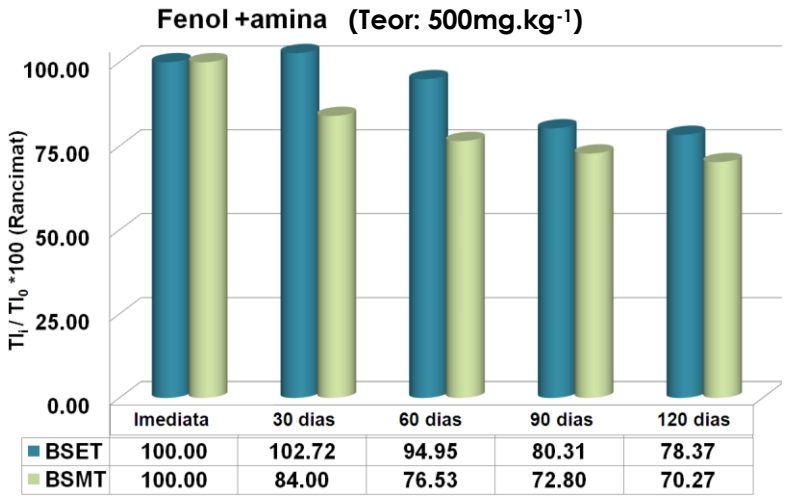


Figura 4.52: Redução do TI para as misturas de BSET e BSMT com o antioxidante fenol+amina, durante o armazenamento, por Rancimat.

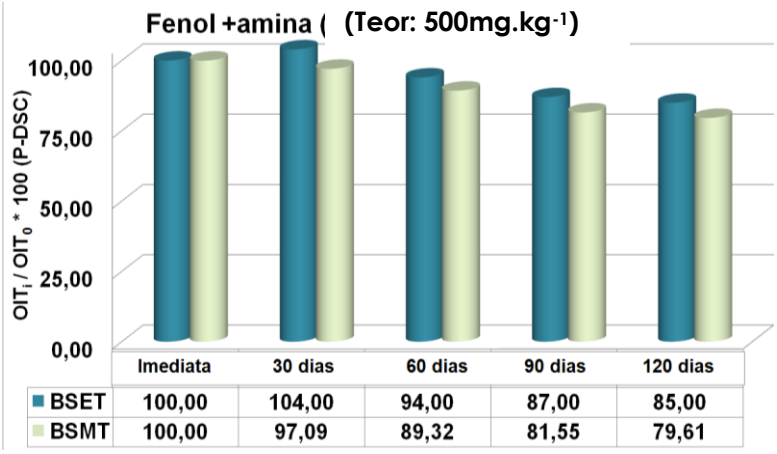


Figura 4.53: Redução do OIT para as misturas de BSET e BSMT com o antioxidante fenol+amina, durante o armazenamento, por P-DSC.

A ação antioxidante do fenol+amina mostrou-se mais efetiva no BSET que no BSMT em ambos os métodos, sendo que a redução da atividade pelos valores encontrados para o Rancimat são maiores do que os obtidos no P-DSC.

As Figuras 4.54 e 4.55 apresentam a mesma comparação entre o BSET e o BSMT para o antioxidante **bisfenólico**, dos valores obtidos pelo Rancimat (TI) e pelo P-DSC (OIT).

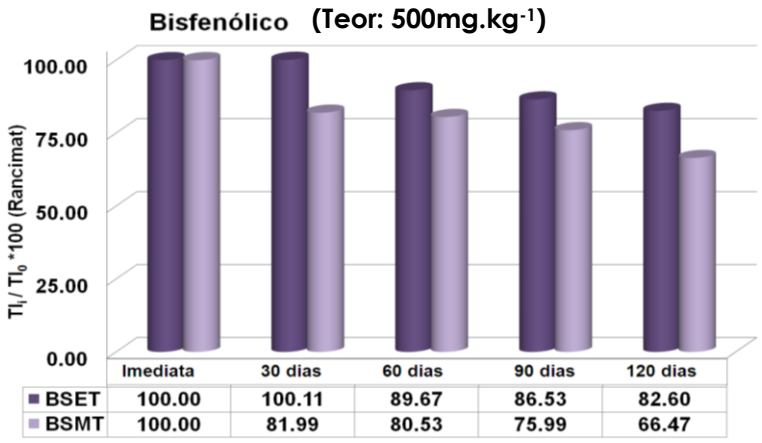


Figura 4.54: Redução do TI para as misturas de BSET e BSMT com o antioxidante bisfenólico, durante o armazenamento, por Rancimat.

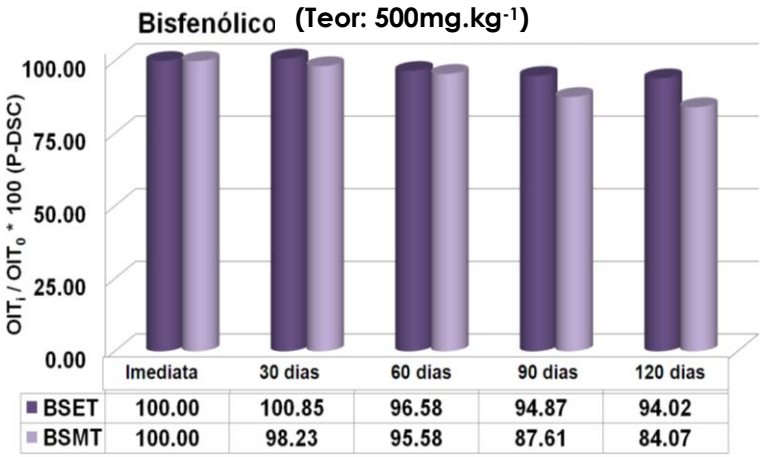


Figura 4.55: Redução do OIT para as misturas de BSET e BSMT com o antioxidante bisfenólico, durante o armazenamento, por P-DSC.

Da mesma forma que o antioxidante anterior, o bisfenólico foi mais efetivo em retardar a oxidação no BSET que no BSMT, em ambos os métodos. A redução observada nos valores encontrados para o Rancimat, como para o fenol+amina, foi maior que a do P-DSC.

As Figuras 4.56 e 4.57 apresentam a comparação da ação do antioxidante **fenólico** sobre o BSET e o BSMT, em termos dos valores obtidos pelo Rancimat (TI) e pelo P-DSC (OIT).

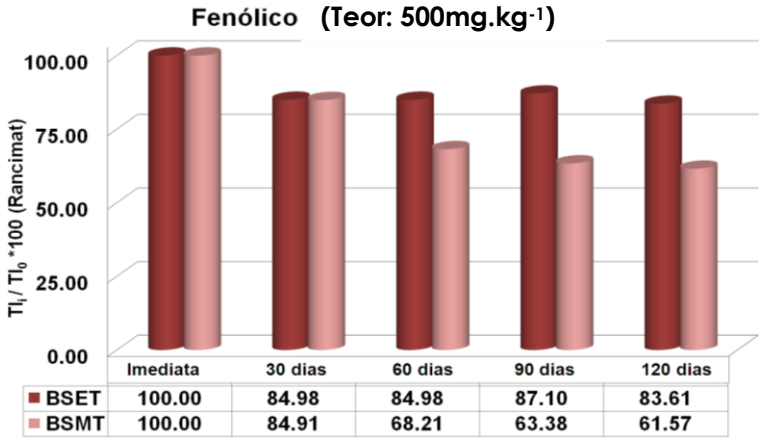


Figura 4.56: Redução do OIT para as misturas de BSET e BSMT com o antioxidante fenólico, durante o armazenamento, por Rancimat.

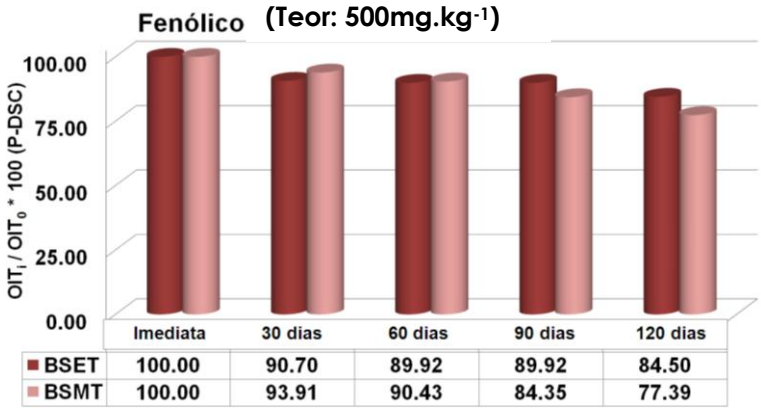


Figura 4.57: Redução do OIT para as misturas de BSET e BSMT com o antioxidante fenólico, durante o armazenamento, por P-DSC.

Pelos resultados do Rancimat e do P-DSC, o antioxidante fenólico apresenta uma ação mais efetiva no BSET do que no BSMT.

As Figuras 4.58 e 4.59 apresentam a comparação da ação do antioxidante **hidroquinona+ác. orgânico** sobre o BSET e o BSMT, com os valores obtidos pelo Rancimat (TI) e pelo P-DSC (OIT), respectivamente.

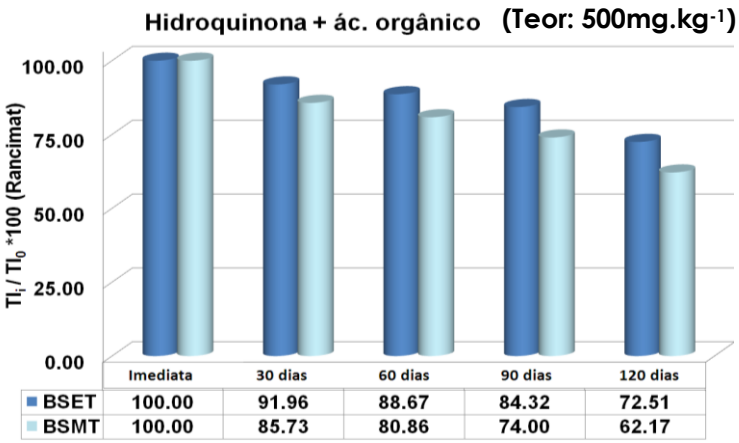


Figura 4.58: Redução do TI para as misturas de BSET e BSMT com o antioxidante hidroquinona, durante o armazenamento, por Rancimat.

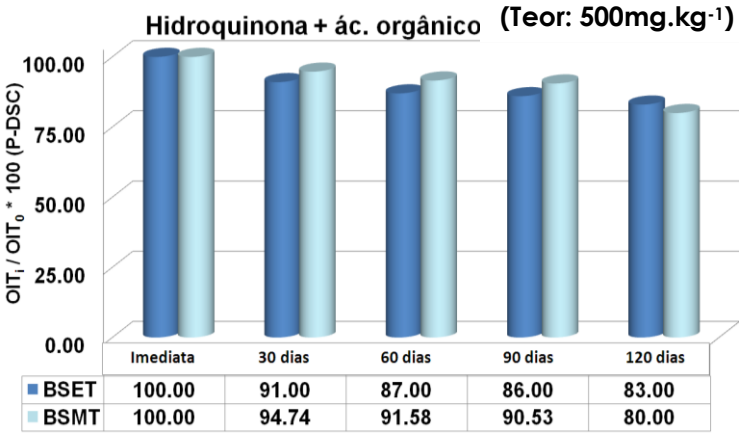


Figura 4.59: Redução do OIT para as misturas de BSET e BSMT com o antioxidante hidroquinona, durante o armazenamento, por P-DSC.

Pelos resultados de estabilidade à oxidação obtidos pelo Rancimat, o antioxidante hidroquinona é mais efetivo no BSET que no BSMT. Por outro lado, os resultados do P-DSC, mostram uma melhor efetividade do antioxidante em retardar a oxidação do BSMT do que do BSET. De um modo geral , quando se compara o comportamento dos dois biodiesel, observa-se que a ação de todos os antioxidantes sobre o BSET é mais efetiva do que sobre o BSMT durante o período de armazenamento de 120 dias. A única exceção é o antioxidante hidroquinona, que apresenta um comportamento inverso quando a desativação é medida pelo método P-DSC.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

5.1 CONCLUSÕES FINAIS

A partir dos resultados experimentais obtidos e das análises críticas realizadas, pode-se concluir que:

1 – Os métodos de análise térmica, em particular o P-DSC estático, podem ser utilizados na avaliação da estabilidade de biodiesel puro ou em misturas com antioxidantes. Os resultados obtidos pelo método P-DSC (isotérmico, 110ºC e estático com pressão de ar de 550 kPa) podem ser correlacionados como os obtidos no Rancimat (norma EN 14112). Estas correlações são função da natureza do biodiesel e da composição química do antioxidante.

2 – As condições de operação do equipamento selecionadas, ou seja, análise isotérmica a 110ºC e pressão total de 550 kPa, permitiram uma avaliação adequada da estabilidade do biodiesel puro e em misturas com os antioxidantes. O emprego de uma pressão de oxigênio mais baixa do que as normalmente utilizadas em análises de P-DSC faz com que a ação oxidante seja mais lenta reduzindo a taxa de reação do processo oxidativo. Este fato, favorece a melhor observação da diferença de comportamento entre os antioxidantes.

3 - Na determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel, o uso do P-DSC como método alternativo, apresenta como vantagens o menor uso de amostra e menor tempo de análise se comparado ao Rancimat.

4 - O fato de diferentes correlações para os métodos aplicados terem sido obtidos para cada antioxidante e para cada biodiesel, indica que em cada caso, diferentes mecanismos de oxidação podem ter ocorrido Estas diferentes correlações são fortemente dependentes da composição química de cada antioxidante, bem como, da sua interação com os diferentes biodiesel.

5 – As diferenças observadas entre os resultados do P-DSC e do Rancimat podem ser explicadas considerando-se o procedimento analítico usado em cada um deles. O método P-DSC detecta qualquer processo oxidativo que ocorre, independentemente da volatilidade dos produtos gerados. Ele mede os efeitos térmicos das transformações exotérmicas de oxidação de uma forma global, à medida que estes efeitos ocorrem na amostra de biodiesel e que podem formar produtos oxidados que permanecem na fase líquida. Nem todos estes produtos são quantificados pelo método que utiliza o Rancimat, já que, neste caso, apenas os produtos que são arrastados do meio líquido e que alteram a condutividade da célula onde é feita esta medida são detectáveis pelo referido equipamento.

6 – Os dois métodos, P-DSC e Rancimat são afetados pela volatilidade dos produtos de oxidação e do antioxidante, porém, de forma distinta. No P-DSC, os produtos voláteis permanecem na célula, na fase gasosa, e podem atuar no processo de oxidação pela reação com os produtos de decomposição do biodiesel e com o próprio antioxidante ou, apenas, pelo aumento da pressão que eles provocam. No Rancimat, os produtos mais voláteis são arrastados para fora do meio reacional, reduzindo a existência de reações consecutivas e paralelas. Dentre os produtos que podem ser arrastados, encontram-se alguns dos componentes dos antioxidantes.

7 – Em função da composição química e das condições de análise de cada um dos testes, P-DSC e Rancimat, parte do antioxidante pode ser consumido em reações paralelas e não atuar, apenas, como absorvedor dos radicais livres resultantes do processo de oxidação do biodiesel. Concentrações mais elevadas do antioxidante favorecem estas reações secundárias e, para alguns dos antioxidantes avaliados, observa-se um comportamento da correlação entre TI /OIT e concentração de antioxidante que sugere uma “saturação” do seu efeito. Esta “saturação” é observada, primeiramente, nas análises com o P-DSC, porém, isto acontece, também, no Rancimat em concentrações mais elevadas do antioxidante. No P-DSC os componentes voláteis do antioxidante permanecem na célula de oxidação, o que aumenta a sua reatividade, enquanto que no Rancimat eles são arrastados para fora do meio reacional.

8 – No testes realizados referentes à estabilidade ao armazenamento, observou-se, como esperado, um decréscimo no TI e no OIT. Os resultados das duas determinações (P-DSC e Rancimat) são equivalentes, ou seja, o TI e o OIT são sempre superiores para o BSET do que o BSMT, exceto para o antioxidante hidroquinona+ ac. orgânico.

9 – Os resultados de caracterização por análise térmica mostraram que, a estabilidade térmica dos antioxidantes em presença de ar é menor do que em nitrogênio, visto sua oxidação. Dos antioxidantes avaliados a ordem de estabilidade é: BISFENÓLICO > FENOL+AMINA > FENÓLICO > HIDROQUINONA +ÁC. ORGÂNICO. Cabe observar que, dos quatro antioxidantes, as misturas biodiesel/bisfenólico, apresentaram a menor redução de TI e OIT em relação ao valor inicial nos ensaios de estabilidade ao armazenamento.

5.2 Sugestões para futuros trabalhos

1 – Identificar os produtos resultantes dos testes P-DSC e Rancimat com objetivo de compreender melhor os mecanismos de oxidação que se processam nos dois testes, utilizando infravermelho, RMN, CG/MS entre outras.

2 – Realizar experimentos adicionais para um estudo mais completo com o objetivo de estabelecer a correspondência entre os valores de TI e OIT.

3 – Verificar a possibilidade da utilização de termogravimetria a alta pressão para estudos de estabilidade térmica nas pressões de operação do P-DSC.

4 – Realizar experimentos utilizando outras técnicas de medida de estabilidade à oxidação, tais como, P-DSC de alta pressão, Petrox e P-DSC dinâmico para a comparação com os resultados de P-DSC estático.

5 – Realizar os mesmos experimentos com outros antioxidantes e outros tipos de biodiesel.

CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

_____ 2005 - Estabilidade do Biodiesel, In Manual de Biodiesel.: KNOTHE, G.;GERPEN, J. VAN; KRAHL, J.; RAMOS, L. P., 2005 - São Paulo: Edgard Blücher, 340 p., Traduzido por Luiz Pereira Ramos., p.139-149.

ALMEIDA, L.A.; KIIHL, R.A.S.; MIRANDA, M.A.C.; CAMPELO, G.J.A. - Melhoramento da soja para regiões de baixas latitudes. Disponível em http://www.cpatsa.embrapa.br/catalogo/livrorg/ acessado: 13.6.2010.

ANASTOPOULOS, G., ZANNIKOU, Y, STOURNAS, S., KALLIGEROS, S. - Transesterification of Vegetable Oils with Ethanol and Characterization of the Key Fuel Properties of Ethyl Esters, Energies – 2009;v.2, p.362-376.

ANDREO, D. & JORGE, N. - Antioxidantes naturais: técnicas de extração, Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos, 2006, v. 24, n. 2, p. 319-336, jul./dez. 2006

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim Mensal do Biodiesel. Ref.: outubro/ 2011. RJ, 2011, 9p.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - Legislação do Biodiesel, Resolução nº 7 de 19.03.2008 (DOU 20.03.2008). Disponível em: http://www.anp.gov.br/legislação, Acesso em: 13/01/2012.

ANTONIASSI, R. - Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras – Boletim do Centro de Pesquisa para o Processamento de Alimentos. Curitiba, 2001, v.19, p.353-380.

ARAIN, S.; SHERAZI, S.T.H.; BHANGER, M.I.; TALPUR, F.N.; MAHESAR, S.A. - Oxidative stability assessment of Bauhinia purpurea seed oil in comparison to two conventional vegetable oils by differential scanning calorimetry and Rancimat methods , Thermochimica Acta , 2009, v. 484, p. 1–3.

ASTM D2274 - Standard Test Method for Oxidation Stability of Distillate Fuel Oil (Accelerated Method), ASTM D2274 – 10 , In ASTM annual book of standards.West Conshohocken: ASTM International; 2010.

ASTM D3895 – 07 - Standard Test Method for Oxidative-Induction Time of Polyolefins by Differential Scanning Calorimetry, , In ASTM annual book of standards.West Conshohocken: ASTM International; 2010.

ASTM D4625 - 04(2009) Standard Test Method for Distillate Fuel Storage Stability at 43°C (110°F), In ASTM annual book of standards.West Conshohocken: ASTM International; 2010.

ASTM D6751- Standard Specification for Biodiesel Fuel blend stock (B100) for middle distillate FUELS, ASTM D6751-10 In: In ASTM annual book of standards.West Conshohocken: ASTM International; 2010.

AUED-PIMENTEL, S.; KUMAGAI, E.E.; KUS, M.M.M.; CARUSO, M.S.F., TAVARES, M., ZENEBON,O.; Ácidos graxos trans em óleos vegetais refinados poli-insaturados comercializados no estado de São Paulo, Brasil , Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 29(3): 646-651, jul.-set. 2009

BARON, C.P. & ANDERSEN, H.J. - Myoglobin-Induced Lipid Oxidation. A Review - J. Agric. Food Chem., 2002, v.50(14), p. 3887-3897.

BEN - Balanço Energético Nacional 2010 – Ano base 2009 , Empresa de Pesquisa Energética/MME, Rio de Janeiro: EPE, 2010, 54 p, disponível em:< www.epe.gov.br/ > acesso em: maio/2010.

BLAINE, R.L. & HARRIS, M.B., A Proposed Reference Material for Oxidative Induction Time by Differential Scanning Calorimetry, in Oxidative Behavior of Materials by Thermal Analytical Techniques, ASTM STP 1326, A. T. Riga and G. H. Patterson, Eds., American Society for Testing and Materials, 1997.

BLAINE, R.L.; LUNDGREN, C.J.; HARRIS, M.B. - Oxidative Induction Time : A Review of DSC Experimental Effects, in Oxidative Behavior of Materials by Thermal Analytical Techniques, editors: Alan T. Riga & Gerald H. Patterson, ASTM Publication. 1997-a ; p.3-15.

BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; LANZANI, A.; FEDELI, E.; VERONESE, S.; SALA, M. - Storage stability of biodiesel, Journal of the American Oil Chemists' Society, 1995,v. 72 (6), pp. 699-702,

BONDIOLI, P.; GASPAROLI,A. ; BELLA,L.D.; TAGLIABUE,S.; Evaluation of biodiesel storage stability using reference methods, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2002, v.104, p. 777–784.

BRYAN R. MOSER, Comparative Oxidative Stability of Fatty Acid Alkyl Esters by Accelerated Methods - J Am Oil Chem Soc (2009) 86:699–706.

CASTELLÓ, M. L.- Estudo da Glicerina por Análises Térmicas, Dissertação (Mestrado em Tecnologias de Processos Químicos e Bioquímicos) Escola de Química UFRJ, 2009.

CAVALETT, O., Análise do Ciclo de Vida da Soja , Dissertação de Doutorado, 245 pp, Universidade Estadual de Campinas - CAMPINAS – SÃO PAULO, 2008

ČERNÝ, J.; ZELINKA, M. , Oxidation Stability of Lubricants Measured by a PDSC, Technique Petroleum & Coal 46 (3), 56-62, 2004 ISSN 1337-7027 Petroleum & Coal

CHAIYASIT, W.; ELIAS, R.J.; MCCLEMENTS, D.J.; DECKER, E.A., Role of Physical Structures in Bulk Oils on Lipid Oxidation ,Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2007 - v.47(3), p.299–317.

CHAVANNE , C. G.,1937 - Procédé de Transformation d'Huile Végétales en Vue de Leur Utilisation comme Carburants (Procedure for the Transformation of Vegetable Oils for Their Uses as Fuels). Belg. Patent 422877 (Aug. 31) (Chem. Abstr., 32 , 43132 1938).

CHEENKACHORN, K.; PEREZ, J. M.; LLOYD, WALLIS, A. - Use of Pressurized Differential Scanning Calorimetry (PDSC) to Evaluate Effectiveness of Additives in Vegetable Oil Lubricants.

Spring Technical Conference, Internal Combustion Engine Division, May 11-15, 2003, Saltzburg, Austria.

CHOE, E. & MIN,D.B., Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation ,Comprehensive reviews in food science and food safety, 2006 , v.5, Issue 4, p.169–186

CORTEZ, L.A;B, LORA, E.E.S.; CASTAÑEDA AYARZA, J. A., 2008 - Biomassa para energia, organização: Luís Augusto Barbosa Cortez, Electo , Eduardo Silva Lora, Edgardo Olivares Gómez. – Campinas, SP: Editora da Unicamp, 736p

COSTA, R. C. & PRATES, C. P. T. - O papel das fontes renováveis de energia no desenvolvimento do setor energético e barreiras à sua penetração no mercado, BNDES setorial, RJ, n. 21, p. 5-30, mar./2005. disponível em <http://www.bndes.gov.br> acesso em: março/2010

DE GUZMAN, R ; TANG, H , SALLEY. S, NG, K. Y.S. - Synergistic Effects of Antioxidants on the Oxidative Stability of Soybean Oil and Poultry Fat-Based Biodiesel, J Am Oil Chem Soc (2009) 86:459–467.

DE PAOLI, M-A. Degradação e Estabilização de Polímeros. 2ª versão online (revisada) Editado por João Carlos Andrade. Campinas: Chemkeys, 2008. 228p.

DU PLESSIS, L. M.; & VILLIERS. J. B. M.- 1983. Stability studies on methyl and ethyl fatty esters of sunflower seed oil. In Vegetable Oil as Diesel Fuel, Seminar III, 19-20 Oct., eds. M. O. Bagby, and E. H. Pryde, 57-62. Peoria, Ill.: USDA Northern Regional Research Center., Disponível em http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/19830601_gen-192.pdf

DUNN ,R. O, 2002, Analysis of Oxidative Stability of Methyl Soyate by Pressurized- Differential Scanning Calorimetry (P-DSC). ASAE Trans., v. 43(5), p.1203-1208.

_____, 2008, Review: Antioxidants for improving storage stability of biodiesel , Antioxidants for improving, John Wiley & Sons, Ltd | Biofuels, Bioprod. Bioref., v. 2, p.304–318 .

_____, 2005- Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel) , - Fuel Processing Technology v., 86 p.1071–1085

DWECK J, SAMPAIO, CMS - Analysis of the thermal decomposition of commercial vegetable oils in air by simultaneous TG/DTA, J. Therm. Anal. Cal., 2004; 75: 385–91

DWECK, J., Qualitative and Quantitative Characterization of Brazilian Natural And Organophilic Clays by Thermal Analysis, J. Therm. Anal. Cal, 2008, v. 92,1, p.129-135.

DWECK, J.; SANTOS, P.S., 1989 - Protótipo de sistema para análises termogravimétricas . Cerâmica, São Paulo - SP, v. 35, n. 239, p. 169-175.

EN 14112 - Fat and oil derivatives. fatty acid methyl esters (FAME). Determination of oxidative stability (accelerated oxidation test), EN 14112:2003. Brussels, Belgium: European Committee for Standardization (CEN); 2003.

EN 14214 - Automotive fuels - fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines -requirement methods, EN 14214:2008. Brussels, Belgium: European Committee for Standardization (CEN); 2009.

EPA, 2007 - Guidance for Biodiesel Producers and Biodiesel Blenders/Users – Transportation and Regional Programs Division ,Office of Transportation and Air Quality , U.S. Environmental Protection Agency, EPA 420-B-07-019, Nov. 2007, 8p.

ERHAN, S. Z.; DUNN, R. O.; KNOTHE, G.; MOSER, B. R., 2008 - Fuel Properties and Performance of Biodiesel , in Biocatalysis and Bioenergy, (eds C. T. Hou and J.-F. Shaw), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. doi: 10.1002/9780470385869.ch1, ISBN: 978-0-470-13404-pp. 608.

FARHOOSH, R.; - The Effect of Operational Parameters of the Rancimat Method on the Determination of the Oxidative Stability Measures and Shelf-Life Prediction of Soybean Oil , J Amer Oil Chem Soc , v.84(30), p.205–209, 2007.

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. - Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes Quím. Nova v.32 n.1 São Paulo 2009

FRANKEL, E. N. & MEYER, A.S. Review The problems of using one-dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants, Journal of the Science of Food and Agriculture , 2000, v.80, p.1925-1941.

GALVÃO; L. P. F. C. ; SANTOS, A. G. D.; GONDIM, A. D.; BARBOSA, M. N.; ARAUJO, A. S.; SOUZA, L FERNANDES JUNIOR, V. J.; Comparative study of oxidative stability of sunflower and cotton biodiesel through P-DSC, J Therm Anal Calorim (2011) 106:625–629

GAMLIN, C.D.; DUTTA, N.K.; CHOUDHURY, N.R..; KEHOE, D.; MATISONS, J., Evaluation of kinetic parameters of thermal and oxidative decomposition of base oils by conventional, isothermal and modulated TGA, and pressure DSC, Thermochimica Acta , v.392–393 (2002) p.357–369

GAN, S., NG, H.K., 2010, Effects of antioxidant additives on pollutant formation from the combustion of palm oil methyl ester blends with diesel in a non-pressurised burner, Energy Conversion and Management 51 (7) , pp. 1536-1546

GELLER, D.P.; ADAMS,T.T.; GOODRUM,J.W.; PENDERGRASS, J., Storage stability of poultry fat and diesel fuel mixtures: Specific gravity and viscosity, Fuel, 2008, v. 87 ,p. 92–102

GERPEN, J. V., SHANKS, B., PRUSZKO, R., CLEMENTS, D. , KNOTHE, G. - Biodiesel Production Technology - National Renewable Energy Laboratory, Subcontractor Report : agosto/2002–jan/2004.

GOLDEMBERG, J, 2009 - Biomassa e energia, Química Nova, v.32, n. 3, p. 582-587.

GOLDEMBERG, J. & LUCON. O., 2007 - Energias renováveis: um futuro sustentável, Revista USP, São Paulo, n.72, p. 6-15, dez./fev.

GUNSTONE, F. D, 2011, Review :Supplies of vegetable oils for non-food purposes, European Journal of Lipid Science and Technology, 113, pp 3–7.

_____, 2005, The chemistry of oils and fats , Sources, Composition, Properties and Uses.

HADORN, H.;& ZURCHER, K. Zur bestimmung der oxydationsstabilitat von olen und fetten. Deutsche Lebensmittel Rundschau , v.70, n.2, p.57-65, 1974

HAINES, P.J., Principles of Thermal Analysis and Calorimetry – 2002, RSC Paperbacks

HALLIWELL, B., How to characterize a biological antioxidant. Free Radical Res Commun. v. 9, p 1±32 (1990).

HAMMOND, E. G. & WHITE, P.J., A Brief History of Lipid Oxidation , Journal of the American Oil Chemists' Society , 2011, 88 (7), pp. 891-897.

HARMELIN, M - La thermo-analyse – in "Que sais-je?", Le point des connaissances actuelles, press Universitaire Du France 1ª edição 1968

HASSEL, R.L., Thermal Analysis: An Alternative Method for Measuring Oil Stability, Journal of the American Oil Chemists' Society , v. 53, p.179–181 (1976).

HESS, M.A.; HAAS, M.J.; FOGLIA,T.A; MARMER, W.N.; the effect of antioxidant addition on NOx emissions from biodiesel , Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 2004, 49(2), 852

HONORATO, S. B.- Efeito antioxidante de componentes do látex da seringueira e mangabeira sobre a degradação termo-oxidativa do Poli(1,4-cis-isopreno) sintético, 2005, 93p , Dissertação de Mestrado, Departamento de química orgânica e inorgânica , Universidade Federal do Ceará

IEA, 2010 - Key World Energy Statistics from the International Energy Agency, 76p., disponível em: < www.iea.org/ > acesso em: março/2010.

IONASHIRO, M.A.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. Cerâmica, São Paulo, v.26, n.121, p.17-24, 1980.

JAIN, S., SHARMA , M.P. , 2011, Thermal stability of biodiesel and its blends: A review, S. Jain, M.P. Sharma / Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.15 (1), p. 438–448

JAIN, S.; SHARMA, M.P., 2010 - Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.14 (7), p.1937-1947.

JANK, M. S., Uma matriz de combustíveis para o Brasil, em Etanol e Bioeletricidade : a cana-de-açúcar no futuro da matriz energética – 2010, Org. Eduardo L. Leão de Souza e Isaias de Carvalho Macedo - São Paulo: Luc Projetos de Comunicação, 315p.,disponível em:< www.unica.com.br> acesso em: jun/2010

KANCHEVA, V. D., Phenolic antioxidants – radical-scavenging and chain-breaking activity: A comparative study , European Journal of Lipid Science and Technology, 2009, 111, 1072–1089

KARAVALAKIS, G. & STOURNAS, S. Impact of Antioxidant Additives on the Oxidation Stability of Diesel/Biodiesel Blends, Energy Fuels 2010, 24, 3682–3686 : DOI:10.1021/ef1004623

KNOTHE G.; DUNN, R.O., Dependence of Oil Stability Index of Fatty Compounds on Their Structure and Concentration and Presence of Metals , Journal of the American Oil Chemists' Society,2003,v. 80, n. 10 p. 1021-1026

KNOTHE, G, 2006 - Analyzing biodiesel: standards and other methods, Journal of the American Oil Chemists' Society v.83 n.10, pp. 823-833.

_____ 2007, Review some aspects of biodiesel oxidative stability, Fuel Processing Technology, v. 88; p.669–677

_____, 2001 - Historical perspectives on vegetable oil-based diesel fuels - INFORM, Vol. 12(11), p. 1103-1107, disponível em http://www.biodiesel.org, acessado: 13.6.2010.

KNOTHE, G.;GERPEN, J. VAN; KRAHL, J.; RAMOS, L. P., 2005 - Manual de Biodiesel. São Paulo: Edgard Blücher, 340 p., Traduzido por Luiz Pereira Ramos.

KODALI, D. R., Oxidative Stability Measurement of High-Stability Oils by Pressure Differential Scanning Calorimeter (PDSC), J. Agric. Food Chem. 2005, 53, 76497653

KOWALSKI B, 1993, Evaluation of activities of antioxidants in rapeseed oil matrix by pressure differential scanning calorimetry - Thermochim. Acta, v. 213,p. 135-46.

_____, 1995-Oxidative stabilities of engine oils contaminated by vegetable oil, Thermochimica Acta v.250, p. 55-63

_____., 1989, Determination of oxidative stability of edible vegetable oils by pressure differential scanning calorimetry -Thermochim Acta, v. 156, p. 347-358

KOWALSKI B.; GRUCZYNSKA E.; MACIASZEK K.; Kinetics of rapeseed oil oxidation by pressure differential scanning calorimetry measurements - Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2000; v.102 (5): 337–41

KOWALSKI, B., RATUSZ, K., KOWALSKA, D., BEKAS, W., Determination of the oxidative stability of vegetable oils by differential scanning calorimetry and Rancimat measurements, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2004 ,106 (3) 165–169

KOWALSKI, B., RATUSZ, K., MICIULA, A., KRYGIER, K., Monitoring of rapeseed oil autoxidation with a pressure differential scanning calorimeter, Thermochimica Acta 307 (1997) 117-121

LEHNINGER, A.L., 2002- Princípios de Bioquímica, 3 ed., São Paulo, p 975, Sarvier.

LEUNG, D.Y.C.; KOO, B.C.P. , GUO, Y. - Degradation of biodiesel under different storage conditions, Bioresource Technology, 97 (2006) 250–256

LIANG YC, MAY CY, FOON CS, NGAN MA, HOCK CC, BASIRON Y, The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel. Fuel (2006) v. 85(5–6), p.867–870 ;

LIANG, C & SCHWARZER, K, Comparison of Four Accelerated Stability Methods for Lard and Tallow With and Without Antioxidants – 1998, JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society 75 (10), pp. 1441-1443

LIN, C.-Y., CHIU, C.-C., Effects of Oxidation during Long-term Storage on the Fuel Properties of Palm Oil-based Biodiesel, Energy & Fuels, 2009, v.23(6), p.3285–3289 .

LINDLEY, M. G., 1998 - Review: The impact of food processing on antioxidants in vegetable oils, fruits and vegetables, Trends in Food Science & Technology, v.9, Issues 8-9, p.336-340.

LIST, G. R. ; WANG, T.; SHUKLA, V. K.S. - Storage, Handling, and Transport of Oils and Fats, in Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Six Volume Set. Edited by Fereidoon Shahidi. Copyright # 2005 John Wiley & Sons, Inc.

LITWINIENKO G, DANILUK A, KASPRZYCKA-GUTTMAN T, A Differential Scanning Calorimetry Study on the Oxidation of C12–C18 Saturated Fatty Acids and Their Esters - , JAOCS - 1999; 76 (6): 655-7.

LITWINIENKO G, KASPRZYCKA-GUTTMAN T, Study on the Autoxidation Kinetics of Fat Components by Differential Scanning Calorimetry. 2. Unsaturated Fatty Acids and Their Esters - Ind. Eng. Chem. Res., 2000; v.39: p.13-7

LO, K.M. & CHEUNG , P.C.K. ,Antioxidant activity of extracts from the fruiting bodies of Agrocybe aegerita var. alba, Food Chemistry, 2005, v.89 (4) p.533–539.

LÔBO, I.P.; FERREIRA; S.L.C.; CRUZ, R.S., Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos, Quim. Nova, Vol. 32, No. 6, 1596-1608, 2009

MA, F., HANNA & M. A., 1999 - Biodiesel production: a review, Bioresource Technology, v.70, Issue 1, p. 1-15.

MACEDO, I. C., 2003 - Estado da arte e tendências das tecnologias para energia, Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, Ciência, Tecnologia e Inovação – Jan./2003, disponível em <http://www.finep.gov.br> acesso em: março/2010.

MACEDO, I. C., NOGUEIRA ,L.A.H. , MARCIO DE MIRANDA SANTOS ,M.M. ,Avaliação de biodiesel no Brasil.: 2004. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2004.

MAJER, S.; MUELLER-LANGER, F.; ZELLER, V.; KALTSCHMITT, M., 2009 - Implications of biodiesel production and utilization on global climate – A literature review, European Journal of Lipid Science and Technology, 111 (8), p. 747-762.

MANDARINO, J. M. G. & ROESSING,A. C., 2001 - Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos, Londrina: Embrapa Soja, set/2001. disponível em: < www. infoteca.cnptia.embrapa.br > acesso em: março/2011

MAPA, 2011 - Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento - BRASIL - Projeções do Agronegócio 2010/2011 a 2020/2021 - Assessoria de Gestão Estratégica, disponível em: < www. agricultura.gov.br > acesso em: mar./2011.

MARCUS, S.M., & BLAINE, R. L., "Estimation of Bias in the Oxidative Induction Time Measurement by Pressure DSC," Oxidative Behavior of Materials by Thermal Analytical Techniques, ASTM STP 1326, A. T. Riga and G. H. Patterson, Eds., American Society for Testing and Materials, 1997.

MATOS, JR & MACHADO , LDB – Analise Termica-Termogravimetria, em Técnicas de caracterização de polímeros /Sebastião V. Canevarolo Jr., coordenação editorial. - São Paulo : Artliber, 2004. 448p.

MCCORMICK, R.L., GRABOSKI, M.S., ALLEMAN, T.L., HERRING, A.M., TYSON, K.S., Impact of biodiesel source material and chemical structure on emissions of criteria pollutants from a heavy-duty engine – 2001, Environmental Science and Technology 35 (9) , pp. 1742-1747

MCCORMICK, R.L.; RATCLIFF, M.; MOENS, L.; Lawrence R.; Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests Fuel Processing Technology, 2007, v.88, p.651–657;

MEHER, L.C., SAGAR, D. V., NAIK, S.N. - Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review; Renewable and Sustainable Energy Reviews - 10 (2006) 248–268.

MELO, J. A. S., 2009 - Inovação Tecnologica: O uso de óleos vegetais como vetor energético no Brasil, 2009, Dissertação de Mestrado , Universidade de Brasília

MENDES, A. P. A. & COSTA, R. C., 2010 - Mercado brasileiro de biodiesel e perspectivas futuras. Biocombustíveis, - BNDES Setorial 31, p. 253-280, Mar./2010, disponível em http://www.bndes.gov.br.

Method Cd 12-57 - AOCS, Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, edited by David Firestone, Vol. 1. American Oil Chemists' Society, Champaign, 1980.

Method Cd 8-53 - AOCS, Official Methods and Recommended Practices of American Oil Chemists' Society, edited by David Firestone, Vol. 1., American Oil Chemists' Society, Champaign, 1980.

Method Cd 12b-92 - AOCS, Oil Stability Index (OSI), in Official Methods and Recommended Practices of the AOCS, 5th edn., edited by D. Firestone, AOCS Press, Champaign, IL, 1999,.

MITTELBACH , M & SCHOBER,S , The impact of antioxidants on biodiesel oxidation stability , Eur. J. Lipid Sci. Technol. 106 (2004) 382–389

MITTELBACH, M.,1996 , Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel, Bioresource Thecnology, v.56 ,Issue 1, p 7-11

MONYEM, A.; VAN GERPEN, J.H. -The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions / Biomass and Bioenergy, 20 (2001) 317–325

MORRISON, R.T. & BOYD, R.N. – 1981, Química Orgânica, 3 edição, ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian,

NAKICENOVIC, N.; GRüBLER, A.; MACDONALD, A., 1998 - Global Energy Perspectives, Cambridge University Press, 299 p.

OSTROWSKA-LIGEZA E.; BEKAS W.; KOWALSKA D.; LOBACZ M.; WRONIAK M, KOWALSKI B. - Kinetics of commercial olive oil oxidation: Dynamic differential scanning calorimetry and Rancimat studies - Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2010; 112: 268–74

OTERA, J.- Transesterification - Chemical Reviews, 1993; 93(4):1449-70

PARK, J.-Y.; KIM, D.-K.; LEE, J.-P.; PARK, S.-C.; KIM, Y.-J.; LEE, J.-S., Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties, Bioresource Technology 2008, v.99 (5) p. 1196–1203

PASIN, J. A. B., 2007 - A logística de exportação da soja em grãos de Mato Grosso, Revista do BNDES, RJ, v. 14, n. 27, p. 195-212, Jun./2007.

PINZI, S.; GARCIA, I.L.; LOPEZ-GIMENEZ, F.J.; DECASTRO, M.D.L.; DORADO, G.; DORADO, M.P. ; The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A Review Social, Economical and Technical Implications , Energy & Fuels 2009, 23, 2325–2341

POLAVKA, J.; Paligová, J.; Cvengroš, J.; Šimon, P.; Oxidation Stability of Methyl Esters Studied by Differential Thermal Analysis and Rancimat, JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society, 2005; 82 (7), pp. 519-524

PRANKL , H., 2002 - High biodiesel quality required by European Standards, European Journal of Lipid Science and Technology, v. 104, Issue 6, pp. 371–375.

RAMALHO, E. F. S. M.; ALBUQUERQUE , A. R.; SOUZA, A. L.;. BARRO, A. K, MAIA ,A. S. ; SANTOS ,I. M. G; SOUZA, A. G. -Use of different techniques in the evaluation of the oxidative stability of poultry fat biodiesel J Therm Anal Calorim (2011) 106:787–791, DOI 10.1007/s10973-011-1545-2

RAMOS,L.P.; KUCEK, K.T.; DOMINGOS, A.K. ; WILHELM, H.M. - Biodiesel; Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil, Revista: Biotecnologica Ciencia & Desenvolvimento, nº 31 – 2003

REANEY, M. J. T.; HERTZ, P. B.; MCCALLEY, W. W., Vegetable Oils as Biodiesel. In Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 2005

ROBARDS, K.; ANTOLOVICH, M.; PRENZLER, P.D.; PATSALIDES, E.; MCDONALD, S - Methods for testing antioxidant activity , Analyst, 2002, 127, 183–198 , The Royal Society of Chemistry 2002

RODRIGUES FILHO, M.G. - Cardanol e Eugenol Modificados – Uso Como Antioxidante no Controle do Processo Oxidativo do Biodiesel de Algodão. 2010. 121p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

RUDNIK, E.; SZCZUCINSKA, A.; GWARDIAK, H.; SZULC, A.; WINIARSKA , A. ; Comparative studies of oxidative stability of linseed oil E. Rudnik et al. / Thermochimica Acta 370 (2001) 135±140

SCHUCHARDT,U.; SERCHELI,R.; VARGAS, R.M., Transesterification of Vegetable Oils: a Review - J. Braz. Chem. Soc., Vol. 9, No. 1, 199-210, 1998.

SCRIMGEOUR, C., 2005 - Chemistry of Fatty Acids, in Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Six Volume Set. Edited by Fereidoon Shahidi, 2005 John Wiley & Sons, Inc.

SHARMA B.K.; STIPANOVIC, A.J., Development of a new oxidation stability test method for lubricating oils using high-pressure differential scanning calorimetry - Thermochim Acta 2003; 402; 1–18

SILVA, F.A.M.; BORGES, M.F.M.; FERREIRA, M.A.; Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos, Quim. Nova, 1999; 22(1): 94-103

SILVA, I., 2009 - Uso de processos combinados para o aumento do rendimento da extração e da qualidade do óleo de macaúba,. 99p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) EQ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

SILVA, L. L.- Estudos de óleos residuais oriundos de processo de fritura e qualificação desses para a obtenção de monoésteres (biodiesel). Dissertação de Mestrado, 53 pp, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2008.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. - Triglycerides-based diesel fuels , Renewable and Sustainable Energy Reviews 4 (2000) 111±133

STAVINOHA, L.L. & KLINE, K.S., in Report, Oxidation Stability of Methyl Soyates - Modified ASTM D 5304 and D 6186 for Biodiesel B100; U.S. Army, TACOM, TARDEC, National Automotive Center: Warren, 2001

TAN, C.P. & CHE MAN, Y.B. - 1999, Analytical, Nutritional and Clinical Methods Section Differential scanning calorimetric analysis for monitoring the oxidation of heated oils - Food Chemistry v..67 p. 177±184.

_____, 2002, Recent developments in differential Scanning calorimetry for assessing oxidative deterioration of vegetable oils, Trends in Food Science & Technology v..13,p. 312-318

TAN, C.P.; CHE MAN, Y.B.; SELAMAT, J.; YUSOFF, M.S.A. , 2002-a , Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index methods , Food Chemistry ,v. 76, p. 385–389.

TAVARES, M.L.A.; QUEIROZ, N.; SANTOS, I.M.G.;SOUZA, A.L.; CAVALCANTI, E.H.S.; BARROS, A.K.D.; ROSENHAIM, R.; SOLEDADE, L. E. B. ; SOUZA, A.G. - Sunflower biodiesel Use of P-DSC in the evaluation of antioxidant efficiency, 2011, J Therm Anal Calorim, DOI 10.1007/s10973-011-1357-4 (Article in press)

TOLMASQUIM M.; GUERREIRO A.; GORINI R., 2007; Matriz energética brasileira: uma prospectiva, 79, p 47-69, Revista Novos Estudos, Centro brasileiro de análise e planejamento, disponível em <http://www.scientificcircle.com> acesso em: mar./2010.

TOLMASQUIM, M. T. & SZKLO, A. S., 2001 - Projeção da Matriz Energética Brasileira para os anos de 2005, 2010 e 2020, Rio de Janeiro: Interciência.

VIANNI, R. & BRAZ-FILHO, R., 1996 - Ácidos Graxos Naturais: Importância e ocorrência em alimentos, Química. Nova v.19, n. 4, p. 400-407.

WANASUNDARA, P. K. J. P. D. & SHAHIDI, F., 2005 - Antioxidants: Science, Technology, and Applications in Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Six Volume Set. Edited by Fereidoon Shahidi. Copyright # 2005 John Wiley & Sons, Inc.

WAYNICK, J.A. - Sr. Research Scientist, Characterization of Biodiesel Oxidation and Oxidation Products - SwRI® Project No. 08-10721, 2005- Southwest Research Institute - National Renewable Energy Laboratory, U.S. Department of Energy, Golden, Colorado, USA

WEHRMANN, M. E. S. F.; VIANNA, J. N. S.; DUARTE, L. M. G., 2006 - Biodiesel de soja: política energética, contribuição das oleaginosas e sustentabilidade, III Encontro da Associação Nacional de Pós Graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade, 8p.

WENDLANDT, W.W - . Thermal analysis. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 1986.

WESTBROOK, S.R., Fuels for Land and Marine Diesel Engines and for Non-aviation Gas Turbines, Chapter 6: 63–81, MNL1-EB in Significance of Tests for Petroleum Products, 7th ed., edited by S.J. Rand, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003, pp. 63–81.

CAPÍTULO 7: ANEXOS

Anexo1: Resultados experimentais da fase da investigação do efeito do teor dos antioxidantes no biodiesel, referentes às determinações do OIT (P-DSC) e do TI (Rancimat), para o BSET e o BSMT.

Amostra: BSET	RESULTADOS DO RANCIMAT - TI(h)			
	ANÁLISE	ANÁLISE	ANÁLISE	MÉDIA
BSET + fenol/amina (250 mg.kg^{-1})	8,46	8,86		8,66
BSET + fenol/amina (500 mg.kg^{-1})	9,54	9,77		9,66
BSET + fenol/amina (1000 mg.kg^{-1})	10,20	9,93	10,57/10,20	10,24
BSET + fenólico (250 mg.kg^{-1})	6,16	6,47		6,32
BSET + fenólico (500 mg.kg^{-1})	6,67	6,87		6,77
BSET + Fenólico (1000 mg.kg^{-1})	7,67	7,23		7,45
BSET + bisfenólico (250 mg.kg^{-1})	7,61	8,20		7,9
BSET + bisfenólico (500 mg.kg^{-1})	9,83	9,37		9,6
BSET + bisfenólico (1000 mg.kg^{-1})	11,99	12,55		12
BSET + hidroquinona (250 mg.kg^{-1})	9,54	9,69		9,54
BSET + hidroquinona (500 mg.kg^{-1})	12,96	13,0		13,00
BSET + hidroquinona (1000 mg.kg^{-1})	21,29	20,95	20,89	21,00

Amostra: BSET	RESULTADOS DO P-DSC - OIT(min)			
	ANÁLISE	ANÁLISE	MÉDIA(min)	MÉDIA(h)
BSET + fenol/amina (250 mg.kg^{-1})	215,68	212,0	213,84	3,56
BSET + fenol/amina (500 mg.kg^{-1})	260,10	260,50	260,30	4,34
BSET + fenol/amina (1000 mg.kg^{-1})	257,70	278,70	268,20	4,47
BSET + fenólico (250 mg.kg^{-1})	136,80	136,35	136,60	2,28
BSET + fenólico (500 mg.kg^{-1})	159,0	168,44	163,72	2,73
BSET + Fenólico (1000 mg.kg^{-1})	193,0	192,2	192,59	3,21
BSET + bisfenólico (250 mg.kg^{-1})	137,0	136,76	136,88	2,28
BSET + bisfenólico (500 mg.kg^{-1})	170.0	170.74	170,37	2,84
BSET + bisfenólico (1000 mg.kg^{-1})	223,0	231,03	227,01	3,78
BSET + hidroquinona (250 mg.kg^{-1})	107,0	113.22	110,11	1,84
BSET + hidroquinona (500 mg.kg^{-1})	121,32	133,0	127,16	2,12
BSET + hidroquinona (1000 mg.kg^{-1})	143,0	138,78	140,89	2,35

Amostra: BSMT	**RESULTADOS DO P-DSC** - OIT(h)			
	ANÁLISE	ANÁLISE		MÉDIA(h)
BSET + fenol/amina (250 mg.kg^{-1})	2,07	2,33		2,20
BSET + fenol/amina (500 mg.kg^{-1})	2,47	2,43		2,45
BSET + fenol/amina (1000 mg.kg^{-1})	2,40	2,54		2,47
BSET + fenólico (250 mg.kg^{-1})	1,81	1,75		1,78
BSET + fenólico (500 mg.kg^{-1})	2,28	2,36		2,32
BSET + Fenólico (1000 mg.kg^{-1})	2,39	2,33		2,36
BSET + bisfenólico (250 mg.kg^{-1})	1,73	1,70		1,71
BSET + bisfenólico (500 mg.kg^{-1})	2,00	2,14		2,07
BSET + bisfenólico (1000 mg.kg^{-1})	3,07	3,15		3,11
BSET + hidroquinona (250 mg.kg^{-1})	1,40	1,52		1,46
BSET + hidroquinona (500 mg.kg^{-1})	1,95	1,91		1,93
BSET + hidroquinona (1000 mg.kg^{-1})	2,12	2,18		2,15

Amostra: BSMT	**RESULTADOS DO RANCIMAT** - TI(h)			
	ANÁLISE	ANÁLISE		MÉDIA(h)
BSET + fenol/amina (250 mg.kg^{-1})	6,20	6,60		6,40
BSET + fenol/amina (500 mg.kg^{-1})	7,70	7,65		7,67
BSET + fenol/amina (1000 mg.kg^{-1})	8,80	8,40		8,60
BSET + fenólico (250 mg.kg^{-1})	4,82	4,80		4,80
BSET + fenólico (500 mg.kg^{-1})	5,31	5,25		5,28
BSET + Fenólico (1000 mg.kg^{-1})	5,70	5,66		5,68
BSET + bisfenólico (250 mg.kg^{-1})	5,50	5,73		5,61
BSET + bisfenólico (500 mg.kg^{-1})	7,00	7,21		7,10
BSET + bisfenólico (1000 mg.kg^{-1})	9,43	9,76		9,59
BSET + hidroquinona (250 mg.kg^{-1})	9,00	8,72		8,86
BSET + hidroquinona (500 mg.kg^{-1})	10,90	10,83		10,86
BSET + hidroquinona (1000 mg.kg^{-1})	15,00	14,83		14,91

Anexo 2: Resultados experimentais referentes às determinações do OIT (P-DSC) e do TI (Rancimat), para o BSET e BSMT, durante o tempo de estogagem de 120 dias.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA O BIODIESEL DE SOJA ETÍLICO (BSET)

MEDIDA IMEDIATA

Método	Antioxidante	Concentração: 500 mg kg^{-1}			
		Leituras			**Média**
P-DSC (OIT) (Modo estático) Tempo de indução oxidativa (horas)	FENOL+AMINA	0,97	1,035	1,00	1,00
	FENÓLICO	1,283	1,33	1,267	1,29
	BISFENÓLICO	1,11	1,23		1,17
	HIDROQUINONA +ÁC. ORGÂNICO	0,943	1,062		1,00
Rancimat (TI) Tempo de indução (horas)	FENOL+AMINA	7,53	7,91		7,72
	FENÓLICO	6,87	6,30		6,59
	BISFENÓLICO	8,90	8,93		8.91
	HIDROQUINONA +ÁC. ORGÂNICO	12,46	12,48	12,36	12,44

RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA O BIODIESEL DE SOJA ETÍLICO (BSET)

LEITURA 30 DIAS

Método	Antioxidante	Concentração: 500 mg kg^{-1}			
		Leituras			**Média**
P-DSC (OIT) (Modo estático) Tempo de indução oxidativa (horas)	FENOL+AMINA	1,08	1,015		1,04
	FENÓLICO	1,199	1,132		1,17
	BISFENÓLICO	1,22	1,15		1,18
	HIDROQUINONA +ÁC. ORGÂNICO	0,908	0,964	0,863	0,91
Rancimat (TI) Tempo de indução (horas)	FENOL+AMINA	7,77	8,00	8,03	7,93
	FENÓLICO	5,55	5,60		5,60
	BISFENÓLICO	9,0	8,90		8,93
	HIDROQUINONA +ÁC. ORGÂNICO	11,61	11,30		11,44

RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA O BIODIESEL DE SOJA ETÍLICO (BSET)

LEITURA 60 DIAS

Método	Antioxidante	Concentração: 500 mg kg^{-1}			
		Leituras			**Média**
P-DSC (OIT) (Modo estático) Tempo de indução oxidativa (horas)	FENOL+AMINA	0,95	1,05	0,80	0,94
	FENÓLICO	1,100	1,152	1,21	1,16
	BISFENÓLICO	1,07	1,14	1,18	1,13
	HIDROQUINONA +ÁC. ORGÂNICO	0,871	0,860		0,87
Rancimat (TI) Tempo de indução (horas)	FENOL+AMINA	7,37	7,28		7,33
	FENÓLICO	5,58	5,61		5,6
	BISFENÓLICO	8,1	7,97		7,99
	HIDROQUINONA +ÁC. ORGÂNICO	10,7	11,33		11,03

RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA O BIODIESEL DE SOJA ETÍLICO (BSET)

LEITURA 90 DIAS

Método	Antioxidante	Concentração: 500 mg kg^{-1}			
		Leituras			**Média**
P-DSC (OIT) (Modo estático) Tempo de indução oxidativa (horas)	FENOL+AMINA	0,88	0,86		0,87
	FENÓLICO	1,150	1,117	1,217	1,16
	BISFENÓLICO	1,11	1,12		1,11
	HIDROQUINONA +ÁC. ORGÂNICO	0,855	0,860		0,86
Rancimat (TI) Tempo de indução (horas)	FENOL+AMINA	6,26	6,14		6,2
	FENÓLICO	5,74	5,65		5,7
	BISFENÓLICO	7,97	7,45		7,71
	HIDROQUINONA +ÁC. ORGÂNICO	10,6	10,38		10,49

RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA O BIODIESEL DE SOJA ETÍLICO (BSET)

LEITURA 120 DIAS

Método	Antioxidante	Concentração: 500 mg kg^{-1}			
		Leituras			**Média**
P-DSC (OIT) (Modo estático) Tempo de indução oxidativa (horas)	FENOL+AMINA	0,90	0,82		0,85
	FENÓLICO	1,086	1,067	1,117	1,09
	BISFENÓLICO	1,097	1,095		1,10
	HIDROQUINONA +ÁC. ORGÂNICO	0,830	0,833		0,83
Rancimat (TI) Tempo de indução (horas)	FENOL+AMINA	6,00	6,1		6,05
	FENÓLICO	5,52	8,50		5,51
	BISFENÓLICO	7,34	7,37		7,36
	HIDROQUINONA +ÁC. ORGÂNICO	8,65	9,39		9,02

RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA O BIODIESEL DE SOJA METÍLICO (BSMT)

MEDIDA IMEDIATA

Método	Antioxidante	Concentração: 500 mg kg^{-1}			
		Leituras			**Média**
P-DSC (OIT) (Modo estático) Tempo de indução oxidativa (horas)	FENOL+AMINA	1,00	1,029	1,07	1,03
	FENÓLICO	1,029	1,265	1,150	1,15
	BISFENÓLICO	1,15	1,10		1,13
	HIDROQUINONA +ÁC. ORGÂNICO	1,03	0,96	0,86	0,95
Rancimat (TI) Tempo de indução (horas)	FENOL+AMINA	5,67	5,33		7,5
	FENÓLICO	4,86	4,88	5,18	4,97
	BISFENÓLICO	6,87	6,78		6,83
	HIDROQUINONA +ÁC. ORGÂNICO	8,94	8,86	9,32	9,04

RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA O BIODIESEL DE SOJA METÍLICO (BSMT)

LEITURA 30 DIAS

Método	Antioxidante	Concentração: 500 mg kg^{-1}			
		Leituras			**Média**
P-DSC (OIT) (Modo estático) Tempo de indução oxidativa (horas)	FENOL+AMINA	1,04	0,99	0,96	1,00
	FENÓLICO	1,075	1,087		1,08
	BISFENÓLICO	0,99	1,16	1,18	1,11
	HIDROQUINONA +ÁC. ORGÂNICO	0,95	0,85		0,90
Rancimat (TI) Tempo de indução (horas)	FENOL+AMINA	6,27	6,3		6,30
	FENÓLICO	4,20	4,25		4,22
	BISFENÓLICO	5,64	5,55		5,60
	HIDROQUINONA +ÁC. ORGÂNICO	7,60	7,90		7,75

RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA O BIODIESEL DE SOJA METÍLICO (BSMT)

LEITURA 60 DIAS

Método	Antioxidante	Concentração: 500 mg kg^{-1}			
		Leituras			**Média**
P-DSC (OIT) (Modo estático) Tempo de indução oxidativa (horas)	FENOL+AMINA	0,90	0,94	0,925	0,92
	FENÓLICO	1,055	1,027		1,04
	BISFENÓLICO	1,10	1,07		1,08
	HIDROQUINONA +ÁC. ORGÂNICO	0,86	0,89		0,87
Rancimat (TI) Tempo de indução (horas)	FENOL+AMINA	5,69	5,79		5,74
	FENÓLICO	3,40	3,37		3,39
	BISFENÓLICO	5,60	5,39		5,5
	HIDROQUINONA +ÁC. ORGÂNICO	7,07	7,55		7,31

RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA O BIODIESEL DE SOJA METÍLICO (BSMT)

LEITURA 90 DIAS

Método	Antioxidante	Concentração: 500 mg kg^{-1}			
		Leituras			**Média**
P-DSC (OIT) (Modo estático) Tempo de indução oxidativa (horas)	FENOL+AMINA	0,87	0,81		0,84
	FENÓLICO	0,960	0,984		0,97
	BISFENÓLICO	0,94	1,11	0,91	0,99
	HIDROQUINONA +ÁC. ORGÂNICO	0,856	0,857		0,86
Rancimat (TI) Tempo de indução (horas)	FENOL+AMINA	5,50	5,41		5,46
	FENÓLICO	2,92	3,15		3,4
	BISFENÓLICO	4,13	4,25		4,19
	HIDROQUINONA +ÁC. ORGÂNICO	6,72	6,69		6,69

RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA O BIODIESEL DE SOJA METÍLICO (BSMT)

LEITURA 120 DIAS

Método	Antioxidante	Concentração: 500 mg kg^{-1}			
		Leituras			**Média**
P-DSC (OIT) (Modo estático) Tempo de indução oxidativa (horas)	FENOL+AMINA	0,88	0,76		0,82
	FENÓLICO	0,887	0,917	0,878	0,89
	BISFENÓLICO	0,97	0,93		0,95
	HIDROQUINONA +ÁC. ORGÂNICO	0,77	0,76		0,76
Rancimat (TI) Tempo de indução (horas)	FENOL+AMINA	5,13	5,41		5,27
	FENÓLICO	3,04	3,07		3,06
	BISFENÓLICO	4,38	4,70		4.54
	HIDROQUINONA +ÁC. ORGÂNICO	5,38	5,86		5,62

Anexo 3: Lei Nº 11.097, de 13 de Janeiro de 2005

Presidência da República
Casa Civil
Subchefia para Assuntos Jurídicos

LEI Nº 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005.

Mensagem de veto

Conversão da MPv nº 214, de 2004

Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências.

O PRESIDENTE DA REPÚBLICA Faço saber que o Congresso Nacional decreta e eu sanciono a seguinte Lei:

Art. 1º O art. 1º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passa a vigorar acrescido do inciso XII, com a seguinte redação:

"Art. 1º .....

XII - incrementar, em bases econômicas, sociais e ambientais, a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional." (NR)

Art. 2º Fica introduzido o biodiesel na matriz energética brasileira, sendo fixado em 5% (cinco por cento), em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional.

§ 1º O prazo para aplicação do disposto no caput deste artigo é de 8 (oito) anos após a publicação desta Lei, sendo de 3 (três) anos o período, após essa publicação, para se utilizar um percentual mínimo obrigatório intermediário de 2% (dois por cento), em volume. (Regulamento)

§ 2º Os prazos para atendimento do percentual mínimo obrigatório de que trata este artigo podem ser reduzidos em razão de resolução do Conselho Nacional de Política Energética - CNPE, observados os seguintes critérios:

I - a disponibilidade de oferta de matéria-prima e a capacidade industrial para produção de biodiesel;

II - a participação da agricultura familiar na oferta de matérias-primas;

III - a redução das desigualdades regionais;

IV - o desempenho dos motores com a utilização do combustível;

V - as políticas industriais e de inovação tecnológica.

§ 3º Caberá à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP definir os limites de variação admissíveis para efeito de medição e aferição dos percentuais de que trata este artigo.

§ 4º O biodiesel necessário ao atendimento dos percentuais mencionados no **caput** deste artigo terá que ser processado, preferencialmente, a partir de matérias-primas produzidas por agricultor familiar, inclusive as resultantes de atividade extrativista. (Incluído pela Lei nº 11.116, de 2005)

Art. 3º O inciso IV do art. 2º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passa a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 2º .....

IV - estabelecer diretrizes para programas específicos, como os de uso do gás natural, do carvão, da energia termonuclear, dos biocombustíveis, da energia solar, da energia eólica e da energia proveniente de outras fontes alternativas;

....." (NR)

Art. 4º O art. 6º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passa a vigorar acrescido dos incisos XXIV e XXV, com a seguinte redação:

"Art. 6º .....

XXIV - Biocombustível: combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil;

XXV - Biodiesel: biocombustível derivado de biomassa renovável 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." (NR)

Art. 5º O Capítulo IV e o caput do art. 7º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passam a vigorar com a seguinte redação:

"CAPÍTULO IV

DA AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO,
GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

Art. 7º Fica instituída a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíves - ANP, entidade integrante da Administração Federal Indireta, submetida ao regime autárquico especial, como órgão regulador da indústria do petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis, vinculada ao Ministério de Minas e Energia.

....." (NR)

Art. 6º O art. 8º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passa a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 8º A ANP terá como finalidade promover a regulação, a contratação e a fiscalização das atividades econômicas integrantes da indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis, cabendo-lhe:

I - implementar, em sua esfera de atribuições, a política nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis, contida na política energética nacional, nos termos do Capítulo I desta Lei, com ênfase na garantia do suprimento de derivados de petróleo, gás natural e seus derivados, e de biocombustíveis, em todo o território nacional, e na proteção dos interesses dos consumidores quanto a preço, qualidade e oferta dos produtos;

VII - fiscalizar diretamente, ou mediante convênios com órgãos dos Estados e do Distrito Federal, as atividades integrantes da indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis, bem como aplicar as sanções administrativas e pecuniárias previstas em lei, regulamento ou contrato;

IX - fazer cumprir as boas práticas de conservação e uso racional do petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis e de preservação do meio ambiente;

XI - organizar e manter o acervo das informações e dados técnicos relativos às atividades reguladas da indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis;

XVI - regular e autorizar as atividades relacionadas à produção, importação, exportação, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda e comercialização de biodiesel, fiscalizando-as diretamente ou mediante convênios com outros órgãos da União, Estados, Distrito Federal ou Municípios;

XVII - exigir dos agentes regulados o envio de informações relativas às operações de produção, importação, exportação, refino, beneficiamento, tratamento, processamento, transporte, transferência, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda, destinação e comercialização de produtos sujeitos à sua regulação;

XVIII - especificar a qualidade dos derivados de petróleo, gás natural e seus derivados e dos biocombustíveis." (NR)

Art. 7º A alínea d do inciso I e a alínea f do inciso II do art. 49 da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, passam a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 49. .....

I - .....

d) 25% (vinte e cinco por cento) ao Ministério da Ciência e Tecnologia, para financiar programas de amparo à pesquisa científica e ao desenvolvimento tecnológico aplicados à indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis;

II - .....

f) 25% (vinte e cinco por cento) ao Ministério da Ciência e Tecnologia, para financiar programas de amparo à pesquisa científica e ao desenvolvimento tecnológico aplicados à indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis.

....." (NR)

Art. 8º O § 1º do art. 1º da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 1º .....

§ 1º O abastecimento nacional de combustíveis é considerado de utilidade pública e abrange as seguintes atividades:

I - produção, importação, exportação, refino, beneficiamento, tratamento, processamento, transporte, transferência, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda, comercialização, avaliação de conformidade e certificação do petróleo, gás natural e seus derivados;

II - produção, importação, exportação, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda, comercialização, avaliação de conformidade e certificação do biodiesel;

III - comercialização, distribuição, revenda e controle de qualidade de álcool etílico combustível.

..... (NR)

Art. 9º Os incisos II, VI, VII, XI e XVIII do art. 3º da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passam a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 3º .....

II - importar, exportar ou comercializar petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis em quantidade ou especificação diversa da autorizada, bem como dar ao produto destinação não permitida ou diversa da autorizada, na forma prevista na legislação aplicável:

Multa - de R$ 20.000,00 (vinte mil reais) a R$ 5.000.000,00 (cinco milhões de reais);

VI - não apresentar, na forma e no prazo estabelecidos na legislação aplicável ou, na sua ausência, no prazo de 48 (quarenta e oito) horas, os documentos comprobatórios de produção, importação, exportação, refino, beneficiamento, tratamento, processamento, transporte, transferência, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda, destinação e comercialização de petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis:

Multa - de R$ 20.000,00 (vinte mil reais) a R$ 1.000.000,00 (um milhão de reais);

VII - prestar declarações ou informações inverídicas, falsificar, adulterar, inutilizar, simular ou alterar registros e escrituração de livros e outros documentos exigidos na legislação aplicável, para o fim de receber indevidamente valores a título de benefício fiscal ou tributário, subsídio, ressarcimento de frete, despesas de transferência, estocagem e comercialização:

Multa - de R$ 500.000,00 (quinhentos mil reais) a R$ 5.000.000,00 (cinco milhões de reais);

XI - importar, exportar e comercializar petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis fora de especificações técnicas, com vícios de qualidade ou quantidade, inclusive aqueles decorrentes da disparidade com as indicações constantes do recipiente, da embalagem ou rotulagem, que os tornem impróprios ou inadequados ao consumo a que se destinam ou lhes diminuam o valor:

Multa - de R$ 20.000,00 (vinte mil reais) a R$ 5.000.000,00 (cinco milhões de reais);

XVIII - não dispor de equipamentos necessários à verificação da qualidade, quantidade estocada e comercializada dos produtos derivados de petróleo, do gás natural e seus derivados, e dos biocombustíveis:

Multa - de R$ 5.000,00 (cinco mil reais) a R$ 50.000,00 (cinqüenta mil reais)." (NR)

Art. 10. O art. 3º da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar acrescido do seguinte inciso XIX:

"Art. 3º .....

XIX - não enviar, na forma e no prazo estabelecidos na legislação aplicável, as informações mensais sobre suas atividades:

Multa - de R$ 20.000,00 (vinte mil reais) a R$ 1.000.000,00 (um milhão de reais)." (NR)

Art. 11. O art. 5º da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 5º Sem prejuízo da aplicação de outras sanções administrativas, a fiscalização poderá, como medida cautelar:

I - interditar, total ou parcialmente, as instalações e equipamentos utilizados se ocorrer exercício de atividade relativa à indústria do petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis sem a autorização exigida na legislação aplicável;

II - interditar, total ou parcialmente, as instalações e equipamentos utilizados diretamente no exercício da atividade se o titular, depois de outorgada a autorização, concessão ou registro, por qualquer razão deixar de atender a alguma das condições requeridas para a outorga, pelo tempo em que perdurarem os motivos que deram ensejo à interdição;

III - interditar, total ou parcialmente, nos casos previstos nos incisos II, VI, VII, VIII, IX, XI e XIII do art. 3º desta Lei, as instalações e equipamentos utilizados diretamente no exercício da atividade outorgada;

IV - apreender bens e produtos, nos casos previstos nos incisos I, II, VI, VII, VIII, IX, XI e XIII do art. 3º desta Lei.

....." (NR)

Art. 12. O art. 11 da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar acrescido do seguinte inciso V:

"Art. 11. A penalidade de perdimento de produtos apreendidos na forma do art. 5º, inciso IV, desta Lei, será aplicada quando:

V - o produto apreendido não tiver comprovação de origem por meio de nota fiscal.

....." (NR)

Art. 13. O caput do art. 18 da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 18. Os fornecedores e transportadores de petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis respondem solidariamente pelos vícios de qualidade ou quantidade, inclusive aqueles decorrentes da disparidade com as indicações constantes do recipiente, da embalagem ou rotulagem, que os tornem impróprios ou inadequados ao consumo a que se destinam ou lhes diminuam o valor.

....." (NR)

Art. 14. O art. 19 da Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, passa a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 19. Para os efeitos do disposto nesta Lei, poderá ser exigida a documentação comprobatória de produção, importação, exportação, refino, beneficiamento, tratamento, processamento, transporte,

transferência, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda, destinação e comercialização dos produtos sujeitos à regulação pela ANP." (NR)

Art. 15. O art. 4º da Lei nº 10.636, de 30 de dezembro de 2002, passa a vigorar acrescido do seguinte inciso VII:

"Art. 4º .....

VII - o fomento a projetos voltados à produção de biocombustíveis, com foco na redução dos poluentes relacionados com a indústria de petróleo, gás natural e seus derivados.

....." (NR)

Art. 16. (VETADO)

Art. 17. (VETADO)

Art. 18. Esta Lei entra em vigor na data de sua publicação.

Brasília, 13 de janeiro de 2005; 184º da Independência e 117º da República.

LUIZ INÁCIO LULA DA SILVA
Luiz Paulo Teles Ferreira Barreto
Dilma Vana Rousseff

Este texto não substitui o publicado no D.O.U. de 14.1.2005

Anexo 4: Resolução ANP Nº 7, de 19.3.2008 - DOU 20.3.2008

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP, no uso de suas atribuições,

Considerando o disposto no inciso I, art. *8º* da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº *11.097*, de 13 de janeiro de 2005 e com base na Resolução de Diretoria nº 207, de 19 de março de 2008,

Considerando o interesse para o País em apresentar sucedâneos para o óleo diesel;

Considerando a Lei nº *11.097* de 13 de janeiro de 2005, que define o biodiesel como um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil;

Considerando as diretrizes emanadas pelo Conselho Nacional de Política Energética – CNPE, quanto à produção e ao percentual de biodiesel na mistura óleo diesel/biodiesel a ser comercializado; e

Considerando a necessidade de estabelecer as normas e especificações do combustível para proteger os consumidores, resolve:

Art. 1º Fica estabelecida no Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução, a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional.

Parágrafo único. O biodiesel deverá ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 5%, em volume, a partir de 1º de janeiro de 2010.

(Nota)

Art. 2º Para efeitos desta Resolução, define-se:

I – biodiesel – B100 – combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução;

II – mistura óleo diesel/biodiesel – BX – combustível comercial composto de (100-X)% em volume de óleo diesel, conforme especificação da ANP, e X% em volume do biodiesel, que deverá atender à regulamentação vigente;

III – mistura autorizada óleo diesel/biodiesel – combustível composto de biodiesel e óleo diesel em proporção definida quando da autorização concedida para uso experimental ou para uso específico conforme legislação específica;

IV – produtor de biodiesel – pessoa jurídica autorizada pela ANP para a produção de biodiesel;

V – distribuidor – pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura óleo diesel/biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos;

VI – batelada – quantidade segregada de produto em um único tanque que possa ser caracterizada por um "Certificado da Qualidade".

Art. 3º O biodiesel só poderá ser comercializado pelos Produtores, Importadores e Exportadores de biodiesel, Distribuidores e Refinarias autorizadas pela ANP.

§ 1º Somente os Distribuidores e as Refinarias autorizados pela ANP poderão proceder mistura óleo diesel/biodiesel para efetivar sua comercialização.

§ 2º É vedada a comercialização do biodiesel diretamente de produtores, importadores ou exportadores a revendedores.

Art. 4º Os Produtores e Importadores de biodiesel deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 2 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha, de 1 (um) litro, referente à batelada do produto comercializado, armazenado em embalagem apropriada de 1 (um) litro de capacidade, fechada com batoque e tampa plástica com lacre, que deixe evidências em caso de violação, mantida em local protegido de luminosidade e acompanhada de Certificado da Qualidade.

§ 1º O Certificado da Qualidade deverá indicar a data de produção, as matérias-primas utilizadas para obtenção do biodiesel, suas respectivas proporções e observar todos os itens da especificação constante do Regulamento Técnico, bem como ser firmado pelo responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas, com a indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 2º O produto somente poderá ser liberado para a comercialização após a sua certificação, com a emissão do respectivo Certificado da Qualidade, que deverá acompanhar o produto.

§ 3º Após a data de análise de controle de qualidade da amostra, constante do Certificado da Qualidade, se o produto não for comercializado no prazo máximo de 1 (um) mês, deverá ser novamente analisada a massa específica a 20ºC. Caso a diferença encontrada com relação à massa específica a 20ºC do Certificado da Qualidade seja inferior a 3,0 kg/m3, deverão ser novamente avaliadas o teor de água, o índice de acidez e a estabilidade à oxidação a 110ºC. Caso a diferença seja superior a 3,0 kg/m3, deverá ser realizada a recertificação completa segundo esta Resolução.

§ 4º As análises constantes do Certificado da Qualidade só poderão ser realizadas em laboratório próprio do produtor ou contratado, os quais deverão ser cadastrados pela ANP conforme Resolução ANP n° *31* de 21 de outubro de 2008.

(Nota)

§ 5º (Revogado).

(Nota)

§ 6º No caso de certificação do biodiesel utilizando laboratório próprio e contratado, o Produtor deverá emitir Certificado da Qualidade único, agrupando todos os resultados que tenha recebido do laboratório cadastrado pela ANP. Esse Certificado deverá indicar o laboratório responsável por cada ensaio.

§ 7º A amostra-testemunha e seu Certificado da Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária, pelo prazo mínimo de 2 meses e 12 meses, respectivamente.

§ 8º Os Produtores deverão enviar à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês, os dados de qualidade constantes dos Certificados da Qualidade, emitidos no mês anterior, com a devida indicação do material graxo e álcool usados para a produção do biodiesel certificado.

§ 9º Os Produtores deverão enviar à ANP, até 15 (quinze) dias após o final de cada trimestre civil, os resultados de uma análise completa (considerando todas as características e métodos da especificação) de uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre correspondente e, em caso de nesse período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar um número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

§ 10. Os dados de qualidade mencionados nos parágrafos oitavo e nono deste artigo deverão ser encaminhados, em formato eletrônico, seguindo os modelos disponíveis no sítio da ANP, para o endereço: cerbiodiesel@anp.gov.br.

§ 11. A ANP poderá cancelar o cadastro de laboratório indicado pelo Produtor, quando da detecção de não-conformidade quanto ao processo de certificação de biodiesel.

Art. 5º A documentação fiscal, referente às operações de comercialização e de transferência de biodiesel realizadas pelos Produtores e Importadores de biodiesel, deverá ser acompanhada de cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico.

Parágrafo único. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverão estar indicados, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.

Art. 6º A ANP poderá, a qualquer tempo, submeter os Produtores e Importadores de biodiesel, bem como os laboratórios contratados à inspeção técnica de qualidade sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução, bem como coletar amostra de biodiesel para análise em laboratórios contratados.

§ 1º Esta inspeção técnica poderá ser executada diretamente pela ANP com apoio de entidade contratada ou órgão competente sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto na qualidade e confiabilidade das atividades de que trata esta Resolução.

§ 2º O produtor ou laboratório cadastrado na ANP ficará obrigado a apresentar documentação comprobatória das atividades envolvidas no controle de qualidade do biodiesel, caso seja solicitado.

Art. 7º É proibida adição ao biodiesel de: corante em qualquer etapa e quaisquer substâncias que alterem a qualidade do biodiesel na etapa de distribuição.

Art. 8º A adição de aditivos ao biodiesel na fase de produção deve ser informada no Certificado da Qualidade, cabendo classificar o tipo.

Art. 9º O não atendimento ao estabelecido na presente Resolução sujeita os infratores às sanções administrativas previstas na Lei nº *9.847*, de 26 de outubro de 1999, alterada pela Lei nº *11.097*, de 13 de janeiro de 2005, e no Decreto nº *2.953*, de 28 de janeiro de 1999, sem prejuízo das penalidades de natureza civil e penal.

Art. 10. Os casos não contemplados nesta Resolução serão analisados pela Diretoria da ANP.

Art. 11. Fica concedido, aos produtores e importadores de biodiesel, o prazo máximo de até 30 de junho de 2008 para atendimento ao disposto no Regulamento Técnico anexo a esta Resolução, período no qual poderão ainda atender à especificação constante da Resolução ANP nº *42*, de 24 de novembro 2004.

Art. 12. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União.

Art. 13. Fica revogada a Resolução ANP nº *42*, de 24 de novembro 2004, observados os termos do art. 11 desta Resolução.

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

ANEXO

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 1/2008

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel, de origem nacional ou importada, a ser comercializado em território nacional adicionado na proporção prevista na legislação aplicável ao óleo diesel conforme a especificação em vigor, e em misturas específicas autorizadas pela ANP.

2. Normas Aplicáveis

A determinação das características do biodiesel será feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).

Os dados de incerteza, repetitividade e reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados neste Regulamento devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em uma amostra representativa do mesmo obtida segundo métodos ABNT NBR 14883 – Petróleo e produtos de petróleo – Amostragem manual ou ASTM D 4057 – Prática para Amostragem de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo (Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products) ou ISO 5555 (Animal and vegetable fats and oils – Sampling).

As características constantes da Tabela de Especificação deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

2.1. Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos - Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e ºAPI - Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo - Determinação da corrosividade - método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo - Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo - Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel - Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15341	Biodiesel - Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15342	Biodiesel - Determinação de monoglicerídeos, diglicerídeos em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15343	Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel - Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel de mamona
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica

NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15586	Produtos de petróleo - Determinação de microrresíduo de carbono
NBR 15764	Biodiesel - Determinação do teor total de ésteres por cromatografia em fase gasosa
NBR 15771	Biodiesel - Determinação de glicerina livre - Método Volumétrico

(Nota)

2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D445	Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D613	Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D664	Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
ASTM D874	Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D1298	Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer
ASTM D4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D4530	Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D4951	Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ASTM D5453	Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D6304	Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fisher Titration
ASTM D6371	Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
ASTM D6584	Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography
ASTM D6890	Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber

2.3. Métodos EN/ ISO

MÉTODO	TÍTULO

EN 116	Determination of Cold Filter Plugging Point
EN ISO 2160	Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test
EN ISO 3104	Petroleum Products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products – Laboratory determination of density – Hydrometer method
EN ISO 3679	Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup method
EN ISO 3987	Petroleum Products – Lubricating oils and additives – Determination of sulfated ash
EN ISO 5165	Diesel fuels – Determination of the ignition quality of diesel fuels – Cetane engine
EN 10370	Petroleum Products – Determination of carbon residue – Micro Method
EN ISO 2185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube
EN ISO 12662	Liquid Petroleum Products – Determination of contamination in middle distillates
EN ISO 12937	Petroleum Products – Determination of water – Coulometric Karl Fischer Titration
EN 14103	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value
EN 14105	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content – (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol content
EN 14107	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN ISO 20846	Petroleum Products – Determination of low sulfur content – Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products – Determination of sulfur content of automotive fuels – Wavelength- dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Tabela I: Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20º C	kg/m³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40ºC	Mm²/s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	ºC	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 ºC, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	ºC	19 (7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104

			-	-	(8)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 15771 - -	6584 (8) -	- EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 -	6584 (8) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (5)	% massa	Anotar	15342 15344	6584 (8)	- - EN 14105 (8)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (5)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110ºC, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (8)

Nota:

(1) Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.

(2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.

(3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130ºC, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(4) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.

(5) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

(6) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.

(7) O limite máximo de 19ºC é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.

(8) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

Anexo 5: Resolução CNPE Nº 6, de 16.9.2009 - DOU 26.10. 2009

Ministério de Minas e Energia
Gabinete do Ministro

CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA - CNPE

RESOLUÇÃO Nº 6, DE 16 DE SETEMBRO DE 2009.

Estabelece em cinco por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, de acordo com o disposto no art. 2º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005.

O PRESIDENTE DO CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA - CNPE, no uso das atribuições que lhe confere o art. 2º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, o art. 1º, incisos I e IV do Decreto nº 3.520, de 21 de junho de 2000, e o parágrafo único do art. 15 do Regimento Interno do CNPE, aprovado pela Resolução nº 17, de 16 de dezembro de 2002, tendo em vista o disposto no art. 2º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, e considerando que

os prazos para atendimento do percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado para o consumidor final, em qualquer parte do território nacional, nos termos do art. 2º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, podem ser reduzidos pelo CNPE;

a expansão da participação do biodiesel na matriz energética nacional é, em bases econômicas, sociais e ambientais, um objetivo da Política Energética Nacional;

o maior uso de biodiesel favorece a agregação de valor às matérias-primas oleaginosas de origem nacional, o desenvolvimento da indústria nacional de bens e serviços e a ampliação da geração de emprego e renda em sua cadeia produtiva, com caráter nitidamente social, com enfoque na agricultura familiar;

o biodiesel é uma fonte energética renovável e favorece a redução das emissões de gases responsáveis pelo efeito estufa, assim como possibilita a redução da importação de diesel derivado de petróleo, com efetivos ganhos na Balança Comercial; e

a capacidade de produção de biodiesel instalada no País é suficiente para atender à elevação do percentual de adição de quatro para cinco por cento, a partir de 1º de janeiro de 2010, sendo que essa adição não exigirá alteração dos motores e da frota veicular em circulação, resolve:

Art. 1º Fica estabelecido em cinco por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel, a partir de 1º de janeiro de 2010.

Art. 2º Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação.

EDISON LOBÃO

Este texto não substitui o publicado no D.O.U. de 26.10.2009.