



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS  
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE PALMAS  
PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM AGROENERGIA**

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DO ÁCIDO TÂNICO E DO LÍQUIDO  
EXTRAÍDO DA CASTANHA DO CAJU (*Anacardium occidentale* L.)  
COMO ANTIOXIDANTE PARA O BIODIESEL**

**Mestrando: Danylo Bezerra Mendes**

**Orientador: Dr. Emerson Adriano Guarda**

**Coorientador: Dr. Adão Lincon Bezerra Montel**

**PALMAS – TO  
2013**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS  
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE PALMAS  
PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM AGROENERGIA**

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DO ÁCIDO TÂNICO E DO LÍQUIDO  
EXTRAÍDO DA CASTANHA DO CAJU (*Anacardium occidentale* L.)  
COMO ANTIOXIDANTE PARA O BIODIESEL**

**Mestrando: Danylo Bezerra Mendes**

**Orientador: Dr. Emerson Adriano Guarda**

**Coorientador: Dr. Adão Lincon Bezerra Montel**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Tocantins como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Agroenergia na linha de pesquisa (Processos de obtenção de biocombustíveis e aproveitamento de resíduos)

**PALMAS – TO  
2013**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**  
**Biblioteca da Universidade Federal do Tocantins**  
**Campus Universitário de Palmas**

---

- M538a      Mendes, Danylo Bezerra  
              Avaliação do potencial do ácido tânico e do líquido extraído da castanha do caju (*Anacardium occidentale* L) como antioxidante para biodiesel / Danylo Bezerra Mendes. - Palmas, 2013.  
              107 f.
- Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Tocantins, Programa de Pós-Graduação em Agroenergia, 2013.  
              Linha de pesquisa: Processos de obtenção de biocombustível e aproveitamento de resíduos  
              Orientador: Dr. Emerson Adriano Guarda  
              Coorientador: Dr. Adão Lincon Bezerra Montel
1. Biodiesel. 2. Estabilidade oxidativa. 3. Ácido tânico. I. Guarda, Emerson Adriano. II. Universidade Federal do Tocantins. III. Título.

**CDD 328.810765**

---

**Bibliotecária: Emanuele Santos**  
**CRB-2 / 1309**

**TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS  
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE PALMAS  
PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM AGROENERGIA**

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DO ÁCIDO TÂNICO E DO LÍQUIDO  
EXTRAÍDO DA CASTANHA DO CAJU (*Anacardium occidentale* L.)  
COMO ANTIOXIDANTE PARA O BIODIESEL**


**Mestrando: Danylo Bezerra Mendes**


**COMISSÃO EXAMINADORA**

**Presidente:**

  
\_\_\_\_\_  
**EMERSON ADRIANO GUARDA, Dr.**

**Examinadores:**

  
\_\_\_\_\_  
**RODRIGO LORETO PERES, Dr. (IFBaiano – Instituto Federal Baiano)**

  
\_\_\_\_\_  
**JUAN CARLOS VALDÉS SERRA, Dr. (UFT – Univ. Federal do Tocantins)**

  
\_\_\_\_\_  
**ADÃO LINCON BEZERRA MONTEL, Dr. (UFT – Univ. Federal do Tocantins)**

**Data da Defesa: 04 /03 /2013**

As sugestões da Comissão Examinadora e as Normas PGA para o formato da  
Dissertação foram contempladas

  
\_\_\_\_\_  
(ASSINATURA DO ORIENTADOR)

*Ainda é cedo amor, mal começaste a  
conhecer a vida já anuncias à hora da  
partida sem saber mesmo o rumo que  
irás tomar.*

*Angenor de Oliveira (CARTOLA)*

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho (*in memoriam*) a minha querida mãe Telma Bezerra Mendes, minha irmã Neyla Bezerra Mendes, que DEUS esteja as iluminando. Aos meus filhos Mateus Fernandes Bezerra, Ícaro Fernandes Bezerra e minha companheira Fabiane Fernandes da Silva. Espero que eles possam desfrutar de tudo que o mundo tem a oferecer de bom, principalmente que não exista mais violência, isso em um futuro bem próximo.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS, por me proporcionar saúde a cada dia de minha vida e a meus familiares.

A minha querida mãe Telma Bezerra Mendes (*in memorian*) e minha querida irmã Neyla Bezerra Mendes (*in memorian*) saudades.

A minha esposa Msc. Fabiane Fernandes da Silva e meus filhos Mateus Fernandes Bezerra e Ícaro Fernandes Bezerra, pelo carinho e apoio indispensáveis nas horas difíceis da vida “e deste trabalho”.

Ao meu pai Nermando Veríssimo Mendes e meu irmão Danyel Bezerra Mendes, pelos ensinamentos de vida, persistência quando necessário e pelo carinho a mim dedicado durante todo esse tempo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Emerson Adriano Guarda, pela paciência, dedicação e gentileza de fazer parte da construção deste trabalho, o mesmo me proporcionou um conhecimento químico inigualável.

Agradeço a Universidade Estadual do Ceará (UECE), Centro Universitário Luterano de Palmas (CEULP-ULBRA), Universidade Federal do Tocantins (UFT), Brasil Ecodiesel (BED) e Cia. Produtora de Biodiesel do Tocantins (BIOTINS ENERGIA), pelo conhecimento adquirido sobre biodiesel em todos estes anos.

Ao meu primo e amigo, Dr. Rondynelli Brandão pelo apoio e prontidão a realização das análises deste trabalho, obrigado camarada.

A minha prima e grande amiga Rosileide (Rosi), pelo apoio e prontidão a realização das análises deste trabalho, obrigado e você sabe que a recíproca é verdadeira.

Ao meu primo e grande amigo Msc. Gerso Alexandre pelo carinho a mim dedicado de longa data.

A todos que fazem parte do LABQUIM – laboratório de química da UFT, pela ajuda e apoio na realização deste trabalho e pelo uso do espaço e equipamentos.

A todos aqueles que de alguma forma colaboraram com este trabalho e que, mesmo não citados os nomes, tem meu reconhecimento, gratidão e respeito.

A coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior (CAPES) pelo auxílio financeiro concedido.



## SUMÁRIO

<b>Lista de tabelas</b>	xi
<b>Lista de quadro</b>	xii
<b>Lista de gráficos</b>	xiii
<b>Lista de figuras</b>	xv
<b>Lista de abreviaturas</b>	xvi
<b>Resumo</b>	18
<b>Abstract</b>	19
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	20
<b>2. OBJETIVOS</b>	22
2.1 Objetivo Geral .....	22
2.2 Objetivos Específicos .....	22
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	23
3.1. Biodiesel: Definições e considerações gerais .....	23
3.1.1 Especificação.....	25
3.1.2 Etapas do processo de produção do biodiesel .....	27
3.1.3 Reação de transesterificação.....	29
3.1.4 Fatores que influenciam a reação de transesterificação .....	31
3.2 Estabilidade Oxidativa do Biodiesel .....	32
3.2.1 Antioxidantes .....	34
3.2.2 Antioxidantes Sintéticos .....	35
3.2.3 Antioxidantes Naturais .....	36
3.3 LCC - Líquido da Castanha do Caju .....	37
3.4 Ácido Tânico.....	42
3.5 Métodos para análises da oxidação do biodiesel .....	43
3.5.1 Técnicas termoanalíticas.....	43
3.5.2 Espectroscopia de absorção (UV/Vis).....	44
3.5.3 Rancimat .....	45
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	46
4.1 Teste de solubilidade do ácido tânico.....	46
4.2 Primeira etapa: Produção do biodiesel e extração do LCC natural.....	47
4.3 Segunda etapa: Deter. da quant. em ppm de LCC e AT como ant. ....	49
4.4 Terceira etapa: Avaliação do biodiesel por termogravimetria.....	49
4.5 Quarta etapa: Aditivação. das amostras. de biodiesel. com antioxidant. ..	49

4.5.1 Oxidação acelerada em estufa.....	50
4.5.2 Oxidação com armazenamento prolongado.....	51
4.6 Quinta etapa: Determinação do grau de oxidação das amostras.....	52
4.6.1 Índice de acidez.....	52
4.6.2 Espectroscopia de absorção eletrônica (UV/Vis) .....	53
4.6.3 Rancimat.....	54
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>55</b>
5.1 Teste de solubilidade do ácido tânico.....	56
5.2 Síntese do biodiesel e extração do LCC.....	57
5.3 Uso do LCC natural e técnico como antioxidante.....	57
5.4 Uso de ácido tânico como antioxidante.....	62
5.5 Avaliação do biodiesel por termogravimetria (TGA).....	63
5.6 Análises físico-químicas do biodiesel sob degradação térmica.....	65
5.7 Análises físico-químicas durante armazenamento prolongado.....	69
<b>6. CONCLUSÃO</b>	<b>72</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>74</b>
<b>8. ANEXOS</b>	<b>80</b>

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Especificação do biodiesel (B-100)	26
TABELA 2 – Composição química do LCC natural e LCC técnico	40
TABELA 3 – Período de indução das amostras com LCC natural e técnico	61
TABELA 4 – Período de indução das amostras com ácido tânico	62
TABELA 5 – Análise termogravimétrica do bio. Adit. com os antioxidantes	64
TABELA 6 – I. A. das amostras adit. com os ant. sob cond. controladas	66
TABELA 7 – I. A. das amostras adit. com os ant. sob condições ambientais	70

## LISTA DE QUADROS

QUADRO 01 - Vantagens e desvantagens dos produtos testados para diluição do ácido tânico e resultados da análise em turbidímetro 56

## LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 – Evolução do índice de acidez das amostras de biodiesel aditivadas com os antioxidantes sob condições controladas	67
GRÁFICO 2 – Evolução espectrofotométrica das amostras de biodiesel aditivadas com os antioxidantes sob condições controladas	68
GRÁFICO 3 – Evolução do índice de acidez das amostras de biodiesel aditivadas com os antioxidantes sob condições ambientais	71
GRÁFICO 4 – Evolução espectrofotométrica das amostras de biodiesel aditivadas com os antioxidantes sob condições ambientais.	71
GRÁFICO E1 – Período de indução amostra controle em Rancimat	98
GRÁFICO F1 – Período de indução amostra aditivada com 2000 ppm de LCC natural	99
GRÁFICO F2 – Período de indução amostra aditivada com 3000 ppm de LCC natural	99
GRÁFICO F3 – Período de indução amostra aditivada com 4000 ppm de LCC natural	100
GRÁFICO F4 – Período de indução amostra aditivada com 5000 ppm de LCC natural	100
GRÁFICO F5 – Período de indução amostra aditivada com 2000 ppm de LCC Técnico	101
GRÁFICO F6 – Período de indução amostra aditivada com 3000 ppm de LCC Técnico	101
GRÁFICO F7 – Período de indução amostra aditivada com 4000 ppm de LCC Técnico	102
GRÁFICO F8 – Período de indução amostra aditivada com 5000 ppm de LCC Técnico	102
GRÁFICO G1 – Período de indução amostra aditivada com 500 ppm de ácido tânico	103
GRÁFICO G2 – Período de indução amostra aditivada com 1000 ppm de ácido tânico	103
GRÁFICO G3 – Período de indução amostra aditivada com 2000 ppm de ácido tânico	104

GRÁFICO G4 – Período de indução amostra aditivada com 3000 ppm de ácido tânico	104
GRÁFICO G5 – Período de indução amostra aditivada com 4000 ppm de ácido tânico	105
GRÁFICO G6 – Período de indução amostra aditivada com 5000 ppm de ácido tânico	105
GRÁFICO H1 – Avaliação termogravimétrica amostra controle (isenta de antioxidante)	106
GRÁFICO H2 – Avaliação termogravimétrica amostra com 1000 ppm de AT	106
GRÁFICO H3 – Avaliação termogravimétrica amostra com 2000 ppm de LCC Natural	107
GRÁFICO H4 – Avaliação termogravimétrica amostra com 2000 ppm de LCC Técnico	107

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Fluxograma das etapas do processo de produção de biodiesel	27
FIGURA 2 – Transesterificação de triacilgliceróis (triglicerídeos)	29
FIGURA 3 – Reações químicas na transesterificação de triglicerídeos	30
FIGURA 4 – Esquema geral da autoxidação lipídica	33
FIGURA 5 – Estrutura química dos antioxidantes sintéticos	35
FIGURA 6 – Caju, castanha do caju e LCC	37
FIGURA 7 - Principais constituintes químicos do LCC	38
FIGURA 8 – LCC natural	39
FIGURA 9 – Descarboxilação do ácido anarcádico	39
FIGURA 10 – Diversidade de aplicações do LCC	41
FIGURA 11 – Estrutura química do ácido tânico	42
FIGURA 12 – Ensaio da análise pelo Rancimat	45
FIGURA 13 – Separação de fases do biodiesel	47
FIGURA 14 – Amostras de LCC técnico	48
FIGURA 15 – Armazenagem das amostras em estufa	50
FIGURA 16 – Amostras expostas às condições ambientais (inverno e verão)	51
FIGURA 17 – Espectrofotômetro DR 5000	53
FIGURA 18 – Rancimat para biodiesel - Metrohm 873	54

## LISTA DE ABREVIATURAS

- ABNT** – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ACC** – Amêndoa de Castanha de Caju
- ANP** – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- ASTM** – *American Society for Testing and Materials*
- AT** – Ácido tânico
- B-100** – Biodiesel
- BHA** - Butil-Hidroxianisol
- BHT** - Butil-Hidroxitolueno
- CEN** – *European Committee for Standardization*
- CO<sub>2</sub>** – Gás Carbônico
- °C** – Grau Celsius
- DSC** – Calorimetria Exploratória Diferencial
- DTA** – Análise Térmica Diferencial
- GEEs** – Gases de Efeito Estufa
- ISO** – *International Organization for Standardization*
- KOH** – Hidróxido de Potássio
- L/h** – Litros por Hora
- LCC** – Líquido da Castanha do Caju
- LIMAV** – Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados
- NUQUIMHE** – Núcleo de Química de Heterociclos
- NaOH** – Hidróxido de Sódio
- NUT** – Unidade Nefelométrica de turbidez
- nm** – Nanômetro
- NBR** – Normas Técnicas Brasileiras
- <sup>1</sup>O<sub>2</sub>** – Oxigênio Singlete
- P-DSC** – Calorimetria Exploratória Diferencial sob pressão
- PG** – Propil-Galato
- PI** – Período de Indução



**ppm** – Partes por Milhão

**SO<sub>2</sub>** – Dióxido de Enxofre

**TBHQ** – Tert-Butilhidroquinona

**TGA** – Termogravimetria

**UFPI** – Universidade Federal do Piauí

**UFT** – Universidade Federal do Tocantins

**UFSM** – Universidade Federal de Santa Maria

**UV-VIS** – Ultravioleta Visível

## RESUMO

A estabilidade oxidativa é uma das mais relevantes propriedades que atestam a qualidade de um biodiesel. Esse fato pode comprometer a armazenagem e a sua utilização como combustível e para prevenir esta oxidação, faz-se necessário o uso de compostos que demonstrem eficiência frente ao processo oxidativo em biodiesel. Assim sendo, o presente trabalho teve como objetivo geral avaliar o efeito do Ácido Tânico (AT) e do Líquido extraído da Castanha do Caju (*Anacardium occidentale* L.) (LCC) como antioxidante para biodiesel, analisando as características gerais da oxidação. Para tanto, foi utilizada uma metodologia onde o estudo da estabilidade do biodiesel foi realizado por meio do Rancimat, termogravimetria, espectrofotometria e análises de acidez. Por meio da análise no Rancimat, constatou-se que todos os biodieseis aditivados apresentaram um aumento do PI (período de indução), ou seja, um aumento da estabilidade oxidativa, de forma progressiva com o aumento da adição do antioxidante. A avaliação termogravimétrica (TGA) empregada demonstrou que o LCC técnico apresentou uma maior temperatura inicial e menor temperatura final de decomposição quando comparado com os demais antioxidantes testados. Os resultados dos testes de acidez e espectrofotometria na armazenagem em estufa e prolongado, com todos os antioxidantes testados, não mostraram aumento significativo da oxidação devido ao tipo de teste empregado, que buscou reproduzir as condições reais de armazenagem. Vale ressaltar que os resultados encontrados nesta pesquisa atendem aos parâmetros de qualidade exigidos pelo órgão regulador dos biocombustíveis, a ANP.

Palavras chave: Biodiesel, Estabilidade oxidativa, LCC, Ácido Tânico.

## ABSTRACT

Oxidative stability is one of the most important properties that attest to the quality of a biodiesel. This fact can affect the storage and their use as fuel and to prevent this oxidation, it is necessary the use of compounds that show efficacy against oxidative process into biodiesel. Thus, the present work had as general objective to evaluate the effect of Tannic Acid (TA) and the liquid extracted from the Cashew Nut (*Anacardium occidentale* L.) (LCC) as antioxidant for biodiesel, analyzing the General characteristics of oxidation. To this end, we used a methodology where the study of the stability of biodiesel was performed by means of Rancimat, Thermogravimetry, spectrophotometry and the analysis of acidity. By means of Rancimat analysis, it was found that all additives biodieseis showed an increase of PI (induction period), an increase of oxidative stability, progressively increasing the addition of antioxidant. The thermogravimetric maid evaluation showed that the LCC a higher initial temperature presented technical and minor final temperature of decomposition when compared with other antioxidants tested. The results of the tests of acidity and spectrophotometry in the kiln and prolonged storage, with all the antioxidants tested, showed no significant increase in oxidation due to the type of test used, which sought to reproduce the actual conditions of storage. It is worth noting that the results found in this research meet the quality parameters required by the regulator of biofuels, the ANP.

Key words: Biodiesel, oxidative stability, LCC, Tannic Acid.

## 1 - INTRODUÇÃO

Devido aos graves problemas ambientais que acontecem em decorrência da emissão dos gases de efeito estufa (GEEs), causados em grande parte, pela utilização do petróleo e seus derivados, muitos países resolveram voltar-se para a utilização de fontes alternativas de energias limpas e renováveis em substituição aos combustíveis fósseis (FREIRE *et al.*, 2012).

A busca por fontes alternativas de energia é uma das formas que as diversas nações encontraram para mitigar os efeitos devastadores da queima de combustíveis fósseis. Desta forma, o biodiesel aparece como uma fonte bastante promissora, uma vez que sua utilização contribui diretamente para a diminuição dos poluentes na atmosfera, pois o CO<sub>2</sub> liberado durante a sua combustão é absorvido no crescimento das plantas.

O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos saturados e insaturados de cadeias longas (ALBUQUERQUE *et al.*, 2010). No entanto, o biodiesel pode ser muito sensível à degradação oxidativa e térmica devido à sua estrutura química (YANG *et al.*, 2012). Em função de sua composição, algumas características podem alterar-se devido à presença de ar, luz, temperatura e umidade, desencadeando assim um processo conhecido como oxidação.

Apesar de ser atrativo como combustível, o biodiesel possui a desvantagem de ser susceptível a processos oxidativos quando submetido ao armazenamento por longos períodos. Essa oxidação afeta a qualidade do biocombustível e altera características importantes como acidez, viscosidade, cor entre outras (FEU *et al.*, 2009). Um parâmetro muito importante também é afetado diretamente, a estabilidade oxidativa, e de acordo com Oliveira *et al.*, (2011), a estabilidade de estocagem de um combustível líquido é definida pela sua relativa resistência a mudanças físicas e químicas ocorridas devido à interação com o meio ambiente.

Para que essa estabilidade não seja afetada, uma das formas de prevenir o processo oxidativo é o uso de aditivos que podem inibir ou retardar a oxidação lipídica, mantendo as características do biodiesel nos padrões de qualidade exigidos. Os aditivos podem ser de origem natural ou sintética.

Os antioxidantes naturais são moléculas presentes nos alimentos, em pequenas quantidades, que possuem a capacidade de interromper a formação de espécies reativas de oxigênio. Desse modo, são capazes de reduzir a velocidade das reações de oxidação dos compostos lipídicos presentes em determinado produto (REVISTA ADITIVOS E INGREDIENTES, 2009).

Uma grande diversidade de produtos naturais tem sido alvo de muitos estudos, devido a sua capacidade antioxidante. Dentre eles temos os tocoferóis, os ácidos fenólicos e os diversos extratos de plantas como alecrim, sálvia, gengibre, coentro, manjeriço, tomilho dentre outros (RAMALHO *et al.*, (2006) e (DEL RÉ *et al.*, 2011).

Os antioxidantes sintéticos são moléculas capazes de sequestrar elétrons, porém nem todos atuam da mesma forma, existem antioxidantes apropriados para cada tipo de aplicação. Para Rocha (2008), os antioxidantes de origem sintética são, muitas vezes, questionados por alguns estudos por possuírem algum potencial tóxico. Os principais antioxidantes existentes e que servem para proteger os alimentos e outras aplicações são os sintéticos: BHA (Butil-hidroxianisol), BHT (Butil-hidroxitolueno), TBHQ (Tert-Butilhidroquinona) e PG (Propil-galato).

Diante do exposto, o presente trabalho se justifica pela importância do uso de LCC (Líquido da Castanha do Caju) como aditivo ao biodiesel, uma vez que é um produto natural e biodegradável, sendo que a aplicação deste composto poderá ser um substituto dos aditivos sintéticos. Além disso, a disponibilidade do LCC em nosso país e o baixo custo que este apresenta, são essenciais e factíveis para as empresas do ramo.

## **2 - OBJETIVOS**

### **2.1 - OBJETIVO GERAL**

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar o efeito do líquido da castanha do caju (LCC) e do ácido tânico como antioxidante para biodiesel analisando as características gerais da oxidação.

### **2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- ✓ Testar a solubilidade do ácido tânico;
- ✓ Sintetizar, por meio da transesterificação e via catálise básica os ésteres metílicos para o presente estudo;
- ✓ Extrair o LCC para utilização como antioxidante no biodiesel;
- ✓ Analisar o biodiesel determinando a estabilidade oxidativa por meio do equipamento Rancimat;
- ✓ Promover uma avaliação da estabilidade térmica do biodiesel utilizando a termogravimetria;
- ✓ Avaliar o biodiesel metílico em recipientes de ferro durante um período de doze dias sob condições controladas (estufa);
- ✓ Estudar durante um período de noventa dias de armazenamento, o biodiesel metílico em recipientes de ferro sob variações climáticas.

### 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 - BIODIESEL: DEFINIÇÕES E CONSIDERAÇÕES GERAIS

No dia 13 de Janeiro de 2005, a ANP – Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível definiu pela lei nº 11.097 (ANEXO A) biocombustível como sendo “Combustível 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”. Na mesma lei defini-se 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”.

A última resolução aprovada pela ANP de nº 07 de 13 de março de 2008 define biodiesel – B100 – *como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais* conforme a especificação contida no Regulamento Técnico nº 1/2008, que é parte integrante da referida Resolução.

De acordo com a definição de Parente (2003), biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, sendo, portanto, um promissor substituto ao óleo diesel mineral, constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, respectivamente.

Segundo Candeia (2008), biodiesel pode ser definido quimicamente como sendo um combustível alternativo constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, oriundos de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animal e ou residual, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão.

Nas ultimas décadas, a crise do petróleo enfrentada por inúmeras nações, aliada ao aumento da demanda por combustíveis e à crescente preocupação com o meio ambiente despertou a busca por fontes alternativas de energia no Brasil e

no mundo. Várias pesquisas tem se concentrado no desenvolvimento de novos insumos básicos, buscando um caráter renovável para a produção de combustíveis que possam vir a substituir os derivados de petróleo. Desta forma, a biomassa encontra-se em um papel de destaque, em razão da sua ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo. (SUAREZ *et al.*, 2009).

O uso do biodiesel como combustível terá um importante papel nas políticas governamentais, não só na área social e ambiental, como na econômica, tendo em vista as vantagens que este combustível poderá desenvolver na economia do país (SANTOS 2008).

Dessa forma, o uso de biodiesel não é apenas uma alternativa econômica e segura diante das diversas crises do petróleo, muitas são as vantagens que podem ser destacadas no uso desse biocombustível. Entretanto, vale ressaltar que existem também algumas desvantagens. A literatura disponibiliza por meio de autores como: Parente (2003); Candeia (2008); Gomes (2009) e Aranda (2010), os referidos aspectos do biodiesel.

#### **a) Vantagens:**

- ✓ Ausência de enxofre e compostos aromáticos, o que proporciona uma combustão limpa e sem a formação de SO<sub>2</sub> (dióxido de enxofre, gás que provoca a chuva ácida), e de compostos cancerígenos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos);
- ✓ Tem número de cetano elevado (superior a 50) e conseqüentemente alto poder de auto-ignição e combustão. 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 e eficiente, além de expelir 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;



- ✓ Apresenta expressiva melhora na lubrificação do motor, conferindo maior longevidade do mesmo e seus entornos;
- ✓ Podem ser produzidos a partir de matérias-primas renováveis;
- ✓ É seguro, renovável, não tóxico e biodegradável;
- ✓ Possui vantagens sociais e econômicas;

#### **b) Desvantagens:**

- ✓ O biodiesel possui um menor poder calorífico. Todavia, esta desvantagem é bastante pequena, em torno de 5% em relação ao diesel convencional;
- ✓ Cristalização em baixas temperaturas: em regiões de clima muito frio, 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, existem diversas precauções que podem ser tomadas para contornar este problema, como por exemplo, o uso de aditivo ou de mistura biodiesel/diesel mineral, dentre outros;

### **3.1.1 - Especificação**

A ANP é o órgão regulamentador das especificações do biodiesel no Brasil. As características físico-químicas deste biocombustível são determinadas pelas normas nacionais NBR (Normas Técnicas Brasileiras) e ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), pelas normas internacionais ASTM (*American Society for Testing and Materials*), ISO (*International Organization for Standardization*) e CEN (*European Committee for Standardization*) (SANTOS, 2008).

De acordo com a ANP, a avaliação de qualidade ao qual o biodiesel é submetido tem uma validade de 90 dias, pois sabe-se que alguns parâmetros tendem a ser alterados após este período e o B-100 deve ser reanalisado.

As especificações do biodiesel em sua forma pura denominada de B-100 são apresentadas na tabela 1 de acordo com a resolução 07/2008 que estabelece padrões mínimos de qualidade para que o biodiesel possa ser comercializado.

TABELA 1 – Especificação do biodiesel (B-100)

CARACTERÍSTICAS	UMIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT - NBR	ASTM D-	EN/ISO-
ASPECTOS	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850-900	7148 14065	1298 4052	3675 - 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0-6,0	10441	445	3104
Teor de água, máx.	mg/kg	500	-	6304	12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342	-	EN 14103
Resíduo de carbono	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	20846 - 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 14109 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao Cu, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	2160
Número de Cetano	-	ANOTAR	-	613 6890	5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341	6584	EN 14105) 14106
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344	6584	EN 14105
Mono, di, triacilglicerol	% massa	ANOTAR	15342 15344	6584	EN 14105
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo	g/100g	ANOTAR	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, Mín	H	6		-	EN 14112)

Fonte: ANP 2008

### 3.1.2 - Etapas do processo de produção do biodiesel

De acordo com Parente (2003), o processo de produção de biodiesel é constituído de algumas etapas: preparação da matéria-prima, reação de transesterificação, separação de fases, recuperação do álcool da glicerina, recuperação do álcool dos ésteres, desidratação do álcool, purificação dos ésteres e destilação da glicerina.

A figura 1 mostra o processo de produção de biodiesel, partindo de uma matéria-prima graxa qualquer, onde as etapas operacionais são descritas.

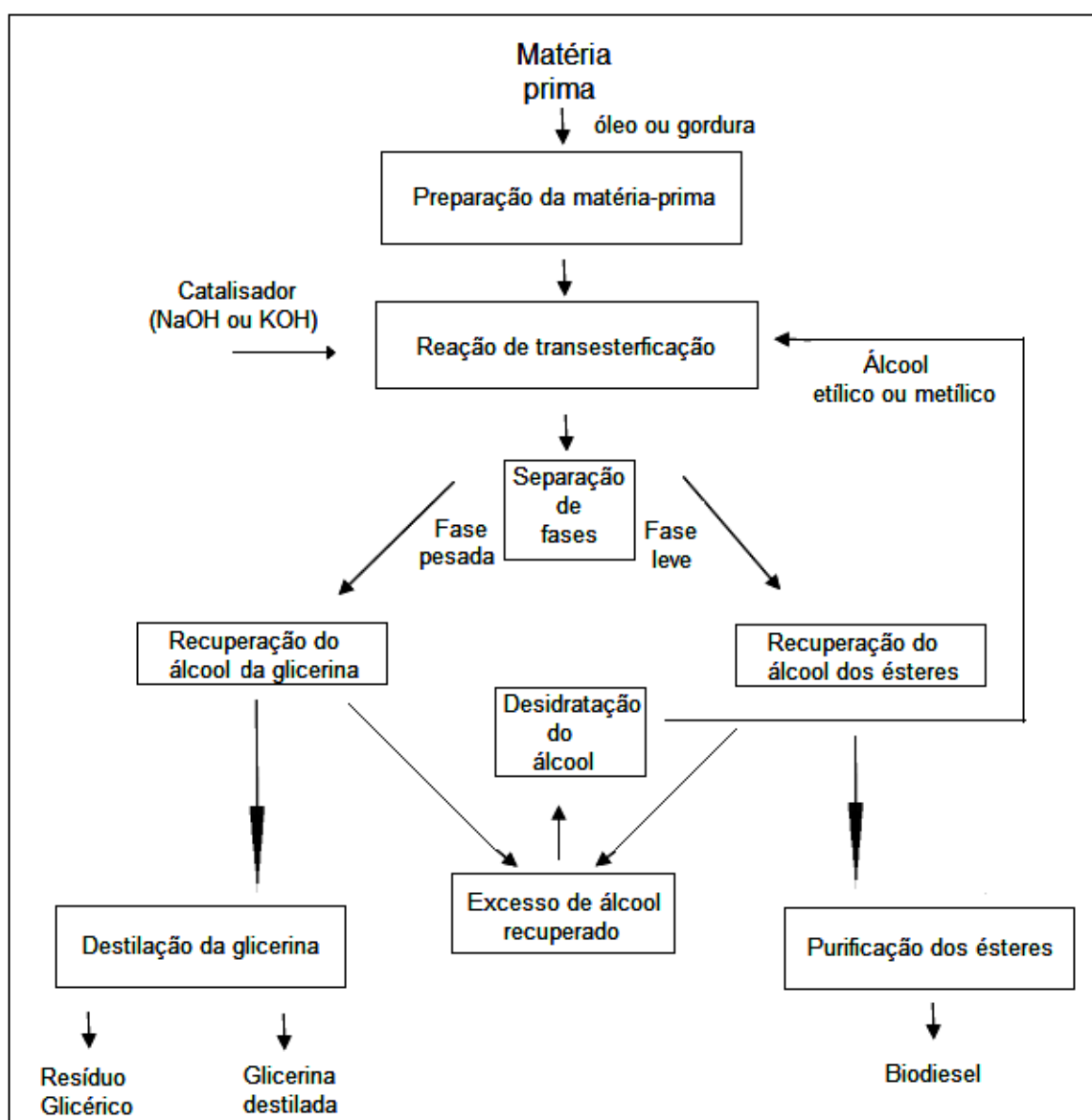


FIGURA 1 – Etapas do processo de produção de biodiesel. Fonte: Adaptado de Parente (2003).

Parente (2003) descreve de forma sumária as etapas do processo de produção de biodiesel .

- ✓ **Preparação da matéria prima** – Essa etapa consiste em preparar a matéria graxa para uma maior conversão em ésteres por meio da transesterificação. Para essa transformação ser alcançada, a matéria prima deve ter essencialmente o mínimo de umidade e sua acidez a menor possível.
- ✓ **Reação de transesterificação** - Nessa etapa, a matéria prima passa por uma reação química que a converte em ésteres metílicos ou etílicos por meio da transesterificação com o uso de um catalisador.
- ✓ **Separação de fases** – A mistura reacional é composta de duas fases, uma densa e outra leve, que podem ser separadas por decantação ou centrifugação. A fase densa é constituída de glicerina, impurezas e excesso de álcool utilizado na reação. A fase leve é uma mistura de ésteres podendo ser metílicos ou etílicos, dependendo do tipo de álcool utilizado.
- ✓ **Recuperação do álcool da glicerina** – A fase pesada (glicerina) é submetida a uma evaporação para a retirada do excesso de álcool, este é tratado posteriormente para reutilização no processo de produção.
- ✓ **Recuperação do álcool dos ésteres** – A fase leve (biodiesel) passa basicamente pelo mesmo tratamento como o descrito acima na recuperação do álcool da glicerina.
- ✓ **Desidratação do álcool** – Nessa reação, uma quantidade em excesso de álcool é utilizada para garantir o deslocamento da reação no sentido dos produtos, esse passa por uma destilação onde é retirada boa parte da umidade (água) oriunda da lavagem do biodiesel. Esse processo é fácil de ser conduzido usando calor.
- ✓ **Purificação dos ésteres** – Após várias etapas, o biodiesel passa por uma sequência de lavagens para retirada de vestígios de catalisador e glicerina, seguido de uma desumidificação para se enquadrar nas especificações de comercialização do produto.

- ✓ **Destilação da glicerina** – A purificação é feita por destilação a vácuo, resultando em um produto límpido e transparente conhecida como “glicerina destilada”.

### 3.1.3 - Reação de transesterificação

A principal rota para obtenção de biodiesel no Brasil e no mundo é a transesterificação (ou alcoólise) alcalina homogênea de óleos e gorduras. Essa reação ocorre entre óleos ou gorduras que tem em sua composição tri-ésteres da glicerina com ácidos graxos, misturados a metanol ou etanol com um catalisador (NaOH ou KOH), resultando em uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, hoje mais conhecido como biodiesel. (figura 2) (SUAREZ *et al.*, 2009).

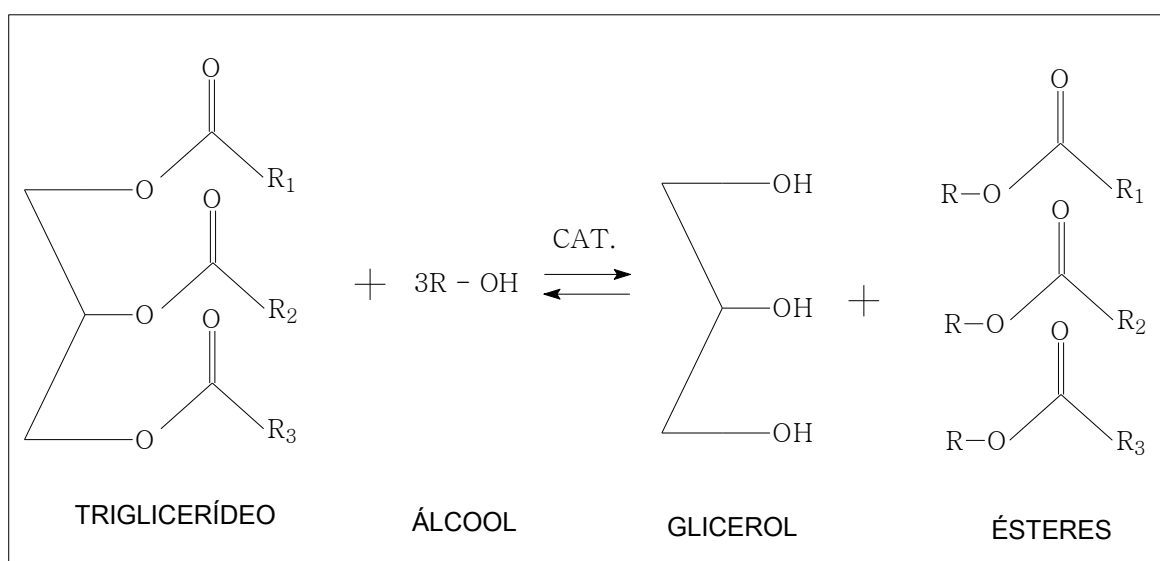


FIGURA 2 – Transesterificação de triacilgliceróis Fonte: Adaptado de SUAREZ *et al.*, 2009

Percebe-se pela reação que a mesma é reversível, o que faz necessário o uso de álcool em excesso para deslocar a reação no sentido da obtenção do produto (LIMA, 2005). Com a reação de transesterificação ocorre a separação da glicerina do óleo vegetal, onde cerca de 20% da massa molecular do óleo vegetal é formada por glicerina. A glicerina torna o óleo mais denso e viscoso, e durante o processo de transesterificação é removida do óleo vegetal, deixando-o menos denso reduzindo a viscosidade (MELO, 2009).

A figura 3 (i, ii e iii) ilustra as reações químicas envolvidas para a transesterificação de triglicerídeos e obtenção dos ésteres. Suarez *et al.*, (2007) reafirma a reversibilidade das reações i, ii e iii que exige realmente um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento em mono-álcoois.

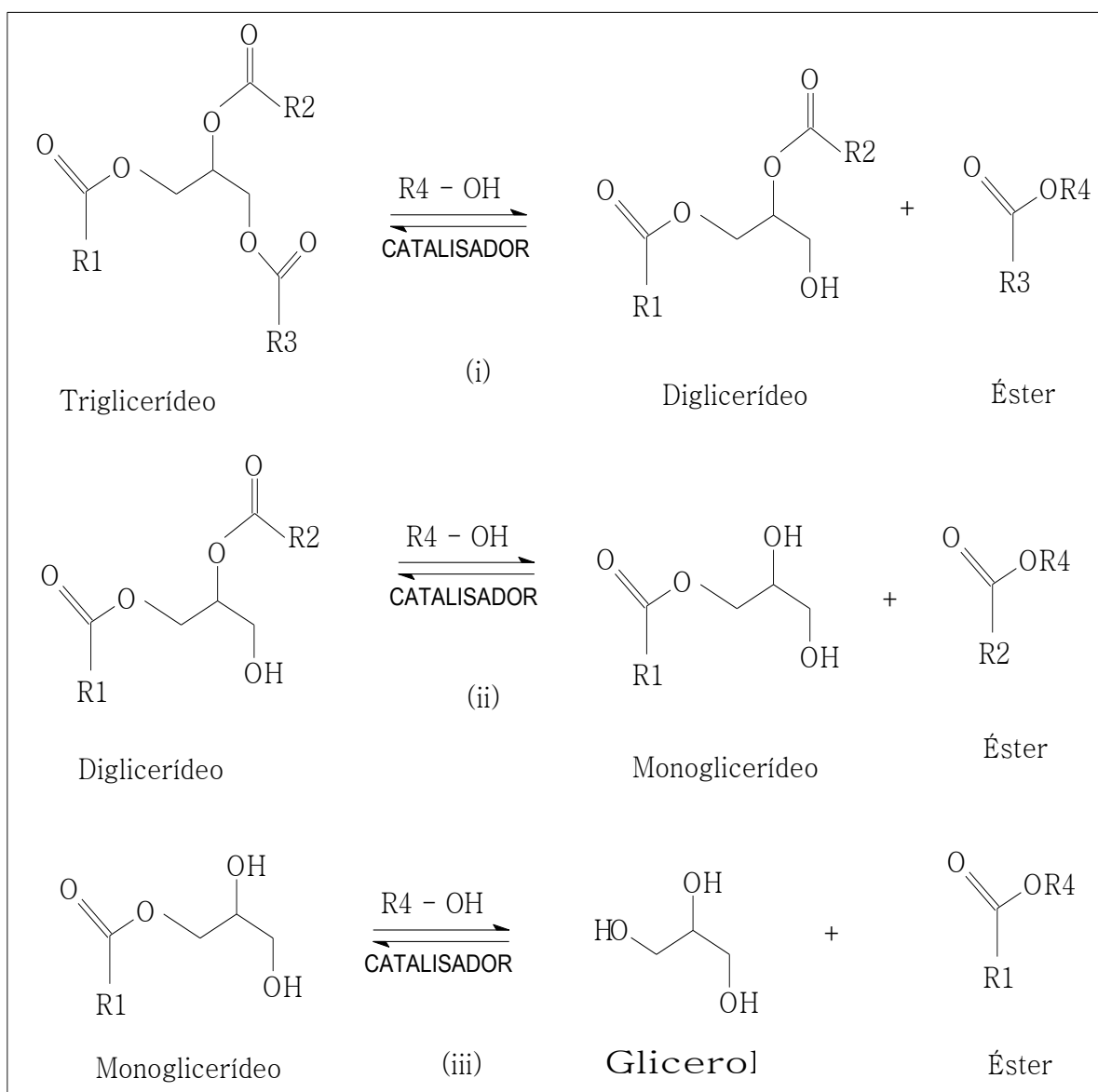


FIGURA 3 – Reações químicas na transesterificação de triglicerídeos. Fonte: Adaptado de SUAREZ *et al.*, 2007.

Três tipos de catalisadores podem ser usados para acelerar a reação de transesterificação: os catalisadores ácidos, básicos e enzimáticos. Por razões

econômicas e pela grande disponibilidade, o hidróxido de sódio (NaOH) é o mais utilizado, sendo este mais rápido que os catalisadores ácidos (LIMA, 2005).

O metanol tem sido o álcool mais utilizado nas reações de transesterificação, devido a sua natureza física e química (cadeia curta e polaridade). No entanto, a utilização do etanol pode ser uma alternativa, considerando o ponto de vista ambiental. Este apresenta algumas características que o diferenciam, por ser um produto renovável, menos tóxico e oriundo de uma fonte renovável (LIMA, 2005).

#### **3.1.4 - Fatores que influenciam a reação de transesterificação**

A transesterificação utilizando a catálise básica requer que os insumos possuam certo grau de pureza para que a reação não tenha a formação de produtos indesejados. O mínimo de umidade (água), fosfatídeos e ácidos graxos livres são essenciais para minimizar a formação de sabão (SUAREZ *et al.*, 2009). Nos processos que usam óleo *in natura*, adiciona-se álcali em excesso para remover todos os ácidos graxos livres, este tratamento é conhecido como neutralização (LIMA, 2005).

Existe um reconhecimento na literatura que a catálise básica possui problemas operacionais quando o óleo vegetal apresenta altos teores de ácido graxo livre, que são formadores de sabão, além de consumir parte deste catalisador durante a sua formação, dificultando assim, a separação dos produtos (ésteres e glicerina) no final do processo (SUAREZ *et al.*, 2007).

Chialastri *et al.*, (2011) realizando um estudo sobre fatores de influência no rendimento da reação de transesterificação etílica, relatou que a temperatura, agitação, tempo de reação, razão molar e tipo de catalisador são também variáveis significativas quanto ao rendimento final da reação.

Para Demirbas (2008) em estudo sobre fatores de influência no rendimento da reação de transesterificação metílica, o mesmo apresenta algumas variáveis significativas: a razão molar de álcool para óleo vegetal e a temperatura, esses são fatores primordiais que afetam quanto ao rendimento final da reação.

De acordo com Saad (2005), outra desvantagem atrelada à rota da transesterificação é a formação de água no meio reacional, decorrente da pré-solubilização dos hidróxidos no álcool para a produção do alcóxido correspondente, que atua como o verdadeiro catalisador na reação.

### **3.2 - ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL**

Para Calixto (2011), a capacidade de produção do biodiesel, associada à crescente demanda tem gerado uma atenção especial aos efeitos da oxidação na qualidade do biodiesel durante o seu armazenamento. Ainda para a autora, o biodiesel é bastante sensível à oxidação quando composto essencialmente de ácidos graxos insaturados, podendo alterar-se quando exposto ao ar e condições como temperatura, luz, presença de metais, dentre outros.

A estabilidade de estocagem de um combustível líquido é definida pela sua relativa resistência a mudanças físicas e químicas ocorridas devido à interação com o meio ambiente (FERRARI *et al.*, 2009). Devido a essa interação, Almeida (2007) relata que óleos e gorduras são produtos susceptíveis ao processo de oxidação devido a sua composição química. O biodiesel por ser um combustível derivado de óleos e gorduras está, portanto, sujeito à oxidação, também chamada auto-oxidação ou rancidez oxidativa.

Para Almeida (2007), são três as formas que os óleos e gorduras podem sofrer oxidação: autooxidação, termoxidação e fotoxidação. A oxidação lipídica é um fenômeno espontâneo e inevitável, com uma implicação direta na qualidade e no valor comercial tanto dos corpos graxos, como de todos os produtos que a partir deles são formulados (SILVA *et al.*, 1999).

A oxidação de lipídios ou autooxidação tem início com a formação de radicais livres e os hidroperóxidos podem causar alterações indesejáveis em óleos e gorduras. A partir desta etapa podem ser produzidos odores e sabores desagradáveis diminuindo, desta forma, a vida útil dos produtos (ALMEIDA, 2007).

O biodiesel é sensível à luz, pois está sujeito à degradação por foto-oxidação. Este tipo de oxidação é um mecanismo que envolve a adição direta de oxigênio singlete ( $^1O_2$ ) aos ácidos graxos insaturados. O oxigênio singlete reage



diretamente com as duplas ligações presentes no óleo, produzindo hidroperóxidos conjugados e não conjugados (FERRARI *et al.*, 2009).

Todos estes fatores implicam diretamente na qualidade do biodiesel, diminuindo o seu tempo de estabilidade à oxidação. A figura 4 apresenta o esquema geral da autooxidação lipídica sendo que para inibir o início deste processo no biodiesel é necessário o uso de antioxidantes, sejam eles naturais ou sintéticos.

De acordo com Chen *et al.*,(2011) para melhorar a estabilidade à oxidação de biodiesel, a adição de antioxidantes é essencial para suprimir a reação de auto-oxidação, os antioxidantes contém hidrogênios altamente hábil que é mais facilmente capitado por um radical peróxido.

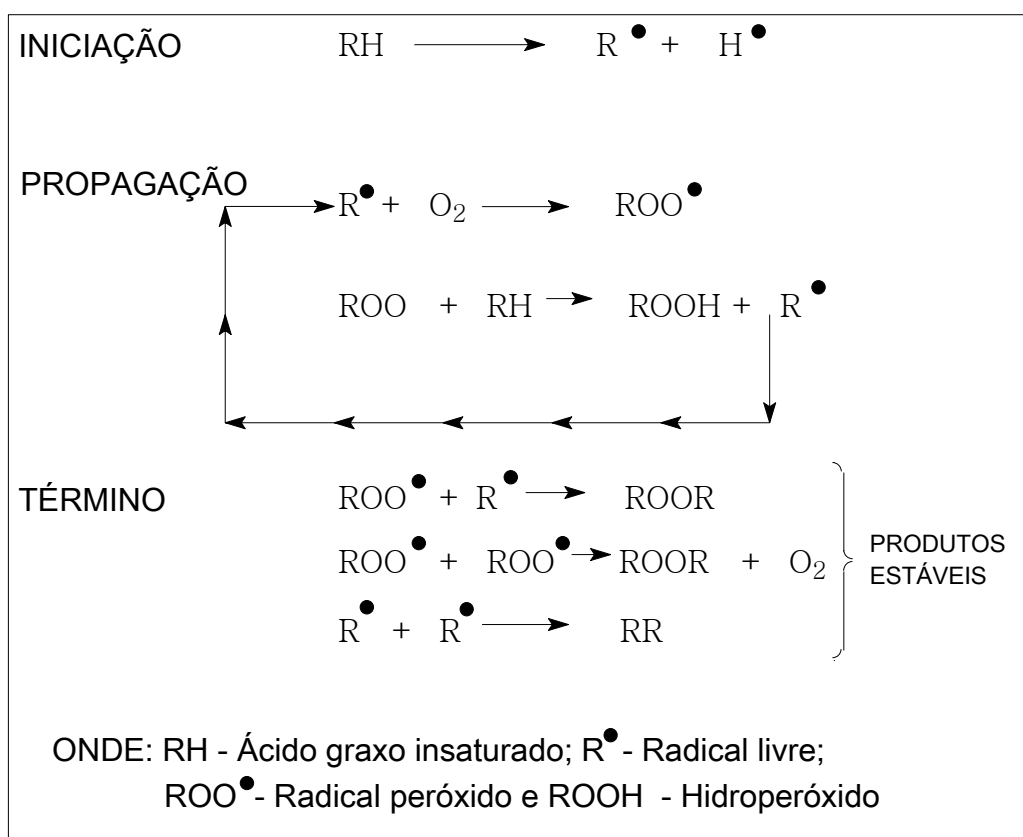


FIGURA 4 – Esquema geral da autooxidação lipídica. Fonte: Adaptado de RAMALHO *et al.*, 2006.

Shahidi (2004) relata as etapas de iniciação, propagação e término da autooxidação lipídica:

- ✓ **Iniciação** - a etapa de iniciação caracteriza-se pela formação de radicais livres provenientes das moléculas lipídicas, além disso, os hidroperóxidos originados por meio de más condições de estocagem ou processamento dos produtos são considerados os principais responsáveis pelo desencadeamento destas reações.
- ✓ **Propagação** – nessa etapa, os radicais alquil formados na etapa de iniciação reagem muito rapidamente com o oxigênio molecular formando os peróxi radicais. Esses radicais são suficientemente reativos conseguindo retirar um hidrogênio da molécula lipídica para formar hidroperóxido e um novo radical lipídico. Os novos radicais reagem com o oxigênio e a sequência de reações é repetida desencadeando um processo autocatalítico.
- ✓ **Término** - ocorre quando os radicais reagem entre si formando produtos não radicalares. Os peróxidos são clivados e rearranjados formando compostos de oxidação secundários, epóxidos, voláteis ou não-voláteis, como os aldeídos, cetonas, éteres, alcanos e polímeros. Estes compostos são responsáveis pelo aumento da acidez, bem como da viscosidade do material.

### 3.2.1 - Antioxidantes

O termo antioxidante significa que “impede a oxidação de outras substâncias químicas” (OS ANTIOXIDANTES, 2009). De acordo com Silva *et al.*, (1999), os antioxidantes podem definir-se como substâncias que, em concentração consideravelmente menor que a do substrato oxidável, retardam o ranço oxidativo, diminuindo a velocidade da reação ou prolongando o seu período de indução.

Para Degáspari *et al.*, (2004), antioxidantes são compostos que podem retardar ou inibir a oxidação de lipídios ou outras moléculas, evitando o início ou propagação das reações em cadeia de oxidação. Para Silva *et al.*, (1999), a determinação da eficácia de um antioxidante corresponde frequentemente à medida do alargamento do período de indução resultante da sua adição.

### 3.2.2 - Antioxidantes Sintéticos

Ramalho *et al.*, (2006) descreveu em seu trabalho uma série de antioxidantes sintéticos que são largamente utilizados na indústria, dentre eles destacam-se o BHA, BHT, PG e TBHQ. A estrutura química de tais compostos é apresentada na figura 5 e permite a doação de um próton a um radical livre, o que interrompe o mecanismo de oxidação por radicais livres.

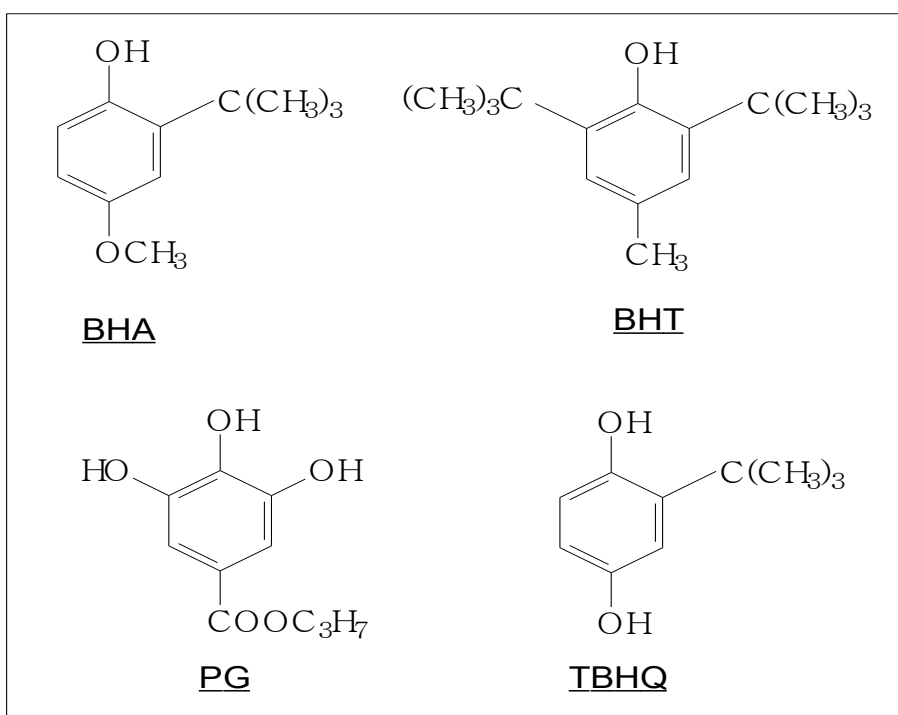


FIGURA 5 – Estrutura química dos antioxidantes sintéticos.

Fonte: Adaptado de RAMALHO *et al.*, 2006.

Chen *et al.*, (2011) relata em seu trabalho que os diferentes níveis de eficácia dos antioxidantes sintéticos para o biodiesel pode ser atribuído à sua composição química e estruturas. Por exemplo, antioxidantes fenólicos incluindo BHA, BHT, TBHQ, PG, PY, podem ter pelo menos dois grupos funcional diferente para a posição do anel de benzeno.

De acordo com Karavalakis *et al.*, (2010) a eficácia do TBHQ e PG pode ser explicada com base na sua estrutura molecular. Estes aditivos possuem dois grupos OH ligados ao anel aromático, enquanto que tanto BHT e BHA possuem um grupo OH ligado ao anel aromático.

O BHA é um antioxidante que apresenta boa atividade frente à oxidação em gorduras animais, sendo sua ação limitada a óleos insaturados de vegetais ou sementes. Este antioxidante apresenta pouca estabilidade quando submetido a altas temperaturas. Ainda para o mesmo autor, o BHT e o BHA são sinergistas entre si, possuindo propriedades similares. O BHA age como seqüestrante de radicais peróxidos, enquanto o BHT age como sinergista, ou regenerador de radicais BHA.

O PG tem uma ótima atividade como antioxidante e quando usado em níveis elevados pode atuar como pró-oxidante.

TBHQ é um pó cristalino branco e brilhoso, moderadamente solúvel em óleos e gorduras, é considerado mais eficaz em óleos vegetais que BHA ou BHT. Em relação à gordura animal, é tão efetivo quanto o BHA e mais efetivo que o BHT ou o PG. Tendo o TBHQ melhor atividade que os demais antioxidantes frente ao processo oxidativo, este é considerado o melhor antioxidante para óleos, pois resiste a elevadas temperaturas, proporcionando uma excelente estabilidade para os produtos acabados (RAMALHO *et al.*, (2006).

### **3.2.3 - Antioxidantes Naturais**

Hoje em dia, muitos estudos têm sido realizados visando à substituição parcial dos antioxidantes sintéticos por antioxidantes naturais. Essa corrente visa uma mudança principalmente para os alimentos, sendo que para o biodiesel essa aplicação também seria possível, uma vez que as características do óleo são passadas para o biodiesel.

Dentre os antioxidantes naturais mais estudados estão os tocoferóis, os ácidos fenólicos e os diversos extratos de plantas como alecrim, sálvia, gengibre, coentro, manjericão, tomilho dentre outros (DEL RÉ *et al.*, 2011).

De acordo com Agarwal *et al.*, (2012) a quantidade de antioxidantes naturais usado em biodiesel é variável e depende sobre tudo do processo de produção a que a matéria-prima utilizada foi submetida para a produção do biodiesel.

### 3.3 - LCC – LÍQUIDO DA CASTANHA DO CAJU

Atualmente encontra-se em destaque o LCC (Líquido da Castanha do Caju), produto oriundo do mesocarpo esponjoso da castanha (figura 6), que representa aproximadamente 25% do peso da castanha e é considerado um subproduto do agronegócio do caju, de baixíssimo valor agregado (MAZZETTO, *et al.*, 2009).

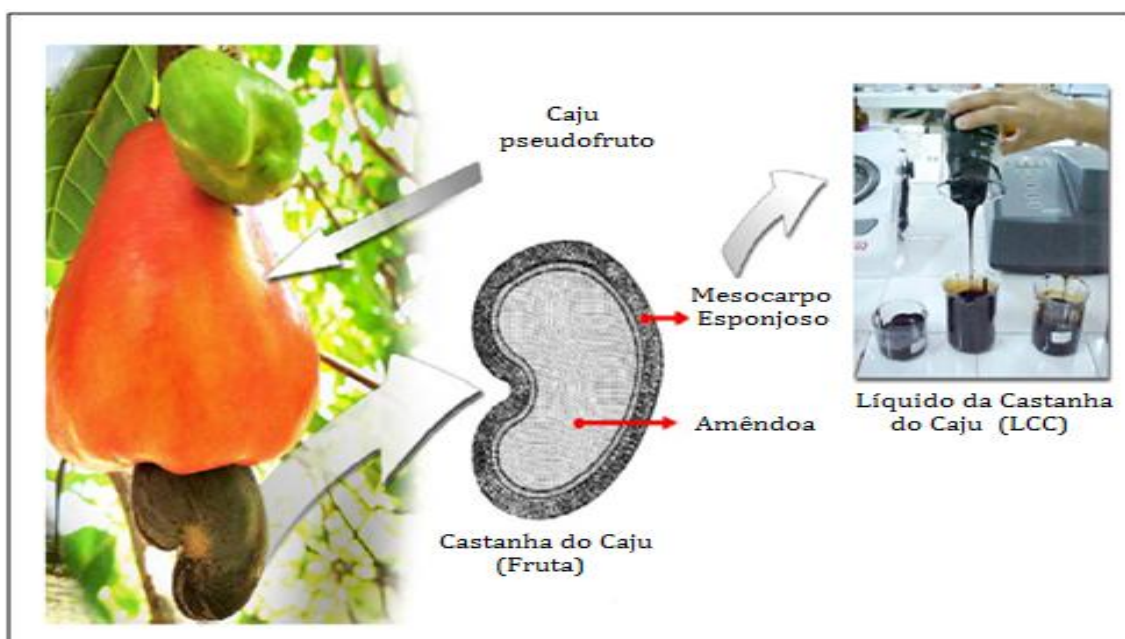


FIGURA 6: Caju, castanha do caju e LCC. Fonte: Adaptado de LOMONACO, *et al.*, 2012.

Esse líquido é uma das fontes mais ricas de lipídeos fenólicos, não-isoprenoides de origem natural, cuja composição química principal pode ser vista na figura 7 (MAZZETTO, *et al.*, 2009).

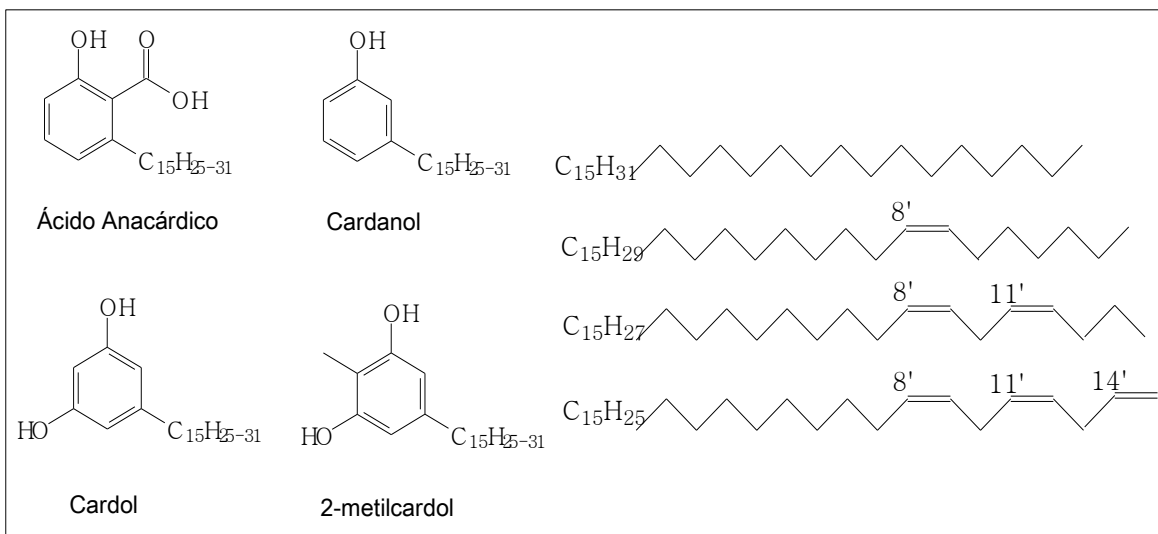


FIGURA 7 – Principais constituintes químicos do LCC. Fonte: Adaptado de MAZZETTO, *et al.*, 2009.

De acordo com Silva *et al.*, (2007), diversas pesquisas realizadas com o LCC, demonstram que sua utilização como antioxidante apresenta bons resultados podendo este ser adicionado a combustíveis e lubrificantes.

Compostos fenólicos como é o caso do óleo da castanha do caju, funcionam como sequestradores de radicais e, algumas vezes, como quelantes de metais, agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo. Os produtos intermediários formados pela ação destes compostos são relativamente estáveis, devido à ressonância do anel aromático apresentada por estas substâncias (RAMALHO *et al.*, 2006).

O LCC por ser constituído de lipídeos fenólicos, permitem que os mesmos tenham caráter aromático, sejam acíclicos, tenham associação à existência de diversos grupos funcionais no anel aromático e presença de múltiplas insaturações na cadeia acíclica (SANTOS, 2005).

O LCC se apresenta de duas formas: como um líquido natural (figura 8) e como um líquido denominado de técnico que basicamente tem as mesmas características visuais, modificando-se os constituintes químicos.



FIGURA 8 – LCC natural. Foto Danylo Mendes

O LCC em sua forma natural pode ser obtido por prensagem ou por extração a solvente. Na sua forma técnica é obtido quando o líquido natural é submetido a um aquecimento a altas temperaturas (180° C), onde o ácido anacárdico sofre reação de descarboxilação convertendo-se a cardanol (Figura 9), produzindo o denominado LCC técnico (MATOS *et al.*, 2008).

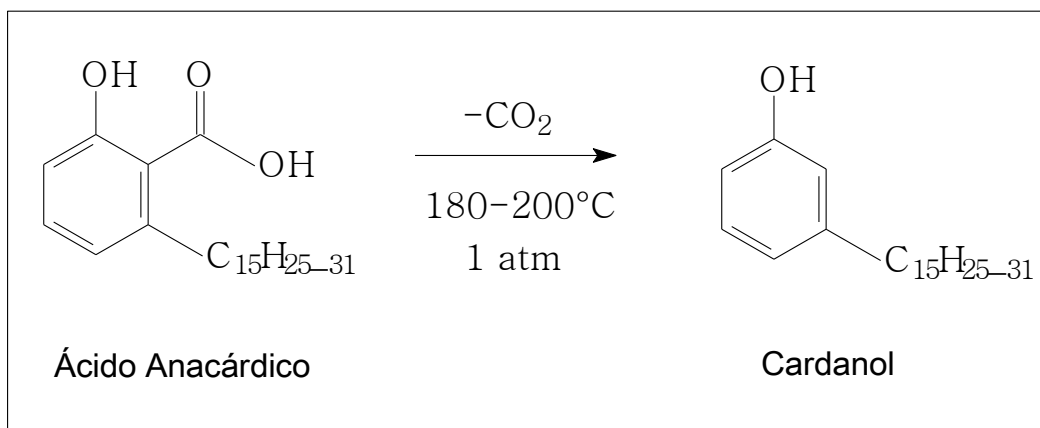


FIGURA 9 – Descarboxilação do ácido anacárdico. Fonte: Adaptado de MAZZETTO, *et al.*, 2009.

Em uma comparação dos constituintes do LCC natural com o LCC técnico realizada por Mazzetto *et al.*, (2009), o mesmo constatou grande diferença entre a quantidade do composto ácido anacárdico, bem como de material polimérico como descrito na tabela 2. A diferença encontrada está diretamente ligada ao

tratamento realizado para obtenção das amêndoas, que utiliza o próprio LCC aquecido para torrar as castanhas, retirando as amêndoas para comercialização e desta forma, grandes quantidades de LCC técnico são produzidos (MAZZETTO, *et al.*, 2009).

TABELA 2 – Composição química do LCC natural e LCC técnico

Componentes Fenólicos	LCC Natural %	LCC Técnico %
Ácido Anarcádico	71,70 – 82,00	1,09 – 1,75
Cardanol	1,60 – 9,20	67,82 – 94,60
Cardol	13,80 – 20,10	3,80 – 18,86
2 – Metilcardol	1,65 – 3,90	1,20 – 4,10
Componentes Minoritários	2,20	3,05 – 3,98
Material Polimérico	—	0,34 – 21,63

Fonte: Adaptado de Mozzetto, *et al.*, (2009)

O LCC é produzido em larga escala e se apresenta como uma matéria-prima bastante versátil para uma série de transformações químicas. Na figura 10 são mostradas inúmeras aplicações dos lipídeos fenólicos não isoprenóides do LCC técnico, sendo que essas aplicações podem sofrer diversos tipos de polimerização (SANTOS, 2005).



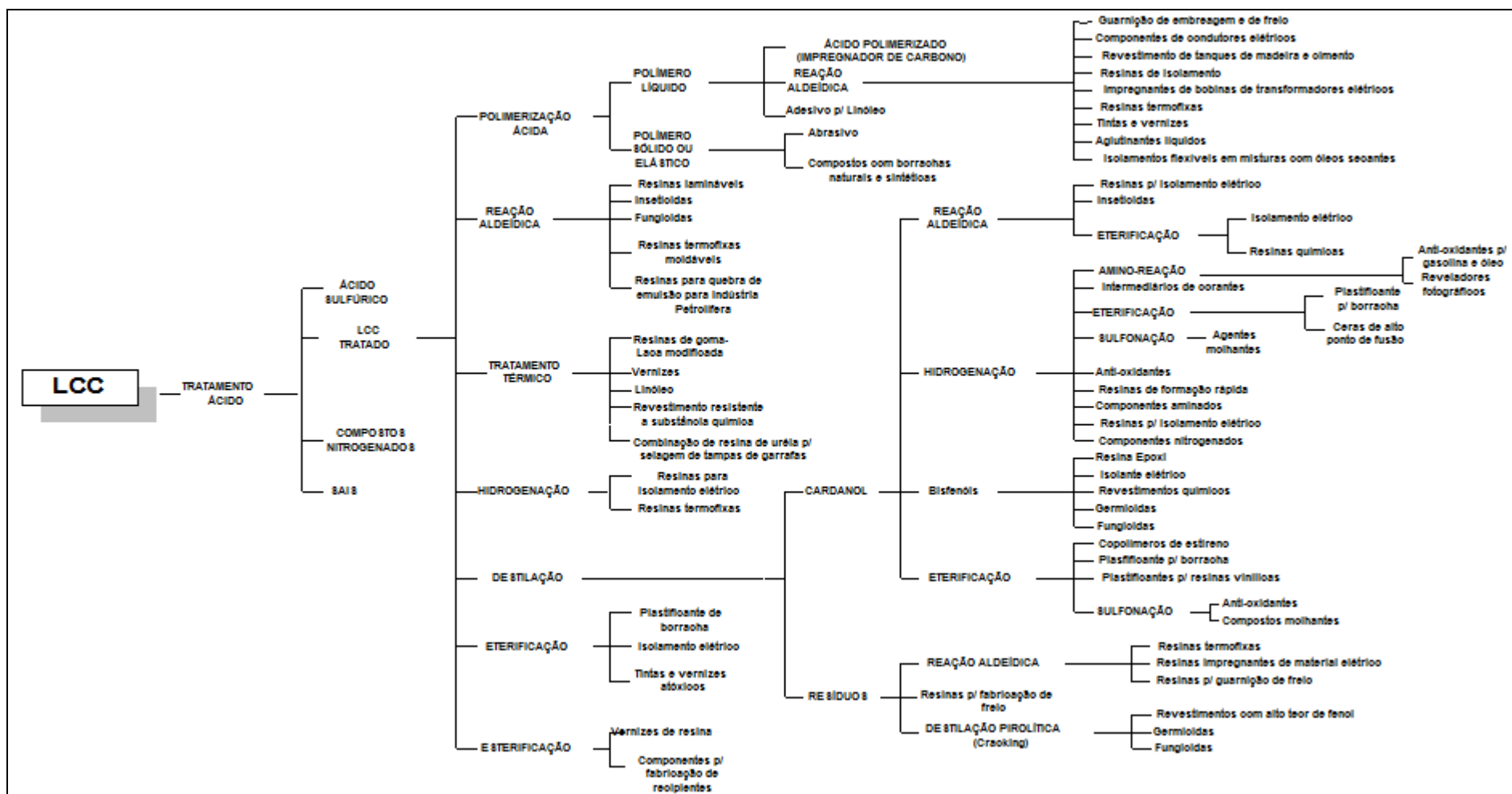


FIGURA 10 – Diversidade de aplicações do LCC. Fonte: Santos, 2005.

### 3.4 - ÁCIDO TÂNICO (AT)

Para Mattos (2009) o ácido tânico é um polifenol que tem como fórmula molecular  $C_{76}H_{52}O_{46}$ , sua composição tem na parte central uma glicose e ligada a ela cinco cadeias de duas moléculas de ácido gálico ligadas por esterificação como mostra a figura 11. O ácido tânico é produzido pelo metabolismo secundário de plantas Mattos (2009).

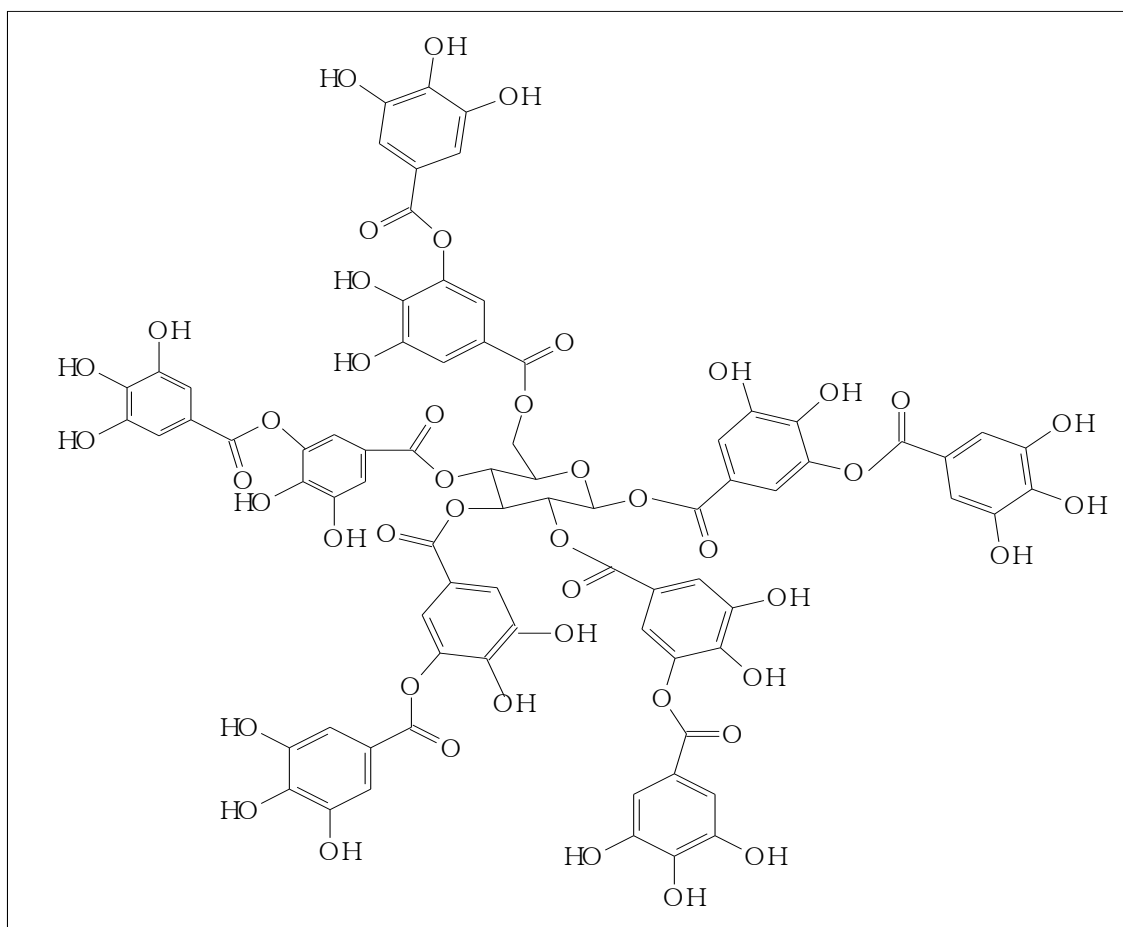


FIGURA 11 – Estrutura química do ácido tânico. Fonte: Adaptado de Mattos, 2009.

Os taninos são substâncias fenólicas que apresentam diversas atividades farmacológicas, dentre elas destacam-se atividades antimutagênicas, anticarcinogênicas, antioxidante e bactericida. A classe dos taninos é dividida em taninos hidrolisáveis e condensados. O ácido tânico é a forma mais simples de tanino hidrolisável, e estudos realizados nos últimos anos comprovam a importância do ácido tânico como um agente antioxidante (BRANDÃO *et al.*, 2008).

Os taninos possuem também uma grande importância industrial, sendo o mesmo usado na estabilização da cerveja, curtimento de pele de animal e produção de resinas. Para Battestin *et al.*, (2004), a aplicação de ácido tânico na estabilização de cerveja é de extrema importância uma vez que a cerveja é um produto de origem vegetal, susceptível a alterações em sua composição e estabilidade físico-química.

### **3.5 - MÉTODOS PARA ANÁLISES DA OXIDAÇÃO DO BIODIESEL**

Técnicas termoanalíticas vêm sendo estudadas e utilizadas para a determinação e investigação da oxidação de óleos, gorduras e dos produtos oriundos dos mesmos. A seguir será feito um breve comentário sobre tais técnicas analíticas que caracterizam este tipo de degradação aos referidos produtos.

#### **3.5.1 - Técnicas termoanalíticas**

De acordo com Wendhausen *et al.*, (2002) existem dois tipos de equipamentos que realizam a Calorimetria Diferencial de Varredura, o primeiro é denominado de DSC de compensação de energia e o segundo de DSC de fluxo de calor.

O DSC é uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associada com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Para Galvão (2007), a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi desenvolvida com o intuito de evitar as dificuldades encontradas na Análise Térmica Diferencial (DTA) ou compensá-las, criando um equipamento capaz de quantificar a energia envolvida nas reações.

A Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão (P-DSC) é uma técnica termoanalítica que pode ser aplicada em várias áreas: na indústria farmacêutica, petroquímica, de plásticos e de alimentos.

O P-DSC é uma técnica desenvolvida para avaliar a estabilidade oxidativa de matérias poliméricas usando um fluxo de calor diferencial entre a amostra e o termopar de referência sob variações de temperaturas e pressões.

Essa técnica apresenta uma série de vantagens, pois utiliza uma pequena quantidade de amostra. A análise é realizada em um tempo menor, onde as altas pressões e elevadas temperaturas aceleram a reação e desta forma, permitem uma análise automática dos dados (GALVÃO, 2007)

Para o mesmo autor, a Termogravimetria (TG) é uma técnica bastante utilizada para a verificação da estabilidade térmica de um material em atmosfera e temperatura controladas, onde ocorre uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura.

A análise tem como princípio a obtenção de uma curva a TG, onde a amostra é acondicionada em recipiente e colocada em uma balança sob atmosfera controlada. Desta forma, efetua-se o aquecimento para a degradação da amostra. A partir da degradação da mesma, ocorre uma perda de massa e a balança registra a perda que é ilustrada pela curva de decomposição térmica (GALVÃO, 2007).

### **3.5.2 - Espectroscopia de absorção (UV/Vis)**

Espectrofotometria na região UV-VIS do espectro eletromagnético é uma das técnicas analíticas mais empregadas, em função de robustez, custo relativamente baixo e grande número de aplicações desenvolvidas. A determinação espectrofotométrica de espécies na região UV-VIS, pode usar reagentes para a conversão da espécie de interesse em uma forma que permita a medida de absorção de radiação com maior sensibilidade e/ou seletividade (ROCHA *et al.*, 2004).

Para Almeida (2007) oxidação de ácidos graxos poli-insaturados pode ser analisada pelo aumento da absorvidade molar na faixa do espectro ultravioleta que durante a oxidação, lipídeos contendo dienos ou polienos apresentam uma alteração na posição de suas duplas ligações, resultando da isomerização e conjugação. A formação de dienos e trienos é proporcional ao ganho de oxigênio e à formação de peróxidos durante os estágios iniciais de oxidação.

Os óleos vegetais mostram absorção em 210 nm devido às ligações duplas isoladas de carbono-carbono presentes nos óleos insaturados que fazem parte de

sua composição. Quando oxidados, os ácidos graxos apresentam insaturações conjugadas que mostram intensa absorção na região de 230 e 270 nm. Os dienos conjugados absorvem a 232 nm e, em um estado avançado de oxidação, formam compostos secundários, ou trienos, que absorvem a 270 nm (ÁVILA, 2010).

### 3.5.3 - Rancimat

O estudo da estabilidade oxidativa de óleos, gorduras e dos produtos a partir deles formulados é de fundamental importância para seu controle de qualidade, principalmente no que diz respeito a seu armazenamento.

O método utilizado para a determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel é a norma EN 14112 (ANEXO B) que utiliza o Rancimat para sua determinação. Vários autores relatam que o grande inconveniente na determinação da estabilidade oxidativa utilizando este método está no tempo de análise (GALVÃO, 2007), pois a mesma pode levar até dias para ser obtido o resultado.

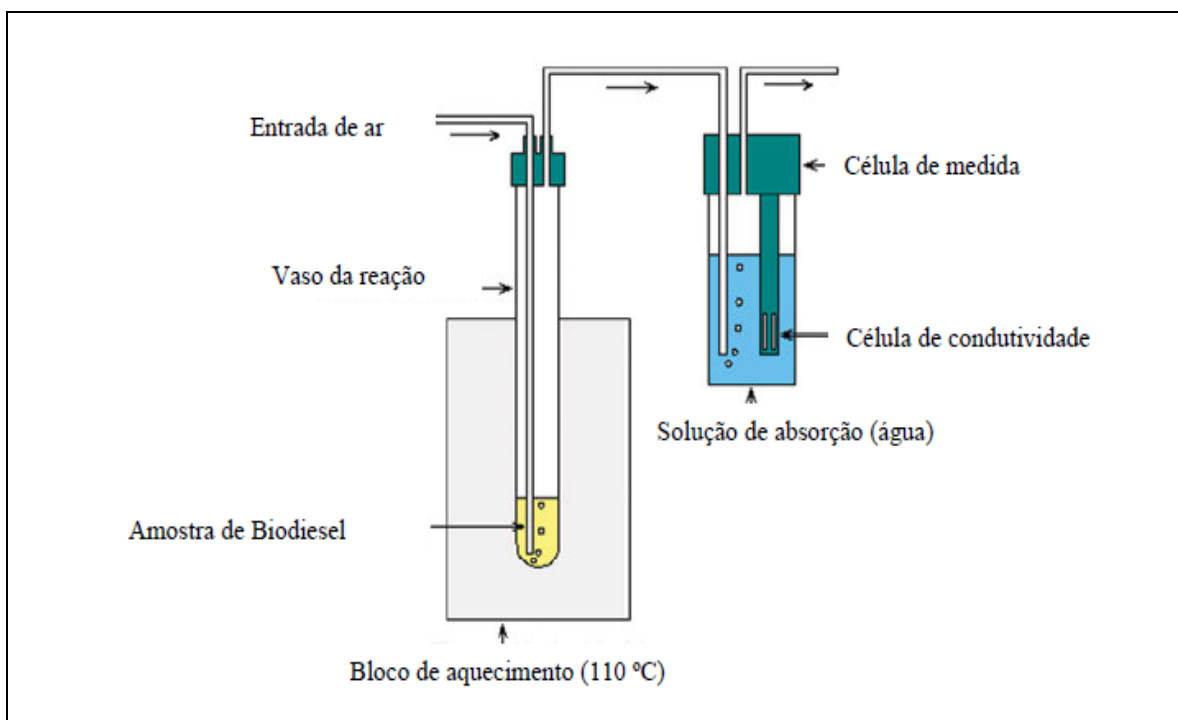


FIGURA 12 – Ensaio da análise pelo Rancimat. Fonte: Barreto, (2009).

## 4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

De acordo com os objetivos propostos nesta pesquisa, o presente trabalho foi realizado em cinco etapas principais, sendo que anteriormente ao início do experimento, foi realizado um teste para verificar a solubilidade do ácido tânico.

A primeira etapa consistiu na síntese do biodiesel de óleo de soja e na extração do LCC. A segunda etapa foi determinar por meio da análise em Rancimat qual a quantidade em ppm de LCC e de ácido tânico seria ideal para uso como antioxidante e que esse atendesse às especificações. A terceira etapa consistiu em avaliar a estabilidade térmica do biodiesel por termogravimetria. A quarta etapa realizou-se com a mistura dos antioxidantes ao biodiesel sintetizado e submissão das amostras à oxidação acelerada em estufa e oxidação prolongada em condições ambientais, reproduzindo o mais fielmente possível as condições do armazenamento real nas fábricas de produção de biodiesel. A quinta etapa do trabalho foi constituída pela determinação do grau de oxidação das amostras isentas e aditivadas com os antioxidantes.

Todo o procedimento experimental foi realizado no laboratório de química da UFT e as análises no Rancimat realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV da Universidade Federal do Piauí (UFPI). As análises térmicas foram realizadas no NUQUIMHE (Núcleo de Química de Heterociclos) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Os procedimentos metodológicos descritos na presente pesquisa tiveram como referência os trabalhos de Candeia (2008), Ferrari *et al.*, (2008) e Silva *et al.*, (2007).

### 4.1 - TESTE DE SOLUBILIDADE DO ÁCIDO TÂNICO

O teste de solubilidade foi realizado diluindo 1000 ppm de ácido tânico em três produtos: metanol, acetato de etila, “twin-80” (detergente sintético) e no próprio biodiesel. Para verificar se a diluição ocorreu de forma satisfatória as misturas foram analisadas em um turbidímetro de bancada microprocessado. Foram utilizadas misturas de aproximadamente 1000 ppm de AT nos solventes testados (0,02g em 20mL).

## 4.2 - PRIMEIRA ETAPA: PRODUÇÃO DO BIODIESEL E EXTRAÇÃO DO LCC NATURAL

Para a reação de transesterificação utilizou-se uma razão molar de 6:1 álcool/óleo com a utilização de 1% de catalisador sob agitação constante. O óleo de soja utilizado foi submetido à aquecimento a uma temperatura de 50°C a fim de facilitar a quebra das moléculas de triacilglicerídeo. Misturou-se posteriormente o metanol PA da marca (*Qhemis*) ao hidróxido de potássio KOH PA da marca (*Synth*) agitando-o constantemente com o objetivo de diluir as lentilhas do hidróxido de potássio e preparar a solução catalisadora para uso no meio reacional.

Com o óleo aquecido, a solução catalisadora preparada foi adicionada aos poucos e sob agitação constante durante 50 minutos. Ao final da reação, a mistura foi transferida para um funil de separação com o intuito de separar a fase leve (biodiesel) da fase pesada (glicerina) como mostra a figura 13. O biodiesel preparado a partir desta reação foi separado em frações para ser aditivado com os antioxidantes e realizado suas análises.

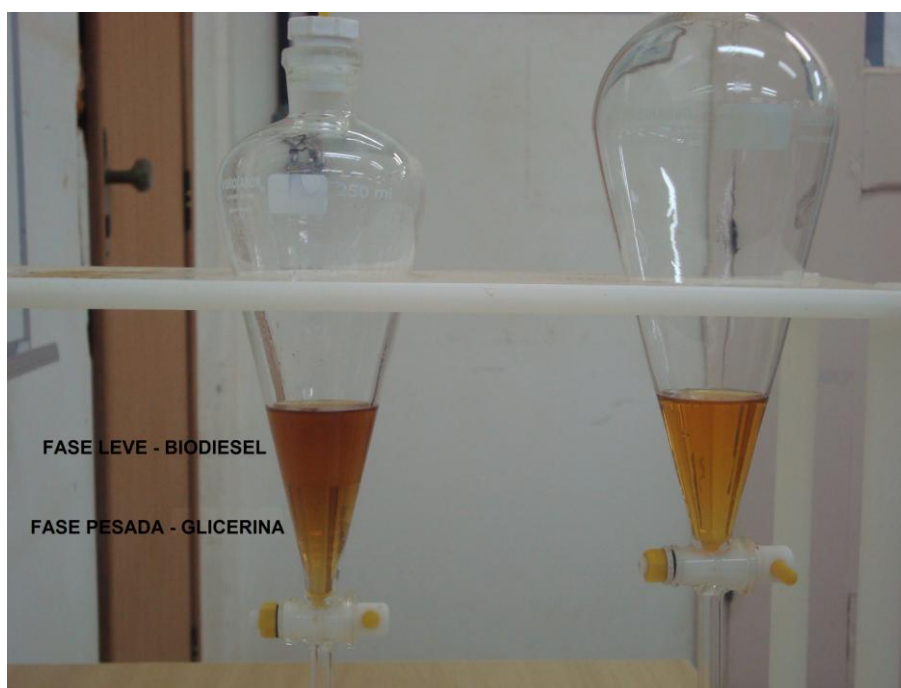


FIGURA 13 – Separação de fases do biodiesel. Foto: Danylo Mendes

As castanhas de caju utilizadas neste experimento foram adquiridas no município de Nova Rosalândia – TO, doadas por um agricultor local. A extração do LCC natural. Iniciou-se com a seleção das castanhas para retirada do líquido. Para facilitar a extração do LCC natural, as amêndoas das castanhas foram retiradas e o mesocarpo esponjoso foi triturado com o intuito de facilitar uma maior extração utilizando o solvente hexano PA da marca (*Qhemis*) que por polaridade arrasta o LCC natural existente no mesocarpo das castanhas submetidas ao processo de extração.

Para a extração do LCC natural foram confeccionados pequenos cartuchos contendo de 12g a 15 g de castanhas já cortadas para retirada do líquido. No *Soxhlet* foram inseridos a cada ciclo do solvente, dois cartuchos com as castanhas trituradas, posteriormente foi adicionado o solvente hexano.

Após a extração do LCC natural, a amostra foi colocada no evaporador rotativo TE – 210 da marca TECNAL acoplado ao banho termostaticado TE – 184 da marca TECNAL para evaporar e recuperar o solvente.

O LCC técnico utilizado neste trabalho foi cedido pela empresa Iracema que disponibilizou duas amostras do material como mostra a figura 14. As amostras cedidas foram coletadas em tanques próprios da empresa, junto às mesmas vieram os respectivos certificados de qualidade do produto (ANEXO C), além do certificado de especificação da biomassa (ficha técnica) apresentando informações gerais do produto (ANEXO D).



FIGURA 14 - Amostras de LCC – técnico.



### **4.3 - SEGUNDA ETAPA: DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE EM PPM DE LCC E ÁCIDO TÂNICO PARA USO COMO ANTIOXIDANTE**

Com o intuito de minimizar a quantidade do líquido da castanha de caju e ácido tânico usado como antioxidante, buscando reduzir custos dessa etapa no processo de produção, foi verificado qual quantidade em ppm atende às especificações para comercialização do produto. Uma análise prévia feita em Rancimat, nas concentrações entre 2000 e 5000 ppm mostrou a quantidade a ser utilizada como parâmetro neste trabalho. Os resultados obtidos foram aplicados nos experimentos subsequentes de oxidação.

### **4.4 - TERCEIRA ETAPA: AVALIAÇÃO DO BIODIESEL POR TERMOGRAVIMETRIA**

As curvas termogravimétricas foram obtidas em analisador térmico TA *Instrumentents*, modelo TGA Q5000, na razão de aquecimento de 10°C. min<sup>-1</sup>, em cadinho de alumina, atmosfera de ar, no intervalo de temperatura de 0 – 600°C, visando verificar o perfil da decomposição térmica das amostras aditivadas com os antioxidantes (LCC natural, LCC técnico e ácido tânico) sendo que também foi realizado o teste na amostra controle, isenta de antioxidante.

### **4.5 – QUARTA ETAPA: ADITIVAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIODIESEL COM ANTIOXIDANTES**

A mistura dos antioxidantes (LCC natural, LCC técnico e ácido tânico) ao biodiesel foi realizada usando uma chapa com agitação magnética. Em um Becker de 1000 ml foi adicionado 500 ml de biodiesel e 2000 ppm de LCC natural. A homogeneização ocorreu com o uso de agitação constante por cinco minutos. O mesmo procedimento foi realizado para a aditivação da amostra de biodiesel com o LCC técnico. Para a amostra aditivada com ácido tânico, o mesmo procedimento foi seguido, sendo usado 1000 ppm de ácido tânico. Posteriormente a esta etapa, um litro de cada amostra foi colocada nos recipientes confeccionados, que reproduzem a condição real de armazenagem. Os mesmos

foram submetidos a dois tipos de oxidação: uma oxidação acelerada que usou a estufa para degradação do mesmo e uma oxidação prolongada que submeteu as amostras às condições do ambiente (inverno e verão).

#### 4.5.1 - Oxidação acelerada em estufa

A amostra controle (isenta de antioxidante) e as amostras aditivadas com LCC natural, LCC técnico e ácido tânico foram colocadas em estufa sob condições controladas de temperatura (65°C) por um período de 12 dias como mostra a figura 15. As análises foram realizadas a cada quarenta e oito horas (dois dias), sendo determinado de todas as amostras o índice de acidez, dienos e trienos em dois comprimentos de onda, 232 e 270 nm pela técnica espectrofotométrica.



FIGURA 15 – Armazenagem das amostras em estufa. Foto: Danylo Mendes

#### 4.5.2 - Oxidação com armazenamento prolongado

A amostra controle (isenta de antioxidante) e as amostras aditivadas com LCC natural, LCC técnico e ácido tânico foram colocadas nos respectivos recipientes e dispostas às condições ambientais (inverno e verão) como mostra a figura 16. Essa forma de oxidação é um ensaio real que se tem nas indústrias de produção de biodiesel, uma vez que os tanques nas fábricas ficam expostos às condições de inverno e verão. As amostras foram expostas às condições descritas por um período de noventa dias (três meses), onde foram coletadas alíquotas a cada quinze dias e realizadas as análises. O período de armazenagem contempla o exigido pela ANP para uma nova certificação do biodiesel caso o mesmo não seja consumido ou comercializado. Foi determinado de todas as amostras o índice de acidez e determinação de dienos e trienos em dois comprimentos de onda 232 nm e 270 nm pela técnica espectrofotométrica.



FIGURA 16 – Amostras expostas às condições ambientais por três meses.

## 4.6 - QUINTA ETAPA: DETERMINAÇÃO DO GRAU DE OXIDAÇÃO DAS AMOSTRAS

As análises físico-químicas para o biodiesel produzido pela rota metílica foram realizadas de acordo com os padrões técnicos estabelecidos por órgãos competentes e também foram adotados os parâmetros pela Resolução nº 07/2008 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, que atualmente determina os padrões de qualidade nacional para o produto.

### 4.6.1 - Índice de Acidez

O índice de acidez revela o estado de conservação do óleo, este é definido como a massa (mg) de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres em um grama da amostra. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento, pela luz sendo que a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre (MORETTO *et al.*, 1986).

Foram pesados 7 g da amostra de biodiesel em um erlenmeyer de 250 ml e adicionados 20 mL de álcool etílico comercial previamente neutralizado com uma solução de hidróxido de potássio 0,1 N. Em seguida, 2 gotas de indicador fenolftaleína foram adicionadas e tituladas com solução de KOH 0,1 N até atingir a coloração rósea por um período de 20 segundos.

### Cálculos

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V \times f \times 56,11}{m} \quad (\text{Equação. 1})$$

onde:

$V$  = volume (mL) de solução de KOH a 0,1 N gasto na titulação solução;

$f$  = fator da solução de hidróxido de potássio;

$m$  = massa em (g) da amostra de biodiesel.

#### 4.6.2 - Espectroscopia de absorção eletrônica (UV/VIS)

Todas as amostras de biodiesel aditivadas foram acompanhadas de análises espectrofotométricas durante o processo de armazenagem, onde se utilizou um espectrofotômetro UV/Vis na UFT/Labquim, marca (*Hach*), modelo DR 5000, como mostra a figura 17, cujas análises foram realizadas nos comprimentos de onda de 232 nm e 270 nm, com cubeta de quartzo de um cm<sup>3</sup> de caminho óptico.



FIGURA 17 – Espectrofotômetro DR 5000. Foto: Danylo Mendes

As amostras foram dispostas nas cubetas e colocadas no carrossel do equipamento para realização da análise. Para o início da análise escolheu-se o comprimento de onda ao qual as amostras seriam submetidas. Desta forma, o espectrofotômetro procedeu com a leitura das cubetas para determinação dos respectivos resultados das amostras aditivadas ou não.



### 4.6.3 - Rancimat

Este método de teste consiste na determinação da estabilidade de oxidação de óleos, gorduras e biodiesel. A figura 18 mostra o equipamento Rancimat 873, da marca *Metrohm*, usado para determinar a estabilidade oxidativa.



FIGURA 18 - Rancimat para biodiesel - Metrohm 873. Fonte: Figueiredo, (2009).

Para a determinação da quantidade ideal em ppm de antioxidante a ser usado neste experimento, foi realizado uma série de análises onde se buscava conhecer a atividade do material que seria usado para tal propósito. Foram realizadas algumas misturas em concentrações diferentes para o LCC técnico e natural (2000, 3000, 4000 e 5000 ppm) para ambas as amostras. Para o ácido tânico, além destas citadas, foram testadas outras duas concentrações, 500 e 1000 ppm.

Gondim (2009) descreve o método da análise do Rancimat onde uma amostra de 3g é exposta a um fluxo de ar purificado (10L/h) a uma temperatura, de 110°C. Esta amostra é submetida a uma avaliação de resistência à oxidação que promove um envelhecimento acelerado. O fluxo de ar que passa pela amostra, arrasta os produtos voláteis da oxidação e borbulham os mesmos em água deionizada que está em constante monitoramento de sua condutividade, quando a condutividade chega ao ponto máximo fica definido o chamado período de indução que é o rápido aumento da taxa de oxidação.

## 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados os resultados, bem como a discussão para cada um deles de acordo com a metodologia aplicada.

Primeiramente, serão descritos os resultados referentes ao teste aplicado para verificar a solubilidade do AT usado como antioxidante para o biodiesel. Os mesmos são apresentados na forma de um quadro, com o intuito de realizar uma comparação das vantagens e desvantagens dos solventes testados para a referida diluição.

Em seguida o resultado da síntese do biodiesel e extração do LCC, é apresentado descrevendo o aprimoramento desta etapa para uso das mesmas neste experimento.

Posteriormente, serão apresentados os resultados da aplicação e uso do LCC natural, técnico e do ácido tânico como antioxidante para biodiesel na forma de tabela, possibilitando uma comparação dos valores encontrados e da eficiência de cada composto.

A partir do teste de aplicação dos antioxidantes em Rancimat, são apresentados os resultados da avaliação termogravimétrica para todas as amostras de biodiesel aditivadas com o LCC natural, técnico, ácido tânico e amostra controle isenta de antioxidante. Os mesmos são apresentados em forma de tabela contribuindo para uma comparação dos resultados encontrados.

Por fim, serão apresentados os resultados experimentais obtidos nas diferentes condições de oxidação estudada. Estes aparecem na forma de tabelas e gráficos, representando a variação do índice de acidez e formação de peróxidos, hidroperóxidos e cetonas insaturadas por meio da análise espectrofotométrica para estabelecer uma comparação da eficiência de cada um dos compostos, determinando desta forma o grau de oxidação das amostras analisadas.

## 5.1 - TESTE DE SOLUBILIDADE DO ÁCIDO TÂNICO

Para iniciar a realização deste experimento, o ácido tânico usado neste trabalho passou por um teste de solubilidade, a fim de facilitar sua aplicação quando do uso como antioxidante ao biodiesel. Utilizou-se um turbidímetro de bancada microprocessado para verificar a dissolução do ácido tânico nos solventes testados. O ácido tânico foi testado em três produtos: metanol, acetato de etila, twin-80 e no próprio biodiesel (Quadro 01).

QUADRO 01 - Vantagens e desvantagens dos produtos testados para diluição do ácido tânico e resultados da análise em turbidímetro.

Produtos	Vantagens	Desvantagens	Resultado turbidímetro
Metanol	É um insumo aplicado na produção do biodiesel; Apresenta boa solubilidade ao ácido tânico; É um produto relativamente de baixo custo;	Toxicidade mais elevada; Produzido a partir de origens fósseis;	1,52 NTU
Acetato de Etila	Apresenta boa solubilidade ao ácido tânico; É um éster simples; É um ótimo solvente;	Apresenta alta volatilidade; Custo elevado de produção;	0.72 NTU
Twin-80	É um produto de baixo custo; É um produto atóxico;	Não apresenta boa solubilidade ao ácido tânico; Alta viscosidade;	37 NTU
Biodiesel	Utilização direta do mesmo para diluição evitando uso de outros solventes;	Não apresenta boa solubilidade ao ácido tânico;	82 NTU

O resultado apresentado no (Quadro 01) mostra que a melhor diluição do ácido tânico ocorreu no acetato de etila com 0,72 NTU (Unidade Nefelométrica de turbidez), o metanol segue como uma boa opção para diluição do ácido tânico com um resultado de 1,52 NTU e o twin que possui uma característica própria de turbidez, não apresentou um resultado satisfatório 37 NTU. No biodiesel a



turbidez foi de 82 NTU. Visualmente, não observou-se a diluição do ácido tânico em duas substâncias: biodiesel e twin-80.

O fabricante do turbidímetro relata em seu manual que para encontrar valores ótimos de turbidez, estes devem ser abaixo de 1 NTU, assim sendo, os resultados para o acetato de etila e metanol demonstraram-se eficientes para a diluição do ácido tânico nos respectivos solventes.

## **5.2 – SÍNTESE DO BIODIESEL E EXTRAÇÃO DO LCC**

Todas as etapas de produção do biodiesel deste experimento ocorreram de forma satisfatória. Utilizou-se um biodiesel de soja sintetizado no laboratório de química da UFT. A partir da obtenção do B-100 de soja via metílica foi possível desenvolver as outras etapas deste experimento. Não foi realizada nenhuma avaliação inicial quanto à qualidade do biodiesel produzido, uma vez que o foco deste experimento é a eficiência dos antioxidantes.

A extração do LCC natural para aplicação do mesmo como antioxidante foi realizada não levando em consideração o rendimento de LCC natural oriundo das castanhas e sim, a quantidade em volume do composto, que atendesse a necessidade do trabalho. Durante o procedimento observou-se que para uma melhor extração não havia necessidade de o solvente realizar dois ou mais ciclos no extrator, uma vez que com somente um ciclo era suficiente para retirar todo o LCC contido nas castanhas.

O mesocarpo esponjoso das castanhas de caju foi preparado para a extração e a forma como as mesmas foram preparadas, favoreceram no desempenho do solvente, facilitando a penetração e melhorando a extração.

## **5.3 – USO DO LCC NATURAL E TÉCNICO COMO ANTIOXIDANTE**

Para a realização deste trabalho uma avaliação prévia da quantidade ideal de antioxidante a ser testado, tinha que ser determinada. Como descrito na parte experimental, as amostras de biodiesel foram aditivadas com os antioxidantes a serem testados nesta pesquisa. Os gráficos correspondentes à estabilidade

oxidativa ou PI (período de indução) das amostras aditivadas com LCC natural e técnico são apresentados no anexo F.

O resultado encontrado para a amostra isenta de antioxidante (amostra controle) foi de 5,31 horas de PI, a mesma é apresentada no anexo E. Lutterbach *et al.*, (2006) encontrou para o biodiesel metílico de soja 0,17 horas PI, um valor muito abaixo do PI encontrado no biodiesel deste experimento. Ferrari *et al.*, (2009), encontrou para o biodiesel etílico de girassol 1,10 horas de estabilidade. Observa-se que todos os resultados apresentaram períodos de indução bem abaixo do especificado pela ANP que determina o mínimo de 6 horas a 110°C. Desta forma, fica claro que é necessária a adição de antioxidante ao biodiesel para que esse valor no PI aumente para o mínimo exigido pelo órgão regulador de qualidade do biodiesel no país.

Para o teste com o biodiesel aditivado com LCC natural, diferentes concentrações variando de 2000 a 5000 ppm foram aplicadas no biodiesel e as amostras submetidas a análise em Rancimat.

A amostra aditivada com 2000 ppm de LCC natural apresentou um resultado de 7,78 horas, o que demonstra que o composto tem uma boa resposta para aumentar o PI em biodiesel de soja. Araújo *et al.*, (2010), encontrou para o biodiesel de garapara (*Dipteryx lacunifera* Ducke), isento de antioxidante o valor de 2,97 horas de PI. Ao adicionar 2000 ppm de LCC natural, obteve-se um aumento gradual no PI para 6,02 horas, mostrando a eficácia do produto frente ao processo oxidativo, o que viabiliza seu uso como antioxidante. O PI encontrado por Araújo *et al.*, (2010) no biodiesel de garapara (*Dipteryx lacunifera* Ducke) aditivado com LCC natural foi menor que o valor encontrado neste experimento, mas ambos atendem ao limite estabelecido pela ANP.

Uma amostra aditivada com 3000 ppm de LCC natural foi analisada em Rancimat e a resposta obtida mostra um resultado de 4,60 horas, o que não corresponde com o valor esperado, deixando o mesmo fora de especificação. Esse resultado pode ter ocorrido devido alguma contaminação da amostra ou falha na homogeneização da amostra ao LCC.

A amostra aditivada com 4000 ppm de LCC natural foi analisada e o valor encontrado mostra que o LCC é um excelente aditivo para ser incrementado ao biodiesel. O valor encontrado para a amostra foi de 6,98 horas de PI, este

resultado é inferior ao encontrado na amostra aditivada com 2000 ppm de LCC natural neste mesmo trabalho. Vale ressaltar que para ambas as quantidades de LCC utilizadas, os valores de PI atenderam às especificações exigidas pela ANP.

O que se busca com esta variação na concentração de ppm do material utilizado como antioxidante é encontrar a quantidade mínima que atenda aos parâmetros de qualidade exigidos pelo órgão regulador dos biocombustíveis. De acordo com Lomonaco *et al.*, (2012) há um limite para o uso de antioxidantes, em que um aumento na concentração não implica em um aumento do desempenho destas substâncias.

A amostra aditivada com 5000 ppm de LCC natural obteve um resultado bastante expressivo, pois o mesmo é superior ao valor de 6 horas regulamentado pela ANP na resolução 07 de 2008. O valor encontrado foi de 7,59 horas, sendo semelhante ao resultado encontrado por Araújo *et al.*, (2010) no biodiesel de garampara (*Dipteryx lacunifera* Ducke), onde o mesmo apresenta PI no valor de 8,5 horas para a concentração de 5000 ppm de LCC natural.

Os resultados apresentados para as amostras aditivadas com 4000 e 5000 ppm de LCC natural respectivamente, são bem superiores ao valor de PI exigido pela ANP, desta forma, o uso do LCC natural em concentrações superiores a de 2000 ppm não se torna necessária, apesar de o valor encontrado na amostra ter sido superior as demais concentrações, a quantidade de 2000 ppm favorece ao aumento do período de indução e alcança o mínimo de 6 horas exigido pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP).

A partir desses resultados, a concentração de 2000 ppm foi adotada para os demais testes oxidativos neste trabalho.

A aplicação do LCC técnico como antioxidante em biodiesel também se mostrou bastante satisfatória, tendo em vista os resultados apresentados pelo teste realizado no Rancimat. O procedimento realizado para avaliar o potencial do LCC técnico como antioxidante foi o mesmo usado para o LCC natural, variando a concentração entre 2000 e 5000 ppm do composto nas amostras a serem analisadas.

A amostra aditivada com 2000 ppm de LCC técnico, apresentou um resultado de 6,72 horas de PI, esse atende às especificações regulamentadas pela ANP.

Comparando o resultado encontrado nesta amostra com a amostra aditivada com 2000 ppm de LCC natural, verificou-se que o LCC técnico apresenta resultado inferior ao do composto *in natura*, o que não o desqualifica como uma proposta para uso como antioxidante em biodiesel, mas apresenta resultado que pode ser correlacionado com o encontrado no trabalho de Araújo *et al.*, (2010) para o biodiesel de garrapa (6,02 horas).

Bastos *et al.*, (2011), estudando a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja aditivado, encontrou resultados insatisfatórios de períodos de indução – de 4,45 a 4,80 para 2000 e 3000 ppm. O autor testava extrato etanólico de buriti (*Mauritia flexuosa*), outro aditivo natural, e não LCC, mas essa comparação serve para reforçar a eficiência do LCC como antioxidante, pois o produto encontra-se em estado bruto, sem nenhum processo de isolamento de substâncias específicas que atuam na oxidação.

A amostra aditivada com 3000 ppm de LCC técnico apresenta um PI significativo, alcançando um valor de 9,30 horas, esse resultado reafirma a possibilidade de uso do LCC como antioxidante tendo em vista a disponibilidade do produto em nosso país. A referida amostra quando comparada a amostra de 3000 ppm de LCC natural demonstra uma boa atividade, pois a mesma apresenta uma maior quantidade de cardanol, substância que confere ao biodiesel um excelente resultado e está presente em grande quantidade no LCC técnico.

Para a amostra analisada com 4000 ppm de LCC técnico, a mesma teve como resultado de PI, 10,02 horas, demonstrando que o LCC é um bioaditivo de extrema importância e uma alternativa promissora frente a prevenção no processo de oxidação em biodiesel.

Para Oliveira *et al.*, (2009), os aditivos são moléculas extremamente especiais, sendo utilizados para conferir certas qualidades que o produto original não tem. O LCC tem se mostrado como um aditivo bastante especial pelos resultados apresentados, pois tem conferido ao biodiesel excelentes períodos de indução o que reflete diretamente na melhoria do armazenamento do biodiesel, impedindo que este sofra com o processo de degradação oxidativa.

Apesar de o resultado para a amostra aditivada com 4000 ppm de LCC natural (6,98 horas) ter obtido um valor inferior ao encontrado na amostra com LCC técnico, ambas as amostras obtiveram um aumento no PI e ficaram dentro

dos padrões estabelecidos. Isso se deve ao fato de os compostos atuarem de forma a melhorar a qualidade do biodiesel.

A amostra aditivada com 5000 ppm de LCC técnico, mostra um resultado de 10,57 horas de PI. O resultado apresentado é bem superior ao valor de PI exigido pela ANP, desta forma, o uso do LCC técnico em concentrações superiores a 2000 ppm não se torna necessária, uma vez que essa quantidade favorece ao aumento do PI e alcança o mínimo de 6 horas exigido pelo órgão regulador dos biocombustíveis. A tabela 3 mostra uma comparação entre os valores em horas do período de indução das amostras aditivadas com LCC natural e LCC técnico.

TABELA 3 – Período de Indução das amostras com LCC natural e técnico

Período de Indução das amostras aditivadas com LCC natural e técnico		
Amostra	Período de Indução (h)	
	LCC natural	LCC técnico
B100 Soja (controle)	5,31	5,31
B100 Soja + 2000 ppm	7,78	6,72
B100 Soja + 3000 ppm	4,60	9,30
B100 Soja + 4000 ppm	6,98	10,02
B100 Soja + 5000 ppm	7,59	10,57

Os resultados encontrados estão resumidos na tabela 3 e mostram que as amostras aditivadas com LCC técnico obtiveram de forma geral melhor resultado de PI que as amostras aditivadas com LCC natural. Esses resultados reafirmam a possibilidade de uso do LCC como antioxidante.

De acordo com Mazzetto, *et al.*, (2009), o parque industrial do agronegócio do caju no Brasil é composto por 12 empresas (8 no Ceará, 3 no Rio Grande do Norte e 1 no Piauí) e concentra-se na exportação da amêndoa de castanha de caju (ACC). Juntas, essas empresas têm capacidade de processar até 360 mil toneladas/ano de castanha, gerando 70 mil toneladas de amêndoas e 45 mil toneladas de LCC por ano.

Outro fator que deve ser levado em consideração no uso do LCC como antioxidante é o baixo custo do produto, além disso, o país tem condições para atender a demanda da produção de biodiesel, devido a grande disponibilidade de

LCC. O aditivo apresentou excelentes resultados nesta pesquisa para melhorar significativamente o período de indução (PI) em biodiesel metílico de soja.

#### 5.4 – USO DE ÁCIDO TÂNICO COMO ANTIOXIDANTE

A aplicação do ácido tânico como antioxidante em biodiesel também se mostrou bastante satisfatória tendo em vista os resultados apresentados pelo teste realizado no Rancimat. O procedimento realizado para avaliar o potencial do ácido tânico como antioxidante foi o mesmo usado para o LCC natural e técnico. Entretanto, a variação na concentração do AT foi entre 500 e 5000 ppm, diferentemente da quantidade aplicada ao LCC nas amostras analisadas.

Os resultados das amostras analisadas são apresentados na tabela 4, e os gráficos referentes às amostras aditivadas com AT são apresentados no anexo G. A amostra aditivada com 500 ppm de ácido tânico apresentou um resultado de 4,17 horas de PI, o mesmo não atende às especificações regulamentadas pela ANP, mas não desqualifica o composto como uma proposta de uso para melhorar a estabilidade a oxidação de biodiesel.

TABELA 4 – Período de Indução das amostras com ácido Tânico

Período de Indução das amostras aditivadas com AT	
Amostra	Período de Indução (h)
B100 Soja (amostra controle)	5.31
B100 Soja + 500 ppm AT*	4.17*
B100 Soja + 1000 ppm AT*	8.27*
B100 Soja + 2000 ppm AT	14.63
B100 Soja + 3000 ppm AT	18.21
B100 Soja + 4000 ppm AT	20.30
B100 Soja + 5000 ppm AT	20.96

\* amostra de biodiesel sintetizada para teste de 500 e 1000ppm de ácido tânico

Nas as amostras aditivadas com quantidades acima de 1000 ppm de ácido tânico apresentaram resultados satisfatórios, que fazem do AT um composto com boa resposta frente ao processo de oxidação de biodiesel. A amostra aditivada com 1000 ppm de AT obteve uma resposta de 8,27 horas de PI, resultado este que comprova sua excelente atividade na prevenção a oxidação de biodiesel.

A tabela 4 também apresenta os períodos de indução das amostras aditivadas com AT. Esta pesquisa tinha como parâmetro inicial de análise 2000 ppm dos compostos avaliados: AT, LCC natural e LCC técnico.

Diante do resultado apresentado pelo AT na concentração de 2000 ppm, valor esse que é o dobro do padrão exigido pela ANP, foi sintetizado um novo biodiesel para fazer uma avaliação em concentrações menores (500 e 1000 ppm).

Desta forma, o resultado apresentado para a amostra controle de 5,31 horas é superior ao expresso pela amostra com 500 ppm de 4,17 horas, uma vez que são de biodieseis diferentes. Apesar de a amostra com 500 ppm não obter um resultado que atenda às especificações, este pode ser incrementado a outros compostos a fim de elevar o PI em biodiesel de soja.

A avaliação na concentração de 1000 ppm obteve um PI de 8,27 horas e atendeu às especificações para este ítem de qualidade. A quantidade de AT que pode ser aplicada como antioxidante em biodiesel fica em torno de 500 e 1000 ppm.

A partir desses resultados, a concentração de 1000 ppm foi adotada para os demais testes oxidativos neste trabalho.

## **5.5 – AVALIAÇÃO DO BODIESEL POR TERMOGRAVIMETRIA (TGA)**

A partir da determinação da quantidade ideal de antioxidante para ser utilizado na aditivação das amostras, - 1000 ppm para o ácido tânico e 2000 ppm para o LCC técnico e natural - foi realizada uma avaliação do perfil térmico de decomposição que as referidas amostras apresentaram. As curvas com todos os dados das análises estão disponíveis no anexo H.

Todas as amostras avaliadas apresentaram duas etapas de decomposição, ou seja, duas perdas de massa, sendo que para Silva *et al.*, (2010) a primeira etapa de perda de massa nas curvas de TGA dos biodieseis é atribuída à volatilização dos ésteres metílicos.

De acordo com Gondim (2009) a temperatura inicial de uma decomposição térmica é aquela que sofre variação de massa e é detectada pela balança. A temperatura final é aquela no qual não há mais variação de massa, o que corresponde ao término da decomposição do estágio. Para vários autores

(GALVÃO, 2007; ALMEIDA, 2007; REDA *et all* 2010) a temperatura inicial de primeira perda de massa é um indicativo da estabilidade térmica do biodiesel

A tabela 5 compara os resultados encontrados na avaliação termogravimétrica para cada amostra aditivada com os compostos. A partir dos resultados apresentados percebe-se que a amostra controle (isenta de antioxidante) obteve a menor temperatura de decomposição inicial (92,13°C) demonstrando que este biodiesel é mais volátil, possuindo uma menor estabilidade térmica que as outras amostras avaliadas.

TABELA 5 – Análise termogravimétrica do biodiesel aditivado com os antioxidantes

Amostras	Etapa 1				Etapa 2			
	Ti °C	Tf °C	Pm %	DTG °C	Ti °C	Tf °C	Pm %	DTG °C
Controle	92,13	256,61	70,69	209,54	256,61	488,02	28,21	315,03
LCC Nat.	113,12	258,88	85,08	219,74	258,88	471,57	14,22	305,39
LCC Téc.	113,12	252,64	83,74	214,64	252,64	441,51	15,30	300,28
AT	102,91	263,42	82,09	216,34	263,42	461,93	16,98	311,63

Ti° C – Temperatura Inicial de Decomposição; Tf° C – Temperatura Final de Decomposição

Pm% – Perda de Massa; DTG° C – Derivada da termogravimetria

A temperatura de decomposição inicial das demais amostras é superior ao valor encontrado para a amostra controle, o que indica que quando da adição de um composto com ação antioxidante este eleva sua temperatura de decomposição inicial, proporcionando uma maior estabilidade térmica.

Dos compostos avaliados, o LCC natural e técnico demonstraram uma maior temperatura de decomposição inicial (113,12°C) para ambas as amostras, indicando uma maior estabilidade térmica. O ácido tânico demonstrou uma temperatura intermediária (102,91°C), sendo este também, um composto com ação antioxidante comprovada de acordo com os resultados encontrados.

A menor perda de massa foi encontrada para a amostra controle (70,69%), pois a mesma é composta somente por biodiesel sem a adição de qualquer composto, permitindo desta forma uma fácil volatilização dos ésteres presentes.

A diferença de perda de massa encontrada para as demais amostras, está relacionada a composição dos aditivos incrementados ao biodiesel. O AT obteve



uma perda de massa de 82,09% deixando claro que a adição de um composto ao biodiesel aumenta sua perda de massa quando avaliado por TGA.

Devido a composição do LCC técnico e natural, estes apresentaram uma perda de massa de 83,74% e 85,08% respectivamente, pois a maior perda é verificada para as amostras aditivadas, e está relacionada à volatilização dos aditivos utilizados.

## **5.6 – ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO BODIESEL SOB DEGRADAÇÃO TÉRMICA**

Determinada a quantidade de antioxidante - 1000 ppm para o ácido tânico e 2000 ppm para o LCC - foram separadas amostras de biodiesel e aditivadas com as respectivas quantidades determinadas após o teste em Rancimat. As amostras de biodiesel foram submetidas à degradação térmica em estufa com temperatura controlada de 65°C por um período de doze dias, sendo as análises realizadas a cada quarenta e oito horas (dois dias). Foi quantificado de todas as amostras o índice de acidez, determinação de dienos e trienos em dois comprimentos de onda (232 e 270 nm) pela técnica espectrofotométrica.

Nesta etapa do trabalho quatro amostras foram submetidas à degradação térmica sob condições controladas: amostra controle, uma com 2000 ppm de LCC natural, outra com 2000 ppm de LCC técnico e uma amostra com 1000 ppm de ácido tânico.

A avaliação da acidez de todas as amostras foi realizada seguindo as orientações descritas no livro de Moretto *et al.*, (1986) “Óleos e Gorduras Vegetais – Processamento e Análises”. A evolução dos resultados é apresentada na tabela 6, onde mais uma vez fica evidente que os compostos analisados neste experimento são essenciais na prevenção e controle do processo oxidativo em biodiesel de soja.

TABELA 6 – Índice de acidez das amostras aditivadas com os antioxidantes sob condições controladas

Amostras	Acidez mg/g							
	15/mai	17/mai	19/mai	21/mai	23/mai	25/mai	27/mai	Dif. Ac.
Controle	0,15	0,22	0,22	0,37	0,37	0,44	0,52*	0,37
LCC N 2000 ppm	0,37	0,37	0,42	0,44	0,52*	0,59*	0,74*	0,37
LCC T 2000 ppm	0,15	0,15	0,22	0,22	0,37	0,37	0,52*	0,37
AT 1000 ppm	0,30	0,37	0,37	0,37	0,44	0,59*	0,66*	0,36

\* Fora de especificação; Dif. AC = Diferença de acidez.

A resolução nº 07 de 2008 da ANP regulamenta que o índice de acidez deve ser no máximo 0,50 mg KOH/g e o que se observa na tabela 6 é que para a amostra controle a acidez variou de 0,15 mg KOH/g no início da degradação para 0,52 mg KOH/g próximo ao final do período de doze dias. Para a amostra aditivada com LCC natural houve um aumento na acidez, saltando de 0,37 mg KOH/g para 0,74 mg KOH/g, deixando esta amostra fora de especificação para este item de qualidade. A amostra aditivada com LCC técnico obteve a mesma variação que a amostra controle descrita acima, e a amostra com ácido tânico variou de 0,30 mg KOH/g para 0,66 mg KOH/g.

O LCC natural e o AT possuem uma acidez inicial elevada, característica própria do produto devido a grande presença de ácido anarcádico no LCC e do caráter ácido do AT, o que reflete diretamente no valor final de acidez encontrado.

De acordo com Barreto (2009), a acidez de um óleo ou biodiesel está diretamente relacionada à quantidade de ácidos graxos livres presentes nele. Essa acidez decorre da hidrólise parcial dos acilglicerídeos, podendo variar conforme sua natureza, qualidade da fonte, do processamento e as condições de armazenagem dos mesmos. Desta forma, o índice de acidez revela o estado de conservação do óleo ou biodiesel, sua decomposição é acelerada pelo aquecimento, pela luz sendo que a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres.

A elevação na acidez ocorrida nas amostras deste experimento estão relacionadas a exposição das mesmas ao aquecimento na estufa e ao caráter ácido dos aditivos testados o que gera a formação de ácidos graxos livres. De acordo com Machado (2010) isso se deve ao fato de o biodiesel derivado do óleo de soja possuir uma maior percentagem de ácidos graxos insaturados em sua estrutura, como por exemplo, o ácido linoleico (18:2) e linolênico (18:3).

O gráfico 1 apresenta a evolução dos resultados da acidez para todos os antioxidantes analisados. Deve ser ressaltado que a diferença da acidez inicial e final citadas na tabela 6 apresentaram em média a mesma variação nos valores para todos os compostos, indicando um processo de oxidação semelhante. Mesmo com alguns resultados fora de especificação ao final da avaliação, os compostos testados demonstram em geral boa atividade.

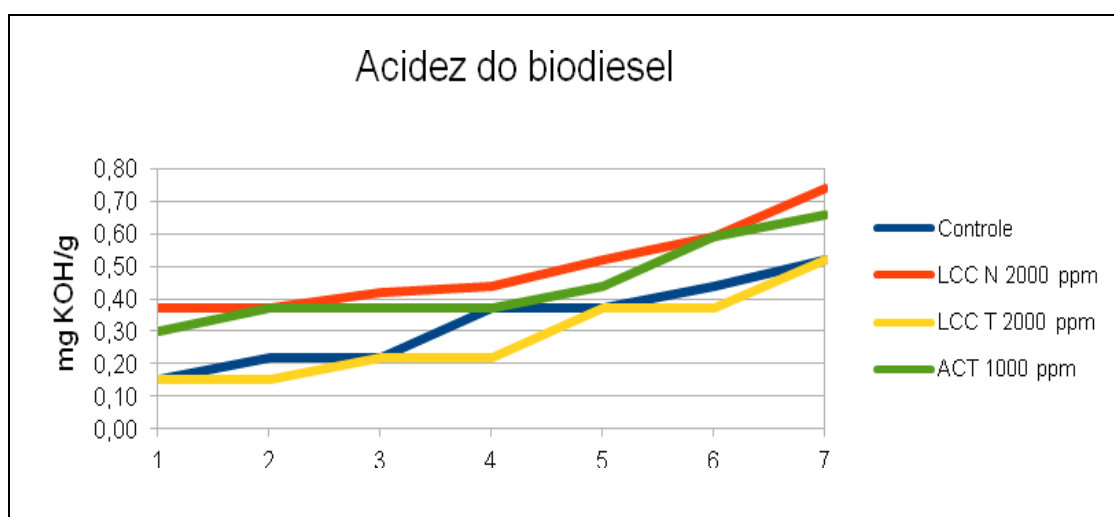


GRÁFICO 1 – Evolução do índice de acidez das amostras de biodiesel aditivadas com os antioxidantes sob condições controladas

A avaliação no espectrofotômetro foi realizada em dois comprimentos de onda diferentes 232 e 270 nm. De acordo com Fernandes *et al.*, (2011) quando ocorre um aumento na intensidade da absorção nos comprimentos de ondas 232 nm é devido à presença dos peróxidos e hidroperóxidos e em 270 nm é proveniente das acetonas insaturadas. Isto porque os produtos da oxidação (dienos conjugados em 232 nm e trienos conjugados ou compostos secundários em 270 nm) se apresentam em espectros característicos na região ultravioleta (FERRARI *et al.*, 2009).

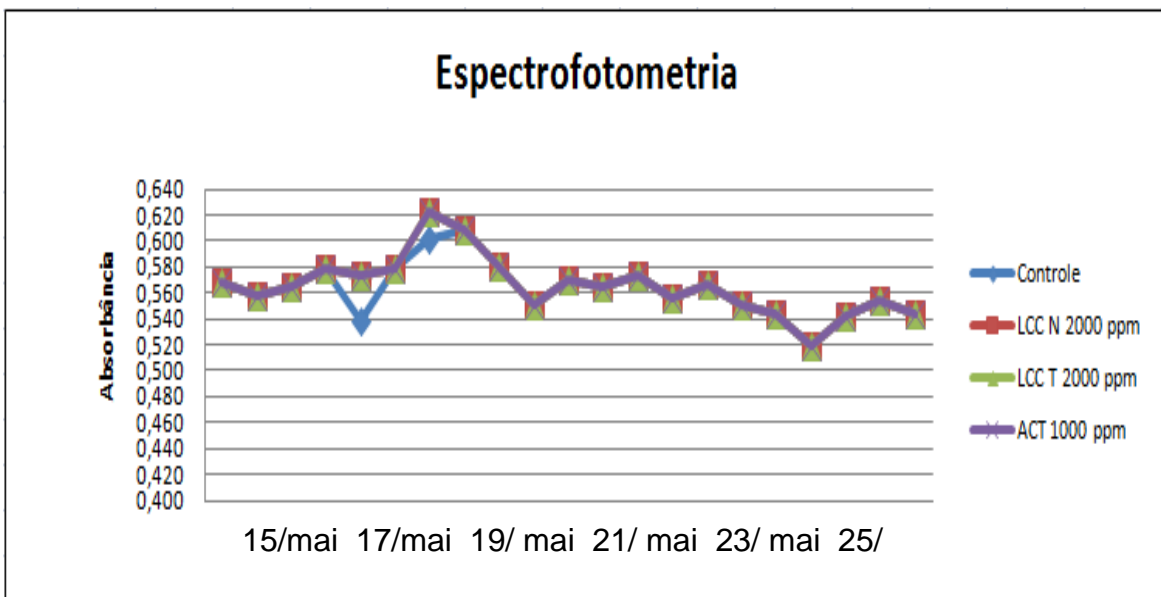


GRÁFICO 2 – Evolução espectrofotométrica a 270 nm das amostras de biodiesel aditivadas com os antioxidantes sob condições controladas

Os resultados encontrados nas amostras avaliadas neste experimento não apresentaram variação na intensidade da absorção a 232 nm, indicando que não foi detectada a presença de peróxidos e hidroperóxidos. Na avaliação a 270 nm a variação na intensidade da absorção não demonstra a formação de compostos como acetonas insaturadas, pois a análise manteve-se estável como apresentado.

Os resultados encontrados na espectrofotometria durante o armazenamento em estufa não apresentaram variação. Isso pode se justificar pelo tipo de condição a que as amostras foram submetidas. Tais resultados podem ter sido encontrados devido a interferência apenas da temperatura, que não é o único fator responsável por alterar o biodiesel, pois o mesmo pode alterar-se na presença de outras condições ambientais como ar, luz e umidade.

Além disso, o tratamento empregado buscou reproduzir a condição real de armazenagem, ou seja, em vaso fechado, não exposto a todas as condições ambientais.

## **5.7 – ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DURANTE ARMAZENAMENTO PROLONGADO**

Determinada a quantidade de antioxidante - 1000 ppm para o ácido tânico e 2000 ppm para o LCC - foram separadas amostras de biodiesel e aditivadas com as respectivas quantidades determinadas após o teste em Rancimat. As amostras de biodiesel foram submetidas a degradação sob condições ambientais (inverno e verão) por um período de noventa dias, sendo que as análises eram realizadas a cada quinze dias. Foi determinado de todas as amostras o índice de acidez, determinação de dienos e trienos em dois comprimentos de onda (232 e 270 nm) pela técnica espectrofotométrica.

Nesta etapa do trabalho quatro amostras foram submetidas a degradação sob condições ambientais (inverno e verão): amostra controle, uma com 2000 ppm de LCC natural, outra com 2000 ppm de LCC técnico e uma amostra com 1000 ppm de ácido tânico.

Na avaliação do índice de acidez das amostras degradando sob condições ambientais (tabela 7), pode-se verificar que a maioria dos compostos apresentou resultados que atendem às especificações da ANP, uma vez que o valor máximo determinado pela Agência é de 0,50 mg KOH/g.

A amostra controle manteve seus resultados dentro das especificações ao longo da degradação sob condições ambientais, variando de 0,15 mg KOH/g para 0,44 mg KOH/g. A amostra aditivada com LCC natural apresentou resultados fora dos padrões exigidos pela ANP nas quatro últimas análises. A amostra com LCC técnico obteve excelentes resultados para a acidez, variando de 0,15 mg KOH/g para 0,34 mg KOH/g. A amostra aditivada com ácido tânico também apresentou resultados satisfatórios, variando a acidez de 0,15 mg KOH/g para 0,34 mg KOH/g, demonstrando a eficiência de todos os compostos testados neste experimento.

Uma observação que deve ser ressaltada é a diferença da acidez inicial e final (tabela 7) que apresenta a variação ocorrida nos valores de acidez para todos os compostos, indicando que o processo de oxidação não afetou as amostras testadas. Mesmo com alguns resultados fora de especificação para a

amostra de LCC natural ao final da avaliação, os compostos testados demonstraram-se eficientes.

TABELA 7 – Índice de acidez das amostras aditivadas com os antioxidantes sob condições ambientais

Amostras	Acidez mg/g							
	15/mai	30/mai	14/jun	29/jun	14/jul	29/jul	13/ago	Dif. Ac
Controle	0,15	0,22	0,29	0,37	0,38	0,40	0,44	0,29
LCC N 2000 ppm	0,37	0,37	0,42	0,55 *	0,57 *	0,62 *	0,64 *	0,27
LCC T 2000 ppm	0,15	0,22	0,22	0,29	0,30	0,34	0,34	0,19
AT 1000 ppm	0,29	0,29	0,37	0,37	0,37	0,40	0,40	0,11

\* Fora de especificação; Dif. AC = Diferença de acidez.

De acordo com Christoff (2007) o índice de acidez contabiliza a quantidade de ácidos graxos existentes no biodiesel e esta propriedade está relacionada com a propensão para o envelhecimento do combustível.

Todas as amostras analisadas tiveram seus valores de acidez aumentados tomando como base a primeira análise. Vale resaltar que foi avaliado somente o estado inicial do biodiesel e não dos aditivos a eles misturados, desta forma, a característica inicial do produto ao biodiesel adicionado influenciou para que esse aumento na acidez ocorresse, a evolução da acidez nas amostras analisadas é apresentada no gráfico 3.

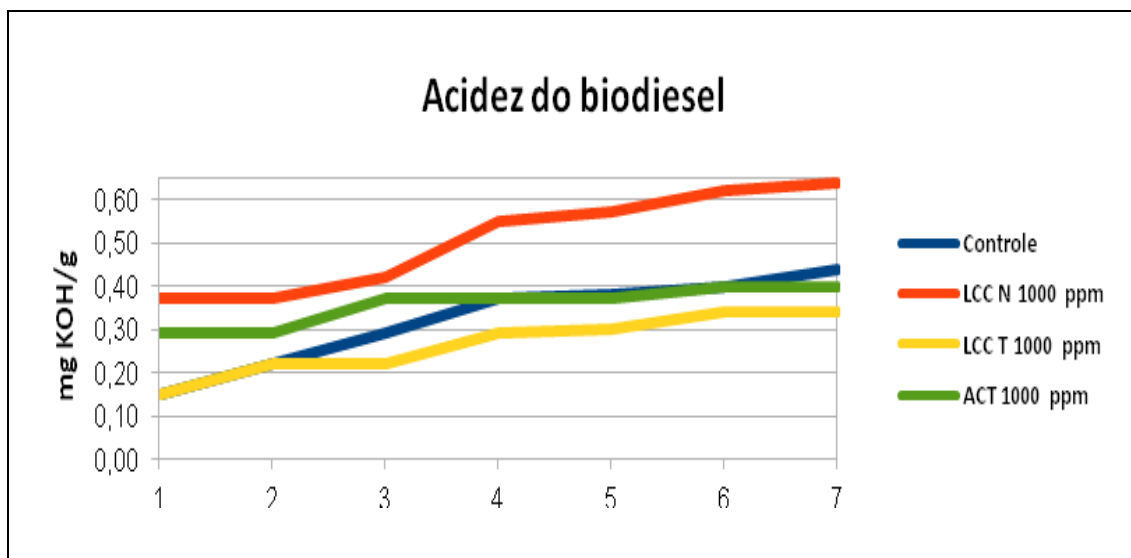


GRÁFICO 3 – Evolução do índice de acidez das amostras de biodiesel aditivadas com os antioxidantes sob condições ambientais

A avaliação espectrofotométrica realizada nesta condição do experimento obteve o mesmo resultado que a condição anterior (oxidação acelerada em estufa), não apresentando formação de peróxidos e hidroperóxidos. Sendo que para a avaliação a 270 nm a variação na intensidade da absorção não demonstra a formação de compostos acetona insaturadas para todas as amostras analisadas, pois as mesmas mantiveram-se estáveis como apresentado no gráfico 4.

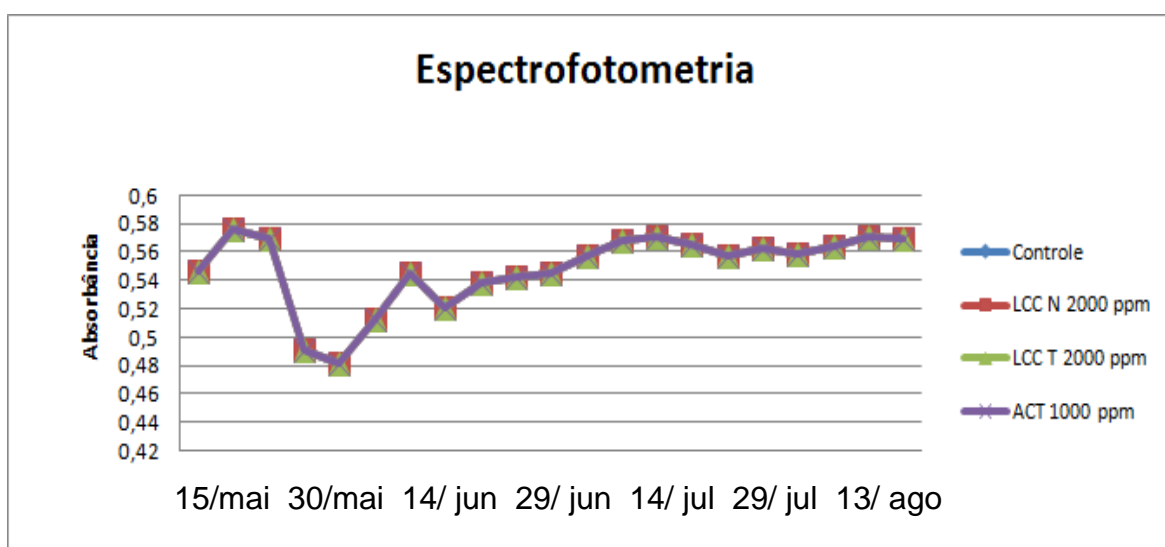


GRÁFICO 4 – Evolução espectrofotométrica a 270 nm das amostras de biodiesel aditivadas com os antioxidantes sob condições ambientais.

## 6 - CONCLUSÃO

Os compostos antioxidantes testados neste trabalho mostraram-se muito promissores na estabilização oxidativa do biodiesel. O uso em concentrações superiores a 2000 ppm do líquido da castanha de caju em suas formas natural e técnica, e 1000 ppm de AT, não se fazem necessárias uma vez que os compostos nestas concentrações atendem o mínimo de 6 h de PI exigido pela ANP.

A avaliação termogravimétrica realizada também permitiu constatar que o LCC e o AT são compostos que, quando adicionados ao biodiesel, possuem uma boa eficiência para a prevenção da oxidação melhorando significativamente a estabilidade térmica.

Na avaliação do biodiesel sob armazenamento em estufa (degradação térmica) e sob armazenamento prolongado (condições ambientais), as amostras tiveram de forma geral uma elevação nos valores da acidez do biodiesel analisado, mas em média os valores encontrados nas análises estão dentro do padrão exigido pelo órgão regulador.

A avaliação espectrofotométrica dos biodieseis neste experimento não apresentou formação de produtos oriundos do processo de oxidação.

Desta forma, os efeitos dos bioaditivos testados neste trabalho além de mostrarem alta eficiência frente à prevenção da oxidação ao biodiesel de soja, são naturais e abundantes, justificando sua utilização para a elevação do período de indução ou estabilidade térmica do biodiesel.



## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados experimentais obtidos neste estudo, sugere-se, para trabalhos futuros de pesquisa relacionados a oxidação em biodiesel as seguintes propostas:

- a) Estudo da estabilidade oxidativa de biodiesel proveniente de diferentes matérias-primas e diferentes processos de obtenção;
- b) Testar a solubilidade do ácido tânico em outros solventes, para aplicação como antioxidante;
- c) Estudar o mecanismo da reação de oxidação do biodiesel, identificando as principais alterações químicas que ocorrem durante a degradação sob condições de armazenagem;
- d) Avaliar o potencial de outras substâncias naturais como possíveis antioxidantes para biodiesel;
- e) Estudar as implicações que a adição de um antioxidante tem no poder de combustão do biodiesel;
- f) Testar o ácido tânico misturado ao LCC em diferentes proporções como antioxidante.

## 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, M. H. de O; GONDIM, A. D; MARTINS, A. de F; BRASIL, R. C. de O. D; ARAÚJO, A. S; JÚNIOR, V. J. F; Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel metílico de girassol com adição diferentes concentrações de bht pelo método rancimat e pdsc. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 4 & SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS, 1, 2010, João Pessoa. Inclusão Social e Energia: Anais... Campina grande: Embrapa Algodão, 2010. p. 18-23. Disponível em: <http://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/855086/1/BID28.pdf> Acesso em : 14 Mar. 2012.

AGARWAL, A. K; KHURANA, D; Long-term storage oxidation stability of Karanja biodiesel with the use of antioxidants. *Fuel Processing Technology* 106 447–452, 2013.

ARANDA, D. A. G; FURTADO, N. C. C. P; CRUZ, Y. R; ENCARNAÇÃO, A. P. G; **Vantagens e desvantagens das rotas de produção de biodiesel para o Brasil.** Cadernos de Estudos Estratégicos. Centro de Estudos Estratégicos da Escola Superior de Guerra (Brasil) - N. 09 (jul. 2010) – Rio de Janeiro: CEE - ESG, 2010 - p.v.; 21cm. Anual 246 p.

ARAÚJO, F. D. da S; MOURA C. V. R; CHAVES, M. H; Methyl biodiesel from *Dipteryx lacunifera*: preparation, characterization and effect of antioxidant on the oxidation stability. *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 8, 1671-1676, 2010.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Resolução nº 07 de 19 de março de 2008* -. Disponível em [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br). Acesso 2 abr. 2012.

ALMEIDA, A. A. F; **Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicas espectroscópicas.** 2007. 76 f. Dissertação (Mestrado em Química) Centro de Ciências Exatas e da Natureza – Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa, 2007.

ÁVILA, R. N. de A. **Características físico-químicas e estabilidade à oxidação do biodiesel de nabo forrageiro.** 2010. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais – PUC Minas, Belo Horizonte, 2010.

BARRETO, C. C. K; **Avaliação da estabilidade de bio-óleo obtido a partir de óleo de soja durante armazenamento** . 2009. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química - Universidade de Brasília – UNB, Brasília 2009.

BASTOS, R. R. C; CAVALCANTE, M. S; LIMA, E. T. L; CONCEIÇÃO, L. R. V; ROCHA FILHO, G. N; ZAMIAN, J. R; Estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja aditivado com extrato etanólico da casca de buriti (*mauritia flexuosa*). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 51, 2011, São Luis – MA.

BATTESTIN, V; MATSUDA, L. K; MACEDO, G. A; Source and application of tannin and tannase in foods. *Alim. Nutr.*, Araraquara, v. 15, n. 1, p. 63-72, 2004.  
BRANDÃO, L. F. G; COSTA, C. M. D; LACERDA, D. P; SIQUEIRA, J. M; Quality control of tannic acid from some pharmacies of campo grande city (ms), Brazil. *Revista Eletrônica de Farmácia* - ISSN 1808-0804 Vol. V (3), 33 - 38, 2008. Disponível em: <http://revistas.ufg.br/index.php/REF/article/view/5369>. Acesso em: 25 Mai. 2012.

CALIXTO, C. D; **Óleo de quiabo como fonte alternativa para a produção de biodiesel e avaliação de antioxidantes naturais em biodiesel etílico de soja.** 2011. 120f. Dissertação (Mestrado em Química) Centro de Ciências Exatas e da Natureza – Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa, 2011.

CANDEIA, R. A; **Biodiesel de soja: Síntese, degradação e misturas binárias.** Orientadores: Antonio Gouveia de Souza e Ieda Maria Garcia dos Santos. 2008. 132 f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) Centro de Ciências Exatas e da Natureza – Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa, 2008.

CHEN, Y. H; LUO, Y. M; Oxidation stability of biodiesel derived from free fatty acids associated with kinetics of antioxidants. *Fuel Processing Technology* 92 1387–1393, 2011.

CHIALASTRI, R. A; CASTRO, C. E. B; LEMES, V. C; PORTELA, F. M; TERRONES, M. G. H; Estudo dos fatores de influência no rendimento da reação de transesterificação etílica de girassol. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 51, 2011, São Luis – MA.

CHRISTOFF, P; **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: Guaratuba, Litoral Paranaense.** 2007. 82 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologias) Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC, Curitiba, 2008.

DANTAS, M. S. G; **Obtenção de antioxidante a partir de derivados do LCC.** 2000. 105 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, 2000.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management* 50 14–34, 2008.

DEL RÉ, P. V; JORGE, N; Antioxidant potential of oregano (*Oreganum vulgare* L.), basil (*Ocimum basilicum* L.) and thyme (*Thymus vulgaris* L.): application of oleoresins in vegetable oil. *Revista Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, 31(4): 955-959, out.-dez. 2011 ISSN 0101-2061 Campinas - SP, 2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/cta/v31n4/21.pdf>. Acesso em: 19 Mai. 2012.

DEGÁSPARI, C. H; WASZCZYNSKYJ, N; Antioxidants properties of phenolic compounds. **Visão Acadêmica**, Curitiba, v. 5, n. 1, p. 33-40, Jan.- Jun /2004. Disponível em: <http://ojs.c3sl.ufpr.br/ojs2/index.php/academica/article/viewArticle/540>. Acesso em: 8 Set. 2012.

FERRARI, R. A; SOUZA, W. L. Evaluation of oxidation stability of sunflower oil biodiesel with antioxidants. **Quím. Nova**, vol.32, no.1, p 106 - 111 São Paulo 2009.

FEU, K. S; SENA, G. L; SENA, D. R; Avaliação da estabilidade do biodiesel aditivado com extrato lipídico de alecrim (*rosmarinus officinalis l.*). In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DO IFES, 4., JORNADA DE INICIAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO E INOVAÇÃO DO IFES, 2., 2009 Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia. Espírito Santo – 2009. p 136 – 137.

FERNANDES, J. I; SOUSA, A. C; Análise exploratória da qualidade de biodiesel empregando espectrometria uv-vis, energia ultrassom e quimiometria. In: CONGRESSO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO IFPB, 7., Campus João Pessoa. Dezembro de 2011. p 9.

FIGUEIREDO, F. C; **Obtenção de polímeros de LCC para aplicação como antioxidante de biodiesel de soja.** 2009 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN Natal, 2009.

FREIRE, L. M da S; FILHO, J. R C; MOURA, C. V. R; SANTOS, I. M. G, QUEIROZ, N; SOUZA, A. L; SOUZA, A. G; Estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de misturas quaternárias de óleos vegetais. In: CONGRESSO BRASILEIRO, 7., CONGRESSO PAN-AMERICANO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMÉTRICA, 3., 2012, Campos do Jordão – SP, 2012.

Galvão, L. P. F. de C; **Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona.** 2007. 159 f. Dissertação (Mestrado em Química) Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, 2007.

GOMES, M. M. R; **Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleo residual de peixe.** 2009. 93 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro 2009.

Gondim, A. D; **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão e do efeito da adição de antioxidantes ( $\alpha$ -tocoferol e BHT).** Orientador: Prof. Dr. Valter José Fernandes Júnior. 2009. 247 f. Tese (Doutorado em Química) Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, 2009.

KARAVALAKIS, G; HILARI, D; GIVALOU, L; KARONIS, D; STOURNAS, S; Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants. *Energy* 36, 369 – 374, 2010.

LOMONACO, D; MAIA, F. J. N; CLEMENTE, C. S; MOTA, J. P. F; JUNIOR, A. E. C; MAZZETTO, S. E; Thermal studies of new biodiesel antioxidants synthesized from a natural occurring phenolic lipid *Fuel* 97 (2012) 552–559 – 2012. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236112001019> Acesso em: 5 out. 2012

LIMA, P. C. R; **Biodiesel: Um novo combustível para o Brasil**. Consultoria Legislativa. 31 p. 2005.

LUTTERBACH, M., BARRETO. A, TOMACHUK, C. R., FERRAZ, O. B., CAVALCANTI, E. **Avaliação da tendência à biocorrosão e da estabilidade à oxidação de biodiesel metílico de soja e mistura B5**. Revista Biodiesel: O novo Combustível do Brasil – 2006.

MATTOS, T. C. G; **Macanismo da ação antioxidante dos ácidos caféico e tânico em sistemas contendo íons ferro**. 2009. f 224. Dissertação (Mestrado em Química) Programa de Pós-graduação em química. Instituto de Química. Universidade de Brasília – UNB. Brasília, 2009.

MATOS, J. E. X; SILVA, F. J. A; VIEIRA, P. B; Solventes para extração do líquido da castanha de caju (LCC) e compatibilidade ambiental. *Rev. Tecnol.* Fortaleza, v. 29, n. 1, p. 101-109, jun. 2008.

MACHADO, Y. de L; **Estudo da estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel obtidas a partir de diferentes fontes oleaginosas**. 2010. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Ceará – UFC, Fortaleza, 2010.

MAZZETTO, S. E; LOMONACO, D; MELE, G; Cashew nut oil: opportunities and challenges in the context of sustainable industrial development. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 03, 1-10, 2009.

MELO, M. A. R. de; **Monitoramento da estabilidade oxidativa no armazenamento de biodiesel metílico de soja/mamona e blends em recipientes de vidro**. 2009. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química) Centro de Ciências Exatas e da Natureza – Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa, 2009.

MORETTO, E; ALVES, R. F; **Óleos e gorduras vegetais: processamento e análises**. 1ª. ed. Florianópolis: Editora da UFSC, 1986. 179 p.

OLIVEIRA, L. G. L; IPIRANGA, A. S. R; **Sustainability and Innovation in Cashew Production Chain in Ceará**. Revista Gestão.Org – 7 (2): 252 - 272, Mai/Ago 2009.

OLIVEIRA, C; MENDONÇA, C; PIATNICKI, C. M. S; CASTAGNO, K; HELLER, F; Avaliação da ação de antioxidantes em biodiesel submetido à oxidação induzida. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 20., AMOSTRA CIENTÍFICA, 3., UFPEL – 2011. p 3.

PARENTE, E. J. S; **Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado.** 1ª. ed. Fortaleza: 2003.

OS ANTIOXIDANTES. Rev. FI, **Food ingredients Brasil.** Nº 6 – 2009. Disponível em: <http://www.revista-fi.com/materias/83.pdf>. Acesso em: 10 Out. 2012.

REVISTA ADITIVOS E INGREDIENTES, revista nº64, setembro/outubro – 2009. Disponível em: [http://www.insumos.com.br/aditivos\\_e\\_ingredientes/materias/129.pdf](http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/129.pdf). Acesso em: 18 Jan. 2013.

REDA, S. Y; COSTA, B. J; FREITAS, R. J. S. de; VILLALBA, J. C; ANAISSI, F. auze J. Thermal Analysis Evaluation of Sucrose Acetate Isobutyrate as Antioxidant in Biodiesel Sample. In: SEMANA: CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS, Londrina, v. 31, n. 2, p. 157-164, jul./dez. 2010

ROCHA, F. R. P; TEIXEIRA, L. S. G; Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria uv-vis. **Quim. Nova**, Vol. 27, No. 5, 807-812, 2004.

ROCHA, J; **Antioxidantes e suas funcionalidades.** Revista aditivos e ingredientes nº59, novembro/dezembro - 2008. Disponível em: [http://www.insumos.com.br/aditivos\\_e\\_ingredientes/materias/89.pdf](http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/89.pdf). Acesso em 18 Jan. 2013.

RAMALHO, V. C; JORGE, N; Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Quim. Nova**, Vol. 29, No. 4, 755-760, 2006.

SAAD, E. B; **Etanolise do óleo de milho empregando catalisadores alcalinos e enzimáticos.** 2005. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química) Pós-graduação em Química – Área de Química orgânica. Universidade Federal do Paraná - UFPR, 2005.

SANTOS, J. R. de J.; **Biodiesel de babaçu: Avaliação térmica, oxidativa e misturas binárias.** Orientador: Antônio Gouveia de Souza. 2008. 103 f. Tese (Doutorado em Química) Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa, 2008.

SANTOS, L; **Utilização dos lipídeos fenólicos não-isoprenóides de Anacardium occidentale como precursores de substâncias bioativas.** Universidade de Brasília – UNB. Brasília, 2005. 22 p.

SUAREZ, P. A. Z; SANTOS, A. L. F; RODRIGUES, J. P; ALVES, M. B; Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 3, 768-775, 2009.

SUAREZ, P. A. Z; MENEGHETTI, S. M. P; MENEGHETTI, M. R; WOLF, C. R; Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos Químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Quim. Nova**, Vol. 30, No. 3, 667-676, 2007.

SHAHIDI, F; **Bailey's industrial oil & fats products. Edible oil and fat products: chemistry, properties, and health effects.** Vol. 16<sup>a</sup>. 2004.

SILVA, F. A. M; BORGES, M. F. M; FERREIRA, M. A; Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química nova**, Rev. 22(1), 94 – 103, 1999.

SILVA, M.C.D; CONCEIÇÃO, M. M; FERNANDES. Jr, V.J; SANTOS, I. M. G; SOUZA, A. G; **Avaliação do efeito antioxidante do líquido da castanha de caju (LCC) em óleo e biodiesel de mamona.** Revista Biodiesel: Um novo combustível do Brasil. 192 – 195, 2007.

SILVA, M. C. D; CANDEIA, R. A; ROSENHAIM, R; FILHO, M. G. R; DAMASCENO, S. S; SANTOS, I. M. G; SOUZA, A. G; CAVALCANTI, E. H. S. **Análise da tendência antioxidante do cardanol no biodiesel etílico de algodão por calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC).** 2007.

SILVA, A. S; SILVA, F. L. H. da; CARVALHOR, M. W. N. C; CONCEIÇÃO, M. M; SOUZA, A. G; NASCIMENTO, J. D. S. S; Comportamento térmico e estabilidade oxidativa do biodiesel de algodão aditivado com antioxidantes. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA 7. 2010 – São Pedro – SP – Brasil 2010.

WENDHAUSEN, P. A. P; RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O; **Apostila de análises térmicas.** Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC departamento de engenharia mecânica. 47 p. 2002.

YANG, Z; HOLLEBONE, B. P; WANG, Z; YANG, C; LANDRIAULT, M; Factors affecting oxidation stability of commercially available biodiesel products. **Fuel Processing Technology** – 2012.

# **ANEXOS**



## Anexo A – Lei de introdução da matriz energética Brasileira

LEI Nº 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005

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

### O PRESIDENTE DA REPÚBLICA

Faço saber que o Congresso Nacional decreta e eu sanciono a seguinte Lei:

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

"Art. 1º .....  
XII incrementar, em bases econômicas, sociais e ambientais, a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional." (NR)

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

*Nota: Reduzido o prazo que trata o § 1º do art. 2º pela Resolução CNPE nº [003](#), de 23.09.2005.*

*Nota: Regulamentado o § 1º do art. 2º pelo Decreto nº [5.448](#), de 20 de maio de 2005*

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

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

- I - a disponibilidade de oferta de matéria prima e a capacidade industrial para produção de biodiesel;
- II - a participação da agricultura familiar na oferta de matérias-primas;
- III - a redução das desigualdades regionais;

IV - o desempenho dos motores com a utilização do combustível;  
V - as políticas industriais e de inovação tecnológica.

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

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

(Parágrafo acrescentado pela Lei nº 11.116, de 18.05.2005)

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

"Art. 2º .....  
IV - estabelecer diretrizes para programas específicos, como os de uso do gás natural, do carvão, da energia termonuclear, dos biocombustíveis, da energia solar, da energia eólica e da energia proveniente de outras fontes alternativas;....." (NR)

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

"Art. 6º .....  
XXIV - Biocombustível: combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil;

XXV - Biodiesel: biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil." (NR)

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

## Anexo B – Norma para determinação de estabilidade oxidativa

EUROPEAN STANDARD  
NORME EUROPÉENNE  
EUROPÄISCHE NORM

**EN 14112**

April 2003

ICS 67.200.10

English version

### Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)

Produits dérivés des corps gras - Esters méthyliques  
d'acides gras (EMAG) - Détermination de la stabilité à  
l'oxydation (essai d'oxydation accélérée)

Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen  
- Fettsäure-Methylester (FAME) - Bestimmung der  
Oxidationsbeständigkeit (Beschleunigte Oxidationsprüfung)

This European Standard was approved by CEN on 2 January 2003.

CEN members are bound to comply with the CEN/CENELEC Internal Regulations which stipulate the conditions for giving this European Standard the status of a national standard without any alteration. Up-to-date lists and bibliographical references concerning such national standards may be obtained on application to the Management Centre or to any CEN member.

This European Standard exists in three official versions (English, French, German). A version in any other language made by translation under the responsibility of a CEN member into its own language and notified to the Management Centre has the same status as the official versions.

CEN members are the national standards bodies of Austria, Belgium, Czech Republic, Denmark, Finland, France, Germany, Greece, Hungary, Iceland, Ireland, Italy, Luxembourg, Malta, Netherlands, Norway, Portugal, Slovakia, Spain, Sweden, Switzerland and United Kingdom.



EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION  
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION  
EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG

Management Centre: rue de Stassart, 36 B-1050 Brussels

© 2003 CEN All rights of exploitation in any form and by any means reserved  
worldwide for CEN national Members.

Ref. No. EN 14112:2003 B

## 1 Scope

This European Standard specifies a method for the determination of the oxidation stability of fatty acid methyl esters (FAME) at 110 °C.

## 2 Terms and definitions

For the purposes of this European Standard, the following terms and definitions apply.

### 2.1

#### induction period

time which passes between the moment when the measurement is started and the moment when the formation of oxidation products rapidly begins to increase

### 2.2

#### oxidation stability

induction period determined according to the procedure specified in this European Standard. Oxidation stability is expressed in hours

## 3 Principle

A stream of purified air is passed through the sample which has been brought to a specified temperature. The vapours released during the oxidation process, together with the air, are passed into a flask containing water which has been demineralized or distilled and contains an electrode for measuring the conductivity. The electrode is connected to a measuring and recording device. It indicates the end of the induction period when the conductivity begins to increase rapidly. This accelerated increase is caused by the dissociation of volatile carboxylic acids produced during the oxidation process and absorbed in the water.

## 4 Reagents and materials

Use only reagents of recognised analytical grade, and distilled or demineralized water.

**4.1 Molecular sieve**, with moisture indicator, pore size 0,3 mm. The molecular sieve should be dried in an oven set at 150 °C and cooled down to room temperature in a desiccator.

**4.2 Acetone**.

**4.3 Alkaline laboratory glass cleaning solution**.

**4.4 Glycerol**.

## 5 Apparatus

Usual laboratory equipment and, in particular, the following.

### 5.1 Appliance for the determination of oxidation stability

See Figures 1 and 2 for diagrammatic representations.

**NOTE** An appliance for determining oxidation stability can be obtained commercially under the trade name Rancimat, model 743, from Metrohm AG, Herisau, Switzerland<sup>1)</sup>.

1) Rancimat, model 743, is an example of suitable equipment available commercially. This information is given for the convenience of users of this European Standard and does not constitute an endorsement by CEN of this equipment.

**5.1.1 Air filter**, comprising a tube fitted with filter paper at the ends and filled with a molecular sieve (4.1), connected to the suction end of a pump.

**5.1.2 Gas diaphragm pump**, with an adjustable flow rate of 10 l/h in combination with an apparatus to control the flow rate manually or automatically with a maximum deviation of  $\pm 1,0$  l/h from the set value.

**5.1.3 Reaction vessels** of borosilicate glass, connected to a sealing cap.

The sealing cap shall be fitted with a gas inlet and outlet tube. The cylindrical part of the vessel shall preferably be narrower a few centimetres below the top in order to break any emerging foam. An artificial foam blocker (e.g. glass ring) may also be used for this purpose.

**5.1.4 Closed measurement cells**, of approximately 150 ml capacity, with a gas inlet tube extending to the bottom inside of the vessel. The cell shall be provided at the top with ventilation holes.

**5.1.5 Electrodes**, for measuring conductivity with a measuring range of 0  $\mu\text{S}/\text{cm}$  to 300  $\mu\text{S}/\text{cm}$  aligned with the dimensions of the measurement cell (5.1.4).

**5.1.6 Measuring and recording apparatus**, comprising:

- a) an amplifier ;
- b) a recorder for registering the measuring signal of each of the electrodes (5.1.5).

**5.1.7 Thyristor and contact thermometer** graduated in 0,1 °C or Pt 100 element to measure the block temperature, with attachments for relay connection and an adjustable heating element; temperature scale 0 °C to 150 °C.

**5.1.8 Heating block**, made of cast aluminium, adjustable to a temperature up to  $(150 \pm 0,1)$  °C. The block shall be provided with holes for the reaction vessels (5.1.3), and an aperture for the contact thermometer (5.1.7).

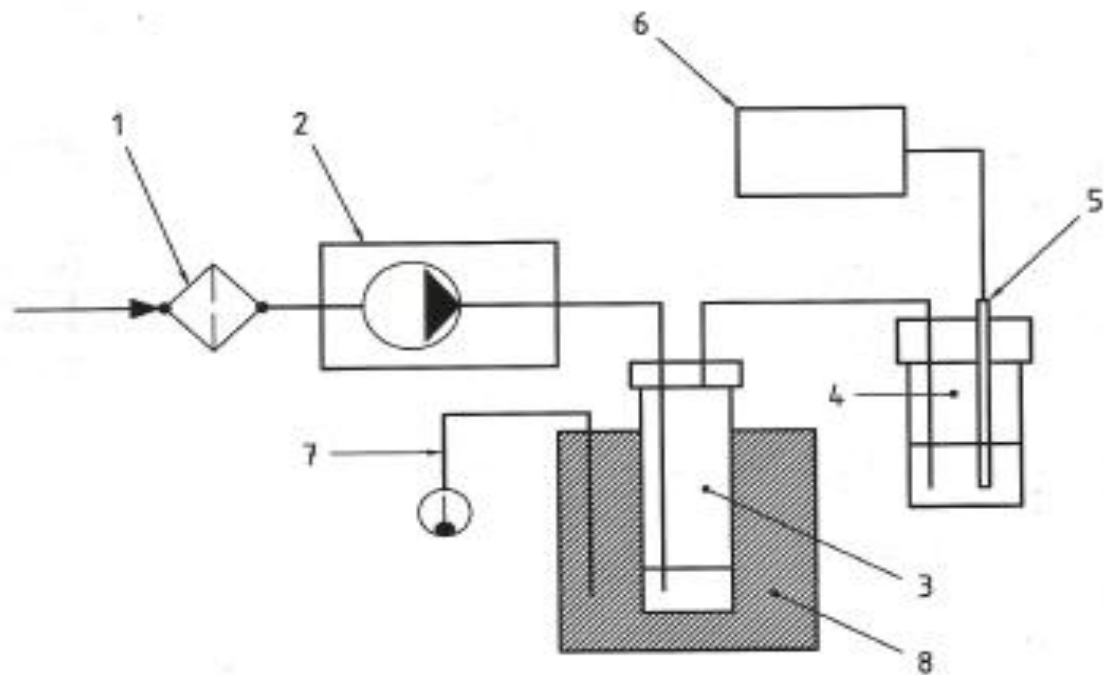
Alternatively, a heating bath may be used, filled with oil suitable for temperatures up to 150 °C and adjustable to the nearest 0,1 °C.

**5.2 Certified and calibrated Thermometer** or Pt100 element, with a temperature range up to 150 °C, graduated in 0,1 °C.

**5.3 Measuring pipettes** (two), of capacity 50 ml and 5 ml.

**5.4 Oven**, capable of being maintained up to  $(150 \pm 3)$  °C.

**5.5 Connecting hoses**, flexible and made of inert material [polytetrafluoroethylene (PTFE) or silicone].

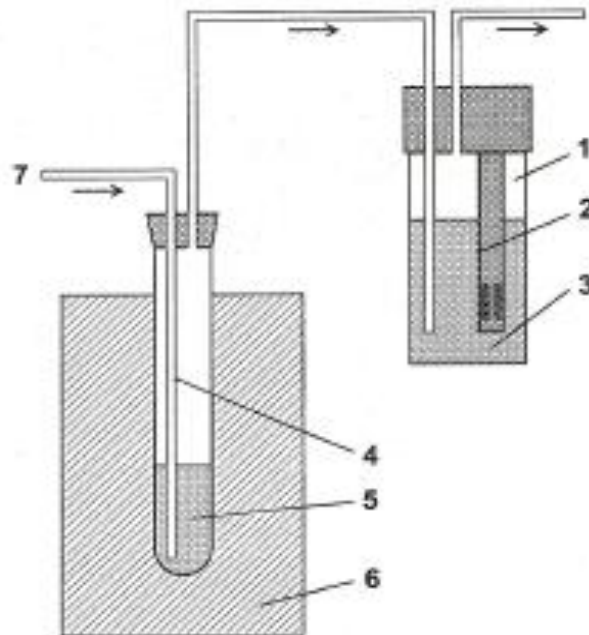


copyright laws.

**Key**

- 1 Air filter (5.1.1)
- 2 Gas diaphragm pump with flow rate control (5.1.2)
- 3 Reaction vessel (5.1.3)
- 4 Measurement cell (5.1.4)
- 5 Electrode (5.1.5)
- 6 Measuring and recording apparatus (5.1.6)
- 7 Thyristor and contact thermometer (5.1.7)
- 8 Heating block (5.1.8)

Figure 1 — Diagrammatic representation of the apparatus

**Key**

- 1 Measuring vessel
- 2 Electrode
- 3 Measuring solution
- 4 Reaction vessel
- 5 Sample
- 6 Heating block
- 7 Air

Figure 2 — Diagrammatic representation of heating block, reaction vessel and measurement cell

## 6 Sampling

It is important that the laboratory receive a sample which is truly representative and has not been damaged or changed during transport and storage.

Sampling is not part of the method specified in this European Standard. A recommended sampling method is given in EN ISO 5555 [2].

Store the sample in the dark at about 4 °C.

## 7 Preparation of measurement

### 7.1 Preparation of test sample

In order to prevent the preparation of the test sample from influencing the test result, all handling of the laboratory sample shall be restricted to the steps given below.

Remove the required quantity from the centre of the carefully homogenised sample using a pipette.

**NOTE** Samples should be analysed immediately after the test sample preparation.

## 7.2 Preparation of apparatus

### 7.2.1 Cleaning procedure

Wash the reaction vessels, measurement cells and their inlet and outlet tubes at least three times with acetone in order to remove as much of the organic residue as possible. Rinse with tap water.

Fill the vessels completely with an aqueous alkaline laboratory glass cleaning solution and mount the inlet tubes. Store the vessels at least 2 h at 70 °C.

Rinse the purified vessels and their inlet and outlet tubes thoroughly with tap water and finally with demineralized or distilled water. Dry them in an oven for at least 1 h at 110 °C.

NOTE 1 If there are disposable reaction vessels available, the described cleaning procedure for these is not necessary.

NOTE 2 Check of the cleanliness of vessels: run clean vessels using distilled water for six hours in the same experimental conditions in order to check if the measured conductivity shows any significant change during time. Vessels showing conductivity changes should be discarded and cleaned again. The vessels passing the test can be used after water removal and drying in oven.

### 7.2.2 Determination of temperature correction

The difference between the actual temperature of the sample and the temperature of the heating block is called **temperature correction  $\Delta T$** . For the determination of  $\Delta T$  an external calibrated temperature sensor is used.

Before starting the determination of  $\Delta T$  the heating block has to be switched on and the target temperature has to be reached.

Fill one reaction vessel with 5 g thermostable oil. Insert the temperature sensor through the cap into the reaction vessel. Use distance clips to keep the sensor away from the air inlet. The sensor should touch the bottom of the vessel.

Insert the complete vessel into the heating block and connect the air supply.

If the value of the measured temperature is constant, calculate  $\Delta T$ :

$$\Delta T = T_{\text{Block}} - T_{\text{sensor}}$$

$\Delta T$  is the delta T "temperature correction";

$T_{\text{Block}}$  is the temperature of the heating block;

$T_{\text{sensor}}$  is the measured temperature in the reaction vessel.

Correct the block temperature:

$$T_{\text{Block}} = T_{\text{Target}} + \Delta T$$

After this temperature correction the measured temperature in the reaction vessel should be equal to the target temperature.

## 8 Procedure

8.1 Set up the apparatus shown in Figure 1. If the apparatus is available commercially, follow the manufacturer's instructions.

8.2 Attach the gas diaphragm pump (5.1.2) and adjust the flow to exactly 10 l/h. Then switch the pump off again. Commercially available apparatus may control the set flow automatically.



**8.3** Bring the heating block (5.1.8) up to the desired temperature (usually 110 °C, but see 7.2.2) using the thyristor and contact thermometer (5.1.7) or by using an electronic controller. The temperature shall be maintained constant to within  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  during the test period.

Pour some glycerol (4.4) into the holes of the heating block (5.1.8) in order to promote heat transfer if necessary.

If a heating bath (5.1.8) is used, bring it to the desired temperature and check in the manner described.

**8.4** Fill the measurement cells (5.1.4) with 50 ml of distilled or demineralized water using a measuring pipette (5.3).

**NOTE** At temperatures above 20 °C, volatile carboxylic acids may evaporate from the water in the measurement cell. This can lead to a decrease in the conductivity of the aqueous solution. The rapidly rising part of the conductivity curve will therefore produce a deviant shape so it becomes impossible to determine the tangent on this part of the curve (see reference [2]).

**8.5** Check the electrodes (5.1.5) and adjust their signals using a calibration potentiometer so that they are on the zero axis of the recorder paper.

Set the paper rate at 10 mm/h and the measuring frequency at one measuring point per 20 s. Set the measuring value of 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$  at the maximum result of 100 %.

If it is not possible to adjust the paper rate to 10 mm/h, but 20 mm/h, this should be reported on the recorder paper.

**NOTE** Commercially available apparatuses may acquire the data via PC.

**8.6** Using a pipette (5.3), weigh to the nearest 0,01 g, 3,0 g of the conditioned sample (see clause 7.2) into an reaction vessel (5.1.3).

**8.7** Switch on the gas diaphragm pump (5.1.2) and set the flow again at exactly 10 l/h. Connect the air inlet tube and outlet tube with the reaction vessels and the measurement cells, using the connecting hoses (5.5).

**8.8** Place the reaction vessel with the sealing cap (5.1.3) into the hole intended for it in the heating block or into the heating bath (5.1.8), both of which shall have reached the required temperature.

The preparation steps 8.7 and 8.8 should be done as quickly as possible. Then immediately start the automatically data recording or note the time that measurements were begun on the recorder paper.

**8.9** Finish the measurements when the signal has reached 100 % of the recorder scale, usually 200  $\mu\text{S}$ .

**8.10** During the determination, carry out the following precautions:

- a) check the setting of the flow meter and adjust where necessary in order to ensure a constant flow;
- b) check the colour of the molecular sieve (4.1) of the air filter and repeat measurements when the molecular sieve turns colour during the test. It is recommended to exchange the molecular sieve prior to each run.

## 9 Calculation (Evaluation)

### 9.1 Manual Calculation (Evaluation)

Draw the optimum tangent along the first, moderate increasing part of the curve. Draw the optimum tangent along the upper part of the rapidly increasing part of the curve (for more details, see Figure A.1 in annex A). Carry out the determination again if it is not possible to draw the optimum tangent.

Determine the oxidation stability by reading off the time at the point where the two lines intersect (the induction time).

### 9.2 Automatic Calculation (Evaluation)

Commercially equipment allows an automatic calculation of the induction period, by using the maximum of second derivative. (For more details, see Figure A.1c) in annex A).

## EN 14112:2003 (E)

Express the oxidation stability in hours rounded to the nearest 0,1 h.

**NOTE** Examples of conductivity curves are shown in Figure A.1. A curve, which rises very rapidly, can be the result of the temperature of the solution in the measurement cell being too high, causing volatile carboxylic acid to evaporate from the solution (see reference [3]).

### 10 Precision

An interlaboratory test organised in 2000 at European level with the participation of 8 laboratories was carried out on 8 samples at a test temperature of 110 °C and gave the statistical results indicated in annex B.

For the repeatability and reproducibility limits obtained in the test, a probability of 95 % holds.

#### 10.1 Repeatability

The absolute difference between two independent single test results, obtained using the same method on identical test material in the same laboratory by the same operator using the same equipment within a short interval of time, should not exceed the values given below:

$$r = 0,09 \cdot X + 0,16$$

Reject both results if the difference exceeds the specified value and carry out two new single determinations.

#### 10.2 Reproducibility

The absolute difference between two single test results, obtained using the same method on identical test material in different laboratories with different operators using different equipment, should not exceed the values given below:

$$R = 0,26 \cdot X + 0,23$$

### 11 Test report

The test report shall specify:

- all information necessary for the complete identification of the sample;
- the sampling method used if known;
- the test method used, with reference to this European standard;
- the temperature at which the determination was carried out;
- all operating details not specified in this European Standard, or regarded as optional, together with details of any incidents which may have influenced the test result(s);
- the test result(s) obtained, or if the repeatability has been checked, the final quoted result obtained.

## Annex A (informative)

### Summary of the method and examples of conductivity curves and the determination of induction time

Over the years, a number of methods have been developed for the determination of the oxidation stability of oils and fats. These methods are based on the rate of oxygen absorption by oils and fats (in a liquid state) which have been placed in contact with air.

Oxygen absorption may be measured directly using the Warburg apparatus or indirectly by determination of peroxides or the products dissociated from them during oxidation.

Of the indirect methods of determination, the Active Oxygen Method (AOM) is the oldest. This is based on the determination of the peroxide value in line with the progress of the aeration of the sample at 98,7 °C and specifies the time which elapses until a peroxide value of 100 mmol (active oxygen per 2 kg) has been reached. The Swift Stability Test has been derived from this method. These determinations are very time-consuming and cannot be automated.

In the method described in this European Standard, the oxidation process is split in two phases:

- a) the first phase (the induction period) is characterised by slow reaction of oxygen during which peroxides are formed;
- b) the second phase (tainted odour and flavour phase) is characterised by rapid reaction in which peroxides are not only formed but these peroxides are then dissociated under the influence of the high temperature. During this, products such as aldehydes, ketones and low fatty acids are formed. These products give rise to deviant odour and flavour.

The method described in this European Standard is a conductimetric determination of volatile acid dissociation products (mainly formic acid and acetic acid) produced during oxidation.

The procedure was published in 1974 (see reference [4]). An automated potentiometric determination method was published in 1972 (see reference [5]).

From the conductivity curve, an induction time is determined in line with the induction time obtained using the AOM, provided that the determinations are carried out at the same temperature. The curves can have very different shapes. Examples of curves are shown in Figure A.1 (taken from reference [6]).

Manual Calculation:

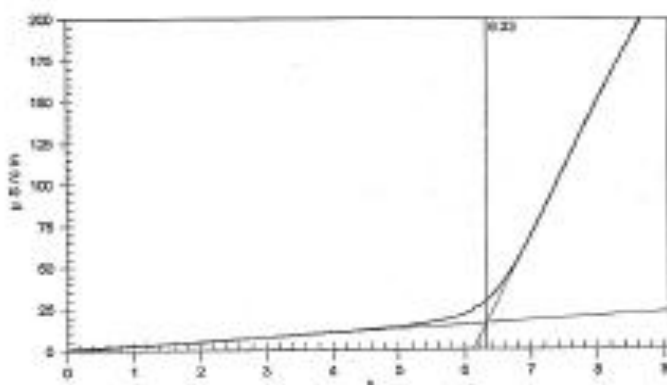


Figure A.1 a)

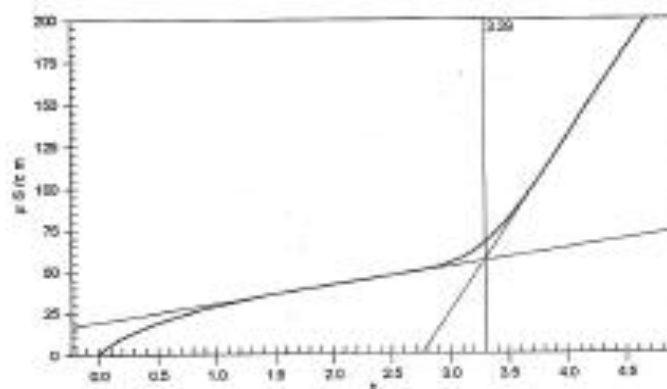


Figure A.1 b)

Automatic Calculation:

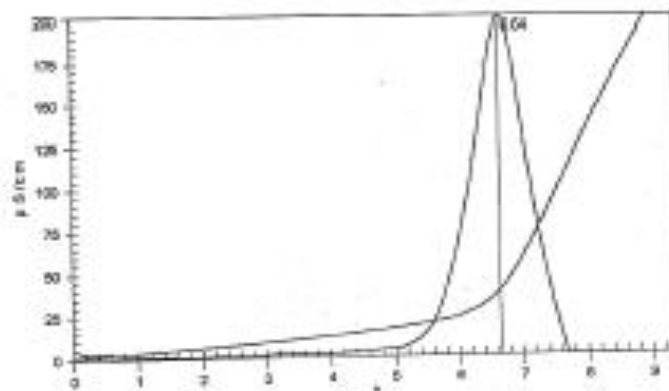


Figure A.1 c)

Figure A.1 — Examples of conductivity curves

copyright laws.

## Annex B (informative)

### Results of an interlaboratory trial

A European collaborative test involving 8 laboratories in 5 countries was carried out on 8 samples:

- Sample 1: mixture of rapeseed oil and sunflower oil FAME (non distilled, 1 month old);
- Sample 2: frying oil FAME (non distilled, 1 month old);
- Sample 3: palm oil fraction (C16-C18) FAME (distilled, 1 month old);
- Sample 4: rapeseed oil FAME producer n°3 (non distilled, 1 month old);
- Sample 5: rapeseed oil FAME producer n°2 (distilled, 1 month old);
- Sample 6: sunflower oil FAME (distilled, 2 months old);
- Sample 7: rapeseed oil FAME producer n°1 (non distilled, 2 months old);
- Sample 8: rapeseed oil FAME - storage tank (4 months old).

The test was organized by CEN TC 307/WG1 in 2000 and the results obtained were subjected to statistical analysis in accordance with EN ISO 4259 [7] to give the precision data shown in Table B.1.

Table B.1 — Thermal oxidation stability

Sample	1	2	3	4	5	6	7	8
N° of participating laboratories	8	8	8	8	8	8	8	8
N° of participating laboratories after eliminating outliers	7	7	7	6	6	7	6	7
Mean value (h)	5,42	8,48	0,92	5,64	1,29	2,90	4,87	0,97
Repeatability standard deviation	0,21	0,36	0,09	0,06	0,03	0,31	0,10	0,06
Reproducibility standard deviation	0,36	0,71	0,18	0,44	0,08	0,34	0,63	0,14
Repeatability limit, $r$	0,69	1,22	0,29	0,20	0,11	1,02	0,35	0,20
Reproducibility limit, $R$	1,20	2,39	0,52	1,53	0,29	1,14	2,17	0,46

### Anexo C – Certificado de qualidade do LCC

<b>IRACEMA</b>	<b>REGISTRO</b>	Código	RE GUA. 8.2.3/20
		Emissão	24/10/2008
	Certificado de Análises LCC	Revisão	02
		Página	1/1


NÚMERO
05/2011

PRODUTO	Nº DO TANQUE	NAVIO	CONTAINER	LOTE
L.C.C	805	*	*	122L

CLIENTE
Universidade Federal do Tocantins - UFT

DESCRIÇÃO DO PRODUTO
Líquido da Casca da Castanha de Caju; Data de Fabricação: Setembro/2011; Vencimento: Indeterminado; Quantidade: 1kg

ANÁLISES	RESULTADOS	ESPECIFICAÇÕES
DENSIDADE RELATIVA A 25°C	0,958	*
VISCOSIDADE A 25°C	550cp	*
TEOR DE ÁGUA	0,3%	*
MATERIAS ESTRANHOS	0,01%	*
MATERIAS VOLÁTEIS	0,9%	*
pH	7	*
VALOR DE IODO – WIJS	220 Cg/g Mínimo	*
POLIMERIZAÇÃO NA PROVETA	*	*

RESPONSÁVEL	DATA
 IRACEMA IND. E COM. DE CAST. DE CAJU LTDA. Antônio Carlos dos Santos Eng. Químico - CRC 10.301 1/9 10ª Região	22/9/2011
_____ ASSINATURA	

**IRACEMA IND. E COM. DE CASTANHA DE CAJU – DEPARTAMENTO DE QUALIDADE**  
**AV. FRANCISCO SÁ, 3175 – CARLITO PAMPLONA – FORTALEZA – CE**  
**CEP: 60.310-003 / PABX: 85 3288 5700 / FAX: 85 3288 5718**

## Anexo D – Certificado de especificação da biomassa

**IRACEMA**

### Especificação de Biomassa

Nome: <b>CASCA DA CASTANHA DE CAJU</b>	Código: <b>BIO ESP LCC</b>
	Data: <b>17/11/2010</b>
	Revisão n° <b>00</b>
	Pág: <b>1/2</b>

#### 1. APROVAÇÕES

	Nome	Função	Assinatura	Data
Emissão	Alexandre Moreira	Coordenador de Qualidade		
Aprovado por	Antônio Carlos dos Santos	Diretor de Operações		

#### 2. DESCRIÇÃO

Líquido da casca da castanha de caju, obtido por processo tecnológico adequado da castanha de caju crua. Excelente combustível, utilizado principalmente nas indústrias de beneficiamento de castanha de caju, olarias e outras.

#### 3. COMPOSIÇÃO

Líquido viscosos composto de Ácido Anarcádico, Cardol e Cardanol com propriedade cáustica e vesicante.

#### 4. EMBALAGEM GERAL

Fornecida a granel.

#### 5. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

• Aparência .....	Líquido viscoso de cor castanho escura
• Densidade (25°C) .....	0.943 - 0.975 g/mL
• Viscosidade(25°C) .....	200 a 700 cps Máximo
• Teor de Água(%).....	1,0% Máximo
• Matérias estranhas (%).....	1,0% Máximo
• Matérias Voláteis (%).....	2,0% Máximo
• Cinzas (%) .....	1,0% Máximo
• PH.....	6,0 Mínimo
• Ponto de Fulgor .....	230°C
• Valor de Iodo WIJS (Cg/g) .....	220 Cg/g Mínimo
• TEMPO DE PRESA C/ HEXAMINA.....	13 – 19 minutos
• TEMPO DE POLIMERIZAÇÃO A130°C .....	10 – 20 minutos

**CÓPIA IMPRESSA NÃO CONTROLADA**



**Especificação de Biomassa**

Nome: <b>CASCA DA CASTANHA DE CAJU</b>	Código: <b>BIO ESP LCC</b>
	Data: <b>17/11/2010</b>
	Revisão n° <b>00</b>
	Pág: <b>2/2</b>

- + **TEMPO DE ENDURECIMENTO À 130°C** ..... 7.1/2 – 16 minutos
- + **POLIMERIZAÇÃO NA PROVETA 177°C** ..... 7 minutos Máximo
- + **Solubilidade** ..... Não miscível em água
- + **Poder Calorífico** ..... 9310kcal/kg Mínimo/ 39 a 40 MJ/kg
- + **Enxofre total** ..... <0,02%

**6. TRANSPORTE E ESTOCAGEM****TRANSPORTE**

Produto de classe de risco 8, subclasse 8,1. Requer proteção contra umidade, contato com fontes de calor e altas temperaturas.

**ESTOCAGEM**

Manter em temperatura ambiente, em local seco e ventilado, longe de fontes de umidade e calor. Contêineres devem ser mantidos fechados para minimizar a contaminação.

**7. HISTÓRICO DE REVISÕES**

<b>Data</b>	<b>Ver.</b>	<b>Emissor</b>	<b>Descrição/Natureza</b>
17/11/2010	00	AM	Emissão Inicial

**CÓPIA IMPRESSA NÃO CONTROLADA**

## Anexo E – Gráfico de estabilidade da amostra isenta de antioxidante

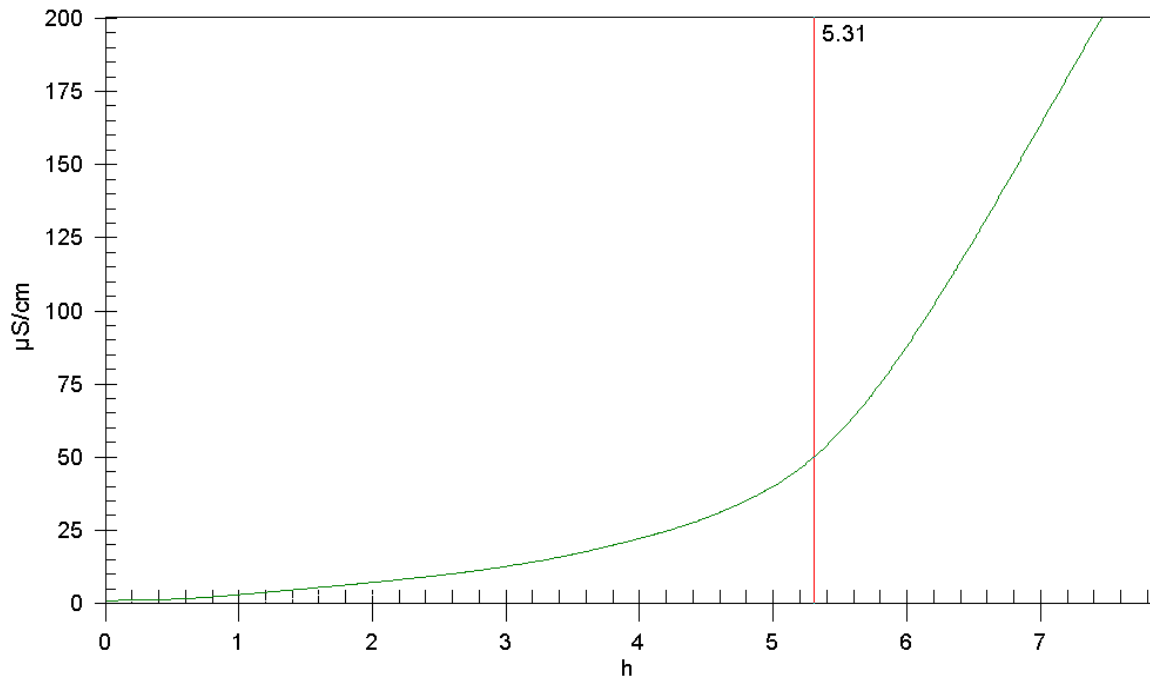


GRÁFICO E 1 – Período de indução amostra controle em Rancimat

## Anexo F – Gráficos de estabilidade amostras aditivadas com LCC natural e técnico

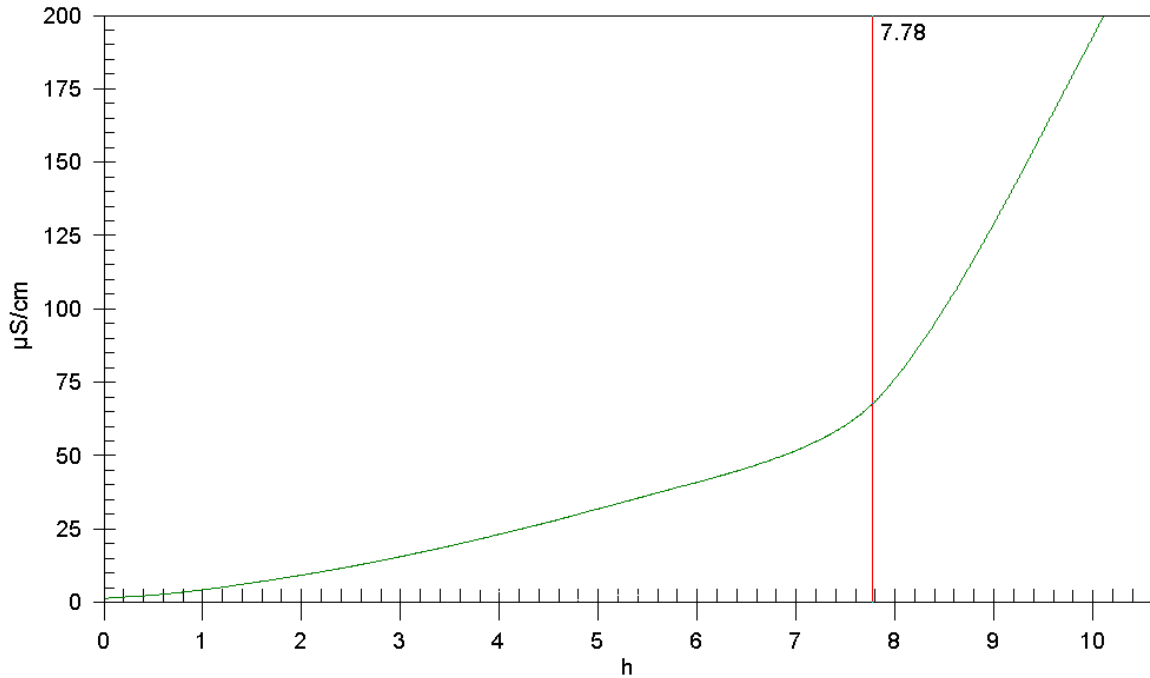


GRÁFICO F 1 – Período de indução amostra aditivada com 2000 ppm de LCC natural

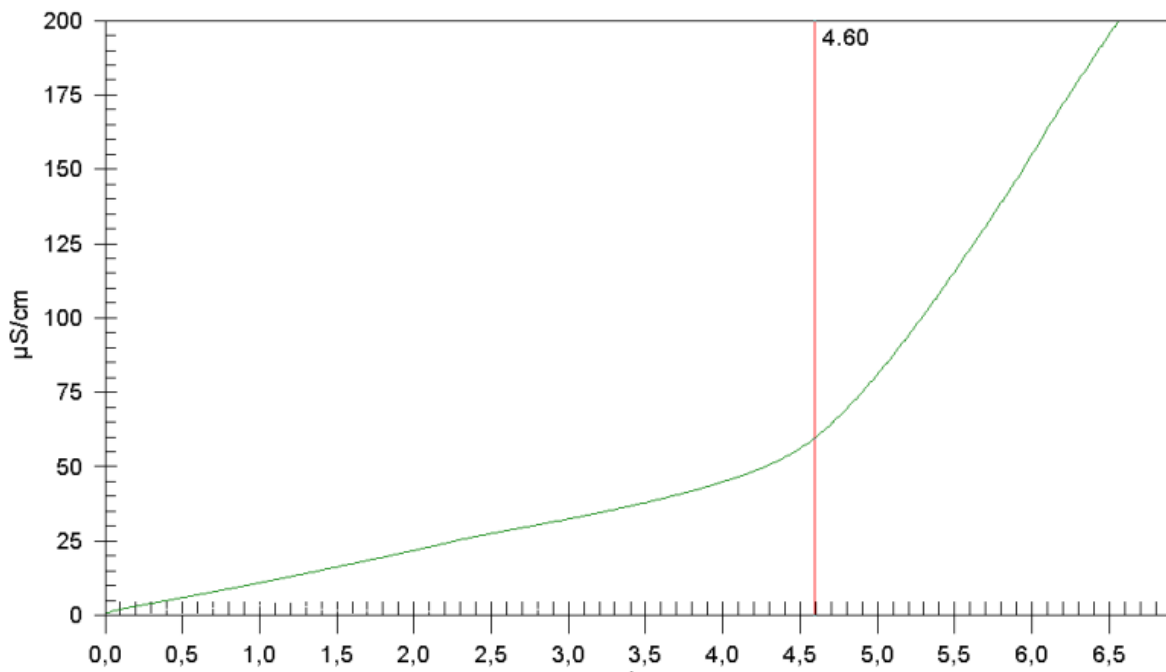


GRÁFICO F 2 – Período de indução amostra aditivada com 3000 ppm de LCC natural

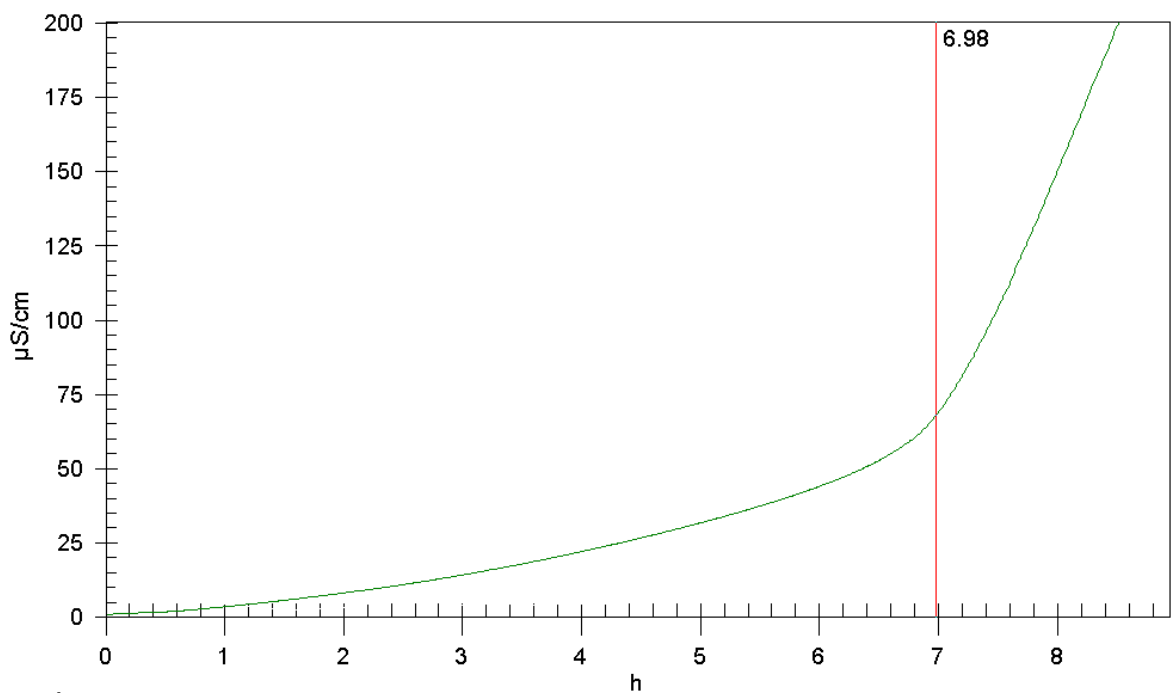


GRÁFICO F 3 – Período de indução amostra aditivada com 4000 ppm de LCC natural

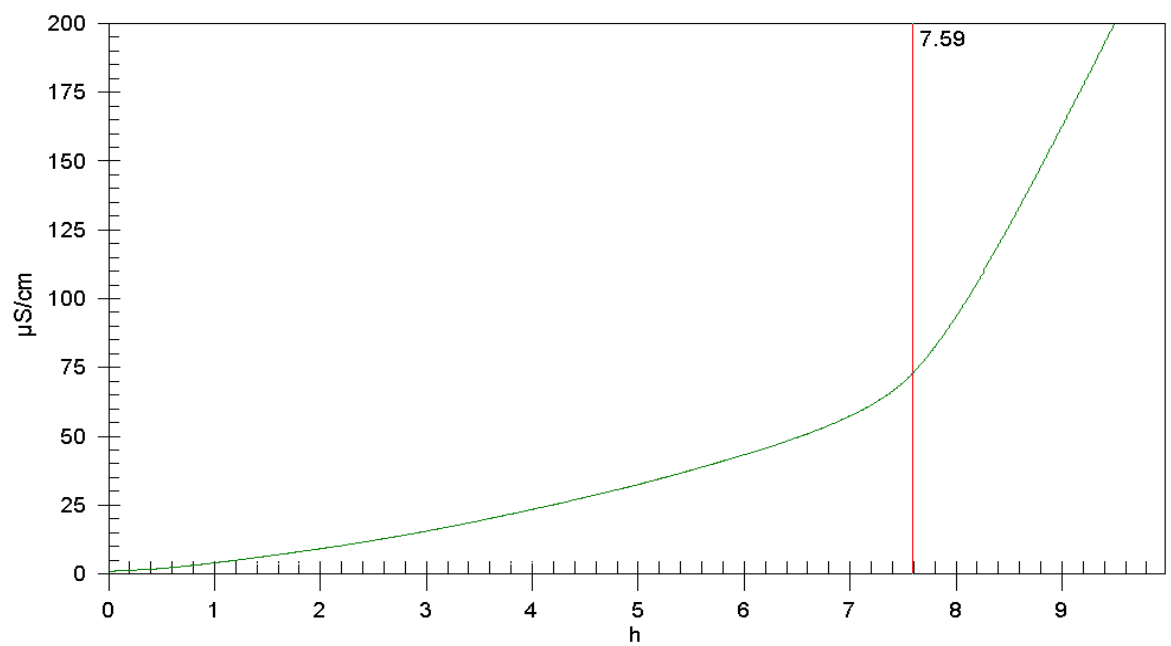


GRÁFICO F 4 – Período de indução amostra aditivada com 5000 ppm de LCC natural

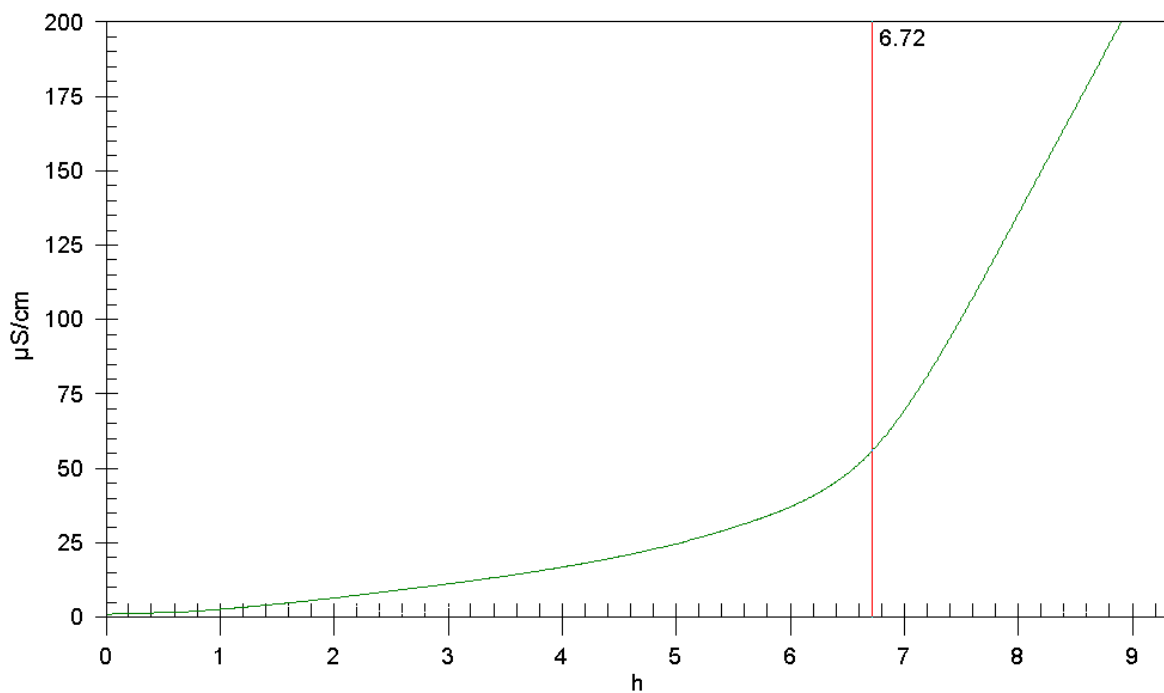


GRÁFICO F 5 – Período de indução amostra aditivada com 2000 ppm de LCC técnico

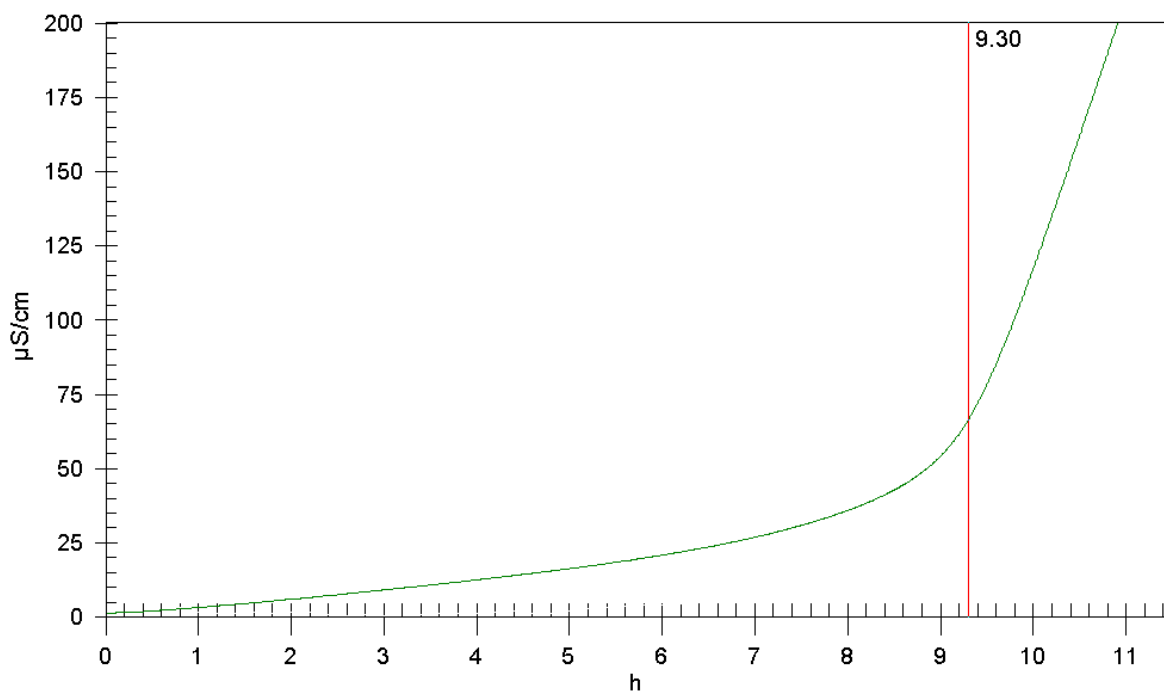


GRÁFICO F 6 – Período de indução amostra aditivada com 3000 ppm de LCC técnico

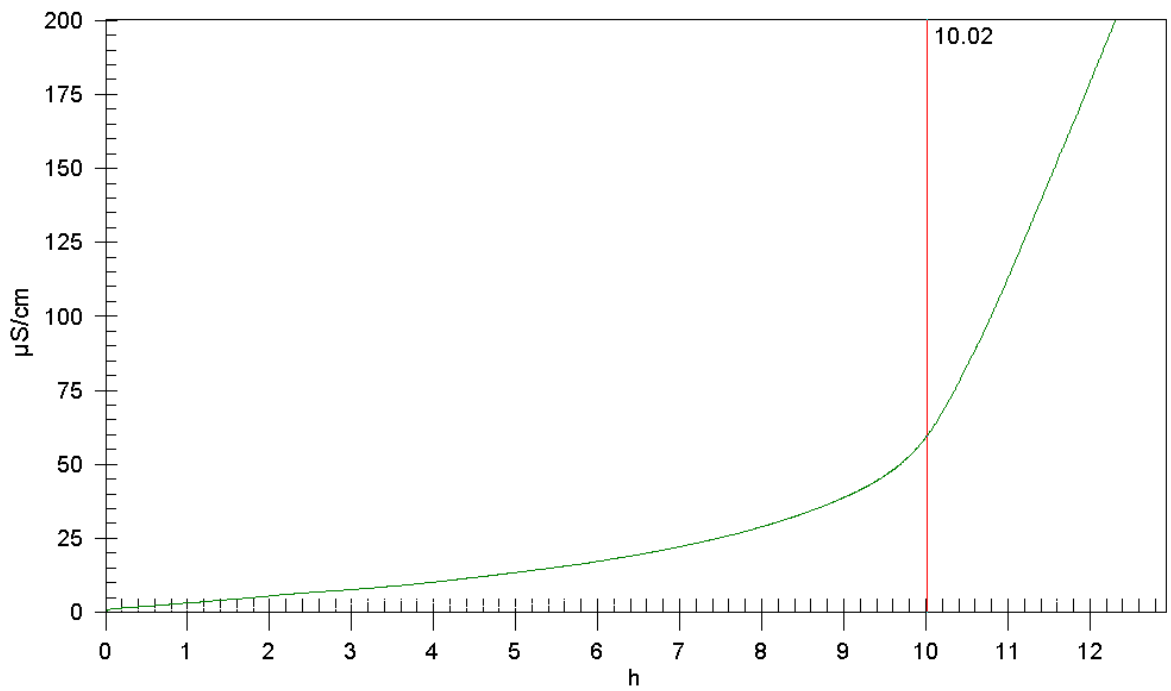


GRÁFICO F 7 – Período de indução amostra aditivada com 4000 ppm de LCC técnico

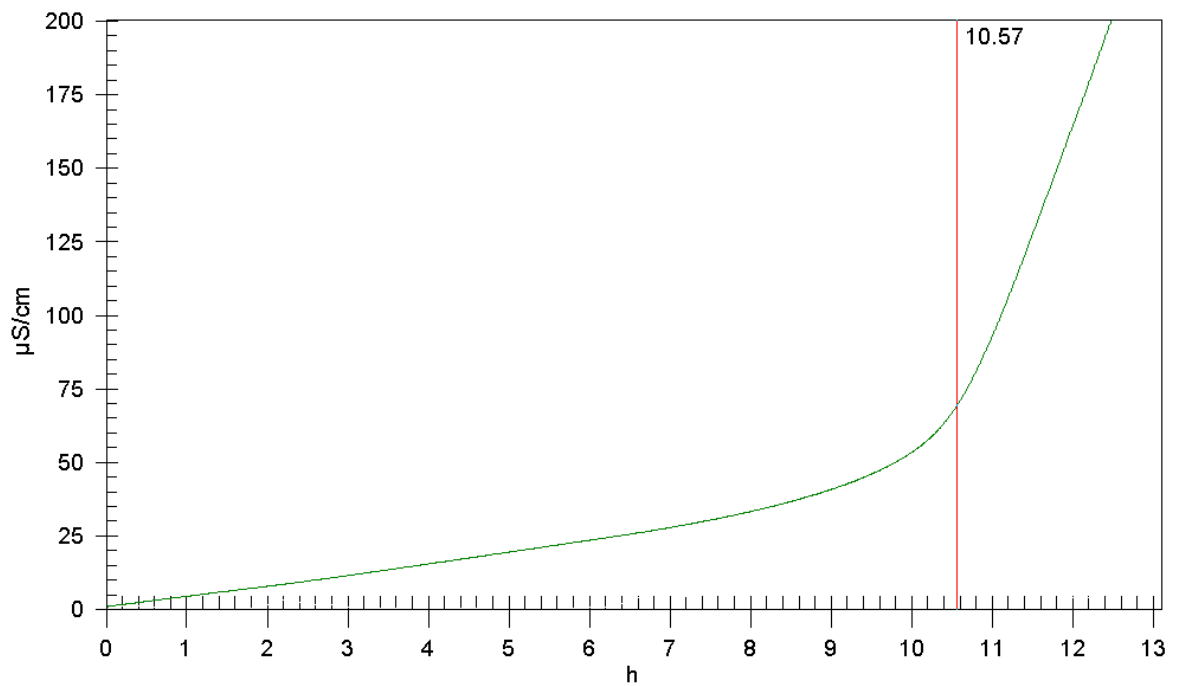


GRÁFICO F 8 – Período de indução amostra aditivada com 5000 ppm de LCC técnico

## Anexo G – Gráficos de estabilidade amostras aditivadas com AT

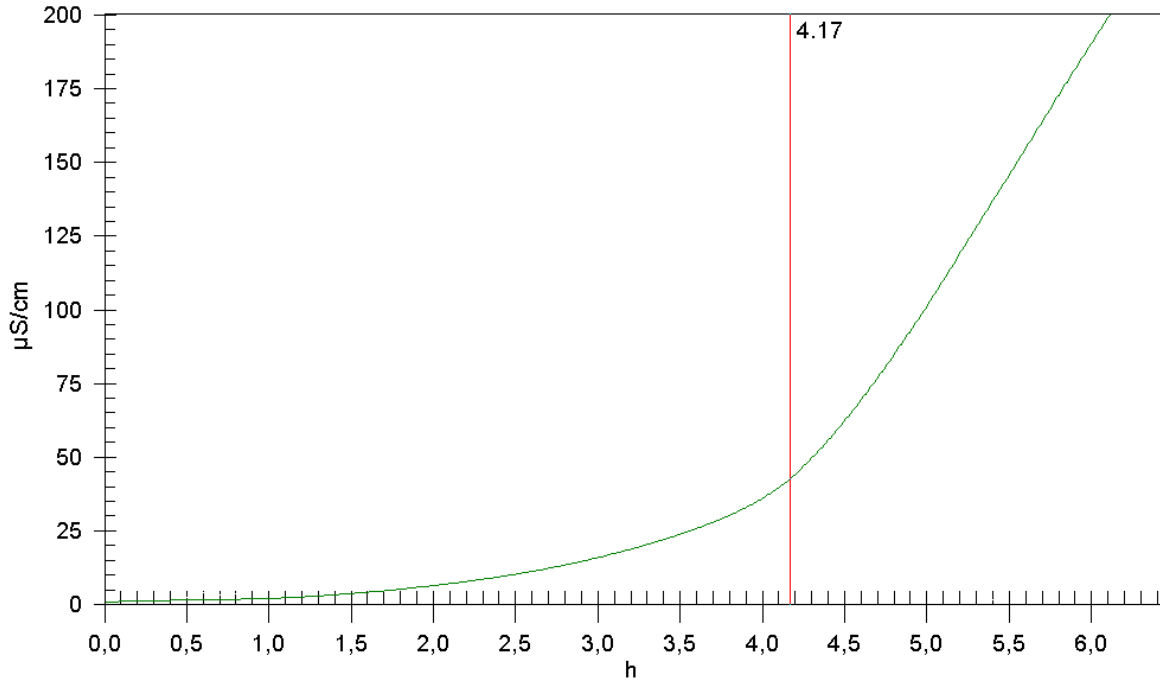


GRÁFICO G 1 – Período de indução amostra aditivada com 500 ppm de ácido tânico

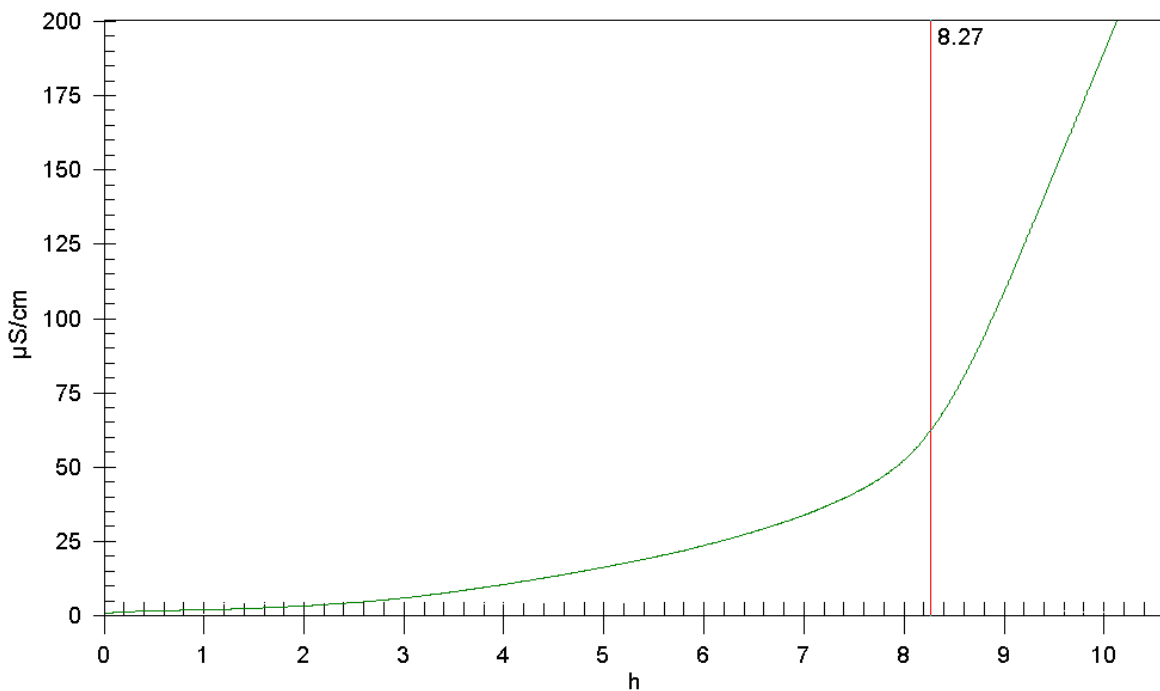


GRÁFICO G 2 – Período de indução amostra aditivada com 1000 ppm de ácido tânico

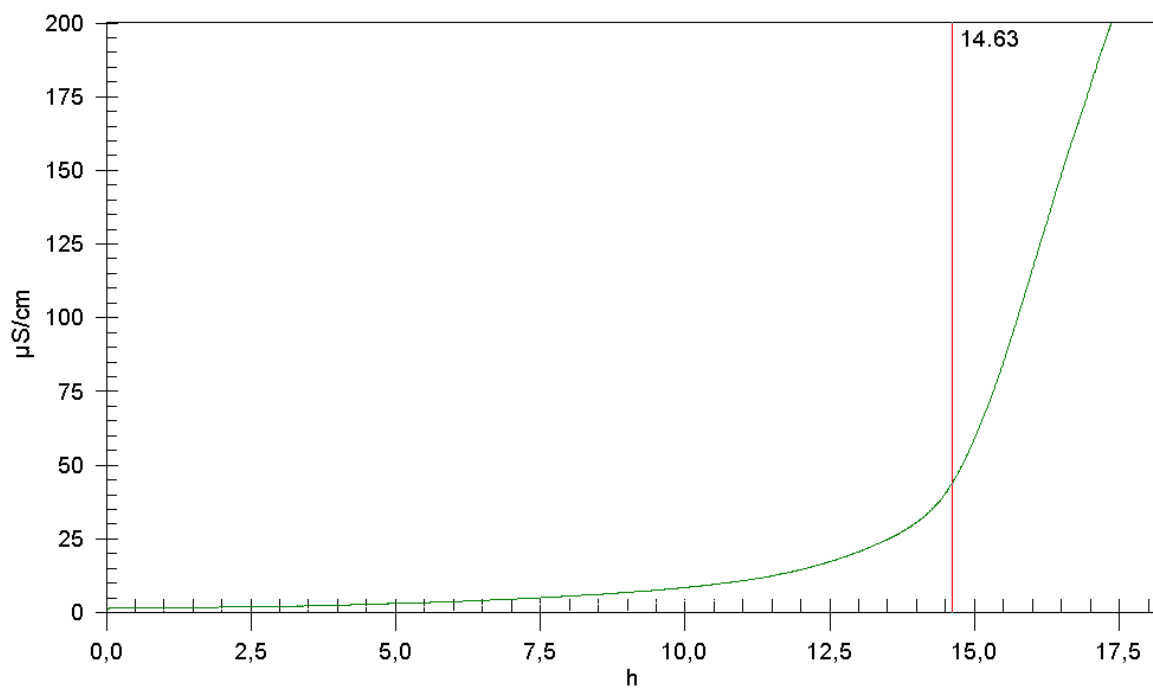


GRÁFICO G 3 – Período de indução amostra aditivada com 2000 ppm de ácido tânico

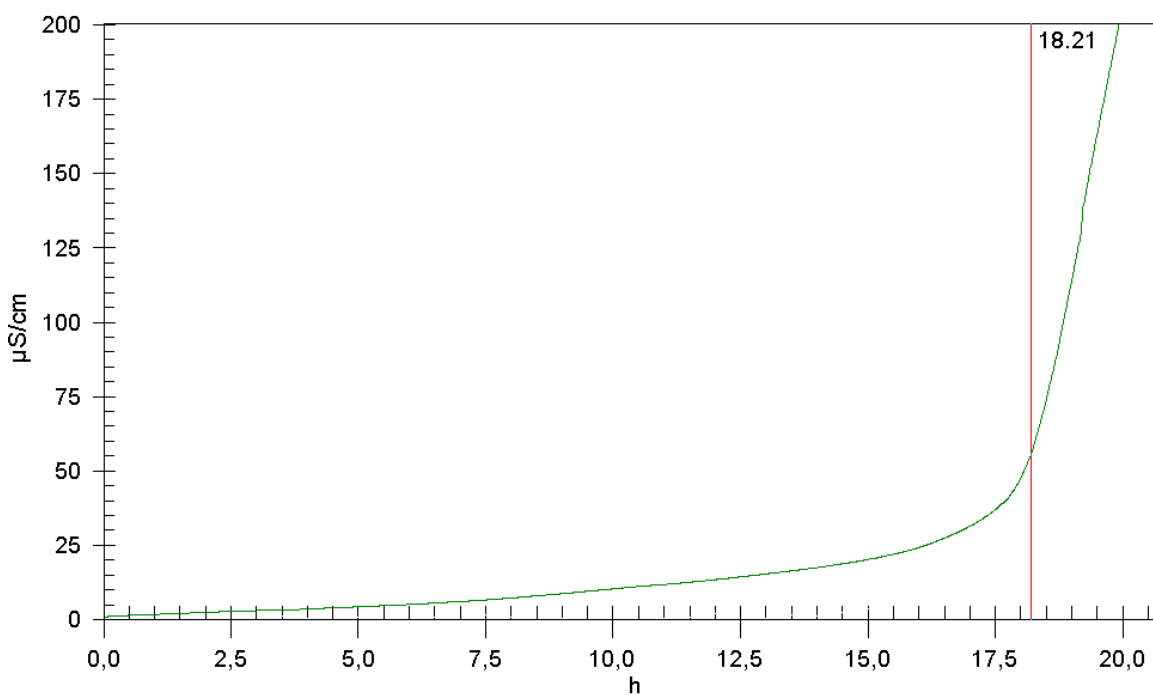


GRÁFICO G 4 – Período de indução amostra aditivada com 3000 ppm de ácido tânico



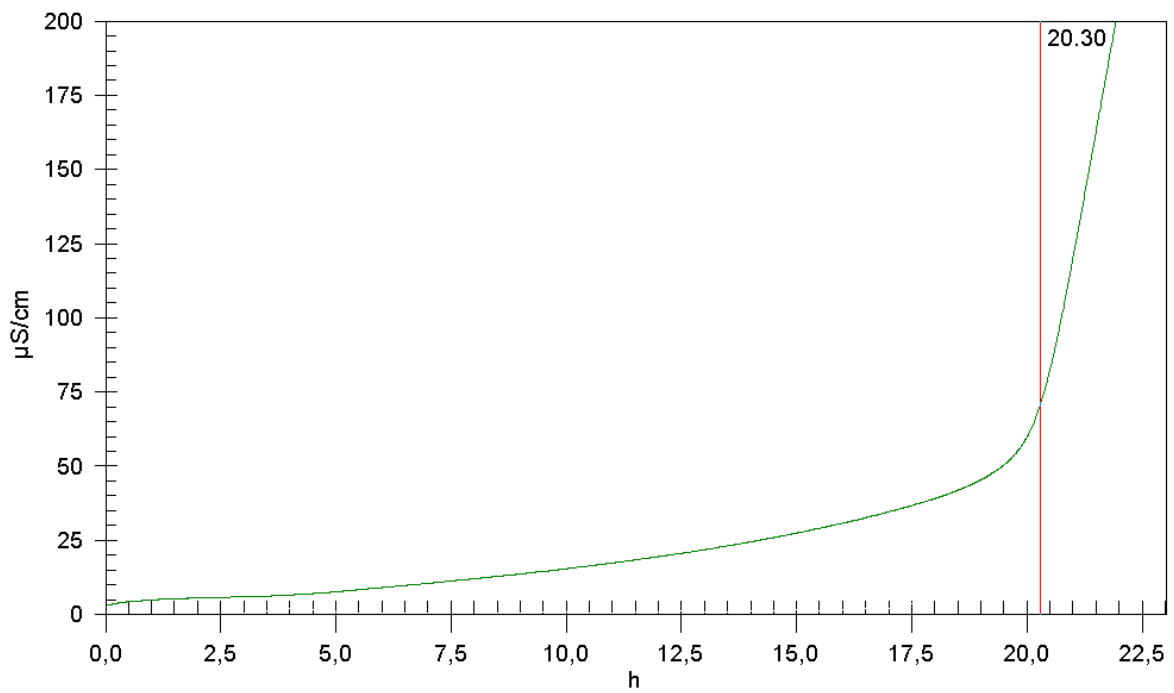


GRÁFICO G 5 – Período de indução amostra aditivada com 4000 ppm de ácido tânico

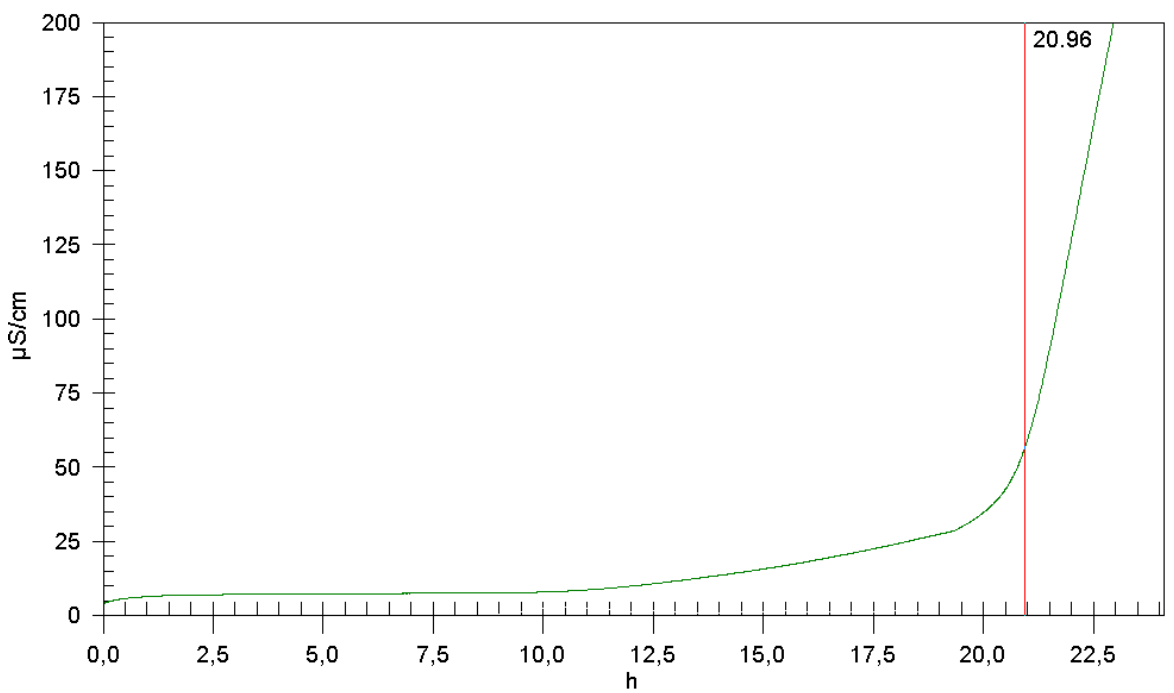


GRÁFICO G 6 – Período de indução amostra aditivada com 5000 ppm de ácido tânico

## Anexo H – Gráficos TGA amostras aditivadas com LCC natural, LCC técnico e AT

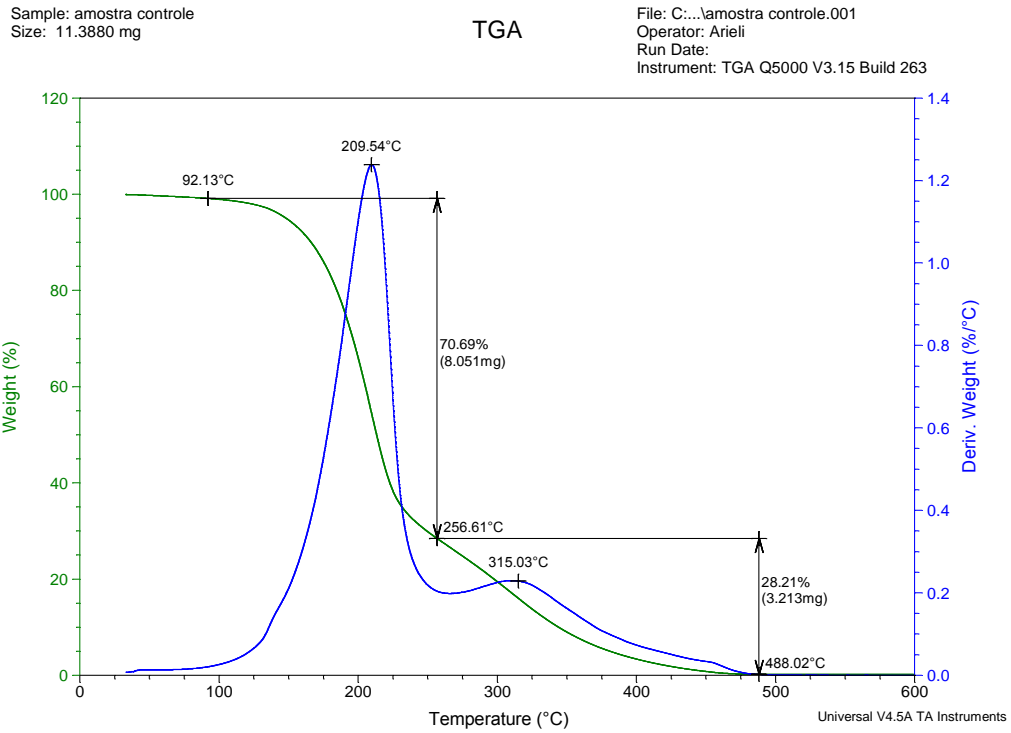


GRÁFICO H 1 – Avaliação termogravimétrica amostra controle (isenta de antioxidante)

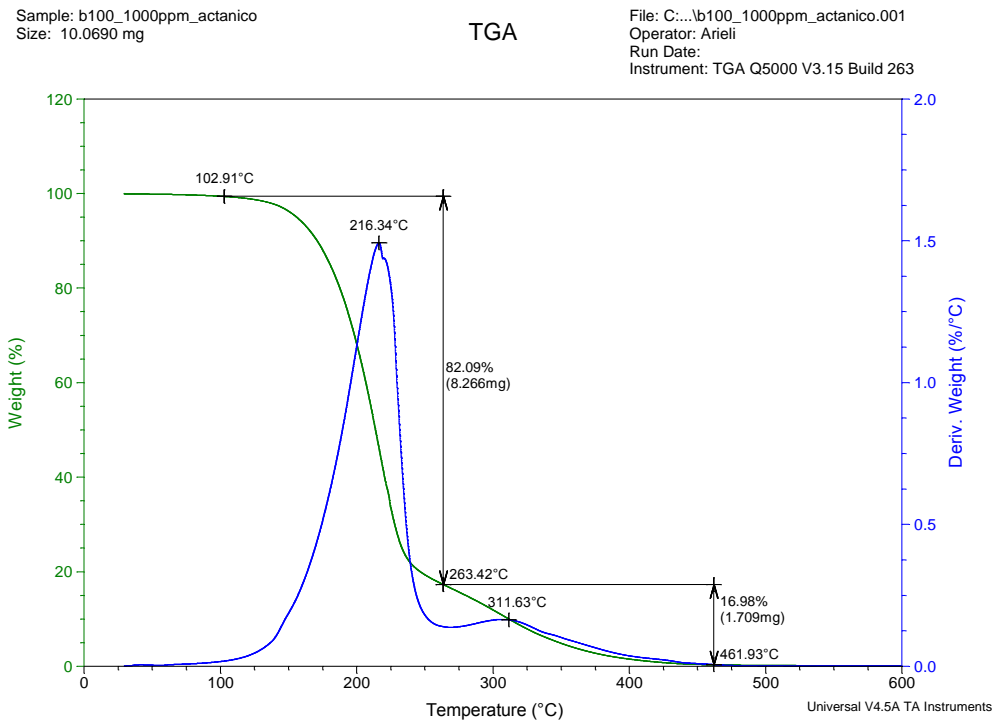


GRÁFICO H 2 – Avaliação termogravimétrica amostra com 1000 ppm de AT

Sample: b100\_2000ppm\_lccnatural  
Size: 13.3500 mg

TGA

File: C:\...b100\_2000ppm\_lccnatural.001  
Operator: Arieli  
Run Date:  
Instrument: TGA Q5000 V3.15 Build 263

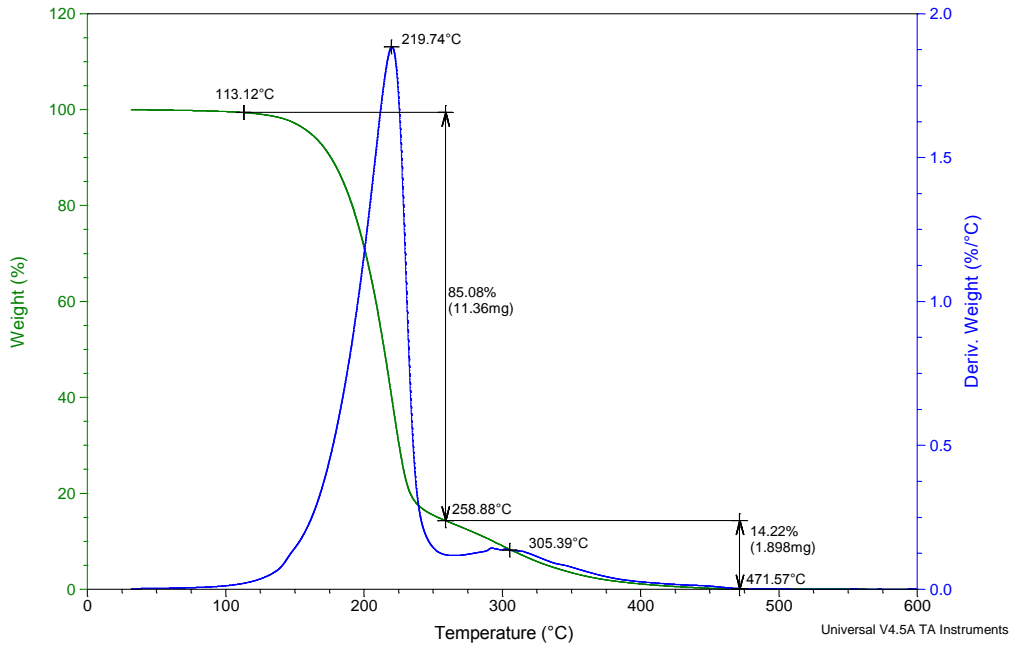


GRÁFICO H 3 – Avaliação termogravimétrica amostra com 2000 ppm de LCC Natural

Sample: b100\_2000ppm\_lcc tecnica  
Size: 10.7300 mg

TGA

File: C:\...b100\_2000ppm\_lcc tecnica.001  
Operator: Arieli  
Run Date:  
Instrument: TGA Q5000 V3.15 Build 263

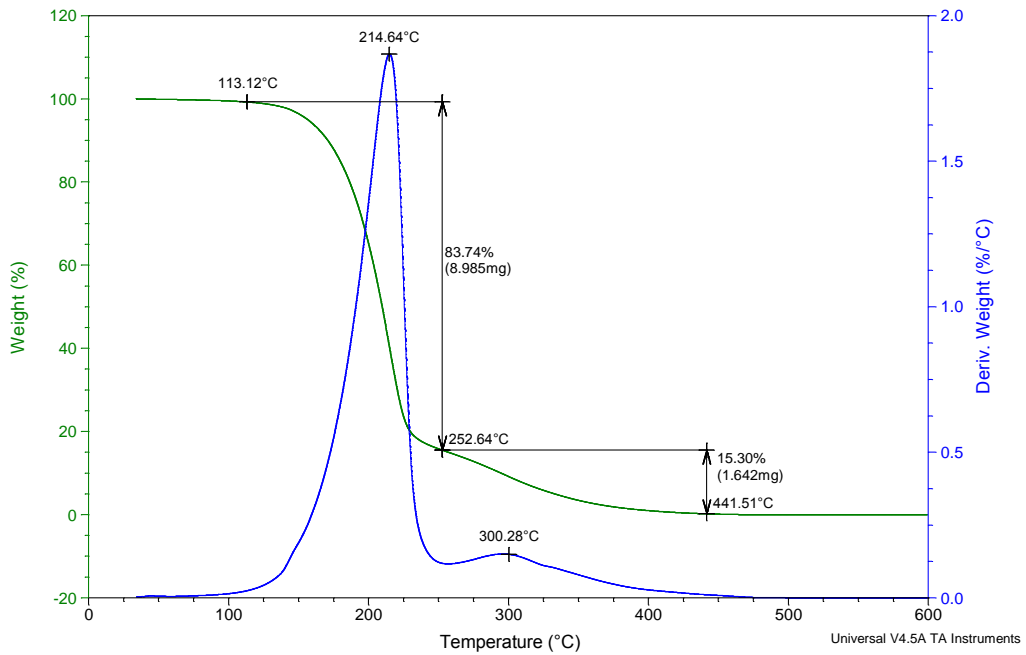


GRÁFICO H 4 – Avaliação termogravimétrica amostra com 2000 ppm de LCC Técnico