



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

JOÃO RAFAEL DE MORAES CINI

**APLICAÇÃO DO DELINEAMENTO DE MISTURA COM  
VARIÁVEL DE PROCESSO:  
COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DA  
ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL B100**

JOÃO RAFAEL DE MORAES CINI

**APLICAÇÃO DO DELINEAMENTO DE MISTURA COM  
VARIÁVEL DE PROCESSO:  
COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DA  
ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL B100**

Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-graduação em Bioenergia apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina.

Orientador: Prof. Dr. Dionisio Borsato.

Londrina  
2013

### Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

C575a Cini, João Rafael de Moares.

Aplicação do delineamento de mistura com variável de processo: comparação dos métodos de determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel B100 / João Rafael de Moraes Cini. – Londrina, 2013.

74 f.: il.

Orientador: Dionísio Borsato.

Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, 2013.

Inclui bibliografia.

1. Biodiesel – Teses. 2. Mistura (Química) – Teses. 3. Biodiesel x Agentes oxidantes - Teses. 4. Biodiesel x Armazenamento - Teses. 5. Plantas oleaginosas na produção de biodiesel – Teses. I. Borsato, Dionísio. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia III. Título.

CDU 662.755

JOÃO RAFAEL DE MORAES CINI

**APLICAÇÃO DO DELINEAMENTO DE MISTURA COM VARIÁVEL DE  
PROCESSO:  
COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DA  
ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL B100**

Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-graduação em Bioenergia apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. Dionisio Borsato  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Paulo Rogerio Pinto Rodrigues  
Universidade Estadual do Centro Oeste -  
UNICENTRO

---

Prof. Dr. Olivio Fernandes Galão  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 21 de fevereiro de 2013.

Dedico este trabalho á Deus, a minha adorada família e a minha namorada que sempre me incentivou a continuar estudando, ao meu orientador, meus amigos e a todos os que me apoiaram nesse projeto.

## **AGRADECIMENTO (S)**

Agradeço primeiramente a Deus por me dar sabedoria e saúde para realizar mais um projeto de vida.

A Franciele, companheira de todas as horas, atenta em todos os momentos de felicidades, conquistas e também reclamações.

Aos meus pais e irmã pela confiança e apoio nas horas de dificuldade.

A toda minha família, pela confiança e motivação.

Ao meu orientador Prof. Dr. Dionísio Borsato, um segundo pai de coração, pela amizade, compreensão, incentivo e confiança para realização desse trabalho.

A todos os amigos de mestrado em especial aos amigos Leonardo, Douglas, Guilherme, Helder e a todos que fizeram parte dessa jornada.

Aos amigos do laboratório de Combustíveis em especial a Hágata e Rodolfo pela ajuda em todos os momentos necessários.

Aos professores que de maneira direta ou indireta ajudaram no meu crescimento profissional e pessoal.

“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

CINI, João Rafael de Moraes. **Aplicação do delineamento de mistura com variável de processo: comparação dos métodos de determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel B100** . 2013. 78 f Dissertação ( Mestrado em Bioenergia) Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

## RESUMO

A qualidade do biodiesel é de suma importância para o sucesso de sua comercialização pois, um dos fatores críticos é a oxidação lipídica que diminui o tempo de estocagem do combustível. Neste trabalho foi utilizado o delineamento simplex-centroide, com repetições no ponto central, para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel B100 de óleo de soja, na presença de três antioxidantes sintéticos (BHA, BHT e TBHQ) puros ou misturados. Na determinação do período de indução foi aplicado o teste acelerado em estufa e o Rancimat. Os valores obtidos utilizando-se o teste acelerado em estufa indicaram que a diferença entre o período de indução do controle e das amostras diminuiu à medida que a temperatura de ensaio aumenta, mostrando, com isto, que o acréscimo de temperatura interfere diminuindo o efeito protetor dos antioxidantes utilizados. O biodiesel empregado apresentou pouca estabilidade química, pois se observou baixas energias de ativação para o controle ( $56 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e para os ensaios contendo os antioxidantes ( $67,04$  a  $81,72 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) sendo que a maior energia de ativação foi obtida para a amostra com 0,10% de BHT. O delineamento de misturas mostrou que para o teste acelerado em estufa, o melhor tempo de estocagem (319,1 dias) pode ser obtido quando se utiliza 30,77% de BHA e 69,23% de TBHQ enquanto para o Rancimat mostrou que um tempo ótimo de estocagem (177,88 dias) pode ser alcançado quando se usa 100% de TBHQ. O teste t aplicado aos parâmetros contendo a variável de processo mostrou diferença significativa, em nível de 5%, entre o método Rancimat e o de estufa, em todas as proporções de antioxidantes utilizados nos testes realizados em estufa apresentaram período de estocagem superior à 177,88 d, enquanto o método Rancimat obteve este valor como período máximo de estocagem, demonstrando que o método acelerado em estufa, o qual utiliza temperaturas que mais se assemelham às condições normais de estocagem, é o mais indicado para a determinação do tempo de armazenamento.

**Palavras-chave:** Simplex-centroide. Método de schaal. BHA. BHT. TBHQ. Estabilidade Oxidativa. Rancimat.

CINI, João Rafael de Moraes Cini. **Application of mixture design with process variable: comparison of methods for FAME oxidative stability determination.** 2013. 78 f Dissertação (Mestrado em Bioenergia) Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

## ABSTRACT

The quality of biodiesel is an important parameter for its successful commercialization and one of the critical factors is the lipid oxidation that reduces the fuel storage time. In this study, it was used a simplex-centroid design, with central point replicates, to assess the oxidative stability of B100 biodiesel, from soybean oil, in the presence of three synthetic antioxidants (BHA, BHT and TBHQ) pure or mixed. In the induction period determination it was applied the accelerated stove and the Rancimat tests. The values obtained using the accelerated stove test indicated that the difference between control induction period and samples, decreased as the temperature increase, showing that the temperature shorts the used antioxidant protective effect. The employed biodiesel showed little chemical stability, because it was observed low activation energies for the control ( $56 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) and for tests containing antioxidants (from  $67.04$  to  $81.72 \text{ kJ mol}^{-1}$ ); the highest energy Activation was obtained for the sample with 0.10% BHT. The mixture design demonstrated, according to accelerated stove test, that higher storage time (319.1 days) can be obtained when using 30.77% and 69.23% of BHA and TBHQ, respectively, while for the Rancimat, an optimum storage time (177.88 days) can be achieved when using 100% of TBHQ. The t-test applied to the parameters containing the process variable showed a significant difference, at 5% level, between the Rancimat method and accelerated stove, and regardless of antioxidant used, all tests with accelerated stove test presented a storage time higher than 177.88 d, which is the higher value obtained by Rancimat, demonstrating that the accelerated method, more close to normal storage conditions, is the most suitable for storage time determination.

Keywords: Simplex-centroid. Schaal Method. BHA. BHT. TBHQ. Oxidative stability. Rancimat.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> –	Distribuição Energética Primária no Brasil até o ano de 2011 .....	18
<b>Figura 2</b> –	Equipamento Rancimat .....	25
<b>Figura 3</b> –	Fundamento do ensaio de aceleração acelerada .....	26
<b>Figura 4</b> –	Exemplo do Gráfico gerado pelo ensaio Rancimat .....	27
<b>Figura 5</b> –	Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos .....	29
<b>Figura 6</b> –	Delineamento experimental simplex-centroide para 3 componentes .....	36
<b>Figura 7</b> –	Índice de peróxido em função do tempo para os sete tratamentos e o controle a 30 °C. Os pontos representam os dados experimentais e a reta mostra o ponto de inflexão.....	41
<b>Figura 8</b> –	Índice de peróxido em função do tempo para os sete tratamentos e o controle a 50 °C. Os pontos representam os dados experimentais e a reta mostra o ponto de inflexão.....	42
<b>Figura 9</b> –	Índice de peróxido em função do tempo para a amostra contendo TBHQ e o controle a 80 °C. Os pontos representam os dados experimentais e a reta mostra o ponto de inflexão.....	43
<b>Figura 10</b> –	Logaritmo natural das constantes de velocidade com o inverso da temperatura, em Kelvin, para os sete tratamentos e a amostra controle .....	49
<b>Figura 11</b> –	Relação entre o logaritmo natural do período de indução e a temperatura de ensaio do biodiesel de soja estabilizado com antioxidantes e controle, em dias.....	51
<b>Figura 12</b> –	Valores previstos em relação aos valores observados para o tempo de estocagem determinado pelo teste acelerado em estufa .....	53
<b>Figura 13</b> –	Região de contorno da resposta tempo de estocagem quando se utilizou o teste acelerado em estufa .....	54
<b>Figura 14</b> –	Gráfico das condições ótimas para as variáveis estudadas.....	55
<b>Figura 15</b> –	Relação entre o logaritmo natural do período de indução e a temperatura de ensaio do biodiesel de soja estabilizado com antioxidantes e controle, em horas .....	57

<b>Figura 16 –</b>	Valores previstos em relação aos valores observados para o tempo de estocagem determinado pelo Rancimat.....	59
<b>Figura 17 –</b>	Região de contorno da resposta tempo de estocagem quando se utilizou o Rancimat .....	60
<b>Figura 18–</b>	Gráfico das condições ótimas para as variáveis estudadas.....	61

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	–	Classificação das fontes de energia .....	17
<b>Tabela 2</b>	–	Parâmetros de conformidade do biodiesel B100 de óleo de soja utilizado .....	39
<b>Tabela 3</b>	–	Valores dos períodos de indução, em dias, obtidos pelo teste acelerado em estufa, segundo o delineamento experimental de mistura simplex-centroide .....	40
<b>Tabela 4</b>	–	Tempo, em dias, para que o índice de peróxido máximo fosse atingido para os tratamentos contendo os antioxidantes BHA, BHT, TBHQ e o controle a 30, 50 e 80 °C .....	44
<b>Tabela 5</b>	–	Ordem da reação n e as constantes de velocidade k para a temperatura de 30°C.....	46
<b>Tabela 6</b>	–	Ordem da reação n e as constantes de velocidade k para a temperatura de 50°C.....	47
<b>Tabela 7</b>	–	Ordem da reação n e as constantes de velocidade k para a temperatura de 80°C.....	48
<b>Tabela 8</b>	–	Valores dos períodos de indução, em horas, obtidos pelo teste acelerado em estufa segundo o delineamento experimental de mistura simplexcentroide, com três repetições no ponto central.....	50
<b>Tabela 9</b>	–	Valores dos períodos de indução a 25 °C (horas) obtido segundo o delineamento experimental de mistura simplex-centroide .....	52
<b>Tabela 10</b>	–	Análise de variância para tratamentos quando se determinou o período de indução pelo teste acelerado em estufa .....	53
<b>Tabela 11</b>	–	Valores dos períodos de indução, em horas, obtidos pelo Rancimat segundo o delineamento experimental de mistura simplex-centroide.....	56
<b>Tabela 12</b>	–	Valores dos períodos de indução a 25 °C (horas) obtido segundo o delineamento experimental de mistura simplex-centroide .....	58
<b>Tabela 13</b>	–	Análise de variância para tratamentos quando se determinou o período de indução pelo Rancimat .....	59

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1</b>	.....	<b>35</b>
<b>Equação 2</b>	.....	<b>35</b>
<b>Equação 3</b>	.....	<b>36</b>
<b>Equação 4</b>	.....	<b>37</b>
<b>Equação 5</b>	.....	<b>52</b>
<b>Equação 6</b>	.....	<b>58</b>
<b>Equação 7</b>	.....	<b>61</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
A.O.A.C.	<i>Association of Official Analytical Chemists</i>
A.O.C.S.	<i>American Oil Chemists" Society</i>
A.O.M.	<i>Oxygen Method Active</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BEN	Balanço Energético Nacional
BHA	butilhidroxianisol
BHT	butilhidroxitolueno
CEN	Comitê Europeu de Normalização
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
DOU	Diário Oficial da União
Ea	Energia de Ativação
EN	<i>European Standard</i>
G.L	Graus de Liberdade
IEA	<i>International Energy Agency</i>
I.P.	Índice de Peróxido
OSI	<i>Oil Stability Index</i>
P-DSC	<i>Pressure Differential Scanning Calorimetry</i>
PG	Propilgalato
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
Q.M	Quadrado Médio
S.Q	Soma dos Quadrados
TAG	Triacilglicerol
TBHQ	Terbutilhidroquinona
TI	Tempo de Indução

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	12
1.1 CONTEXTO ENERGÉTICO .....	16
1.2 BIODIESEL NO BRASIL .....	18
1.3 ESTABILIDADE OXIDATIVA .....	21
1.4 MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA .....	23
1.4.1 Rancimat. ....	25
1.4.2 Método De Estufa.....	27
1.5 ANTIOXIDANTES .....	28
1.6 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL PARA MISTURAS .....	29
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	32
2.1 GERAL.....	32
2.2 ESPECÍFICOS.....	32
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	33
3.1 BIODIESEL.....	33
3.2 CROMATOGRAFIA .....	33
3.3 ANTIOXIDANTES .....	33
3.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA .....	33
3.5 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DETERMINADA PELO TESTE RANCIMAT .....	34
3.6 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DETERMINADA PELO TESTE DE ESTUFA .....	34
3.7 PERÍODO DE INDUÇÃO .....	34
3.8 ÍNDICE DE PERÓXIDO (I.P.).....	34
3.9 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL PARA MISTURA.....	35
3.10 MODELO MATEMÁTICO PARA O DELINEAMENTO DE MISTURAS .....	35
3.11 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	36
3.12 MODELO MATEMÁTICO PARA O DELINEAMENTO DE MISTURAS .....	36
3.13 ANÁLISE DE CONFORMIDADE .....	36
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	37
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL B100 DE ÓLEO DE SOJA .....	37
4.2 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DETERMINADA PELO TESTE DE ESTUFA.....	38
4.2.1 Cinética Da Reação e Energia De Ativação .....	43
4.3 CÁLCULO DO TEMPO DE ESTOCAGEM (MÉTODO ACELERADO DE ESTUFA) .....	49
4.4 ESTABILIDADE OXIDATIVA DETERMINADA PELO TESTE RANCIMAT .....	54

4.5 MODELO COMBINADO.....	60
<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>62</b>
<b>SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>63</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>64</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Após o término da II Guerra Mundial, o mundo experimentou intenso desenvolvimento econômico impulsionado pelo 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; GUERREIRO; GORINI, 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 de fontes de energia renovável, como óleos vegetais ou gorduras animais ganharam destaque e tiveram nas últimas décadas um surpreendente desenvolvimento (MAJER et al., 2009).

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 parcial ou total ao diesel, contribuindo para diminuir tanto a dependência do petróleo como a poluição ambiental (PINZI, et al., 2009).

Derivado da biomassa, o biodiesel apresenta compatibilidade com o diesel de petróleo praticamente em todas as suas propriedades, possui alto valor energético, é biodegradável e isento de enxofre. Também apresenta menor emissão de CO<sub>2</sub> e material particulado em relação ao diesel de petróleo (HESS et al., 2005) (GAN; NG, 2010) (KNOTHE et al., 2006).

A combustão do biodiesel libera gás carbônico, maior responsável pelo efeito estufa, porém esse gás é consumido pelas próprias plantas oleaginosas utilizadas para a produção de biodiesel, assumindo-se que o biodiesel tem um ciclo "fechado", o que diminui os impactos ambientais. Entretanto, para ser um sistema completamente fechado, é necessário se utilizar a rota etanólica na sua produção, evitando-se o uso do metanol, que tem origem no petróleo (BORSATO et al., 2010); ao contrário dos combustíveis fósseis, que são relativamente inertes e mantêm as suas características essenciais pouco alteradas ao longo da estocagem, 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. O seu

contato com contaminantes, tanto de natureza inorgânica quanto microbiana, também tende a introduzir variações na qualidade do produto, sendo a oxidação decorrente da exposição ao ar atmosférico um dos principais problemas de degradação a que o biodiesel está sujeito (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006).

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 freqüente de problemas operacionais em motores. Um exemplo de problema é o entupimento do filtro de combustível que acarreta à formação de depósitos na câmara de combustão do motor, entre outros componentes do sistema, afetando assim o desempenho do mesmo (FERRARI; SOUZA, 2009).

A estabilidade à oxidação é um parâmetro de grande importância para o controle da qualidade do biodiesel. O processo de degradação oxidativa do biodiesel depende da natureza dos ácidos graxos utilizados na sua produção, do grau de insaturação dos ésteres que os compõem, umidade, temperatura e luz (FERRARI; SOUZA, 2009).

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

Para avaliar a estabilidade oxidativa ou sua suscetibilidade à oxidação, o biodiesel é submetido a teste de oxidação acelerada, sob condições padronizadas e um ponto final é escolhido, no qual se observam sinais de deterioração oxidativa. Para acelerar a oxidação, os testes incluem elevação de temperatura, adição de metais, aumento da pressão de oxigênio, estocagem sob luz e agitação. Porém o aquecimento é o meio mais utilizado e eficiente (ANTONIASSI, 2001).

No Brasil foi adotada a norma européia EN 14112, que descreve a metodologia usada para a determinação da estabilidade a oxidação do biodiesel, utilizando o equipamento Rancimat (BRASIL, 2012a).

Segundo Frankel, os métodos de estabilidade acelerada apresentam validade restrita, pois o mecanismo de oxidação muda à medida que se submete a amostra ao aquecimento, à luz ou ao contato com metais enquanto que os testes efetuados em temperatura ambiente aproximam-se da estocagem real. Porém, por

proporcionarem resultados mais rápidos, os métodos acelerados reduzem o tempo de trabalho e o consumo de reagentes (FRANKEL, 1991).

Os antioxidantes são uma alternativa para prevenir ou retardar a degradação de biocombustíveis e tem a finalidade de inibir ou retardar a oxidação do biodiesel (JAIN; SHARMA, 2010).

Os principais e mais conhecidos antioxidantes primários são os compostos fenólicos sintéticos, tais como butilhidroxianisol (BHA), butilhidroxitolueno (BHT), tercbutilhidroquinona (TBHQ) e propilgalato (PG). A estrutura fenólica destes compostos permite a doação de um hidrogênio a um radical livre, regenerando a molécula do acilglicerol e interrompendo o mecanismo de oxidação por radicais livres. Dessa maneira, os derivados fenólicos transformam-se em radicais livres, que podem se estabilizar sem promover ou propagar reações de oxidação (RAMALHO; JORGE, 2006).

Domingos et al. (2007), utilizando o Rancimat à 110°C, estudaram a influência do BHA, BHT e TBHQ na estabilidade oxidativa do biodiesel B100 de óleo de soja. Eles verificaram que, em baixas concentrações, o BHA mostrou-se mais efetivo e, em concentrações altas o TBHQ apresentou maior potencial estabilizador.

De acordo com Ramalho e Jorge (2006), o BHA é um antioxidante mais efetivo na supressão da oxidação em gorduras animais que em óleos vegetais. Apresenta pouca estabilidade frente a elevadas temperaturas, mas é particularmente efetivo no controle de oxidação de ácidos graxos de cadeia curta, como aqueles contidos em óleo de coco e palma. O BHT tem propriedades similares ao BHA sendo que o BHA e o TBHQ são sinergistas entre si. O BHA age como seqüestrante de radicais peróxidos, enquanto o BHT age como sinergista, ou regenerador de radicais BHA (RAMALHO; JORGE, 2006).

O TBHQ é considerado, em geral, mais eficaz em óleos vegetais que o BHA ou BHT; em relação à gordura animal, é tão efetivo quanto o BHA e mais efetivo que o BHT. O TBHQ é considerado também o melhor antioxidante para óleos de fritura, pois resiste ao calor e proporciona uma excelente estabilidade para os produtos acabados (RAMALHO; JORGE, 2006).

O sinergismo apresentado por estes antioxidantes primários tem sido estudado e os resultados têm demonstrado que, em alguns casos, dependendo da temperatura de ensaio, a mistura é mais eficiente que o antioxidante utilizado isoladamente (RAMALHO; JORGE, 2006) (BORSATO et al., 2010).

Na formulação de um produto muitas vezes, a proporção dos ingredientes na mistura, bem como, os níveis mínimos/máximos não são independentes uns dos outros. Experimentos de mistura são tipicamente realizados todas as vezes que a resposta é função das proporções das variáveis e não das quantidades absolutas. Nestes casos, delineamentos especiais para mistura são críticos para o emprego bem sucedido de experimentos envolvendo formulações (SCHEFFE, 1963).

Muitos trabalhos que empregam experimentos com misturas têm seguido os delineamentos e modelos de Scheffe (STEINBERG; HUNTER, 1984) e os delineamentos de vértice extremo de McClean e Anderson (1966).

Uma dificuldade encontrada em muitos experimentos para mistura é que alguns dos componentes estão sujeitos a limites superior e/ou inferior. Tais limites podem produzir regiões do delineamento com formas diferenciadas para a qual é impossível utilizar alguns delineamentos. Foi proposta uma solução para este problema através da realização dos experimentos em pontos extremos e vários centróides na região de restrição do delineamento (MCLEAN; ANDERSON, 1966).

Esses procedimentos são conhecidos como delineamentos de vértices extremos que, como os delineamentos de Scheffe (1963), permitem explorar toda a região experimental (STEINBERG; HUNTER, 1984).

Portanto, a formulação ótima de um produto não é estritamente um problema tecnológico, tampouco um problema comercial, somente. Em geral, ambas as áreas oferecem restrições que contribuem para determinar quais formulações são possíveis (GACULA, 1993).

Para fazer bom uso dos métodos de otimização é necessário que os resultados sejam utilizados como ponto de partida para tomada de decisão. Os métodos de otimização têm sido aplicados de maneira variada na indústria de processos químicos, térmicos e gerenciamento para redução de custos (CHEN; LEE; CRAPO, 1993) (DERRINGER; SUICH, 1980).

Em relação à obtenção de formulações ótimas, os delineamentos de mistura, podem gerar várias respostas simultaneamente que pode dificultar a interpretação da melhor solução (CHEN; LEE; CRAPO, 1993) (ARTEAGA et al., 1994). Porém, Derringer e Suich (1980) sugeriram um método para determinar a melhor combinação de múltiplas respostas com restrições.

O objetivo deste trabalho é comparar os métodos de determinação da estabilidade oxidativa (Rancimat e Teste Acelerado em Estufa) do biodiesel B100, utilizando o delineamento de mistura com variável de processo, em presença de antioxidantes sintéticos e acompanhar a cinética da reação de oxidação do biodiesel a partir da análise quantitativa de peróxidos em diferentes temperaturas.

## 1.1 CONTEXTO ENERGÉTICO

Historicamente, o desenvolvimento da humanidade sempre esteve associado a uma fonte de energia de referência que orienta a trajetória do setor energético influenciando, assim, a economia como um todo. Esta posição tem sido ocupada por diferentes fontes, pois, o desenvolvimento tecnológico e as mudanças estruturais da economia corroboram para que as energias dominantes alternem-se passando por ciclos ao longo da história (GUERRA; YOUSSEF, 2011).

Com a revolução industrial, o carvão mineral passou a exercer papel importante na economia, tornando-se a fonte energética 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. (GOLDEMBERG, 2009).

Ao longo do século XX, o consumo de energia no mundo cresceu exponencialmente, tendo como principais causas 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; GERPEN; KRAHL, 2005).

Dentre os estudos envolvendo projeções de consumo de energia global para o século 21, o *“Global Energy Perspectives”* de Nakícenovic et al. (1998), apresentam resultados demonstrando que o auge da era do combustível fóssil já passou (NAKÍCENOVIC; GRÜBLER; MACDONALD, 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 (MACEDO, 2003).

Segundo Goldemberg e 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 1).

**Tabela 1-** Classificação das fontes de energia.

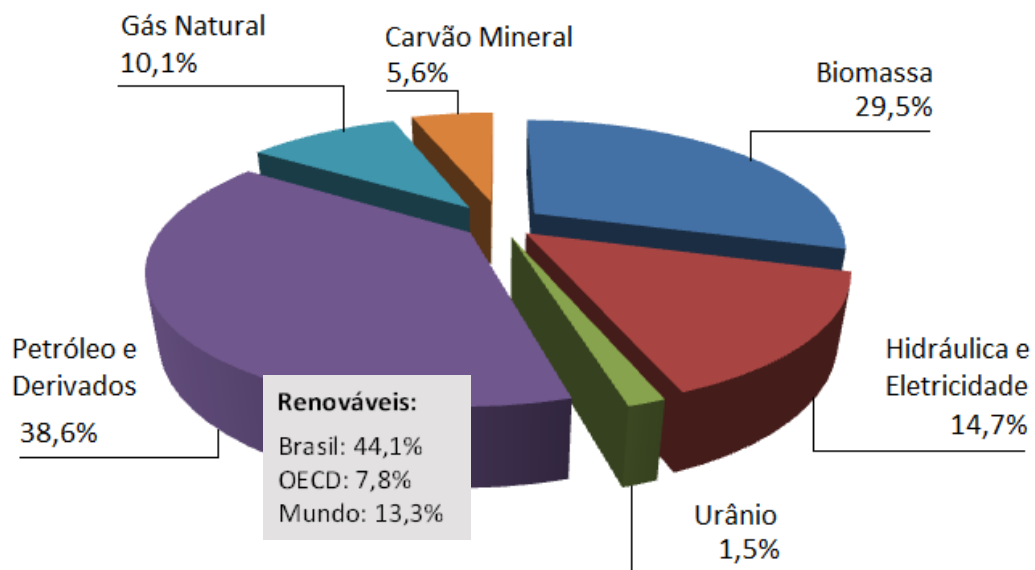
FONTES		ENERGIA		
		PRIMÁRIA	SECUNDÁRIA	
NÃO-RENOVÁVEIS	FÓSSEIS	Carvão mineral Petróleo e derivados Gás Natural	Termoeletricidade, Calor, Combustível para Transporte	
	NUCLEAR	Materiais físséis	Termoeletricidade, Calor	
RENOVÁVEIS	TRADICIONAIS	Biomassa primitiva: Lenha de desmatamento	Calor	
	MODERNAS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

Fonte: (GOLDEMBERG; LUCON, 2007).

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 as tradicionais de origem fóssil. Neste contexto, os países, nas duas últimas décadas, têm procurado ampliar a participação de fontes de energias renováveis em sua matriz energética. O objetivo principal é tornar-se auto-suficiente energeticamente, além de mitigar as mudanças climáticas do planeta, para diminuir as emissões de CO<sub>2</sub> minimizando os efeitos dos gases de efeito estufa na atmosfera (TOLMASQUIM; SZKLO, 2001) (MAJER et al., 2009).

Atualmente, a maior parte da demanda energética mundial provém de fontes não renováveis de energia (petróleo-33,2%/ carvão mineral-27%/ gás natural-21,1%) contrastando com a matriz brasileira que é uma das mais limpas do mundo, destacando-se pela elevada participação de energia renovável que chega a 44,1%. A Figura 1 apresenta o perfil da matriz energética brasileira (BRASIL, 2012b).

**Figura 1:** Distribuição Energética primária no Brasil até o ano de 2011.



Fonte:(BRASIL, 2012b).

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<sub>2</sub>, em comparação as fontes fósseis.

Tem sido alvo de vários estudos 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; LORA; CASTAÑEDA AYARZA, 2008).

## 1.2 BIODIESEL NO BRASIL

Na década de 70, no Brasil, o Governo Federal criou o Programa Nacional do Álcool (Proálcool) e o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Proóleo). O propósito era conseguir combustíveis que pudessem ser de grande disponibilidade e de alta produção nas condições ambientais territoriais do país. 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 baixa disponibilidade de tecnologia de conversão de óleos vegetais naquela época (WEHRMANN; VIANNA; DUARTE, 2006) (BEATRIZ; ARAUJO; LIMA, 2011).

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 (BRASIL, 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 um 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 voluntária, mas, a partir de 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 (BRASIL, 2009).

O Brasil, um dos quatro maiores produtores de biodiesel no mundo, tem apresentado um ritmo crescente em sua produção. Na forma pura é designado

B100 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 (HOLANDA, 2004)(KNOTHE, 2006).

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, definiu o Biodiesel como “*Biocombustível derivado da 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 combustível de origem fóssil*”. O biodiesel pode ser definido quimicamente como composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou/esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (BRASIL, 2012a).

O Biodiesel possui vantagens como a ausência de enxofre e compostos aromáticos, proporcionando uma combustão mais limpa e sem a formação de SO<sub>2</sub>, elevado poder de auto-ignição e combustão devido ao elevado número de cetano. Este fator é refletido de modo especial na partida a frio, no ruído do motor e no gradiente de pressão nos motores a diesel, possui teor médio de oxigênio em torno de 11% e composição química homogênea, favorecendo uma combustão mais completa, liberando menos resíduos para a atmosfera, possui maior ponto de fulgor quando comparado ao diesel convencional, de modo que, em condições normais de transporte, manuseio e armazenamento, não é inflamável, proporcionando uma maior segurança, alto poder lubrificante no motor, proporcionando maior longevidade do mesmo e é biodegradável (GERPEN et. al, 2004).

Em contrapartida possui menor poder calorífico, em torno de 5% em relação ao diesel de petróleo; cristaliza em baixas temperaturas, um problema característico de regiões de clima muito frio onde, a viscosidade do biodiesel aumenta bastante. Assim como o diesel, podem ocorrer formações de pequenos cristais, que se unem e impedem o bom funcionamento do motor. Porém, podem-se usar aditivos ou misturas biodiesel/diesel mineral, dentre outros, todas estas características apontadas são importantes para a viabilização do biodiesel (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Inúmeros trabalhos vêm sendo desenvolvidos e aprimorados, com o intuito de não só utilizar o biodiesel puro nos motores por compressão, mas misturá-lo ao diesel fóssil, em proporções ajustadas de forma que a mistura resultante, quando empregada na combustão do motor a diesel, minimize tanto os efeitos nocivos ambientais, como os fatores que afetam a vida útil do motor (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

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 (KNOTHE; GERPEN; KRAHL, 2005).

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 et al., 2003) (KNOTHE; GERPEN; KRAHL, 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 et al., 2003) (MACEDO; NOGUEIRA; SANTOS, 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 14 de 11.05.2012 (DOU 18.05.2012), em vigor, estabelece as especificações do biodiesel (B100) e suas misturas, que regulam a sua comercialização no Brasil. O produto só pode ser comercializado após a sua certificação, com a emissão do respectivo certificado da qualidade (BRASIL, 2012a).

### 1.3 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 à alteração do material durante o armazenamento) (WESTBROOK, 2003).

A estabilidade oxidativa é definida como a resistência da amostra à oxidação, sendo expressa pelo período de indução (IP), que é o tempo entre o início da medição e o momento em que ocorre um aumento brusco na formação de produtos da oxidação que é dado em horas (GARCIA-MESA; LUQUE DE CASTRO; VALCARCÉL, 1993).

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 triacilgliceróis. 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; GERPEN; KRAHL, 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 mesmo (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.

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.

#### 1.4 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 (ANTONIASSI, 2001).

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; FERREIRA; CRUZ, 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; BORGES; FERREIRA, 1999).

Neste contexto, são utilizados métodos acelerados de medida da estabilidade oxidativa com o objetivo de prever 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; BORGES; FERREIRA, 1999) (JAIN; SHARMA, 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; SOUZA, 2009) (LIANG; SCHWARZER, 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; BORGES; FERREIRA, 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), vide no item 1.4.1.

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 °C. Embora, seja um teste geralmente empregado para a estabilidade ao armazenamento de combustíveis derivados de petróleo, pode ser utilizado, também, para o biodiesel (JAIN; SHARMA, 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 (TAN et al., 2002) (GALVÃO et al., 2011) (KODALI, 2005).

#### 1.4.1 Rancimat

O equipamento Rancimat (Figura 2), cujo princípio foi originalmente proposto por HADORN e 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** - Equipamento Rancimat (METHROM).

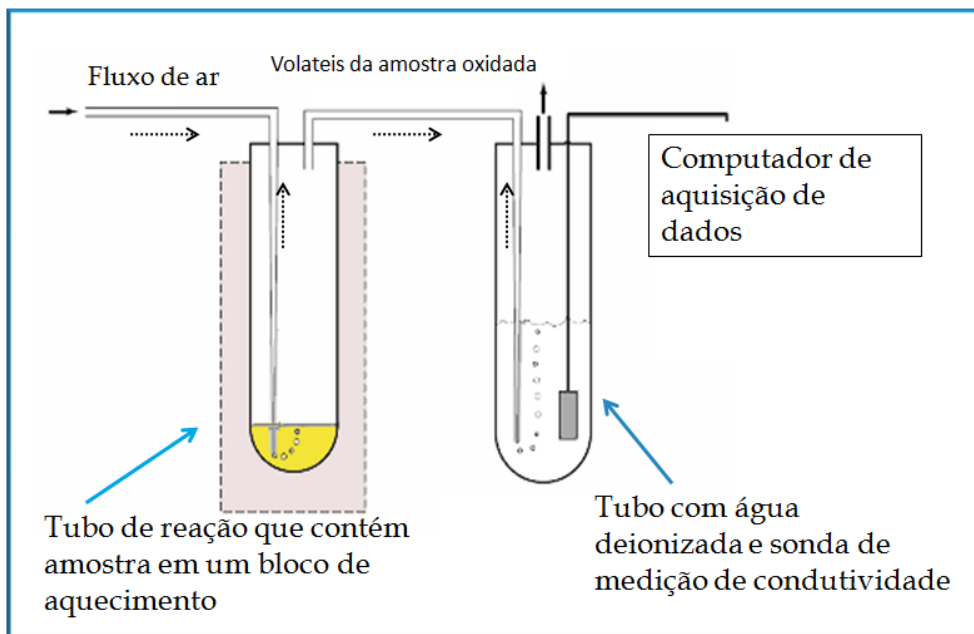


A metodologia do ensaio (Figura 3) consiste em expor uma amostra contida em um tubo de ensaio fechado e sob aquecimento a uma temperatura constante de 110 °C, a um fluxo de ar (10 L/h). Nestas condições, a formação de compostos de oxidação da amostra é acelerada havendo, inicialmente, a formação de peróxidos 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; STOURNAS, 2010) (DE GUZMAN et al., 2009) (JAIN; SHARMA, 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 índice OSI, de acordo com método Cd 12b-92 da AOCS (ANTONIASI, 2011).

**Figura 3** - Fundamento do ensaio de aceleração acelerada.

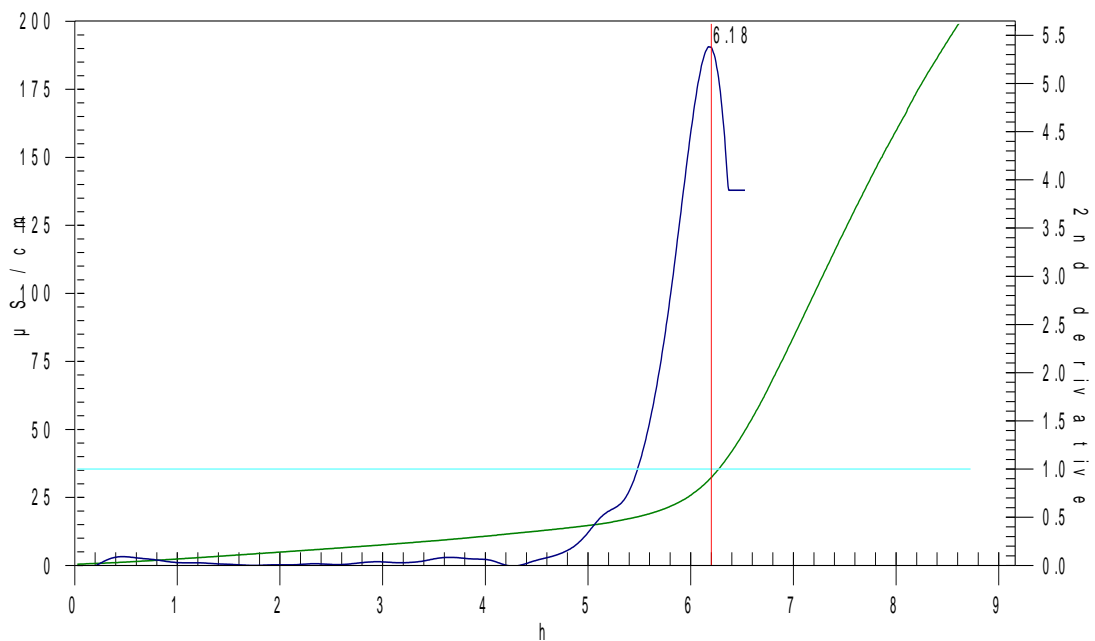


O tempo que decorre até que esses produtos de reação secundária apareçam é conhecido como índice de estabilidade à oxidação ou tempo de indução ( $t_i$ ).

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

O  $t_i$ , 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 4.

**Figura 4 – Exemplo do gráfico gerado pelo ensaio Rancimat.**



No Brasil, o tempo de indução definido pela ANP é de, no mínimo, 6 horas a 110° C, sendo a mesma especificação adotada na Europa (BRASIL, 2012a).

#### 1.4.2 Método De Estufa

O método de estufa, conhecido como '*Método de Schaal*' (AOCS método Cd 8-53), 100 gramas de óleo são mantidos a 65°C e analisados periodicamente mediante avaliação sensorial e de índice de peróxidos. Ao detectar sensorialmente o primeiro sinal de rancidez ou mudança no índice de peróxidos determina-se o período de indução, medido em dias ou horas (ANTONIASSI, 2001).

Para FRANKEL (1993) o método de estufa apresenta menores limitações que outros métodos acelerados e o ponto final representa o menor grau

de oxidação da amostra. Considera também que o resultado tem correlação com o ensaio de vida de prateleira.

Entretanto, MALCOLMSON et al. (1994) observaram que não existe padronização para o teste de Schaal, pois são empregados recipientes diferentes, o que implicaria em diferentes áreas de exposição ao ar, além de diferenças na avaliação sensorial, dependendo da equipe ou dos atributos utilizados.

## 1.5 ANTIOXIDANTES

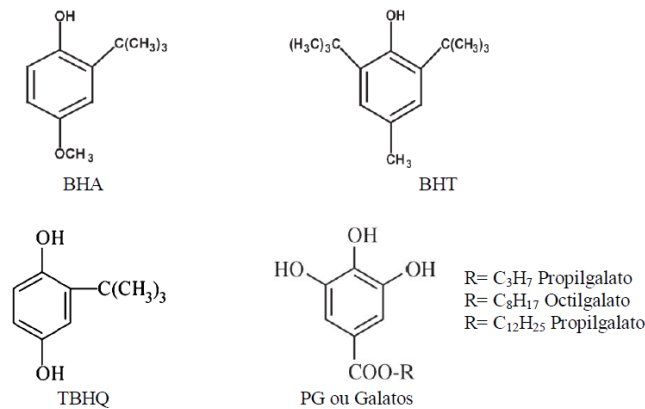
Com a finalidade de inibir ou retardar a oxidação lipídica de óleos, gorduras e alimentos gordurosos, são empregados compostos químicos conhecidos como antioxidantes (RAMALHO; JORGE, 2006). Segundo Ramalho e Jorge (2006), os antioxidantes podem ser classificados em primários, sinergistas, removedores de oxigênio, biológicos, agentes quelantes e antioxidantes mistos.

Os antioxidantes primários principais e mais conhecidos deste grupo são os fenóis, como butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), tercbutilhidroquinona (TBHQ) e propilgalato (PG), que são sintéticos, e tocoferóis, que são naturais, também classificados como biológicos (MAIA et al., 2011). Os sinergistas são substâncias com pouca ou nenhuma atividade antioxidante, que podem aumentar a atividade dos antioxidantes primários quando usados em combinação adequada com eles. Alguns antioxidantes primários quando usados em combinação podem atuar sinergisticamente (RAMALHO; JORGE, 2006).

Os antioxidantes BHA, BHT, PG e TBHQ são compostos que promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação, através da doação de átomos de hidrogênio a estas moléculas, interrompendo a reação em cadeia (SIMI; JAVANOVIC, 1994) (BUCK, 1981).

A figura 5 mostra a estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos BHA, BHT, TBHQ e PG.

**Figura 5** - Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos.



**Fonte:** (RAMALHO; JORGE, 2006).

Embora existam muitas publicações a respeito do efeito de antioxidantes naturais e artificiais na estabilidade de óleos e gorduras utilizados na alimentação, pouco está disponibilizado com relação ao efeito destes no comportamento de ésteres metílicos de ácidos graxos utilizados como biodiesel (MITTELBACH; SCHOBBER, 2004).

## 1.6 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL PARA MISTURAS

O desenvolvimento de qualquer produto envolvendo mais de um componente requer algumas formas particulares de experimentos de mistura (THONSON, 1981).

Delineamentos de experimentos são uma base de conhecimento fundamentada em estatística e outras disciplinas científicas, para planejamentos eficientes e efetivos de experimentos e para fazer inferências significativas sobre os dados experimentais. Atualmente, o delineamento de experimentos é visto como uma tecnologia de qualidade para atingir a excelência de um produto sendo um instrumento usado para aperfeiçoar sistemas e processos, acelerar o ciclo de desenvolvimento, reduzir os custos e solucionar problemas de fabricação. Dentre os diversos tipos de delineamentos destaca-se o de misturas que tem sido utilizado por diversos pesquisadores com o objetivo de desenvolvimento de novos produtos (CORNELL, 1990) (MARCHI et al., 2010).

Nestes ensaios, dois ou mais ingredientes ou componentes são misturados em várias proporções e as características dos produtos resultantes são registradas. As respostas independem do estado físico dos componentes, podendo ser sólidos, líquidos ou gasosos; dependem, somente, das proporções dos componentes presentes na mistura e não da sua quantidade absoluta (SCHEFFÉ, 1963) (CORNELL; DENG, 1982) (CORNELL, 1990) (BREITKREITZ; JARDIM; BRUNS, 2009).

Em adição ao trabalho de Scheffé (1963), outros têm sido apresentados utilizando os delineamentos de misturas. Mais recentemente, Borsato et al., (2010) apresentaram uma análise da cinética da oxidação de biodiesel B100 aplicando o delineamento simplex-centroide; e Maia et al., (2011), estudaram a eficiência de antioxidantes sintéticos, quando adicionados ao biodiesel B100 derivado de óleo de soja.

Além dos componentes de misturas, alguns tipos de problemas envolvem variáveis de processo. Fatores como pH, temperatura e concentrações dos reagentes são exemplos típicos de variáveis de processo. Alterações nos níveis dessas variáveis podem afetar o resultado experimental através de seus efeitos individuais e de interação com outras variáveis de mistura, mas seus níveis podem ser variados de forma independente (COSCIONE; ANDRADE; MAY et al., 2005). Scheffé (1963) e Hare (1979) apresentaram trabalhos envolvendo delineamentos de misturas com variáveis de processo. Cornell e Deng (1982) combinaram variáveis de processo com ingredientes de misturas em experimentos na área de alimentos. Anderson-Cook et al (2004) desenvolveram experimentos envolvendo componentes de mistura com variáveis de processos na formulação de produtos farmacêuticos.

Uma dificuldade encontrada em muitos experimentos para mistura e que alguns dos componentes estão sujeitos a limites superior e/ou inferior. Tais limites podem produzir regiões do delineamento com formas diferenciadas para a qual é impossível utilizar alguns delineamentos. Mclean e Anderson (1966) propuseram uma solução para este problema através da realização dos experimentos em pontos extremos e vários centróides na região de restrição do delineamento. Esses procedimentos são conhecidos como delineamentos de vértices extremos e, como os delineamentos de Scheffe, permitem explorar toda a região experimental.

Além dos delineamentos experimentais, os métodos de otimização têm sido aplicados de maneira variada na indústria de processos químicos, térmicos e gerenciamento para redução de custos (ARTEAGA et al., 1994). Em relação à obtenção de formulações ótimas, os delineamentos de mistura, podem gerar várias respostas simultaneamente o que pode dificultar a busca da solução ótima (CHEN; LEE; CRAPO, 1993) (ARTEAGA, et al., 1994). Derringer e Suich (1980) sugeriram um método para determinar a melhor combinação de múltiplas respostas com restrições. Eles sugeriram uma função de compromisso, que define os intervalos desejáveis. Essa abordagem é considerada um método de programação não linear para uma solução ótima a partir de uma combinação simultânea de modelos com restrições.

Há de se destacar ainda que os softwares modernos possam facilitar de forma expressiva o delineamento utilizado, a execução e a análise do experimento, sendo que muitos autores já os utilizam para desenvolver seus trabalhos (ANDERSON-COOK et al., 2004).

É necessário reconhecer que pode haver perda de informação em qualquer região inscrita numa superfície de mistura quando comparada com a totalidade da região de interesse que não pode ser explorada devido às condições experimentais utilizadas (HARE, 1979).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 GERAL

Comparar os métodos de determinação da estabilidade oxidativa (Rancimat e Teste Acelerado em Estufa) do biodiesel B100, utilizando o delineamento de mistura com variável de processo, em presença de antioxidantes sintéticos.

### 2.2 ESPECÍFICOS

- Acompanhar a cinética da reação de oxidação do biodiesel a partir da análise quantitativa de peróxidos em diferentes temperaturas.
- Calcular o tempo de estocagem do biodiesel B100, em condições ambientes, a partir dos resultados obtidos para temperaturas superiores, utilizando dois métodos diferentes.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 BIODIESEL

Utilizou-se Biodiesel B100 obtido por transesterificação de óleo de soja por rota metílica utilizando-se o metóxido de sódio como catalisador (BORSATO et al., 2010).

#### 3.2 CROMATOGRAFIA

Foi utilizado o cromatógrafo a gás modelo GC-17A com detector de ionização de chama (Shimadzu), com coluna DB1 (J&W Scientific) – 100 % polimetilsiloxano com 30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 µm de espessura de filme. As temperaturas do Injetor Split e do detector foram mantidas a 340 °C. A rampa de aquecimento da coluna foi mantida inicialmente a 50 °C por 2 minutos e, na seqüência, aquecida a razão de 10 °C min<sup>-1</sup> até 180 °C mantendo-a nessa temperatura por 2 minutos, a seguir, aquecida a razão de 15 °C min<sup>-1</sup> até 340 °C permanecendo nessa temperatura por 10 minutos. A vazão do gás de arraste, N<sub>2</sub>, foi de 1,5 mL min<sup>-1</sup> e o volume de injeção de 2,0 µL com razão de split 10. Os dados foram coletados por meio do Software CLASS-CR10 Shimadzu.

#### 3.3 ANTIOXIDANTES

Os antioxidantes grau P.A. butilhidroxianisol (BHA) Synth, butilhidroxitolueno (BHT) Synth e terc-butilhidroquinona (TBHQ) Acros, cujas proporções, estabelecidas pelo delineamento de mistura, foram adicionados diretamente ao Biodiesel B100 antes da avaliação da estabilidade oxidativa. A concentração total de antioxidante adicionado foi de 6,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, aproximadamente 0,1 % (m/v). Este valor teve como base ensaios preliminares.

#### 3.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica do BHA, BHT e TBHQ foi realizada utilizando-se 10 mg de TBHQ no aparelho TG/DTA simultâneo Seiko 6300, com

rampa de aquecimento de 25 °C por minuto até atingir a temperatura de 500 °C, permanecendo nessa temperatura por 5 min, com fluxo de ar sintético de 100 mL/min.

### 3.5 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DETERMINADA PELO TESTE RANCIMAT

As amostras de 3 g de biodiesel, valor estabelecido pela norma EN14112, contendo as quantidades de antioxidantes estabelecidas pelo delineamento simplex-centróide, bem como as amostras controle, foram levadas ao aquecimento acelerado a 100, 110, 120 e 130 °C, com taxa de insuflação de ar de 10 L h<sup>-1</sup>, para determinação do período de indução. As amostras do controle e do ponto central foram realizadas em triplicatas e nos demais pontos em amostra única. O teste foi efetuado utilizando o Rancimat 873 em concordância com a norma oficial de determinação da estabilidade oxidativa em teste acelerado (EN 14112, 2003).

### 3.6 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DETERMINADA PELO TESTE DE ESTUFA

As amostras de 30 g de biodiesel, quantidade suficiente para realizar os ensaios, contendo as quantidades de antioxidantes estabelecidas pelo delineamento simplex-centroide, bem como as amostras controle, foram levadas ao aquecimento acelerado em estufa a 30, 50 e 80 °C durante o tempo necessário para que o maior índice de peróxido (FRANKEL, 1993) (FERRARI; SOUZA, 2009) de cada amostra pudesse ser determinado.

### 3.7 PERÍODO DE INDUÇÃO (T.I.)

Corresponde ao valor do ponto de inflexão (derivada 2ª) da curva obtida pelo índice de peróxido em relação ao tempo para o método de estufa.

### 3.8 ÍNDICE DE PERÓXIDO (I.P.)

Foi determinado por titulação com tiosulfato de sódio 0,1 N segundo a AOAC (AOAC, 1995).

### 3.9 CINÉTICA E ENERGIA DE ATIVAÇÃO

O mecanismo da reação foi avaliado utilizando-se os coeficientes de determinação  $n$ ,  $k$ ,  $R^2$  para cada temperatura, onde  $n$  representa a ordem da reação como sendo  $n=1$  e  $0 \leq n < 1$  e  $k$  representa a constante de velocidade, que foi determinada, em  $d^{-1}$ .

A energia de ativação foi determinada aplicando a equação de Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad \text{Eq.1}$$

Onde  $A$  é o coeficiente de proporcionalidade, conhecido por fator pré-exponencial,  $T$  a temperatura em Kelvin,  $R$  a constante universal dos gases (8,314 J/Kmol) e  $E_a$  a energia de ativação.

Esta equação pode ser reescrita da seguinte forma:

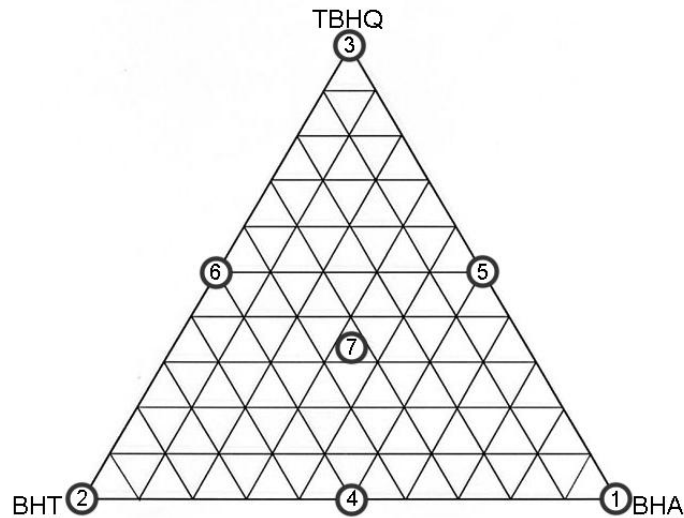
$$\ln k = -E_a/R(1/T) + \ln A \quad \text{Eq.2}$$

Traçando-se um gráfico  $\ln k \times 1/T$  (em Kelvin) determina-se à energia de ativação ( $E_a$ ). (LEVENSPIEL, 1998)

### 3.10 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL PARA MISTURA

Foi utilizado o planejamento simplex-centroide (Figura 1), com duas repetições no ponto central, com  $2^q - 1$  combinações de misturas sendo  $q$  é o número de componentes com soma igual a 1 ou 100%, (CALADO; MONTGOMERY, 2003) (MARCHI et al., 2010) (STATISTICA, 2009).

**Figura 6.** Delineamento experimental simplex-centroide para 3 componentes.



### 3.11 MODELO MATEMÁTICO PARA O DELINEAMENTO DE MISTURAS

A função utilizada foi do tipo

$$Y(x) = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad \text{Eq. 3}$$

Onde, Y representa a função resposta dos dados experimentais;  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  são as variáveis independentes e corresponde a porcentagem de BHA, BHT e TBHQ na mistura, respectivamente, e  $\beta$  os parâmetros estimados (CORNELL, 1990) (STATISTICA, 2009).

### 3.12 MODELO MATEMÁTICO COMBINADO

A função 3 representa o modelo combinado, contendo as variáveis independentes, representando os três antioxidantes utilizados e a variável discreta de processo, que representa o método utilizado para a determinação do período de indução. O modelo foi ajustado para a combinação  $(2^q - 1) \times 2^n$  onde n representa o número de variáveis discretas de processo, representada na equação (4) por z, que foi codificada para  $z = +1$ , para os dados obtidos pelo teste Rancimat, e  $z = -1$ , para os dados obtidos pelo teste acelerado em estufa. Os coeficientes de regressão do modelo foram obtidos, pelo método dos mínimos quadrados, através da equação

matricial  $\gamma = (X'X)^{-1}X'Y$ , onde  $X$  é a matriz do delineamento incluindo a variável de processo e  $Y$  é o vetor resposta.

$$Y(x, z) = \sum_{1 \leq i \leq q} \gamma_i^{\circ} X_i + \sum_{1 \leq i \leq q} \gamma_i^1 X_i z + \sum_{1 \leq i \leq j \leq q} \gamma_{ij}^{\circ} X_i X_j + \sum_{1 \leq i \leq j \leq q} \gamma_{ij}^1 X_i X_j z + \gamma_{123}^{\circ} X_1 X_2 X_3 + \gamma_{123}^1 X_1 X_2 X_3 z \quad \text{Eq. 4}$$

Na equação (4)  $\gamma^{\circ}$  representa os parâmetros estimados para os termos sem a variável de processo e  $\gamma^1$  aqueles estimados para os termos contendo a variável de processo (HARE, 1979) (CORNELL, 1990).

### 3.13 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os coeficientes da regressão foram estimados utilizando o software Statistica v.9.0 (STATISTICA, 2009).

### 3.14 ANÁLISE DE CONFORMIDADE

A massa específica do biodiesel B100 foi determinada segundo o método ASTM D4052, o ponto de fulgor segundo ASTM D93, o índice de acidez pela ASTM D664, teor de glicerina livre e total pelo método ASTM 6584, mono, di e tri glicerídeos pela norma ASTM 6584, teor de álcool pela EN 14110 e de ésteres pela EN 14103.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL B100 DE ÓLEO DE SOJA

O teor de ésteres metílicos no biodiesel é um parâmetro previsto na norma EN 14214 onde a porcentagem mínima exigida de éster é de 96,5%, a ser determinada através do método cromatográfico EN 14103.

A análise cromatográfica mostrou que o biodiesel utilizado consistia basicamente dos ésteres etil palmítico, etil oleato, etil linoleato, etil linoleneato bem como outros etil ésteres cuja composição varia do C14:0 até C24:0. Os ésteres com composição química variando de C8 a C14, respectivamente, representaram 0,33%<sub>M/M</sub> da amostra do biodiesel utilizado. O teor de éster metílico do ácido graxo C16:0 foi de 14,81% e dos ésteres metílicos C18:0; C18:1 e C18:2 foi de 80,10%<sub>M/M</sub>. Os ésteres formados por C20 a C22 representaram 2,04%<sub>M/M</sub> da amostra do biodiesel. Portanto, estes ésteres juntos somam 97,28%<sub>M/M</sub> das substâncias presentes no biodiesel B100 utilizado, estando em acordo com a especificação da União Européia, onde o teor de ácidos graxos livres, álcool, glicerina e água devem ser mínimos de modo que a pureza do biodiesel deve ser maior que 96,5%<sub>M/M</sub> (KARAOSMANOGLU; BECKER, 1996). Além disso, o teor de mono, di e triglicerídeos presentes somaram juntos 0,35% e o teor de glicerina livre observado foi de 0,002%<sub>M/M</sub>, valor bastante inferior ao da legislação brasileira, que prevê um teor máximo de glicerina livre de 0,02%<sub>M/M</sub> (BRASIL, 2012a).

A determinação da glicerina residual serve como parâmetro para avaliar a eficiência do processo de purificação do biodiesel. Altas concentrações de glicerina no biodiesel provocam problemas de armazenamento, pois quando ele é misturado com o diesel de petróleo, observa-se a separação da glicerina nos tanques de estocagem. Problemas como formação de depósitos, entupimento dos bicos injetores do motor e emissões de aldeídos também estão relacionados com a alta concentração da glicerina no biodiesel (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Para assegurar a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser

monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). A Tabela 2 mostra os principais parâmetros de conformidade do biodiesel B100 utilizado.

**Tabela 2** – Parâmetros de conformidade do biodiesel B100 de óleo de soja utilizado.

<b>Característica</b>	<b>Método de ensaio</b>	<b>Unidade</b>	<b>Limite</b>	<b>Resultado</b>
Massa específica a 20 °C	ASTM D4052	Kg m <sup>-3</sup>	850-900	881,7
Ponto de fulgor	ASTM D93	°C	Min.100	160,0
Índice de acidez	ASTM D664	mgKOH g <sup>-1</sup>	Max. 0,50	0,40
Glicerina livre	ASTM D 6584	% massa	Max. 0,02	0,002
Glicerina total	ASTM D 6584	% massa	Max. 0,25	0,004
Monoglicerídeos	ASTM D 6584	% massa	0.80	0,01
Diglicerídeos	ASTM D 6584	% massa	0.20	0,025.
Triglicerídeos	ASTM D 6584	% massa	0.20	N.D.
Metanol	EN 14110	% massa	Max. 0,20	N.D.
Teor de Ester	EN 14103	% massa	Min. 96,5	97,28

N.D.=Não detectado.

O teor de glicerina total e livre foram de 4 mg 100<sup>-1</sup> g e 2 mg 100<sup>-1</sup> g, respectivamente, valores bastante inferiores ao da legislação brasileira que prevê um teor máximo de glicerina total de 0,25%<sub>(M/M)</sub> e livre de 0,02%<sub>(M/M)</sub> (BRASIL, 2012a).

Além disso, os valores obtidos para a massa específica, ponto de fulgor, índice de acidez e teor de metanol estão de acordo com a legislação vigente (BRASIL, 2012a).

#### 4.2 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DETERMINADA PELO TESTE DE ESTUFA.

Para se avaliar a estabilidade oxidativa ou sua susceptibilidade à oxidação, o biodiesel B100, acrescentado de antioxidantes, foi submetido ao teste de oxidação acelerado em estufa (FRANKEL,1993) (ANTONIASSI, 2001) (FERRARI; SOUZA, 2009).

O delineamento experimental de mistura simplex-centroide, composto de 7 ensaios (Tabela 3), foi utilizado para avaliar o efeito da adição dos antioxidantes BHA ( $x_1$ ), BHT ( $x_2$ ) e TBHQ ( $x_3$ ) em biodiesel B100 obtido do óleo de soja.

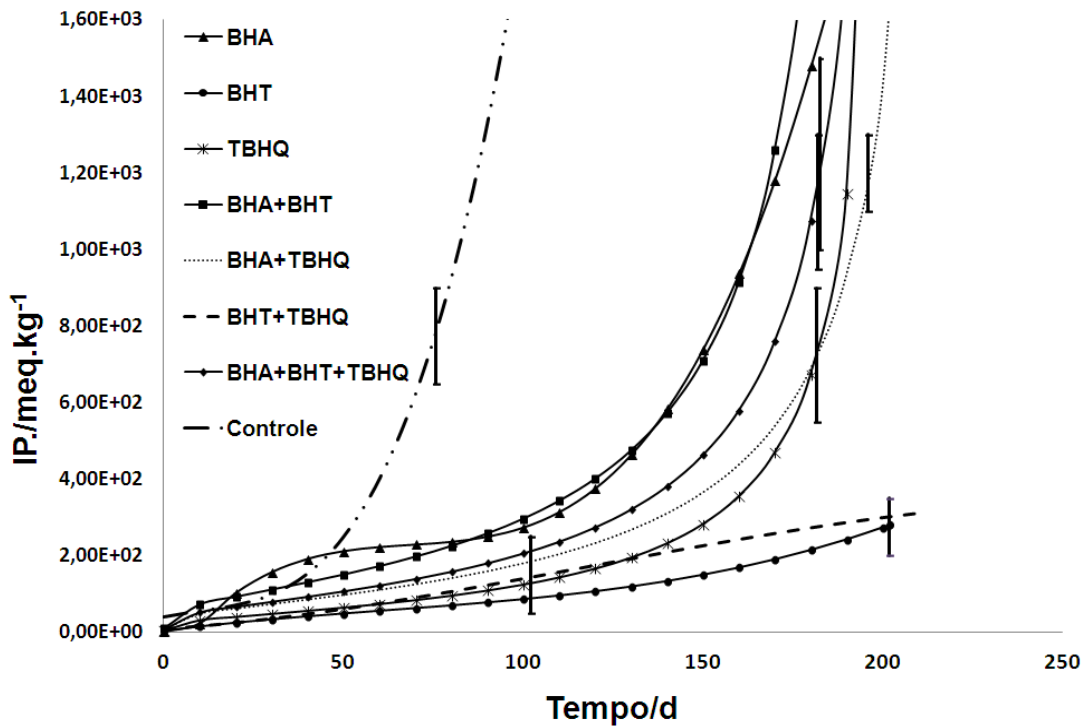
**Tabela 3:** Valores dos períodos de indução, em dias, obtidos pelo teste acelerado em estufa, segundo o delineamento experimental de mistura simplex-centroide.

Tratamento	Antioxidantes	Mistura*	Período de indução (h)		
			30°C	50°C	80°C
1	BHA	(1; 0; 0)	182,69	29,83	3,75
2	BHT	(0; 1; 0)	202	38,79	4,37
3	TBHQ	(0; 0; 1)	181,79	50,66	4,25
4	BHA+BHT	(½; ½; 0)	186,34	22,81	4,39
5	BHA+TBHQ	(½; 0; ½)	196,02	51,49	4,39
6	BHT+TBHQ	(0; ½; ½)	102,02	60,04	3,56
7	BHA+BHT+TBHQ	(⅓; ⅓; ⅓)	182,11	47,07	4,42
Controle	Nenhum	(0; 0; 0)	75,74	18,49	4,18

\*(%<sub>BHA</sub>, %<sub>BHT</sub>, %<sub>TBHQ</sub>)

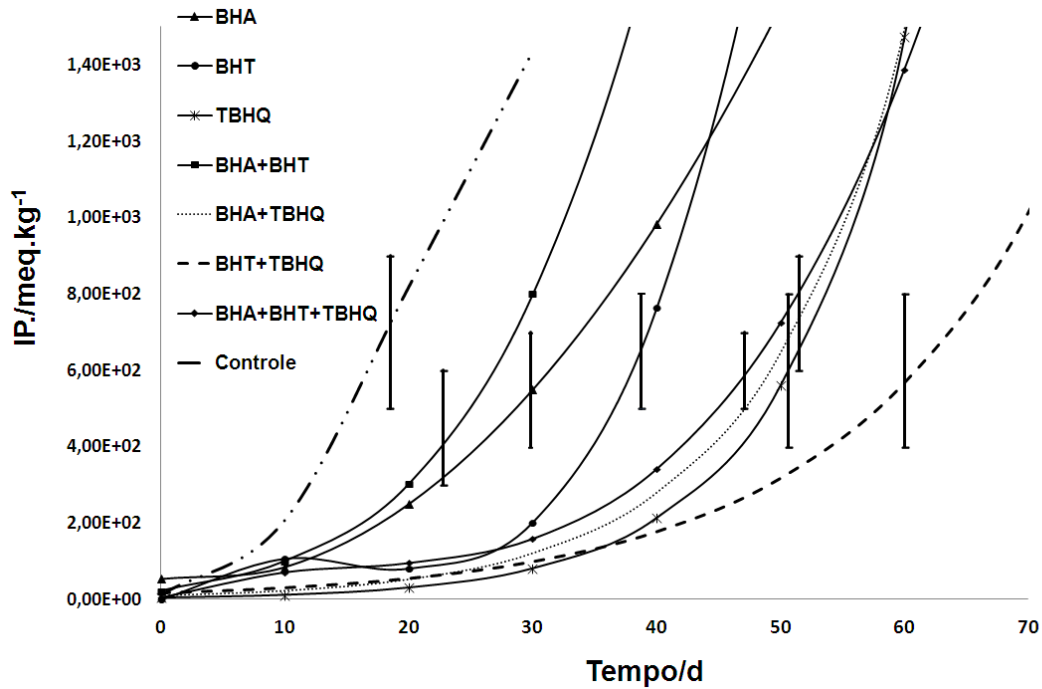
As Figuras 7, 8 e 9 mostram a variação do índice de peróxido, expresso em miliequivalente por kg de amostra, pelo teste acelerado em estufa, e o ponto de inflexão que corresponde ao período de indução, obtido pelo método de derivadas com interpolação de dados e alisamento por *spline* para as amostras de biodiesel B100 para os sete tratamentos contendo concentrações diferentes de antioxidantes e amostra controle (BOOR, 1978). Os testes foram realizados a 30, 50 e 80 °C, respectivamente, sendo que os pontos apresentados nos gráficos representam os dados ajustados para a curva obtidos através do programa *Curve Expert* (HYAMS, 2005).

**Figura 7.** Índice de peróxido em função do tempo para os sete tratamentos e o controle a 30 °C. Os pontos representam os dados experimentais e a reta mostra o ponto de inflexão.



Na Figura 7, o período de indução para a amostra controle foi de 75,74 d enquanto para as amostras contendo os antioxidantes o menor período de indução encontrado foi de 102 d para o tratamento 6, com a mistura de BHT e TBHQ, valor que corresponde a um aumento de 35% comparado ao período de indução da amostra sem antioxidantes. Dos ensaios realizados o maior período de indução foi de 202 d., na amostra contendo somente o antioxidante BHT, o valor obtido foi 167% maior que o observado para o controle. Nos tratamentos restantes a média do período de indução foi de 185,79 dias, valor 145% maior em relação à amostra controle.

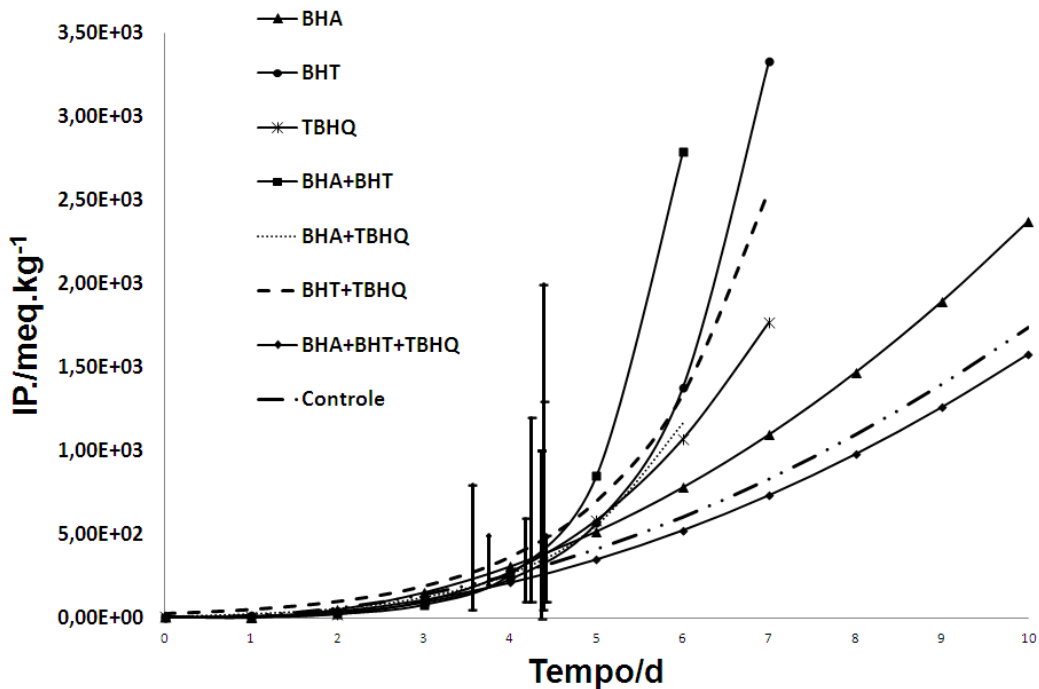
**Figura 8.** Índice de peróxido em função do tempo para os sete tratamentos e o controle a 50 °C. Os pontos representam os dados experimentais e a reta mostra o ponto de inflexão.



Na Figura 8, se observa que a 50 °C o período de indução para o tratamento seis foi de 60 d., valor 225% maior que o encontrado para o controle na mesma temperatura, já o menor período de indução foi de 22,81 d. para o tratamento contendo a mistura de BHA e BHT, o aumento no período de indução corresponde apenas a 23,36% mais que o da amostra controle; valor baixo quando comparado ao menor período de indução à temperatura de 30 °C.

Nas Figuras 7 e 8 observa-se através do ponto de inflexão, que a iniciação da reação, foi retardada para todos os tratamentos contendo antioxidantes sintético em todos os casos estudados nas temperaturas de 30 e 50 °C, apesar do índice de peróxido não ser o mais indicado para o monitoramento da oxidação, devido à formação de produtos secundários.

**Figura 9.** Índice de peróxido em função do tempo para a amostra contendo TBHQ e o controle a 80 °C. Os pontos representam os dados experimentais e a reta mostra o ponto de inflexão



Na Figura 9, o período de indução para o controle foi de 4,18 d e enquanto para os sete tratamentos contendo as diferentes misturas de antioxidantes os valores pouco variaram, sendo que nos tratamentos um e seis o período de indução encontrado foi menor que para o controle. O maior período de indução encontrado na temperatura de 80 °C foi 4,42 dias para a amostra contendo a mistura dos três antioxidantes, valor que corresponde apenas a 5,74% mais que o controle.

Pode-se observar, que nesta temperatura os pontos de inflexão para todos os ensaios estão próximos, isto indica que em temperaturas elevadas, o início da propagação da reação independe da presença ou não dos antioxidantes BHA, BHT e TBHQ.

Para todos os casos estudados o aumento de temperatura reduziu o intervalo observado entre o controle e os tratamentos com antioxidantes.

De acordo com Frankel (1993), por proporcionarem resultados mais rápidos, os métodos acelerados reduzem o tempo de trabalho e o consumo de reagentes o mesmo autor relata ainda que o método de estufa é o que apresenta

menores limitações quando comparado com outros métodos sendo que, em temperaturas mais elevadas, os ensaios acelerados apresentam validade restrita (FRANKEL, 1993).

A Tabela 4 mostra o tempo expresso em dias, para que o índice de peróxido máximo fosse atingido na amostra controle e nos tratamentos contendo os antioxidantes. Pode-se observar que a 30 °C a menor diferença de tempo em dias entre a amostra controle e os tratamentos contendo antioxidantes é 2,0 vezes o valor encontrado quando se usa o TBHQ, e chega a ser 2,3 vezes do valor observado para amostra contendo BHA e TBHQ.

Na temperatura de 50 °C a diferença é de no mínimo 1,4 vezes o valor da mistura contendo BHA e BHT podendo chegar a 3,13 vezes o valor quando se usa BHT e TBHQ. Os valores são praticamente iguais quando a temperatura de ensaio é de 80 °C. Os dados apresentados mostram uma ação protetora mais efetiva dos antioxidantes em temperaturas mais baixa.

**Tabela 4.** Tempo, em dias, para que o índice de peróxido máximo fosse atingido para os tratamentos contendo os antioxidantes BHA, BHT, TBHQ e o controle a 30, 50 e 80 °C.

Tratamento	Antioxidantes	30°C	50°C	80°C
		Tempo (d)		
1	BHA	188	42	6
2	BHT	202	44	5
3	TBHQ	187	57	5
4	BHA+BHT	192	33	5
5	BHA+TBHQ	213	56	5
6	BHT+TBHQ	202	72	5
7	BHA+BHT+TBHQ	192	55	7
Controle	Nenhum	92	23	5

#### 4.2.1 Cinética Da Reação e Energia De Ativação

As curvas apresentadas nas Figuras 7, 8 e 9 foram avaliadas com relação à cinética da reação do biodiesel B100, na presença e na ausência dos antioxidantes sintéticos BHA, BHT e TBHQ.

Quando não temos a possibilidade de conhecer o verdadeiro mecanismo da reação podemos propor uma equação de ordem  $n$  mais geral para o ajustamento dos dados (PETRIELLA et al., 1985). Portanto, as curvas apresentadas nas Figuras 7, 8 e 9 foram avaliadas utilizando-se ordem de reação como sendo  $n = 1$  e  $0 \leq n < 1$ .

Com base na ordem de reação foram determinados os valores das constantes de velocidade, em  $d^{-1}$ , nas três temperaturas consideradas. Xin et al. (2009) atribuíram uma ordem de reação igual a 1 quando estudaram a estabilidade de biodiesel B100 de óleo de girassol contendo diferentes concentrações do antioxidante sintético galato de propila (XIN et al., 2009).

As tabelas 5, 6 e 7 apresentam os valores de  $n$ ,  $k$  e  $R^2$  para cada situação, em cada temperatura de trabalho. A análise dos coeficientes de determinação total indica que a oxidação do biodiesel B100 na presença ou ausência dos antioxidantes pode seguir uma reação de primeira ordem para todos os tratamentos e ou de ordem entre  $0 \leq n < 1$  para os tratamentos 5 e 6. Portanto foi atribuído para os oito ensaios a ordem de reação igual a 1 e obtido a energia de ativação aplicando a equação de Arrhenius (LEVENSPIEL, 1998).

**Tabela 5.** Ordem da reação  $n$  e as constantes de velocidade  $k$  para a temperatura de 30°C.

TRATAMENTO	30°C		
	N	K	R <sup>2</sup>
BHA	0,0896	2,7873	0,9486
	1,0000	0,0075	0,9148
BHT	-0,2325	4,1635	0,9746
	1,0000	0,0044	0,8470
TBHQ	0,3289	0,4658	0,8431
	1,0000	0,0109	0,9546
BHA+BHT	-0,0795	4,7032	0,8468
	1,0000	0,0067	0,9141
BHA+TBHQ	0,1437	1,0994	0,9380
	1,0000	0,0077	0,9497
BHT+TBHQ	0,1938	0,7010	0,9772
	1,0000	0,0119	0,9740
BHA+BHT+TBHQ	0,0116	2,3254	0,8338
	1,0000	0,0075	0,9519
Controle	0,0730	3,5725	0,7978
	1,0000	0,0161	0,9565

**Tabela 6.** Ordem da reação n e as constantes de velocidade k para a temperatura de 50°C.

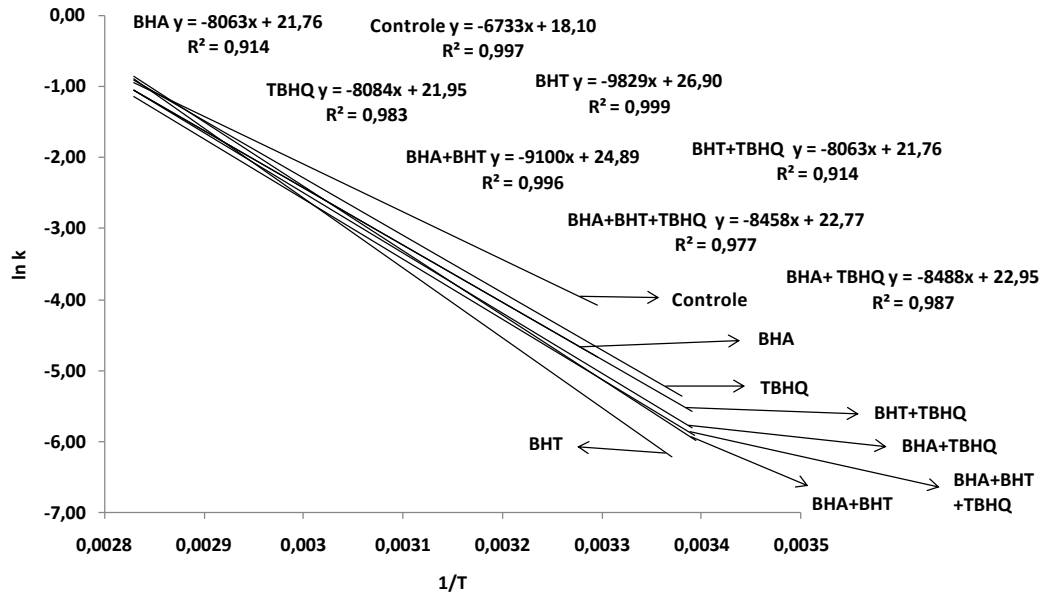
TRATAMENTO	50°C		
	N	K	R <sup>2</sup>
BHA	0,0121	12,1819	0,8668
	1,0000	0,0286	0,9639
BHT	0,1142	4,7241	0,7074
	1,0000	0,0284	0,8765
TBHQ	0,4490	0,8004	0,8578
	1,0000	0,0363	0,9831
BHA+BHT	0,0240	11,3597	0,8607
	1,0000	0,0343	0,9414
BHA+TBHQ	0,3437	1,5402	0,9316
	1,0000	0,0291	0,9843
BHT+TBHQ	0,2357	1,7822	0,9065
	1,0000	0,0218	0,9507
BHA+BHT+TBHQ	0,1087	4,1030	0,8133
	1,0000	0,0244	0,9532
Controle	0,4953	2,9245	0,9934
	1,0000	0,0723	0,9947

**Tabela 7.** Ordem da reação  $n$  e as constantes de velocidade  $k$  para a temperatura de 80°C.

TRATAMENTO	80°C		
	N	K	R <sup>2</sup>
BHA	0,5682	6,6591	0,9941
	1,0000	0,4837	0,9766
BHT	0,5523	6,4656	0,9830
	1,0000	0,4211	0,9926
TBHQ	0,5599	6,1677	0,8785
	1,0000	0,4546	0,9742
BHA+BHT	0,5841	6,1381	0,9587
	1,0000	0,4542	0,9801
BHA+TBHQ	0,5150	7,5983	0,9739
	1,0000	0,3897	0,9930
BHT+TBHQ	0,5313	7,8140	0,9600
	1,0000	0,4704	0,9905
BHA+BHT+TBHQ	0,4960	7,1941	0,9907
	1,0000	0,3683	0,9810
Controle	0,4939	8,0909	0,9903
	1,0000	0,3753	0,9762

A Figura 10 mostra a relação entre o logaritmo natural das constantes de velocidade com  $T^{-1}$ .

**Figura 10-** Logaritmo natural das constantes de velocidade com o inverso da temperatura, em Kelvin, para os sete tratamentos e a amostra controle.



A energia de ativação calculada para o controle foi  $E_a = 56 \text{ kJ mol}^{-1}$  e para os ensaios contendo os antioxidantes variou de  $E_a = 67,04$  a  $81,72 \text{ kJ mol}^{-1}$  sendo que a maior energia de ativação foi obtida para a amostra contendo apenas BHT. De acordo com Levenspiel (1998), reações com valores variando entre 40 e  $400 \text{ kJ mol}^{-1}$  são consideradas de baixa e alta energia de ativação, respectivamente.

Portanto, o biodiesel empregado apresentou pouca estabilidade química porque os valores obtidos da energia de ativação foram baixos. Como a energia de ativação em presença dos antioxidantes foi maior que o controle, houve um aumento da estabilidade na presença dos antioxidantes sintéticos e suas misturas.

Hasenhuettl e Wan (1992) encontraram uma alta correlação linear entre o logaritmo natural do período de indução em função da temperatura quando estudaram a estabilidade oxidativa de seis diferentes tipos de óleos vegetais sem o uso de antioxidantes, utilizando o teste de oxidação acelerada pelo método Rancimat, entretanto, os mesmos autores reportaram que a extrapolação para temperaturas menores, como aquelas verificadas durante o armazenamento, é questionável. De fato, de acordo com Frankel (1993), os métodos de estabilidade acelerada apresentam validade restrita, pois à medida que se submete a amostra ao

aquecimento, à luz ou ao contato com metais se muda o mecanismo da reação de oxidação, sendo que os testes efetuados em temperaturas mais próximas da temperatura ambiente se aproximam da estocagem real (FRANKEL, 1993).

#### 4.3 CÁLCULO DO TEMPO DE ESTOCAGEM (MÉTODO ACELERADO DE ESTUFA)

O delineamento experimental de mistura simplex-centroide, composto de 7 ensaios com 4 repetições no ponto central (Tabela 8), foi utilizado para avaliar o efeito da adição dos antioxidantes BHA ( $x_1$ ), BHT ( $x_2$ ) e TBHQ ( $x_3$ ) em biodiesel B100 obtido do óleo de soja.

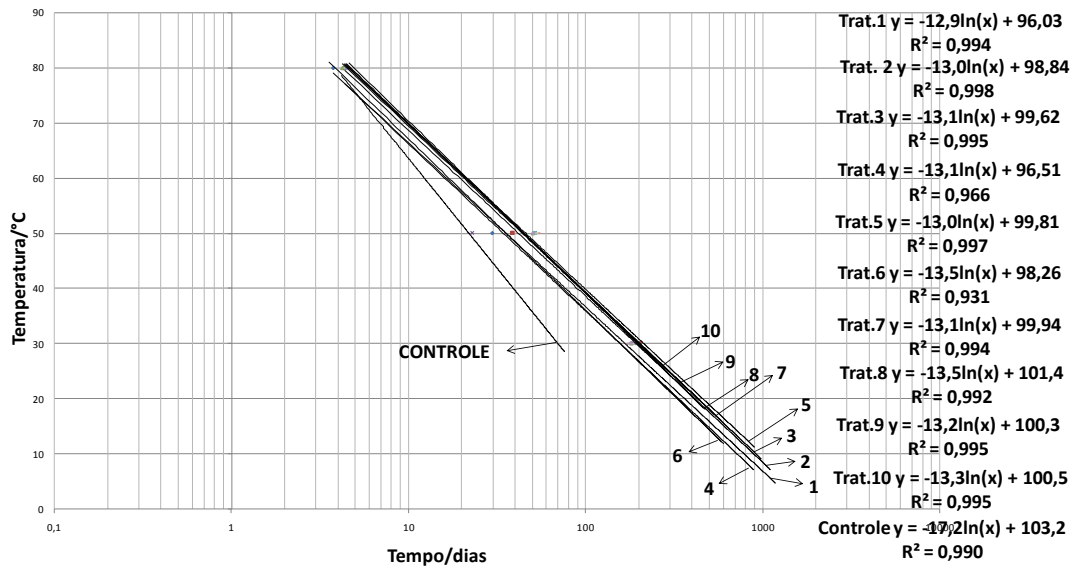
**Tabela 8:** Valores dos períodos de indução, em horas, obtidos pelo teste acelerado em estufa segundo o delineamento experimental de mistura simplex-centroide, com três repetições no ponto central.

Tratamento	Mistura*	Período de indução (h)		
		30°C	50°C	80°C
1	(1; 0; 0)	182,35	29,78	3,75
2	(0; 1; 0)	202,00	38,63	4,37
3	(0; 0; 1)	182,15	50,53	4,25
4	(½; ½; 0)	186,86	22,92	4,39
5	(½; 0; ½)	196,97	51,76	4,39
6	(0; ½; ½)	100,74	60,36	3,57
7	(⅓; ⅓; ⅓)	182,16	52,00	4,31
8	(⅓; ⅓; ⅓)	171,68	53,79	4,59
9	(⅓; ⅓; ⅓)	182,44	52,00	4,41
10	(⅓; ⅓; ⅓)	179,74	50,60	4,44
Controle	(0; 0; 0)	75,99	18,512	4,17

\*(%<sub>BHA</sub>, %<sub>BHT</sub>, %<sub>TBHQ</sub>)

A Figura 11 mostra a temperatura em função do logaritmo natural do período de indução para o biodiesel B100 de óleo de soja estabilizado com antioxidantes sintéticos e controle. Foi observada uma alta correlação linear entre os diferentes tratamentos e o controle obtendo-se valores superiores a 0,93.

**Figura 11-** Relação entre o logaritmo natural do período de indução e a temperatura de ensaio do biodiesel de soja estabilizado com antioxidantes e controle, em dias.



As retas obtidas foram extrapoladas para se obter os tempos correspondentes ao período de indução para estocagem em temperatura de 25°C (Tabela 9). Dessa maneira, verificou-se que os ensaios contendo antioxidantes apresentaram valores superiores aos 94,30 d observados para o controle, com destaque para o tratamento cinco que consiste em uma mistura binária contendo BHA e TBHQ, com 315,64 d, o tratamento dois e três com 292,94 d e 297,79 d respectivamente, e a mistura ternária, tratamento sete, com um valor médio de 296,04 d, ficando os demais com valores inferiores.

**Tabela 9** - Valores dos períodos de indução a 25 °C (horas) obtidos segundo o delineamento experimental de mistura simplex-centroide.

Tratamento	Mistura*	Período de indução em dias a 25 °C.
1	(1; 0; 0)	246,21
2	(0; 1; 0)	292,94
3	(0; 0; 1)	297,79
4	(½; ½; 0)	234,81
5	(½; 0; ½)	315,64
6	(0; ½; ½)	227,40
7	(⅓; ⅓; ⅓)	305,09
8	(⅓; ⅓; ⅓)	286,94
9	(⅓; ⅓; ⅓)	300,23
10	(⅓; ⅓; ⅓)	291,91
Controle	(0; 0; 0)	94,30

\*(%<sub>BHA</sub>, %<sub>BHT</sub>, %<sub>TBHQ</sub>)

O domínio experimental consistiu de diferentes proporções dos antioxidantes utilizados, variando de 0 a 100%, sendo  $x_1$  representado pelo BHA,  $x_2$  pelo BHT e  $x_3$  pelo TBHQ. A equação canônica (5), ajustada aos dados experimentais, onde  $Y_1$  representa o tempo de estocagem, em horas, quando se utilizou o método de schaal para determinar o período de indução para os três componentes. Os termos com asterisco são significativos em nível de 5% indicando que apenas o termo de interação entre o BHA e o TBHT não foi significativo. Além disso, os termos quadráticos apresentaram coeficientes negativos indicando que eles influenciam negativamente o tempo de estocagem do biodiesel B100 de óleo de soja.

$$Y_1 = 246,21 \cdot x_1 + 292,94 \cdot x_2 + 297,79 \cdot x_3 - 139,06 \cdot x_1 x_2 + 174,56 \cdot x_1 x_3 - 271,86 \cdot x_2 x_3 + 1172,60 \cdot x_1 x_2 x_3 \quad \text{Eq. 5}$$

Além dos termos significativos apresentados na equação 6, a análise de variância (Tabela 10) mostrou que o modelo é significativo em nível de 5% e o valor do  $R^2$  ajustado foi de 93,06 indicando que o modelo pode ser utilizado para fins preditivos apesar do desvio da regressão ser significativo em nível de 1,14%.

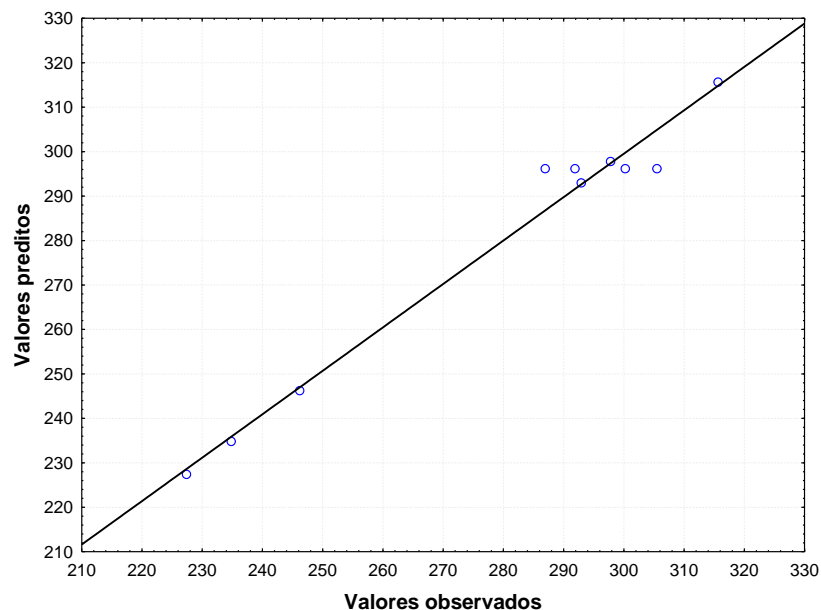
**Tabela 10** - Análise de variância para tratamentos quando se determinou o período de indução pelo teste acelerado em estufa.

	G.L.	S.Q.	Q.M.	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{tab.}}$
Modelo	6	8747,69	1457,95	21,13*	8,94
Resíduos	3	207,039	69,013		
Total	9	8954,73			

\* Significativo em nível de 5%.

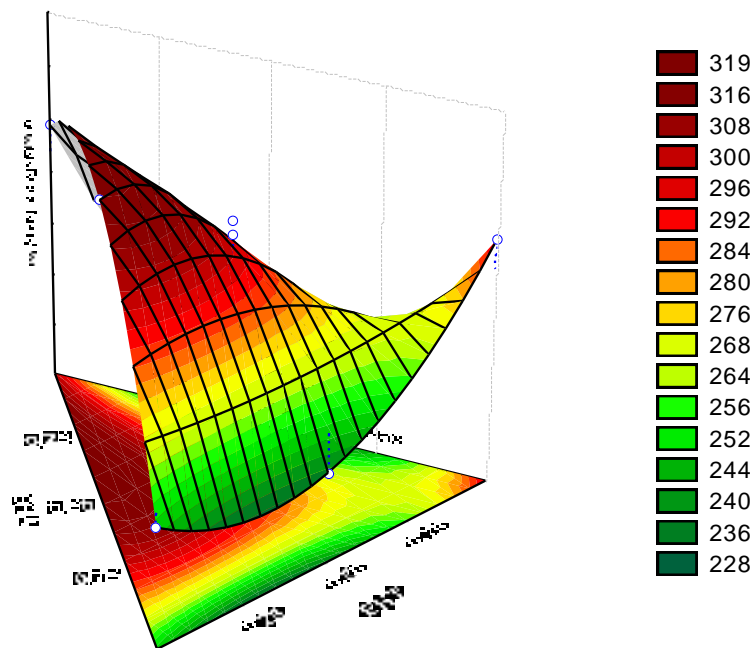
Os valores previstos versus os valores observados podem ser visualizados na Figura 12, confirmando que o modelo proposto descreve bem os dados experimentais, visto que os pontos têm pouca dispersão em relação à linha da reta.

**Figura 12** – Valores previstos em relação aos valores observados para o tempo de estocagem determinado pelo teste acelerado em estufa.



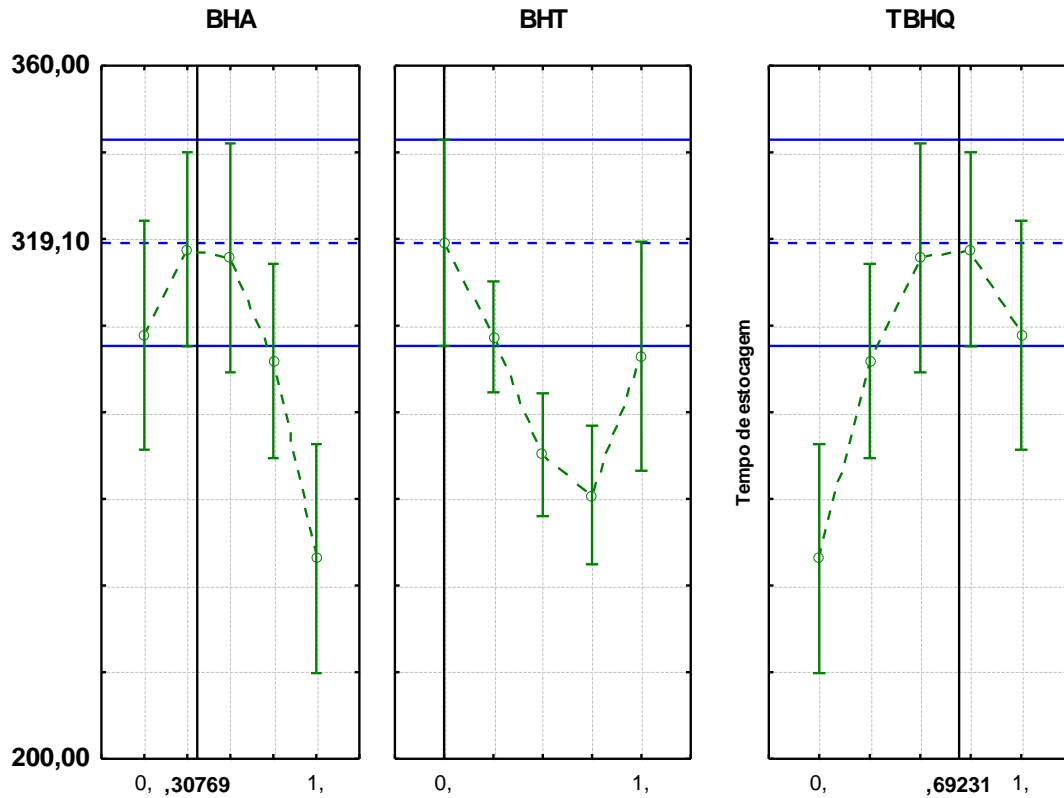
A região de combinação ternária entre as variáveis independentes  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  pode ser observada através das curvas de nível apresentadas na Figura 13. A Figura mostra as regiões de contorno da superfície de resposta para a variável dependente, tempo de estocagem, obtidas pelo modelo matemático, quando se utilizou o teste acelerado em estufa na determinação do período de indução. A Figura 8 mostra que a melhor estabilidade pode ser alcançada utilizando-se como antioxidante uma mistura de BHA e TBHQ.

**Figura 13.** Região de contorno da resposta tempo de estocagem quando se utilizou o teste acelerado em estufa.



A otimização do tempo de estocagem, por meio da equação preditiva, está ilustrada na Figura 14. Ela mostra que um tempo de estocagem de 319,10 dias pode ser alcançado quando se usa 30,77% de BHA e 69,23% de TBHQ.

**Figura 14-** Gráfico das condições ótimas para as variáveis estudadas



#### 4.4 ESTABILIDADE OXIDATIVA DETERMINADA PELO TESTE RANCIMAT

Para se avaliar a estabilidade oxidativa ou sua susceptibilidade à oxidação, o biodiesel B100, acrescentado de antioxidantes, foi submetido ao teste de oxidação acelerado (EN 14112, 2003).

O delineamento experimental de mistura simplex-centroide, composto de 7 ensaios com 2 repetições no ponto central (Tabela 11), foi utilizado para avaliar o efeito da adição dos antioxidantes BHA ( $x_1$ ), BHT ( $x_2$ ) e TBHQ ( $x_3$ ) em biodiesel B100 obtido do óleo de soja.

**Tabela 11:** Valores dos períodos de indução, em horas, obtidos pelo Rancimat segundo o delineamento experimental de mistura simplex-centroide.

Tratamento	Mistura*	Período de indução (h)			
		100°C	110°C	120°C	130°C
1	(1; 0; 0)	12,38	8,06	3,54	1,54
2	(0; 1; 0)	12,23	6,20	2,53	1,91
3	(0; 0; 1)	11,17	9,78	3,27	1,55
4	(½; ½; 0)	11,83	4,62	3,45	1,56
5	(½; 0; ½)	14,42	7,91	2,55	2,05
6	(0; ½; ½)	8,95	7,76	2,48	1,59
7	(⅓; ⅓; ⅓)	12,12	5,85	2,78	1,57
8	(⅓; ⅓; ⅓)	11,22	6,85	2,68	1,55
9	(⅓; ⅓; ⅓)	11,67	6,35	2,73	1,58
Controle	(0; 0; 0)	5,94	3,28	1,62	0,99

\*(%<sub>BHA</sub>, %<sub>BHT</sub>, %<sub>TBHQ</sub>)

A especificação estabelecida pelo método de ensaio EN 14112 indica que o período de indução mínimo deve ser superior a 6 horas, a 110 °C. De acordo com a Tabela 11, para esta temperatura, o biodiesel B100 contendo os antioxidantes isoladamente, as mistura binárias correspondentes aos ensaios 5 e 6 e a média da mistura ternária apresentaram período de indução superior ao mínimo estabelecido. O período de indução de 3,28 horas para o controle apresentou valor muito inferior ao mínimo estabelecido para 110°C mostrando a importância da presença dos antioxidantes na conservação do biodiesel B100 (BRASIL, 2012a).

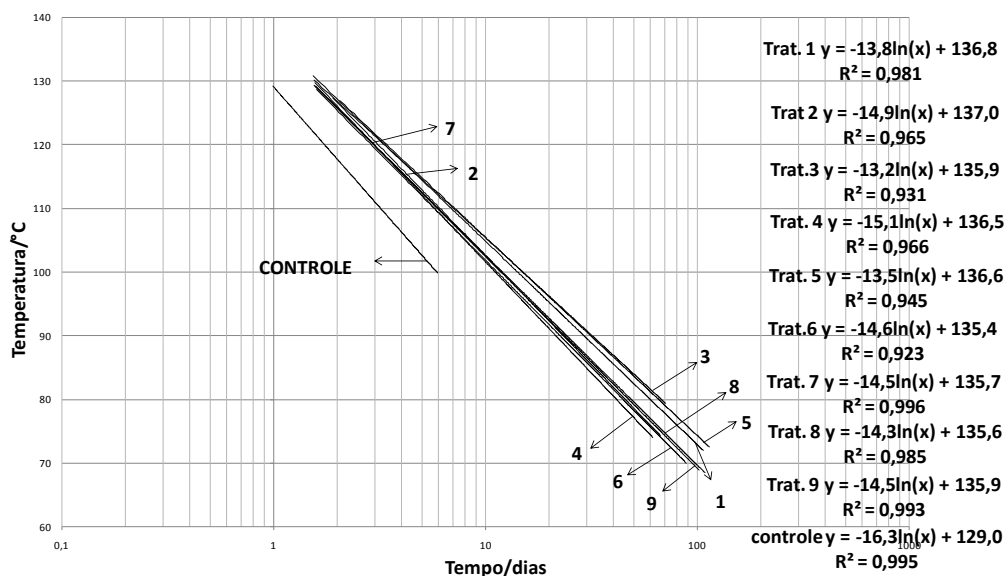
Segundo Frankel (1991), os métodos de estabilidade acelerada apresentam validade restrita, pois o mecanismo de oxidação muda à medida que se submete a amostra ao aquecimento, à luz ou ao contato com metais enquanto que os testes efetuados em temperatura ambiente aproximam-se da estocagem real. Porém, por proporcionarem resultados mais rápidos, os métodos acelerados reduzem o tempo de trabalho e o consumo de reagentes (FRANKEL, 1991).

Hasenhuettl e Wan (1992) encontraram alta correlação linear entre o logaritmo natural do período de indução em função da temperatura, quando estudaram a estabilidade oxidativa de seis diferentes tipos de óleos vegetais, sem o

uso de antioxidantes. Xin et al. (2009) verificaram o mesmo comportamento quando estudaram a estabilidade de biodiesel de óleo de girassol, contendo diferentes concentrações do antioxidante galato de propila.

A Figura 15 mostra a temperatura em função do logaritmo natural do período de indução para o biodiesel B100 de óleo de soja estabilizado com antioxidantes sintéticos e controle. Foi observada uma alta correlação linear entre os diferentes tratamentos e o controle obtendo-se valores superiores a 0,92.

**Figura 15** - Relação entre o logaritmo natural do período de indução e a temperatura de ensaio do biodiesel de soja estabilizado com antioxidantes e controle, em horas.



As retas obtidas foram extrapoladas para se obter os tempos correspondentes ao período de indução para estocagem em temperatura de 25°C (Tabela 12). Dessa maneira, verificou-se que os ensaios contendo antioxidantes apresentaram valores superiores aos 23,45 d observados para o controle, com destaque para o tratamento um, contendo apenas o BHA, com 132,57 d, o tratamento três com 177,88 d, a mistura binária BHA e TBHQ, tratamento cinco, com 159,09 d e a mistura ternária, tratamento sete, com um valor médio de 89,25 d, ficando os demais com valores inferiores.

**Tabela 12** - Valores dos períodos de indução a 25 °C (horas) obtidos segundo o delineamento experimental de mistura simplex-centroide.

Tratamento	Mistura*	Período de indução em dias a 25 °C.
1	(1; 0; 0)	132,57
2	(0; 1; 0)	75,55
3	(0; 0; 1)	177,88
4	(½; ½; 0)	65,22
5	(½; 0; ½)	159,09
6	(0; ½; ½)	80,12
7	(⅓; ⅓; ⅓)	86,84
8	(⅓; ⅓; ⅓)	94,22
9	(⅓; ⅓; ⅓)	86,64
Controle	(0; 0; 0)	23,45

\*(%<sub>BHA</sub>, %<sub>BHT</sub>, %<sub>TBHQ</sub>)

O domínio experimental consistiu de diferentes proporções dos antioxidantes utilizados, variando de 0 a 100% sendo  $x_1$  representado pelo BHA,  $x_2$  pelo BHT e  $x_3$  pelo TBHQ. A equação canônica (5), ajustada aos dados experimentais, onde  $Y_1$  representa o tempo de estocagem, em horas, quando se utilizou o Rancimat para determinar o período de indução para os três componentes. Os termos com asterisco são significativos em nível de 5% indicando que apenas o termo de interação entre o BHA e o TBHT foi não significativo. Além disso, os termos quadráticos apresentaram coeficientes negativos indicando que eles influenciam negativamente o tempo de estocagem do biodiesel B100 de óleo de soja.

$$Y_1 = 132,57 \cdot x_1 + 75,55 \cdot x_2 + 177,88 \cdot x_3 - 155,36 \cdot x_1 x_2 + 15,46 x_1 x_3 - 186,38 \cdot x_2 x_3 - 85,86 x_1 x_2 x_3 \quad \text{Eq. 6}$$

Além dos termos significativos apresentados na equação 5, a análise de variância (Tabela 13) mostrou que o modelo é significativo em nível de 5%. O valor do  $R^2$  ajustado foi de 98,84 e o desvio da regressão, desconsiderando o termo

de interação binária ( $x_1x_3$ ) e o de interação ternária, não significativos, foi de 53,14% indicando que o modelo pode ser utilizado para fins preditivos.

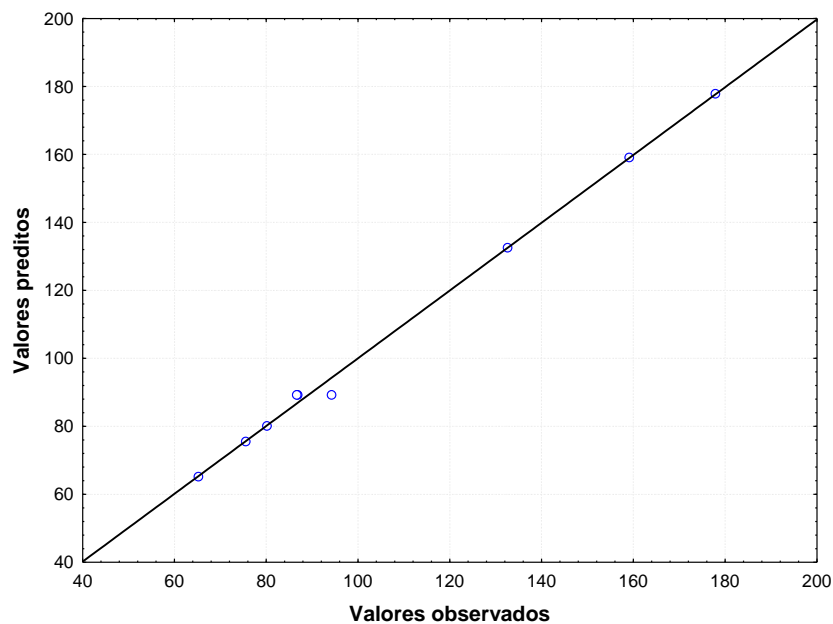
**Tabela 13** – Análise de variância para tratamentos quando se determinou o período de indução pelo Rancimat.

	G.L.	S.Q.	Q.M.	F <sub>calc.</sub>	F <sub>tab.</sub>
Modelo	6	12792,70	2132,12	114,26*	19,33
Resíduos	2	37,32	18,66		
Total	8	12830,02			

\* Significativo em nível de 5%.

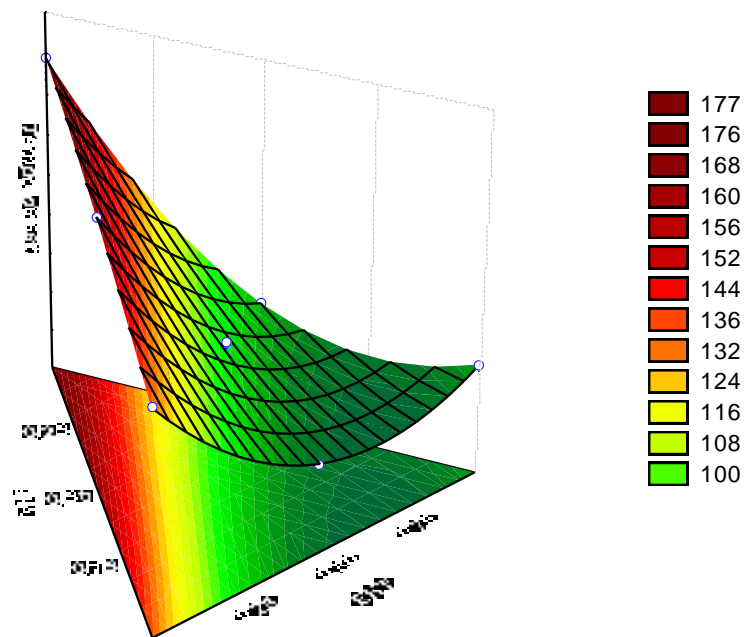
Os valores previstos versus os valores observados podem ser visualizados na Figura 16, confirmando que o modelo proposto descreve bem os dados experimentais, visto que os pontos têm pouca dispersão em relação à linha da reta.

**Figura 16** – Valores previstos em relação aos valores observados para o tempo de estocagem determinado pelo Rancimat.



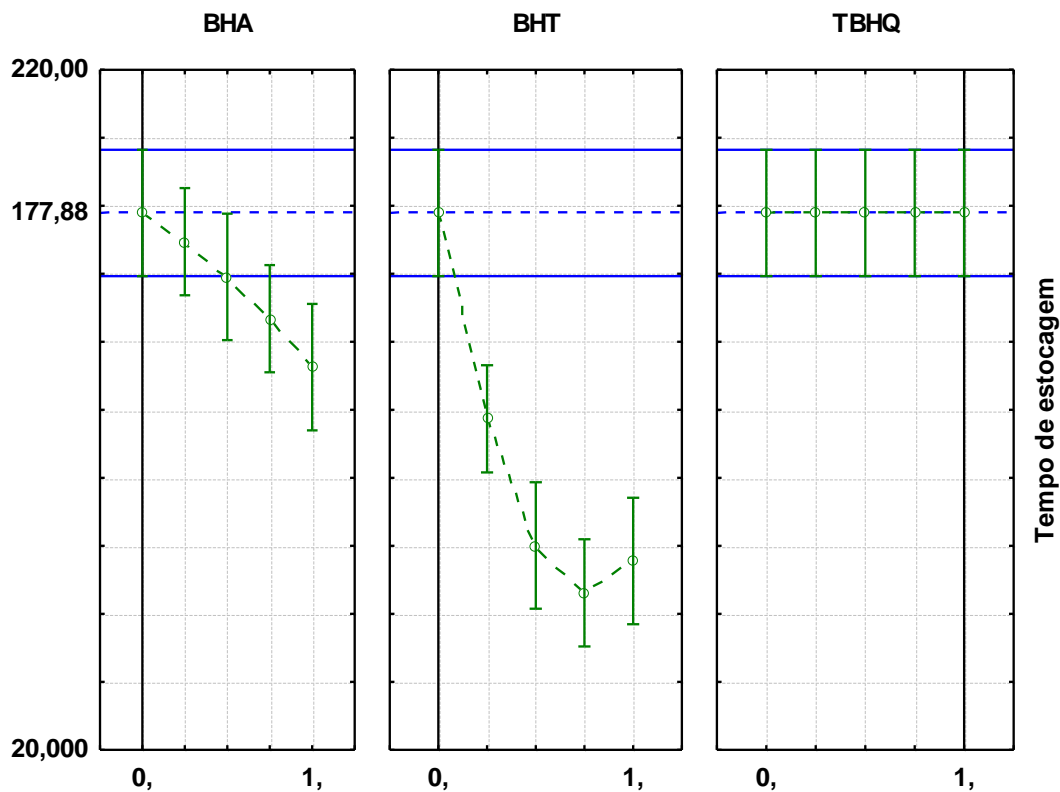
A região de combinação ternária entre as variáveis independentes  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  pode ser observada através das curvas de nível apresentadas na Figura 17. A Figura mostra as regiões de contorno da superfície de resposta para a variável dependente, tempo de estocagem, obtidas pelo modelo matemático, quando se utilizou o Rancimat na determinação do período de indução. A Figura 17 mostra que a melhor estabilidade pode ser alcançada utilizando-se como antioxidante apenas o TBHQ.

**Figura 17.** Região de contorno da resposta tempo de estocagem quando se utilizou o Rancimat.



A otimização do tempo de estocagem, por meio da equação preditiva, está ilustrada na Figura 18. Ela mostra que um tempo de estocagem de 177,88 dias pode ser alcançado quando se usa 100% de TBHQ.

Figura 18- Gráfico das condições ótimas para as variáveis estudadas.



#### 4.5 MODELO COMBINADO

O modelo polinomial (equação 7) foi desenvolvido conforme proposta de Cornell e Deng (1982) que combinaram os componentes de mistura com variável de processo (equação 4). Eles mostraram que é possível medir não somente como os componentes de mistura, isolados ou em conjunto, produzem diferentes efeitos nas respostas, mas também como mudanças nas condições de processo podem influenciar o comportamento da misturas desses componentes. As variáveis de processo (z) e de mistura (x) estão presentes nas formulações, e a habilidade de estudar ambos pode conduzir ao melhor entendimento do sistema como um todo. O delineamento de mistura simplex-centroide, no presente estudo, foi associado a uma polinomial onde o ensaio realizado com o teste acelerado em estufa, foi codificado para  $z = -1$  e aquele realizado com o Rancimat foi codificado para  $z = +1$ .

$$Y(x,z)=189,39x_1-56,82x_1z^*+184,25x_2-108,69x_2z^*+237,84x_3-59,96x_3z^*-147,21x_1x_2-8,15x_1x_2z^*+95,01x_1x_3-79,55x_1x_3z^*-229,12x_2x_3+42,74x_2x_3z^*+542,44x_1x_2x_3-628,26x_1x_2x_3z^* \text{ Eq.(7)}$$

Os termos apresentados na equação 7 foram obtidos a partir da equação 4 sendo os parâmetros  $\gamma^0$  determinados tendo como base de cálculo a média aritmética dos parâmetros  $\beta$  das equações (5) e (6) e os parâmetros  $\gamma^1$  foram obtidos utilizando como base a semi-diferença dos parâmetros  $\beta$  das mesmas equações.

Aplicando-se o teste t para os parâmetros contendo a variável de processo verificou-se que todos os termos foram significativos em nível de 5% de significância; exceto o termo  $(x_1x_2z)$  que representa uma mistura binária dos antioxidantes BHA e BHT.

A análise da equação mostra que os menores tempos de estocagem, a temperatura de 25 °C, foram obtidos quando se utilizou o Rancimat na determinação do ponto de inflexão, isto é, com  $z = +1$ . A maior estimativa do tempo de estocagem foi obtida quando se utilizou o teste acelerado em estufa, que parece ser mais realista visto que ele utiliza temperaturas mais próximas daquelas usualmente utilizada na estocagem de combustíveis.

Aplicando-se na equação conjunta os valores otimizados da concentração dos catalisadores (Figuras 14 e 18), obtiveram-se os mesmos valores dos tempos de estocagem, isto é, 177,88 e 319,10 quando se utilizou o Rancimat e o teste acelerado de estufa, respectivamente, mostrando que a equação, que inclui a variável de processo, pode ser utilizada para fins preditivos.

## CONCLUSÕES

O período de indução que precede a propagação do processo oxidativo do biodiesel B100, quando comparado com o controle, foi retardado para os ensaios contendo os antioxidantes.

A diferença entre o período de indução do controle e das amostras contendo os diferentes tratamentos com antioxidantes diminui à medida que a temperatura de ensaio aumenta, indicando que o aumento da temperatura interfere diminuindo o efeito protetor dos antioxidantes.

A energia de ativação determinada para a reação em estudo foi baixa em todos os tratamentos e o uso dos antioxidantes, puros ou em misturas, no biodiesel B100 utilizado foi mais eficiente quando a temperatura de estocagem foi mais próxima da ambiente. Além disso, como a energia de ativação em presença dos antioxidantes foi maior que o controle, houve um aumento da estabilidade do biodiesel com a adição dos mesmos.

Através dos resultados obtidos, nas temperaturas utilizadas, verificou-se que o ensaio contendo somente o BHT se mostrou mais eficiente que os outros tratamentos.

O teste t aplicado aos parâmetros contendo a variável de processo mostrou diferença significativa entre o método Rancimat e o de estufa e, independentemente do antioxidante utilizado, todos os ensaios realizados com o teste acelerado em estufa apresentaram período de estocagem superior a 177,88 d, maior valor obtido pelo Rancimat, demonstrando que o método acelerado em estufa, o qual utiliza temperaturas que mais se assemelham às condições normais de estocagem, é o mais indicado para a determinação do tempo de armazenamento.

## **SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

Generalização das conclusões com a realização do experimento utilizando biodiesel B100 de óleo de soja, em mistura com antioxidantes sintéticos diferentes dos utilizados.

Realizar testes de toxidez com os antioxidantes sintéticos utilizados nos experimentos.

Generalização das conclusões com a realização do experimento utilizando biodiesel B100 de óleo de soja, em mistura com antioxidantes naturais.

Generalização das conclusões com a realização do experimento utilizando biodiesel B100 de diferentes fontes de óleos vegetais.

## REFERÊNCIAS

ASTM International, ASTM D93 - 10a Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester, 2001.

ASTM International, ASTM D664 - 11 Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, 2001.

ASTM International, ASTM D2274 – 10 Standard Test Method for Oxidation Stability of Distillate Fuel Oil (accelerated method), 2001.

ASTM International, ASTM D4052 - 09 Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter, 2002.

ASTM International, ASTM D4625-04(2009) Standard Test Method for Distillate Fuel Storage Stability at 43°C (110°F), 2010.

ASTM International – ASTM D6584 - 10ae1 Standard Test Method for Determination of Total Monoglyceride, Total Diglyceride, Total Triglyceride, and Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography, 2003.

ASTM International – 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.

ANDERSON-COOK, C. M.; GOLDFARB, H. B.; BORROR, C. M.; MONTGOMERY, D. C.; CANTER, K. G.; TWIST, J. N. Mixture and mixture–process variable experiments for pharmaceutical Applications. **Pharmaceutical Statistics**, Silver Spring, v.3, n. 4, p.240-260, 2004.

ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. **Boletim CEPPA - Centro de pesquisa de processamento de alimentos**, Curitiba, v.19, n.2, p. 353-380, 2001.

A.O.A.C. – *Association of Official methods of Analysis. Official Methods of Analysis of AOAC International*. 16<sup>th</sup> ed. Washington, D.C., 1995, v.2.

A.O.C.S. - **Official Methods and Recommended Practices of American Oil Chemists' Society**. Champaign, Illinois, 1996.

ARTEAGA, G. E.; LI-CHAN, E.; VAZQUEZ-ARTEAGA, M. C.; NAKAI, S. Systematic experimental designs for product formula optimization. (Review). **Trends in Food Science & technology**, Cambridge, v. 5, n. 8, p. 243-253, 1994.

BRASIL. Lei no 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, Seção 1, n.1, p. 8, 14 jan. 2005.

BRASIL. Resolução nº 06 de 16 de setembro de 2009 da CNPE, Conselho Nacional de Política Energética. 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. **Diário Oficial da União**, Brasília, Seção 1, n. 204, p.99 de outubro de 2009.

BRASIL. Resolução nº 14 de 11 de maio de 2012 da ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Estabelece a especificação para a comercialização de biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel. **Diário Oficial da União**, Brasília, Seção 1, n. 96, p.79-8118 de maio de 2012a.

BRASIL: Ministério de Minas e energia. Balanço Energético Nacional 2011 – ano base 2010. Brasília: EPE – Empresa de Pesquisa Energética, 2012b.

BEATRIZ, A.; ARAUJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. D. E. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química nova**, São Paulo, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.

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

BOOR, Carl de. **A Practical Guide to Splines: Applied Mathematical Sciences**. New York: Springer-Verlag, 1978. v. 27.

BORSATO, D.; DALL'ANTONIA, L. H.; GUEDES, C. L. B.; MAIA, E. C. R.; FREITAS, H.R.; MOREIRA, I. SPACINO, K.R. Aplicação do delineamento simplex-centroide no estudo da cinética da oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos. **Química Nova**, São Paulo, v.33, n. 8, p.1726-1731, 2010.

BREITKREITZ, M. C.; JARDIM I. C. S. F.; BRUNS, R. E. Combined column–mobile phase mixture statistical design optimization of high-performance liquid

chromatographic analysis of multicomponent systems. **Journal of Chromatography A**, v.1216, p. 1439-1449, 2009.

BUCK, D. F. Antioxidants in soya oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 58, n. 3, p. 275-278, 1981.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003.

CHEN, J. S.; LEE, C. M.; CRAPO, C. Linear programming and response surface methodology to optimize surini gel texture. **Journal of food Science**, Chicago, v. 58, n. 3, p. 535-538, 1993.

CORNELL, J. A.; DENG, J. C. Combining process variables and ingredient components in mixing experiments. **Journal of food Science**, Hoboken, v. 47, n. 3, p. 836-843, 1982.

CORNELL, J. A. **Experiments with mixtures - designs, models and the analysis of mixture data**. 2<sup>a</sup>. ed. New York: John Wiley and Sons, 1990.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; CASTAÑEDA AYARZA, J. A. **Biomassa para energia**, Campinas-SP: Editora da Unicamp, 2008. 736p.

COSCIONE, A. R.; ANDRADE, J. C.; MAY, G. M. O modelamento estatístico de misturas: experimento tutorial usando voltametria de redissolução anódica. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 6, p.1116-1122, 2005.

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, **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, n. 5, p.459–467, 2009.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality technology**, Milwaukee, v. 12, n. 4, p. 214-219, 1980.

DOMINGOS, A. K.; SAAD, E. B.; VECHIATTO, W.; WILHEIM, H. M.; RAMOS, L. P. The Influence of BHA, BHT and TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (Biodiesel). **Journal Brazilian Chemical Society**, v.18, n. 2, p. 416-423, 2007.

EUROPEAN STANDARD, EN 14214 – Automotive Fuels: Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods, 2008.

EUROPEAN STANDARD, EN 14112 – Fat and Oil Derivatives: Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), 2003.

EUROPEAN STANDARD, EN 14110 – Fat and oil derivatives: Fatty acid methylesters (FAME), Determination of methanol content, 2003.

EUROPEAN STANDARD, EN 14103 – Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methylesters (FAME), Determination of ester content and linolenic acid, 2003.

ERHAN, S. Z.; DUNN, R. O.; KNOTHE, G.; MOSER, B. R. Fuel Properties and Performance of Biodiesel. In: HOU, C. T.; SHAW, J. –F. **Biocatalysis and Bioenergy**, Hoboken-New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008. p. 3-57.

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 , **Journal of the American Oil Chemists Society** , v. 84, n. 30, p. 205–209, 2007.

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**, v.32, n.1, p. 106-111, 2009.

FERREIRA, S. L.; SANTOS, A. M. dos; SOUZA, G. R. de; POLITO, W. L.; MÓDOLO, D. L. Análise por cromatografia gasosa de BTEX nas emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura diesel-biodiesel (B10). **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 3, p. 539-545, 2008.

FRANKEL, E.N. Review: Recent advances in lipid oxidation. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.54, n.4, p. 495-511, 1991.

FRANKEL, E.N. In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids. **Trends in food science & technology**, v.4, n.7, p. 220-225, 1993.

GACULA, M. C. **Design and analysis of sensory optimization**. Trumbull: Food & Nutrition Press, 1993.

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. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.106, p.625-629, 2011.

GAN, S., NG, H. K. 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**, v. 51, n. 7 , p. 1536-1546, 2010.

GARCÍA- MESA, J. A.; LUQUE DE CASTRO, M. D.; VALCÁRCEL, M. Factors affecting the gravimetric determination of the oxidative stability of oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 70, n. 3, p. 245-247, 1993.

GERPEN, J. V., SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. Biodiesel Production Technology. **National Renewable Energy Laboratory**, p.1-40, 2004.

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

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

GUERRA, J. B. S. O. A.; YOUSSEF, Y. A. **Energias Renováveis no Brasil: Entre o mercado e a universidade**.Palhoça: Unisul, 2011. 23 p.

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

HARE, L. B. Designs for mixture experiments involving process variables. **Technometrics**, Washington, v. 21, n. 2, p. 159-173, 1979.

HASENHUETTL, G.; WAN, P. J. Temperatures effects on the determination of oxidative stability with Methom Rancimat. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 69, n.6, p. 525-527, 1992.

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. **Energy and Fuels**, v.19, n. 4, p. 1749-1754, 2005.
- HOLANDA, A. **Biodiesel e inclusão social**. Brasília: Câmara dos Deputados, 2004.
- HYAMS, D. G. Curve Expert Version 1.37. **A comprehensive curve fitting package for Windows**, 2005.
- JAIN, S.; SHARMA, M. P. Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.14, n. 7, p.1937-1947, 2010.
- JAIN, S., SHARMA, M. P., Thermal stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, n.1, p. 438-448, 2011.
- KARAVALAKIS, G.; STOURNAS, S. Impact of Antioxidant Additives on the Oxidation Stability of Diesel/Biodiesel Blends. **Energy Fuels**, v. 24, n. 6, p. 3682-3686, 2010.
- KNOTHE, G. Analyzing biodiesel: standards and other methods. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 83, n.10, p. 823-833, 2006.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. **Manual de Biodiesel**. Tradução de Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blücher, 2005. 340 p. Tradução de: The Biodiesel Handbook.
- KNOTHE G. Some Aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, n. 7, v. 88, p. 669-677, 2007.
- KODALI, D. R., Oxidative Stability Measurement of High-Stability Oils by Pressure Differential Scanning Calorimeter (PDSC). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 20, p. 7649-7653, 2005.
- KARAOSMANOGLU, F.; BECKER, U. G. Used oil as a fuel oil alternative. **Energy Sources**, New York, v. 18, n. 6, p. 637-644, 1996.
- LEVENSPIEL O. **Chemical reaction engineering**. 3 ed. New York: John Wiley and Sons Inc., 1998. p. 27-29.

LIANG, C.; SCHWARZER, K. Comparison of Four Accelerated Stability Methods for Lard and Tallow With and Without Antioxidants. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 75, n. 10, p. 1441-1443, 1998.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

MACEDO, I. C. **Estado da arte e tendências tecnológicas para energia**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2003. 50p.

MACEDO, I. C.; NOGUEIRA, L. A. H.; SANTOS, M. M. **Avaliação de biodiesel no Brasil**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2004. 48p.

MAIA, E. C. R.; BORSATO, D.; MOREIRA, I.; SPACINO, K. R.; RODRIGUES, P. R. P.; GALLINA, A. L. Study of the biodiesel B100 oxidative stability in mixture with antioxidants. **Fuel Processing Technology**, Pennsylvania State College, v. 20, p. 1750-1755, 2011.

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

MALCOMSON, L. J.; VAISEY-GENSER, M.; PRZYBYLSKI, R.; ESKIN, N. A. M. Sensory Stability of canola oil: Present Status of Shelf-life studies. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 71, n. 4, p. 435-440, 1994.

MARCHI, J.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A.; BRUNS, R. E. Mixture Design and Response Surface Analysis of Densification of Silicon Carbide Ceramics with (SiO<sub>2</sub>-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Additives. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 7, n. 4, p. 493-501, 2010.

McLEAN, R. A.; ANDERSON, V. L. Extreme vertices designs of mixture experiments. **Technometrics**, Washington, v. 8, n. 3, p. 447-454, 1966.

MEHER, L. C., SAGAR, D. V., NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.10, n. 3, p. 248-268, 2006.

MENDES, A. P. A.; COSTA, R. C. Mercado brasileiro de biodiesel e perspectivas futuras. **Biocombustíveis - BNDES**, p. 253-280, 2010.

MITTELBACH , M.; SCHOBER, S. The impact of antioxidants on biodiesel oxidation stability. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.106, n. 6, p.382-389, 2004.

MONYEM, A.; VAN GERPEN, J. H. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. **Biomass and Bioenergy**, v.20, p. 317-325, 2001.  
NAKICENOVIC, N.; GRÜBLER, A.; MACDONALD, A. **Global Energy Perspectives**. New York: Cambridge University Press, 1998. 299 p.

PETRIELLA, C.; RESNIK, S. L.; LOZANO, R. D.; CHIRIFE, J. Kinetics of deteriorative reactions in model food systems of high water activity: color changes due to nonenzymatic browning. **Journal of Food Science**. v. 50, n. 3, p. 622-626, 1985.

PINZI, S.; GARCIA, I. L.; LOPEZ-GIMENEZ, F. J.; DE CASTRO, M. D. L.; DORADO, G.; DORADO, M. P. The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A Review Social, Economical and Technical Implications. **Energy & Fuels**, v.23, n. 5, p. 2325–2341, 2009.

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

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K. ; WILHELM, H. M. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, n. 31, p. 28-37, 2003.

SCHEFFÉ, H. The simplex-centroid design for experiments with mixtures. **Journal of Royal Statistical Society**, Londres, v. 25, n. 9, p. 235-263, 1963.

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

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A.; Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 22, n.1, p. 94-103, 1999.

SIMIC, M.G.; JAVANOVIC, S.V. Inactivation of oxygen radicals by dietary phenolic compounds in anticarcinogenesis. In: HO, C.T.; OSAWA, T.; HUANG, T.M.; ROSEN, R.T. **Food phytochemicals for cancer prevention**. Washington : American Chemical Society, 1994. p.20-33.

STATISTICA. **Graphics software**. Tulsa: Statistica For Windows, 2009. v. 9.

STAVINOHA, L. L.; KLINE, K. S. Em 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.

STEINBERG, M. D., HUNTER W. G. Experimental design: review and comment. **Technometrics**, Washington, v. 26, n. 2, p. 71-130, 1984.

TAN, C. P.; CHE MAN, Y.B.; SELAMAT , J.; YUSOFF , M. S. A. Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index method. **Food Chemistry**, v. 76, n. 3, p.385-389, 2002.

THONSON, D. R. Designing mixture experiments - A review. **Transactions of the Assae**. St.Joseph, v. 24, n. 4, p. 1077-1086, 1981.

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

TOLMASQUIM M. T.; GUERREIRO A.; GORINI R. Matriz energética brasileira: uma prospectiva. **Novos Estudos**, São Paulo, v.79, p.47-69, 2007.

XIN, J.; IMAHARA, H.; SAKA, S. Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidants. **Fuel**, v.88, n. 2, p. 282-286, 2009.

WAYNICK, J.A **Characterization of Biodiesel Oxidation and Oxidation Products**. Colorado-USA, 2005.

WEHRMANN, M. E. S. F.; VIANNA, J. N. S.; DUARTE, L. M. G. Biodiesel de soja: política energética, contribuição das oleaginosas e sustentabilidade. In: III Encontro da Associação Nacional de Pós Graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade, n. 3, 2006, Brasília. **Anais...** Brasília, 2006. 8p.

WESTBROOK, S. R. Fuels for Land and Marine Diesel Engines and for Non-aviation Gas Turbines. In: RAND, S. J. **Significance of Tests for Petroleum Products.**<sup>7a</sup> ed. Bridgeport, N.J.: ASTM International, 2003. P. 63-81.