

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**COMBINAÇÕES ADITIVAS ALTERNATIVAS APLICADAS NA ESTABILIZAÇÃO
DE BIODIESEL: INFLUÊNCIA DE CONTAMINANTES METÁLICOS NA SUA
DEGRADAÇÃO**

MARINA COMIN

**Dourados - MS
Fevereiro/2016**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**COMBINAÇÕES ADITIVAS ALTERNATIVAS APLICADAS NA ESTABILIZAÇÃO
DE BIODIESEL: INFLUÊNCIA DE CONTAMINANTES METÁLICOS NA SUA
DEGRADAÇÃO**

MARINA COMIN

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química, da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia- Universidade Federal da Grande Dourados, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Magno Aparecido Gonçalves Trindade

**Dourados - MS
Fevereiro/2016**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

C733c Comin, Marina.

Combinações aditivas alternativas aplicadas na estabilização de biodiesel: influência de contaminantes metálicos na sua degradação. / Marina Comin. – Dourados, MS : UFGD, 2016.

75f.

Orientador: Prof. Dr. Magno Aparecido Gonçalves Trindade.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Grande Dourados.

1. Biodiesel. 2. Metais. 3. Aditivos alternativos. 4. Corantes. 5. Estabilidade oxidativa. I. Título.

CDD – 662.669


Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central – UFGD.

©Todos os direitos reservados. Permitido a publicação parcial desde que citada a fonte.




Termo de Aprovação

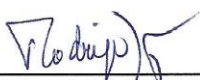
Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: “Combinações Aditivas Alternativas Aplicadas na Estabilização de Biodiesel: Influência de Contaminantes Metálicos na Sua Degradação”, de autoria de Marina Comin, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.



Prof. Dr. Magno Aparecido Gonçalves Trindade (Orientador-UFGD)
Presidente da Banca Examinadora



Prof. Dr. Antonio Rogério Fiorucci
Membro Examinador (UEMS)



Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz
Membro Examinador (UFU)

Dourados/MS, 26 de fevereiro de 2016

Dedico este Mestrado aos meus pais por me darem força e estarem sempre ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por nunca me deixar perder a fé.

Aos meus queridos e amados pais Vlademir e Claudete, pelo apoio, incentivo, orientação e orações em meu favor.

Aos meus irmãos, Sabrina e Gismael, por todo amor e carinho.

Ao meu namorado, Yuiti, por todo amor, paciência e compreensão que tem me dedicado.

Ao meu orientador Magno Aparecido Gonçalves Trindade, pelo apoio, paciência, diálogos sempre incentivadores, ensinamentos e principalmente por acreditar na minha capacidade.

As minhas colegas de laboratório Silvia, Mariana e Ana Carolina, por toda ajuda para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos professores do PPGQ, que compartilharam seus conhecimentos e que contribuíram para minha formação.

Ao Profº Antonio Rogério Fiorucci por disponibilizar o equipamento Rancimat do Programa de Pós-graduação em Recursos Naturais – UEMS, para a execução das análises.

A Técnica de Laboratório Multidisciplinar de Análise e Ensino/PGRN/CInAM, Cinthia Ap. de Andrade Silva pela atenção oferecida na execução dos experimentos.

A Universidade Federal da Grande Dourados, a CAPES e ao CNPq pela oportunidade de realização desta pesquisa e elaboração do presente trabalho, em especial ao CNPq pela bolsa concedida.

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

AC: Ácido cítrico

AGL: Ácidos Graxos Livres

ALZ: Alizarina

ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AOCS: American oil chemists' society

ASTM: American Society of Testing and Materials

B100: Biodiesel puro

BHT: Butil-hidroxitolueno

BX: óleo diesel/biodiesel

CCD: Cromatografia de camada delgada

CNPE: Conselho Nacional de Política Energética

EDTA: Ácido etilenodiamino tetraacético

EN: Norma Europeia

EUA: Estados Unidos da América

IA: Índice de Acidez

IP: Índice de Peróxido

IS: Índice de Saponificação

NBR: Norma brasileira

NO_x: Óxidos de nitrogênio

PG: Propil Galato

PI: Período de indução

PNPB: Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

SA-59: Solvente Azul 59

TBHQ: *terc*-butilhidroquinona

UE: União Europeia

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição de ácidos graxos do óleo de soja.....	19
Tabela 2. Resumo de alguns parâmetros e suas normas de avaliação da qualidade do biodiesel.	23
Tabela 3. Ação antioxidante de compostos secundários.	29
Tabela 4. Formulações de amostras de biodiesel de soja controle e aditivadas com diferentes concentrações dos aditivos (PG, SA-59 e AC) adicionados individualmente e em combinações.	38
Tabela 5. Formulações de amostras de biodiesel de soja controle e aditivadas com diferentes concentrações dos aditivos (TBHQ, ALZ e AC) adicionados individualmente e em combinações.	39
Tabela 6. Formulações contendo metais e as, respectivas, combinações de aditivos aplicadas ao biodiesel de soja.....	40
Tabela 7. Fatores de retenção de padrões e de amostra de biodiesel obtido a partir de óleo de soja.....	44
Tabela 8. Parâmetros físico-químicos avaliados para a caracterização do biodiesel metílico de soja.....	45
Tabela 9. Determinação do período de indução (PI) para a amostra controle e amostras de biodiesel de soja aditivadas com diferentes concentrações dos aditivos (PG, SA-59 e AC), adicionados individualmente e em combinação entre estes, analisadas pelo método Rancimat® a 110 °C.	49
Tabela 10. Determinação do período de indução (PI) para as amostras de biodiesel de soja aditivadas com diferentes concentrações dos aditivos (TBHQ, ALZ e AC), adicionados individualmente e em combinações entre estes, analisadas pelo método Rancimat® a 110 °C.	51
Tabela 11. Determinação do período de indução (PI) para as amostras de biodiesel de soja contendo metais, analisadas pelo método Rancimat® a 110 °C.	55
Tabela 12. Determinação do período de indução (PI) para as amostras de biodiesel de soja contendo metais e aditivadas com PG, SA-59 e AC analisadas pelo método Rancimat® a 110 °C.....	59
Tabela 13. Custo de aditivação por tonelada das amostras de biodiesel de soja após a adição do antioxidante PG, o corante solvente azul 59 e o ácido cítrico.....	61
Tabela 14. Determinação do período de indução (PI) para as amostras de biodiesel de soja contendo metais e aditivadas com TBHQ, ALZ e AC, analisadas pelo método Rancimat® a 110 °C.....	65

Tabela 15. Custo de aditivação por tonelada das amostras de biodiesel de soja após a adição do antioxidante TBHQ, o corantes alizarina e o ácido cítrico..... 66

Tabela 16. Resumo de alguns dos estudos para avaliar a estabilidade oxidativa de biodiesel obtidos de diferentes fontes e após a adição de combinações sinérgicas como antioxidantes. 69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Gráfico das principais matérias-primas empregada na produção de biodiesel no Brasil	18
Figura 2. Esquema geral da reação de transesterificação de triglicerídeos.	20
Figura 3. Esquema das etapas da reação de transesterificação.....	21
Figura 4. Esquema geral do mecanismo da oxidação lipídica. RH – ácido graxo insaturado; R• - radical livre; ROO• - radical peróxido e ROOH – hidroperóxidos.....	24
Figura 5. Fórmula estrutural de antioxidantes sintéticos.....	28
Figura 6. Fórmula estrutural dos corantes (a) Alizarina (ALZ) e (b) Solvente Azul 59 (SA-59).	30
Figura 7. Cromatoplaça (a) óleo comercial (b) biodiesel.	44
Figura 8. Variação do índice de acidez das amostras de biodiesel de soja controle (P) e contendo os metais: Fe (P-Fe), Ni (P-Ni), Mn (P-Mn), Co (P-Co), Cu (P-Cu), todos na concentração de 2 mg kg ⁻¹ do sal, analisadas em um período de 62 horas sob degradação acelerada em estufa à 85°C.....	53
Figura 9. Variação do índice de acidez das amostras de biodiesel de soja controle (P), e amostras aditivadas com 100 mg kg ⁻¹ PG, contendo 2 mg kg ⁻¹ dos respectivos sais metálicos: Níquel (P-Ni-A2), Manganês (P-Mn-A2), Cobalto (P-Co-A2) e Cobre (P-Cu-A2), analisadas em um período de 62 horas sob degradação acelerada em estufa à 85°C.	56
Figura 10. Variação do índice de acidez das amostras de biodiesel de soja controle (P), (A) Combinação binária de PG 100 mg kg ⁻¹ + SA-59 50 mg kg ⁻¹ , contendo 2 mg kg ⁻¹ dos respectivos sais de metais: Níquel (P-Ni-D3), Manganês (P-Mn-D3), Cobalto (P-Co-D3) e Cobre (P-Cu-D3) (B) Combinação ternária de PG 100 mg kg ⁻¹ + SA-59 50 mg kg ⁻¹ + AC 10 mg kg ⁻¹ , contendo 2 mg kg ⁻¹ dos respectivos metais: Níquel (P-Ni-H3), Manganês (P-Mn-H3), Cobalto (P-Co-H3) e Cobre (P-Cu-H3); ambas analisadas em um período de 62 horas sob degradação acelerada em estufa à 85°C.....	57
Figura 11. Variação do índice de acidez das amostras de biodiesel de soja controle (P), e amostras aditivadas com 100 mg kg ⁻¹ TBHQ, contendo 2 mg kg ⁻¹ dos respectivos sais metálicos: Níquel (P-Ni-I2), Manganês (P-Mn-I2), Cobalto (P-Co-I2) e Cobre (P-Cu-I2), analisadas em um período de 62 horas sob degradação acelerada em estufa à 85°C.	62
Figura 12. Variação do índice de acidez das amostras de biodiesel de soja controle (P), (A) Combinação binária de TBHQ 100 mg kg ⁻¹ + ALZ 50 mg kg ⁻¹ , contendo 2 mg kg ⁻¹ dos respectivos sais metálicos: Níquel (P-Ni-L3), Manganês (P-Mn-L3), Cobalto (P-Co-L3) e Cobre (P-Cu-L3) (B) Combinação ternária contendo TBHQ 100 mg kg ⁻¹ + ALZ 50 mg kg ⁻¹ + AC 10 mg kg ⁻¹ , contaminadas com 2 mg kg ⁻¹ dos respectivos metais: Níquel (P-Ni-P3), Manganês (P-Mn-P3), Cobalto (P-Co-P3) e Cobre (P-Cu-P3); ambas analisadas em um período de 62 horas sob degradação acelerada em estufa à 85 °C.	63

Figura 13. Variação da viscosidade cinemática das amostras de biodiesel de soja controle (P), amostra contaminada com 2 mg kg⁻¹ do sal de cobre (P-Cu), Cu + TBHQ 500 mg kg⁻¹ (P-Cu-I), Cu + TBHQ 100 mg kg⁻¹ + ALZ 50 mg kg⁻¹ + AC 10 mg kg⁻¹ (P-Cu-P3), analisadas em um período de 56 dias sob degradação acelerada em estufa à 85 °C.67

RESUMO

O biodiesel tem ganhado espaço nas políticas energéticas nos últimos anos e é considerado um real substituto para o petrodiesel. O uso do biodiesel como substituto parcial ou integral do diesel apresenta muitas vantagens como biodegradabilidade, baixa toxicidade e balanço energético favorável, contribuindo para a redução do efeito estufa. Porém, sua estabilidade à oxidação é um fator a ser considerado na sua comercialização. Pequenas quantidades de metais são suficientes para acelerar as reações de oxidação. Neste trabalho foi realizado o estudo do uso de combinações contendo aditivos alternativos e antioxidantes convencionais, com a finalidade de encontrar uma combinação, que proporcionasse maior estabilidade do biodiesel de soja, depois de submetido ao processo termodegradativo. Estudou-se diferentes concentrações e combinações contendo os aditivos: propilgalato (PG), solvente azul 59 (SA-59), *terc*-butilhidroquinona (TBHQ), alizarina (ALZ) e ácido cítrico (AC) em formulações individuais, binárias e ternárias. Além disso, foi estudado o efeito catalítico dos metais Fe^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} na degradação do biodiesel de soja, comparando-se o efeito catalítico do metal em relação ao biodiesel puro e o biodiesel contaminado com estes metais e a influência das combinações no controle da degradação do biodiesel de soja contaminado com estes metais. Para avaliar o efeito sinérgico das diferentes combinações, realizou-se os testes do índice de acidez e o teste de oxidação acelerada em Rancimat[®]. Os resultados obtidos mostram que o uso combinado de aditivos proporciona maior efeito estabilizante ao biodiesel, sendo as combinações ternárias as mais eficientes. As análises realizadas com os contaminantes metálicos comprovaram que, uma concentração de 2 mg kg^{-1} dos metais nas amostras de biodiesel resulta em uma redução na estabilidade oxidativa. Neste caso, Cu^{2+} , Co^{2+} e Mn^{2+} foram os metais que proporcionaram maior efeito catalítico na degradação das amostras analisadas. Assim, foi constatado que as combinações propostas apresentaram efeito sinérgico, melhorando a estabilidade oxidativa e o período de indução das amostras de biodiesel quando contaminadas com os metais. Entretanto, as combinações ternárias (PG 100 mg kg^{-1} SA-59 + 50 mg kg^{-1} + AC 10 mg kg^{-1}) e (TBHQ 100 mg kg^{-1} + ALZ 50 mg kg^{-1} + AC 10 mg kg^{-1}) foram as mais efetivas. Por fim, considerou-se que estas combinações são promissoras para uso na estabilização de biodiesel, as quais, mesmo em baixíssima concentração (somatório dos aditivos de 160 mg kg^{-1}), apresentaram desempenho próximo ao próprio antioxidante convencional (PG e TBHQ), cuja concentração adicionada, em geral, é acima de 500 mg kg^{-1} para atender a ANP que exige período de indução mínimo de 8,0 horas.

Palavras-chave: Biodiesel, metais, aditivos alternativos, corantes, estabilidade oxidativa.

ABSTRACT

In the past years, biodiesel has been gaining space on energy policies and is considered a real substitute for mineral diesel. The use of biodiesel as a partial or whole substitute for diesel has many advantages such as biodegradability, low toxicity and favorable energy balance helping to reduce the greenhouse effect. However, its oxidation stability is an aspect to be considered in its marketing. Small amounts of metals are sufficient to accelerate the oxidation reactions. In this paper, it was studied the use of combinations containing alternative additives and conventional antioxidants with the purpose to find an appropriate one that provides greater stability of soybean biodiesel after submitted the thermal degradation process. It was examined different concentrations and combinations containing additives: propyl gallate (PG), solvent blue 59 (SA-59), *tert*-butylhydroquinone (TBHQ), alizarin (ALZ) and citric acid (CA) in individual, binary and ternary formulations. Furthermore, it was analyzed the catalytic effect of metals Fe^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} on soybean biodiesel degradation comparing the catalytic effect of metal in relation to pure biodiesel and biodiesel contaminated with those metals and the influence of combinations in controlling degradation of soybean biodiesel contaminated with metals. To estimate the synergistic effect of different combinations, it was executed the acid value test and the accelerated oxidation test Rancimat[®]. The results obtained show that the combined use of additives provides greater stabilizing effect for biodiesel, being the most efficient the ternary combinations. The metallic contaminants analysis have shown that a concentration of 2 mg kg^{-1} of metals in the biodiesel samples results in a decrease in the oxidative stability. In this case, Cu^{2+} , Co^{2+} e Mn^{2+} are the metals that provide greater catalytic effect on the degradation of the samples. Thus, it was confirmed that the proposed combination demonstrated synergistic effect improving the oxidative stability and the induction period of biodiesel samples when contaminated with metals. Moreover, the ternary combinations (PG 100 mg kg^{-1} + SA-59 50 mg kg^{-1} + CA 10 mg kg^{-1}) and (TBHQ 100 mg kg^{-1} + ALZ 50 mg kg^{-1} + CA 10 mg kg^{-1}) are the most effective. In conclusion, these combinations are promising for use in biodiesel stabilization, which, even at very low concentration (160 mg kg^{-1} additives sum) performed similar to the conventional antioxidant (PG and TBHQ), which the usual concentration is above 500 mg kg^{-1} to measure up ANP that requires minimal induction period of 8.0 hours.

Keywords: Biodiesel, metals, alternative additives, dyes, oxidative stability.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1. Biodiesel	16
2.2. Inserção do biodiesel na matriz energética brasileira	17
2.3. Óleo de soja	18
2.4. Obtenção do biodiesel.....	19
2.5 Estabilidade oxidativa.....	22
2.5.1 Autoxidação	24
2.6 Influências de metais na estabilidade oxidativa do biodiesel	25
2.7 Antioxidantes	27
2.8 Aditivos alternativos	29
3. OBJETIVOS	32
3.1. Objetivo Geral.....	32
3.2. Objetivos Específicos	32
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	33
4.1 Instrumentação	33
4.2 Reagentes e soluções analíticas	33
4.3 Obtenção do biodiesel.....	34
4.4 Acompanhamento da reação	34
4.4.1 Cromatografia de camada delgada (CCD)	34
4.5 Caracterizações do biodiesel.....	34
4.5.1 Teor de Umidade	34
4.5.2 Índice de saponificação (IS)	35
4.5.3 Ácidos Graxos Livres.....	35
4.5.4 Viscosidade cinemática	36
4.5.5 Índice de acidez (IA)	36
4.5.6 Índice de peróxidos (IP)	36
4.5.7 Estabilidade oxidativa em Rancimat®	37
4.6 Preparo de amostra.....	37
4.6.1 Preparo das amostras aditivadas.....	37
4.6.2 Preparo das amostras aditivadas e contaminadas com metais.....	40

4.7 Avaliação da estabilidade oxidativa	42
4.7.1 Teste de aceleração de oxidação	42
4.7.1.1 Índice de acidez	43
4.7.2 Viscosidade Cinemática	43
4.7.3 Estabilidade oxidativa em Rancimat	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1. Acompanhamento da reação	44
5.2. Caracterização físico-química do biodiesel de soja	45
5.3 Avaliação da estabilidade oxidativa	47
5.3.1 Estudos de estabilidade de amostras aditivadas com PG, SA-59 e AC	47
5.3.1.1 Estudos de estabilidade oxidativa em Rancimat®	47
5.3.2 Estudos de estabilidade de amostras aditivadas com TBHQ, ALZ e AC	50
5.3.2.1 Estudos de estabilidade oxidativa em Rancimat®	50
5.3 Estudos de estabilidade com amostras contaminadas com Fe ³⁺ , Ni ²⁺ , Mn ²⁺ , Co ²⁺ e Cu ²⁺	52
5.3.1 Índice de Acidez	52
5.3.2 Estudos de estabilidade oxidativa em Rancimat®	54
5.4 Estudos de estabilidade das amostras contaminadas com metais e aditivadas com PG, SA- 59 e AC.	55
5.4.1 Índice de Acidez	55
5.4.2 Estudos de estabilidade oxidativa em Rancimat®	58
5.5 Estudos de estabilidade das amostras contaminadas com metais e aditivadas com TBHQ, ALZ e AC.	61
5.5.1 Índice de Acidez	61
5.5.2 Estudos de estabilidade oxidativa em Rancimat®	64
5.5.3 Estudos de viscosidade cinemática	66
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	70
7. REFERÊNCIAS	71

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por energia associada com o rápido crescimento da população mundial tem gerado preocupações com o aquecimento global e com a escassez das fontes não renováveis, dessa forma há uma necessidade de busca por fontes de energia eficiente e sustentável. Fontes alternativas de combustível, como a energia solar, hidrogênio, biomassa e biocombustíveis, são algumas das mais promissoras tecnologias disponíveis para gerar energia [1-4]. Nos últimos anos, o biodiesel ganhou espaço nas políticas energéticas e é considerado um real substituto para o óleo diesel mineral. A produção de biodiesel é uma oportunidade tecnológica e estratégica para o Brasil, tendo em vista que o país possui, em abundância, as matérias primas necessárias para a produção deste biocombustível [5-7].

O uso do biodiesel como substituto parcial ou integral do diesel apresenta muitas vantagens como biodegradabilidade, baixa toxicidade e balanço energético favorável contribuindo para a redução do efeito estufa [8-9]. Além disso, ao contrário do diesel fóssil que mantém as suas propriedades físicas e químicas, com poucas alterações ao longo da estocagem, o biodiesel degrada mais rapidamente devido a presença de ésteres insaturados, que podem ser facilmente oxidados em atmosfera de oxigênio. Esses processos oxidativos afetam diretamente a qualidade do biocombustível e, de modo que a estocagem, também é um fator importante, já que a estabilidade do biodiesel pode ser prejudicada pela ação de metais, do ar, da luz, temperatura e umidade [10-15].

A estabilidade à oxidação é, portanto, um parâmetro de grande importância para o controle da qualidade do biodiesel, uma vez que o seu armazenamento por períodos prolongados pode levar à degradação das suas propriedades comprometendo a qualidade do combustível. Como consequência desse processo degradativo, haverá um aumento da viscosidade e a elevação da acidez o que resulta na produção de gomas e compostos poliméricos indesejáveis que alteram a qualidade do combustível e prejudicam o funcionamento e o desempenho dos motores. [16].

Os contaminantes metálicos estão entre os principais fatores que aceleram a degradação do biodiesel, pois catalisam a formação de radicais livres que, conseqüentemente, aceleram o processo de oxidação de ácidos graxos insaturados bem como dos respectivos ésteres etílicos/metílicos destes ácidos [17-21]. Em geral, o biodiesel sem a adição de antioxidantes não se encontra em conformidade com a exigência da ANP para o ensaio de estabilidade à oxidação. Com isso, o uso de antioxidantes e/ou estabilizantes tem sido amplamente estudado

com a finalidade de inibir ou retardar a oxidação de óleos, gorduras e alimentos gordurosos e, estes aditivos, também são satisfatoriamente empregados na estabilização do biodiesel [22-23].

Diante deste contexto, o uso de aditivos alternativos como compostos contendo grupo antraquinona é bastante promissor para adição ao biodiesel, devido a esses compostos possuírem estruturas favoráveis para atuarem como antioxidantes e absorvedores da radiação eletromagnética. A mistura desses aditivos alternativos com agentes antioxidantes convencionais pode resultar em um efeito sinérgico ou potencializar os efeitos protetivos, de modo a minimizar ou controlar os processos oxidativos, melhorando a qualidade do biodiesel e atender aos parâmetros de qualidade estabelecidos pelas agências reguladoras.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Biodiesel

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, definiu biodiesel (B100) como um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil. A mistura óleo diesel/biodiesel (BX) é o combustível comercial composto de (100-X)% em volume de óleo diesel, conforme especificação da ANP, e X% em volume do biodiesel, que deverá atender à regulamentação vigente [24].

A combustão do biodiesel reduz significativamente as emissões dos motores, quando comparados com combustíveis de petróleo, contribuindo para a qualidade do meio ambiente. Por exemplo, relatos apontam para uma redução de 100% de dióxido de enxofre no uso do biodiesel, devido ao fato deste ser de origem vegetal e não conter enxofre. Ademais, proporcionam uma redução de 40 a 50% na emissão de monóxido de carbono e uma redução de 35 a 40% na emissão de materiais particulados. Além disso, o dióxido de carbono liberado para atmosfera, devido a queima desse combustível, é reciclado pelas plantas que serão usadas para a produção do biodiesel que, conseqüentemente, reduz o impacto no efeito estufa [25, 26].

O biodiesel possui propriedades físico-químicas similares ao óleo diesel de petróleo, podendo ser usado como combustível de forma pura ou na mistura biodiesel/diesel em motores a diesel, requerendo pouca ou nenhuma modificação, portanto, considerado um substituto natural do diesel [27]. Entretanto, o biodiesel apresenta algumas desvantagens, entre as quais, destacam-se:

- a) Menor estabilidade oxidativa, decorrente dos ésteres insaturados presente em sua composição, o que pode comprometer a armazenagem e utilização deste biocombustível [19];
- b) Aumento da emissão de NOx na atmosfera, os quais são responsáveis pela chuva ácida e destruição da camada de ozônio [25];
- c) Menor poder calorífico, ou seja, menor quantidade de energia por unidade de massa quando é queimado [28];
- d) Ainda possui um custo de produção elevado.

2.2. Inserção do biodiesel na matriz energética brasileira

O conceito do uso de biocombustíveis em motores a diesel teve início em 1900, quando o alemão Rudolph Diesel fez uma demonstração na Feira mundial em Paris, do uso de óleo de amendoim para mover motores a diesel e declarou que os óleos vegetais poderiam ser substitutos para o óleo diesel [26]. Desde então, as pesquisas sobre o biodiesel começaram a surgir, com seu início na década de 1920 com o Instituto Nacional de Tecnologia. Anos depois, em 1937, foi concedida a primeira patente de biodiesel, ao pesquisador G. Chavanne, da Universidade de Bruxelas, na Bélgica, o qual propôs o processo de transesterificação para reduzir a viscosidade do óleo vegetal e melhorar seu processo de combustão no motor a diesel. Porém, o biodiesel começou a ganhar destaque na década de 70, com a crise do petróleo e com a criação do Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Pró-Óleo). No entanto, apenas em 2004 levantou-se a ideia de introduzir o biodiesel como matriz energética brasileira, por meio do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) [29].

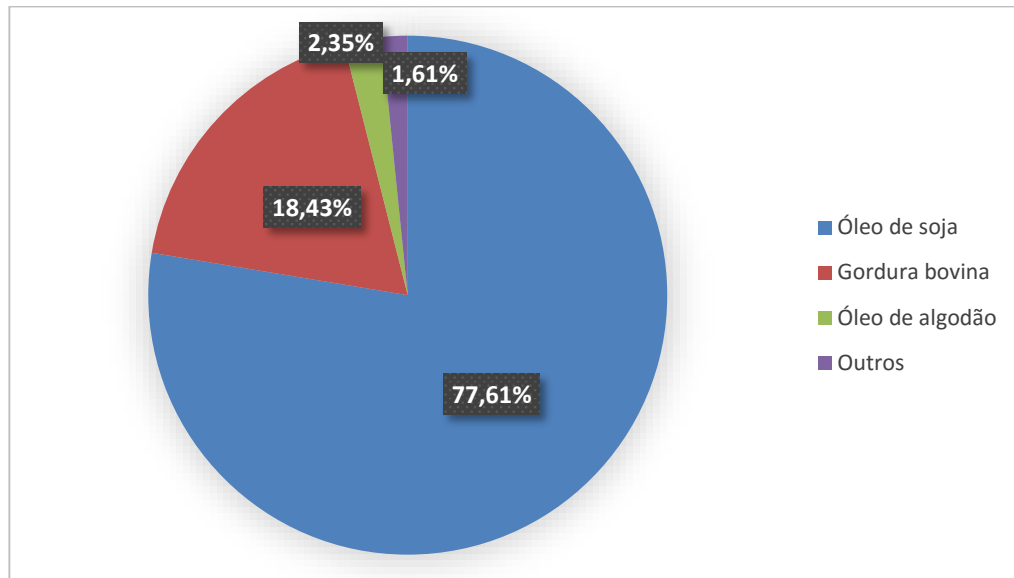
Em 2005 foi aprovada a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e estabeleceu uma meta obrigatória de 2% e 5% de adição de biodiesel ao óleo diesel em 2008 e 2013, respectivamente. A lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, juntamente com a ANP estabeleceu o aumento obrigatório de 5% para 7% do percentual de mistura de biodiesel ao óleo diesel comercializado em todo o Brasil [30].

Em 2014, o Brasil ficou na segunda posição de maior produtor mundial de biodiesel, produzindo 3,4 milhões de m³ de biodiesel. A produção de biodiesel, no acumulado do ano de 2015 até junho, atingiu 1.924 mil m³, um acréscimo de 27,4% em relação ao mesmo período de 2014. O crescimento é estimulado com a adoção de maior percentual de biodiesel no diesel convencional, a mistura B7 (7% de biodiesel), iniciada em novembro de 2014 [31] e tende a aumentar esse crescimento com a implementação da Resolução nº3/2015, pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) em 2015. Esta resolução entrou em vigor partir de 1º de janeiro de 2016 e, segundo as normas, autoriza e define diretrizes para comercialização e uso voluntário de misturas de biodiesel em quantidade superior ao percentual de sua adição obrigatória ao óleo diesel, aplicando-se até o B20 para frotas cativas e até o B30 para uso agrícola, industrial e ferroviário [32].

A cultura da soja detém o maior potencial para servir como paradigma no desenvolvimento de um programa nacional de biodiesel e tem sido, até o momento, a base de boa parte da produção nacional de biodiesel. Segundo a ANP (informações referentes ao mês de agosto de 2015), a principal matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel no Brasil é o óleo de soja, que contribui com 77,61% da produção; em segundo lugar está a gordura

bovina com 18,43%, ficando em terceiro o óleo de algodão com 2,35% e o restante, composto por outros materiais graxos (0,55%), óleo de fritura usado (0,21%), gordura de porco (0,81%) e gordura de frango (0,04%) (Figura 1) [33].

Figura 1. Gráfico das principais matérias-primas empregada na produção de biodiesel no Brasil



Fonte: adaptado ANP, 2015 [33].

2.3. Óleo de soja

A soja é uma das culturas agrícolas que mais cresceu nas últimas décadas e o Brasil possui significativa participação na oferta e demanda de produtos derivados dessa cultura. O Brasil é responsável por cerca de 30% da produção mundial de soja, com a safra de 2014/2015 de 96,2 milhões de toneladas, e safra 2015/2016 estimada em 101,9 milhões de toneladas. Atualmente, a produção nacional é liderada pelos estados de Mato Grosso, Paraná, Rio Grande do Sul e Goiás [34].

O óleo de soja é componente essencial na indústria alimentícia e pode ser obtido por prensagem mecânica e/ou por extração com solvente [35]. Possui em sua constituição ácidos graxos saturados e insaturados, sendo os ácidos insaturados predominantes e com média de 54% de ácido linoleico (C18:2) e 24% de ácido oleico (C18:1), tal como pode ser observado na Tabela 1. Estes, por sua vez, são os principais responsáveis pela susceptibilidade à oxidação e a degradação do óleo de soja [36].

Tabela 1. Composição de ácidos graxos do óleo de soja.

Nº. de carbonos	Ácidos graxos	Concentração (%)
C12:0	láurico	0,1 (máx.)
C14:0	mirístico	0,2 (máx.)
C16:0	palmítico	9,9 -12,2
C16:1 (9)	palmitoléico	traços-0,2
C18:0	esteárico	3 - 5,4
C18:1 (9)	oléico	17,7-26
C18:2 (9,12)	linoléico	49,7 - 56,9
C18:3 (9,12,15)	linolênico	5,5 - 9,5
C20:0	araquídico	0,2 - 0,5
C20:1 (5)	gadoléico	0,1 - 0,3
C22:0	behênico	0,3 - 0,7
C22:1	erúcico	0,3 (máx.)
C24:0	lignocérico	0,4 (máx.)

Fonte: NETO e colaboradores, 2000 [36].

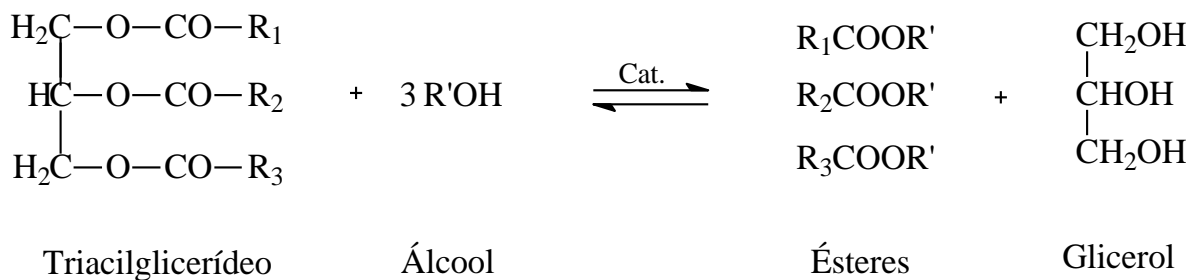
2.4. Obtenção do biodiesel

Com relação aos óleos vegetais ou gorduras animais, ressalta-se que o uso direto destas fontes de óleos como combustível não é adequado, devido a sua alta viscosidade cinemática e baixa volatilidade. Além disso, seu uso a longo prazo apresenta graves problemas, como a formação de depósitos no motor, diminuição da eficiência de lubrificação, entre outros problemas decorrentes às suas propriedades físico-químicas inapropriadas para tal funcionamento. Portanto, os óleos e gorduras devem ser submetidos a uma reação química para reduzir a viscosidade do óleo e obter um biocombustível com propriedades físico-químicas próximas as observadas no petrodiesel [37, 38].

Um dos principais compostos presentes nos óleos vegetais e gorduras animais, os triacilglicerídeos, exibem uma grande versatilidade reacional por ter em sua estrutura a carbonila. Portanto, diversas rotas foram desenvolvidas para a produção do biodiesel, destacando-se a transesterificação, a esterificação e o craqueamento térmico (pirólise). Dentre estas, a rota tecnológica mais utilizada para a produção de biodiesel é a reação de transesterificação alcoólica via catálise ácida ou básica [37, 38].

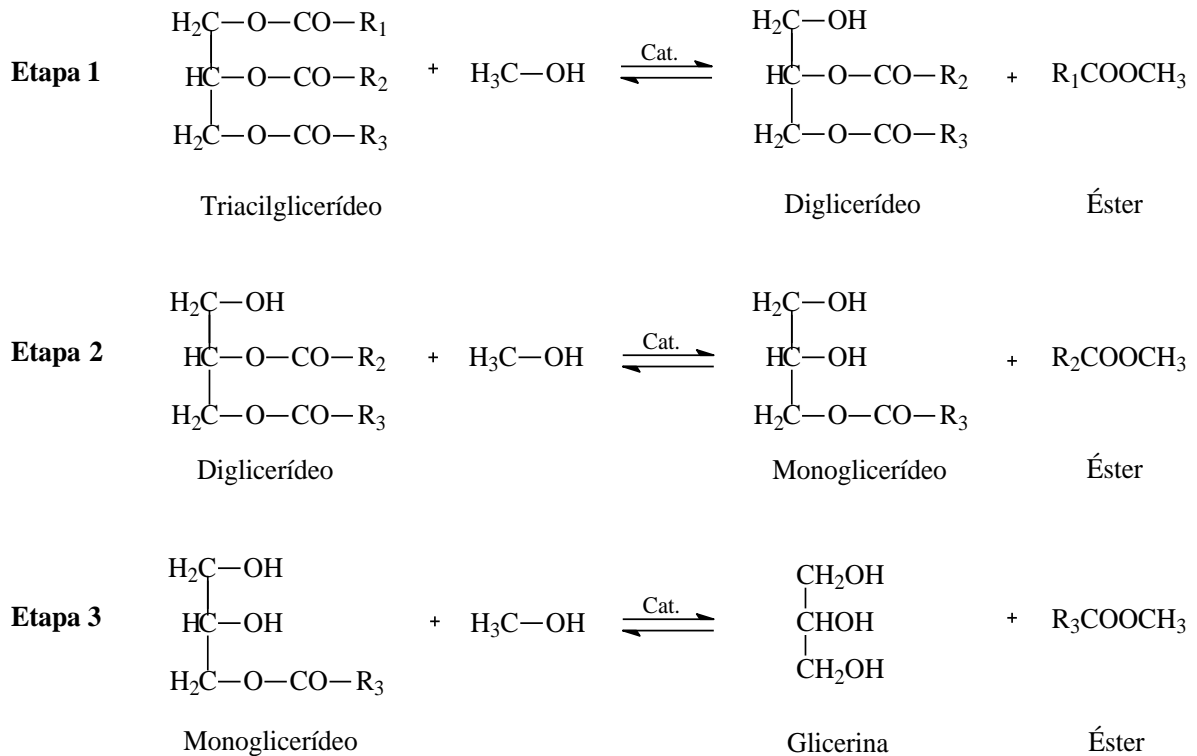
A reação de transesterificação consiste em reagir os triacilglicerídeos com álcool de cadeia curta (metílico ou etílico), na presença de um catalizador, para produzir ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol. Para completar uma reação de transesterificação, estequiometricamente, são necessários 3 mols de álcool para reagir com 1 mol de triacilglicerídeo, porém, excesso de álcool, usualmente 6:1, é utilizado de modo a favorecer o deslocamento químico dos reagentes para os produtos, afim de aumentar o rendimento em ésteres e, permitindo ainda, a separação do glicerol formado [39, 40] (Figura 2).

Figura 2. Esquema geral da reação de transesterificação de triglicerídeos.



Fonte: adaptado de KUSS, 2015 [39].

A transesterificação consiste em uma sequência de três reações consecutivas e reversíveis, com a formação de diglicerídeos e monoglicerídeos. A primeira etapa é a conversão de triacilglicerídeos em diglicerídeos, seguida pela conversão de diglicerídeos em monoglicerídeos e, finalmente, em glicerol, produzindo um mol de éster em cada etapa reacional até chegar na glicerina como co-produto (Figura 3), o qual possui inúmeras aplicações na indústria farmacêutica, alimentícia e química [41, 42].

Figura 3. Esquema das etapas da reação de transesterificação.

Fonte: adaptado de MA e HANNA, 1999 [41].

Na literatura encontram-se diversos relatos de que a reação de transesterificação pode ser influenciada por variações como tipo de álcool e sua proporção, catalisadores e sua proporção, agitação, temperatura e tempo de duração da mistura. Este processo requer o uso de um catalisador para acelerar a velocidade da reação, este pode ser básico, ácido ou enzimático. Os catalisadores básicos mais utilizados são o hidróxido de sódio ou de potássio; os catalisadores ácidos podem ser ácidos sulfúrico, clorídrico e fosfórico; e lipases no caso de catalisadores enzimáticos. Na prática, a reação catalisada por enzima não é normalmente usada, devido ao elevado custo das enzimas e da baixa eficiência [43, 44]. A catálise alcalina é preferida devido ao fato de ser conduzida em temperaturas moderadas e ser mais rápida. Na transesterificação alcalina, os triglicerídeos e o álcool devem ser anidros, pois a presença de água favorece a reação de saponificação dos ácidos com o sal, formando sabões. Neste caso, o sabão consome o catalisador e reduz a eficiência catalítica, aumentando a viscosidade que, conseqüentemente, dificulta a separação da glicerina. Embora a transesterificação por catalise ácida seja mais lenta que a alcalina, esta é recomendada quando são utilizados óleos com alta quantidade de água e ácidos graxos livres [41, 45].

Com relação ao álcool usado na obtenção de biodiesel, recomenda-se que possua baixa massa molecular, como por exemplo, metanol, etanol, propanol e butanol, sendo o metanol e

etanol os mais utilizados, em virtude de razões econômicas e com o rendimento durante o processo de obtenção do biodiesel [41, 45]. Por fim, o efeito da temperatura é variável em função dos tipos de óleos e do catalisador. Segundo Freedman e colaboradores, a reação de transesterificação do óleo de soja refinado com metanol e hidróxido de sódio, apresenta rendimentos diferentes para cada temperatura utilizada, provando que a temperatura influencia significativamente na taxa de conversão dos ésteres [41, 46].

2.5 Estabilidade oxidativa

Embora o biodiesel apresente muitas vantagens sobre o óleo diesel mineral, seu uso como combustível tem como principal inconveniente à sua suscetibilidade à oxidação. Isso se deve ao fato do biodiesel ser formado, principalmente, por ésteres graxos enquanto que os combustíveis fósseis têm como composição principal os hidrocarbonetos [48]. O processo de degradação oxidativa do biodiesel depende, principalmente, da matéria-prima utilizada na sua produção, pois a quantidade de insaturações dos ácidos graxos é quem determina a suscetibilidade a essa degradação. Os ácidos graxos com um alto teor de ésteres insaturados podem ser facilmente oxidados formando compostos de decomposição como peróxidos, hidroperóxidos, ácidos carboxílicos, aldeídos, ésteres, cetonas e álcoois. A formação desses compostos levam a elevação da acidez que, conseqüentemente, aumenta a corrosividade do combustível a partes metálicas do motor. Além disso, a degradação oxidativa causa um aumento da viscosidade e a produção de compostos poliméricos indesejáveis, com formação de gomas nos sistemas de injeção de combustível, que tendem a entupir filtros e bicos injetores [16, 48]. Neste caso, destaca-se como os principais processos responsáveis pela oxidação do biodiesel a oxidação hidrolítica (reação com resíduos de água), a degradação fotooxidativa (luz) e a autooxidação, porém, a autooxidação tem tido maior influência na degradação do biodiesel [16].

Para garantir a qualidade do biodiesel foi necessário estabelecer padrões de qualidade mediante fixação de limites máximos para contaminantes, uma vez que o não cumprimento desses parâmetros pode prejudicar a qualidade das emissões, o desempenho e a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio do biocombustível. As normas que estabelecem as especificações do biodiesel mais conhecidas e que são geralmente usadas como referências são: Norma Europeia (EN 14214), American Society of Testing and Materials (ASTM D6751) e a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP nº 45) [68]. Na Tabela 2 são resumidos alguns dos parâmetros de qualidade do biodiesel que constam nessas normas.

Tabela 2. Resumo de alguns parâmetros e suas normas de avaliação da qualidade do biodiesel.

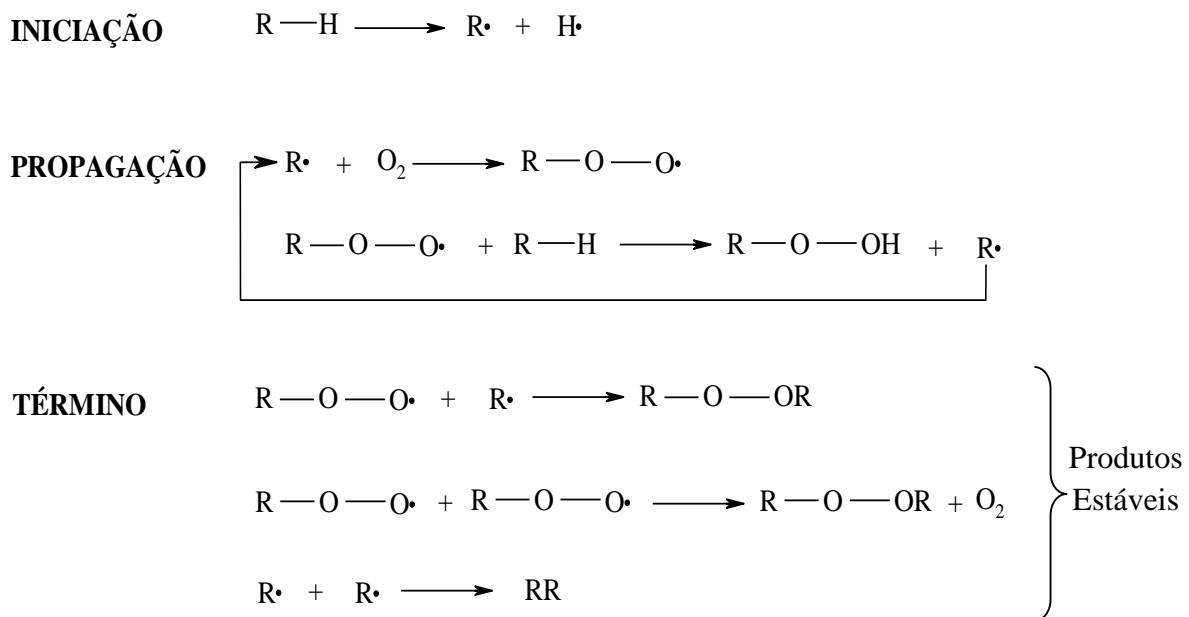
Propriedade	Unidade	Brasil	UE	EUA
		ANP 07/2008	EN 14214	ASTM D6751
Massa específica ^a	kg/m ³	850-900	860-900	---
Viscosidade cinemática (a 40 °C)	mm ² /s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Ponto de fulgor (mín.)	°C	100	120	130
Cinzas sulfatadas (máx.)	% massa	0,020	0,02	---
Enxofre total (máx.)	mg/kg	10	10	15
Corrosividade ao cobre (3 h a 50 °C, máx.) ^b	-	1	1	3
Número de cetanos (mín.)	-	Anotar	51	47
Sódio + Potássio (máx.)	mg/kg	5	5	---
Cálcio + Magnésio (máx.)	mg/kg	5	5	---
Fósforo (máx.)	mg/kg	10	4	10
Contaminação total (máx.)	mg/kg	24	24	---
Teor de éster (min.)	% massa	96,5	96,5	---
Índice de acidez (máx.)	mg KOH/g	0,50	0,5	0,5
Glicerina livre (máx.)	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total (máx.)	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicerídeos	% massa	0,7	0,7 (máx)	---
Diglicerídeos	% massa	0,2	0,2 (máx)	---
Triglicerídeos	% massa	0,2	0,2 (máx)	---
Metanol ou Etanol (máx.)	% massa	0,20	0,20	---
Índice de iodo	g/100 g	Anotar	120 (máx)	---
Estabilidade oxidativa (110 °C, mín.)	h	8	8	3
Água (máx.)	mg/kg	200	500	500

^a ANP a 15 °C e EN a 20 °C; ^b são atribuídos graus de corrosão de 1 a 5. Fonte: adaptado LÔBO e FERREIRA, 2009 [68].

2.5.1 Autoxidação

No biodiesel, o mecanismo de autoxidação está diretamente ligado à presença de ligações duplas nas suas cadeias e, depende também do número e da posição das insaturações. Os isômeros cis são mais susceptíveis à oxidação do que os isômeros trans e as cadeias com duplas ligações não-conjugadas também são mais reativas do que as cadeias com duplas ligações conjugadas. A autoxidação é um mecanismo complexo e envolve reações radiculares capazes de auto-propagação, as quais dependem da temperatura e pH e também do tipo de ação catalítica como: íons metálicos e radicais livres. A sequência reacional é dividida em iniciação, propagação e terminação, cuja classificação possibilita distinguir as três etapas de evolução oxidativa [22, 48]. Na Figura 4 observa-se as etapas desse mecanismo autoxidação.

Figura 4. Esquema geral do mecanismo da oxidação lipídica. RH – ácido graxo insaturado; R• - radical livre; ROO• - radical peróxido e ROOH – hidroperóxidos.



Fonte: adaptado de RAMALHO e JORGE, 2006 [22]

Iniciação: etapa favorecida em condições de luz e calor, na qual ocorre a formação dos radicais livres do ácido graxo, devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico na molécula do ácido graxo [22].

Propagação: os radicais livres formados na etapa de iniciação reagem com o oxigênio atmosférico e são convertidos em outros radicais (peróxidos). O radical peróxido não é tão reativo quanto os radicais livres (R•), tem capacidade de reagir com ácido graxo do biodiesel, formando hidroperóxidos e um novo radical, nessa etapa de propagação, ocorre a formação

dos produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos) cuja estrutura depende da natureza dos ácidos graxos presentes. Os radicais livres formados reagem novamente com o oxigênio atmosférico formando um novo radical peróxido. Os radicais livres atuam como propagadores da reação, resultando em um processo autocatalítico [22, 49].

Término: Dois radicais formados na etapa de propagação reagem entre si, formando produtos mais estáveis (produtos secundários de oxidação) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis) [22].

Portanto, a oxidação é proveniente de sucessivas reações radicalares que ocorrem nas insaturações dos ésteres das cadeias graxas, em contato com o oxigênio atmosférico, e fatores como a presença de íons metálicos, luz, temperatura, radiação ionizante e outros agentes oxidantes, aceleram este processo de degradação [10-15]. Estudo realizado por Sarin e colaboradores aponta que a presença de íons metálicos, presentes nos tanques metálicos e barris, aceleram o processo de degradação do biodiesel mesmo em pequenas concentrações [19].

2.6 Influências de metais na estabilidade oxidativa do biodiesel

A presença de metais no biodiesel pode ser atribuída à absorção dos metais do solo pelas plantas das quais o biodiesel é produzido. Neste caso, os metais contidos nas sementes podem ser transferidos para o óleo vegetal e para o biodiesel durante o processamento. Entretanto, a contaminação do biodiesel por metais durante o processamento não é significativa, pois a principal fonte é o contato direto do biocombustível com a superfície dos tanques da unidade de produção ou da etapa de transporte e armazenamento [35].

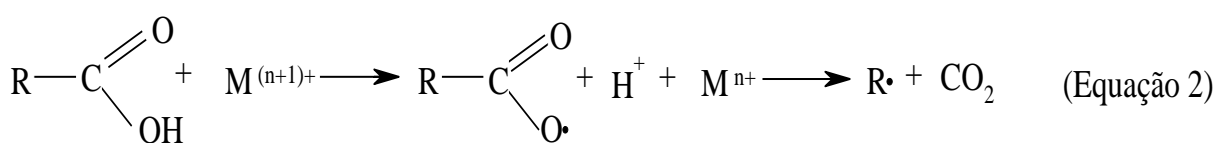
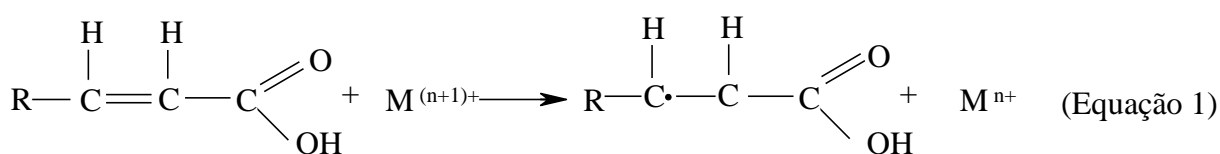
Os metais de transição tem a habilidade de catalisar a formação de radicais livres dos ácidos graxos insaturados bem como dos respectivos ésteres etílicos/metílicos destes ácidos. Estas moléculas possuem hidrogênio alílico que podem formar radicais livres, os quais reagem com o oxigênio para formar hidroperóxidos. Assim, a presença de metais, mesmo em baixas concentrações tem a capacidade de iniciar a decomposição dos hidroperóxidos e, ainda, acelerar a velocidade de autooxidação, levando à degradação do combustível [50].

A influência de contaminantes metálicos sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel de pinhão-mansão foi estudada por Sarin et al., 2009 e as determinações de período de indução foram realizadas conforme o norma EN 14112. Os autores avaliaram o efeito de diferentes metais de transição — Fe, Ni, Mn, Co e Cu, em concentração de 0 a 3 ppm (mg L^{-1}), na estabilidade oxidativa do biodiesel. No trabalho foi provado que a presença dos metais reduz a

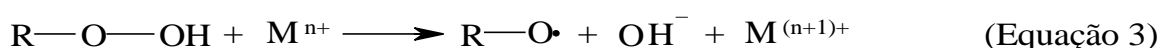
estabilidade oxidativa do biodiesel, cujo cobre teve o maior efeito catalítico. Todavia, outros metais como ferro, níquel, manganês e cobalto também tiveram um efeito negativo na estabilidade oxidativa [19]. Concluiu-se, ainda que, conforme aumenta-se a concentração do metal, a estabilidade oxidativa diminui, porém, a partir de 2 mg kg⁻¹ de metal na amostra, não há efeitos significativos na degradação do biodiesel e a estabilidade oxidativa se torna praticamente constante.

Os metais são os iniciadores, talvez, de maior importância para a oxidação lipídica em óleos, alimentos e biodiesel, uma vez que são ativos em muitas formas e, pequenas quantidades, são suficientes para uma catálise eficaz. O mecanismo de reações de oxidação catalisadas por metais possui efeito distinto para cada metal e depende de fatores, como estado de oxidação, potencial redox, solventes, disponibilidade de oxigênio entre outros fatores. Portanto, a etapa de iniciação da reação de oxidação catalisada por metais pode ocorrer por diferentes mecanismos [50-52]:

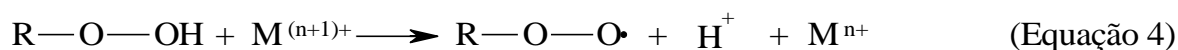
Metais no estado de valência alta: envolve a transferência eletrônica direta do ácido graxo para o metal. Radicais de ácidos graxos são formados pela remoção de um elétron de uma ligação dupla (Equação 1) ou a partir de qualquer hidrogênio alílico do ácido graxo (Equação 2) [53].



Metais no estado de valência baixa: reagem muito rapidamente com os hidroperóxidos. Atuam como doadores de um elétron para formar um radical alcóxi (RO[•]), o qual pode ser considerado como uma ramificação da etapa de propagação [53].



Em uma reação consecutiva lenta, o estado reduzido (estado de valência mais alta) do íon metálico pode ser regenerado por moléculas de hidroperóxido.

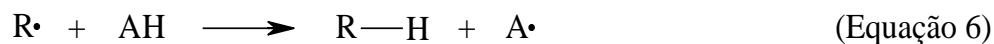
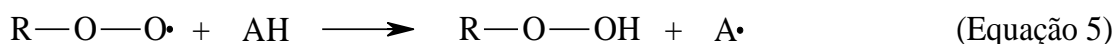


De fato, em presença de metais, os hidroperóxidos (ROOH) podem decompor-se para formar radicais alcoxila intermediários (RO• e ROO•), contribuindo para a propagação das reações em cadeia que, conseqüentemente, diminuem o período de indução quando analisada a estabilidade oxidativa em Rancimat.

2.7 Antioxidantes

A estabilidade a oxidação é um parâmetro de grande importância para garantir a qualidade do biodiesel. O método mais eficaz para evitar a oxidação do biodiesel é evitar o contato com condições de oxidação, como a diminuição de contato com ar, armazenamento em lugar com ausência de luz e em recipientes estáveis e mantê-lo em baixas temperaturas. No entanto, estas condições são difíceis de alcançar. Portanto, a adição de antioxidantes é uma prática comum na tentativa de controlar os processos oxidativos e garantir a qualidade do biodiesel. Antioxidantes são substâncias capazes de retardar o início da oxidação do biodiesel ou inibir a fase de propagação, entretanto, não podem impedir completamente a oxidação [54, 55]. Os antioxidantes podem ser agrupados de acordo com seu mecanismo de ação, primários (quebram a cadeia de reação de oxidação) e secundários (diminuem a velocidade da reação de oxidação ou atuam na decomposição de hidroperóxidos). De acordo com essa classificação, alguns antioxidantes podem apresentar mais de um mecanismo de ação [53, 54].

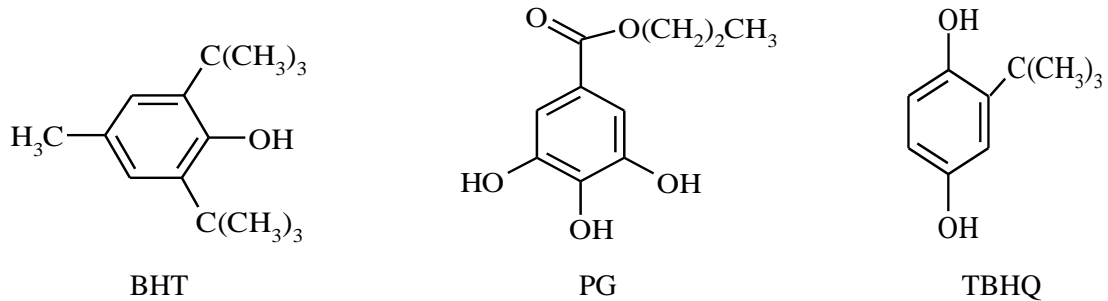
Primários: são compostos fenólicos que atuam interrompendo a reação em cadeia, através da doação de átomos de hidrogênio aos radicais livres formados durante a iniciação e propagação, convertendo-os em produtos mais estáveis, como pode ser observado no esquema a seguir [53, 54]:



As equações 5 e 6 mostram o mecanismo de ação do antioxidante primário, onde os radicais livres (ROO• e R•) capturam um átomo de hidrogênio ativo do antioxidante (AH) com maior facilidade que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Assim, formam-se espécies inativas e um radical inerte (A•) procedente do antioxidante. Este radical, por ser estabilizado por ressonância, não tem capacidade de iniciar ou propagar reações oxidativa. Dentre os principais antioxidantes deste grupo estão o butil-hidroxitolueno (BHT), terc-butil-

hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG) (Figura 6), que são sintéticos, e tocoferóis, que são naturais [53, 54].

Figura 5. Fórmula estrutural de antioxidantes sintéticos.



Fonte: adaptado de RAMALHO e JORGE, 2006 [22].

Secundários: diferentemente dos antioxidantes primários, os antioxidantes secundários não convertem radicais livres em moléculas estáveis, estes oferecem sua atividade antioxidante através de vários mecanismos de ação como complexação com metais, remoção do oxigênio, decomposição de hidroperóxidos para formar espécie não radical, absorção da radiação ultravioleta ou desativação do oxigênio singleto. Em alguns casos, estes agentes podem ser usados para aumentar a atividade antioxidante de antioxidantes primários. Na Tabela 3, encontra-se reunidos exemplos de alguns desses compostos que exibem atividade antioxidante secundário [53, 54].

Tabela 3. Ação antioxidante de compostos secundários.

Mecanismo de ação	Compostos usados
Agentes quelantes	Ácido cítrico, ácido málico, ácido succínico, ácido tartárico, EDTA e fosfatos.
Removedores de oxigênio e agentes redutores	Ácido ascórbico, palmilato ascorbilo, ácido eritórbito, eritorbato de sódio e sulfitos.
Desativadores do oxigênio singlete	Carotenoides: betacaroteno, lipoceno e luteína

Fonte: adaptado de SHAHIDI, 2005 [53]

De acordo com as informações supramencionadas, a estabilidade oxidativa é o parâmetro de avaliação da qualidade do biodiesel aditivado com estes antioxidantes. A maioria dos artigos científicos e documentos de patentes relatam, ainda, que o biodiesel pode ser estabilizado com o uso de antioxidantes fenólicos convencionais, adicionados individualmente ou em uma combinação entre estes, cuja concentração pode variar entre 100 e 20.000 mg kg⁻¹. Entretanto, para obter um período mínimo de indução de 8,0 horas, tempo mínimo regulamentado pela norma europeia EN 14112 e ANP, são necessárias adições de pelo menos 1.000 mg kg⁻¹ desses antioxidantes. Sendo estes antioxidantes de custo relativamente elevado, composições que utilizam concentrações da ordem de 1.000 mg kg⁻¹, podem ser consideradas altamente desvantajosas [19-21].

Sabendo-se que o uso de antioxidantes convencionais, mesmo em altíssimas concentrações, não tem proporcionado resultados satisfatórios no que se refere à oxidação por incidência de luz, calor e a interação com metais, é de fundamental importância estudar novos aditivos estabilizantes eficientes para controlar estes processos oxidativos.

2.8 Aditivos alternativos

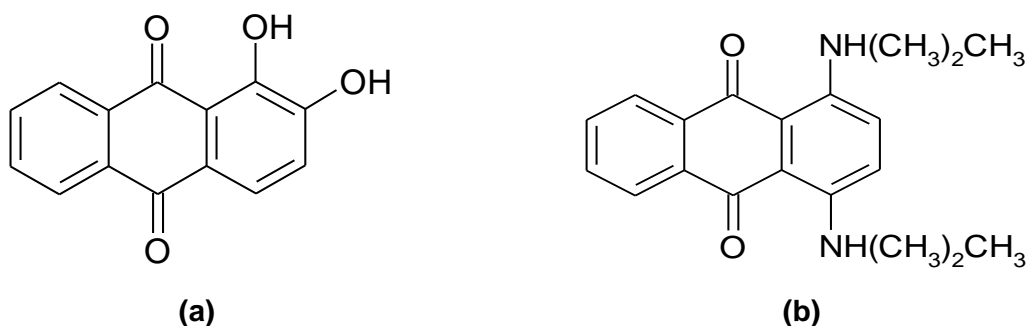
Vários trabalhos relatam o uso de combinações binárias ou ternárias de aditivos, nos quais o efeito encontrado pode ser mais acentuado do que em uma simples adição e, a este efeito, nomeia-se de sinergismo. Niki e colaboradores demonstraram que há sinergismo entre α -tocoferol e ácido ascórbico quando adicionados ao linoleato de metila, os quais propuseram, ainda que, o ácido ascórbico é o responsável pela doação do hidrogênio para reestruturar o α -tocoferol [25]. Igualmente, Miranova e colaboradores mostraram que a presença simultânea de α -tocoferol e miricetina em óleo de girassol, produziu um aumento do seu efeito protetor [26].

Hras e colaboradores avaliaram o efeito sinérgico de combinações contendo o extrato de alecrim com ácido cítrico, palmitato de ascorbila e α -tocoferol adicionadas ao óleo de girassol. Todas as combinações apresentaram efeito sinérgico, entretanto, a combinação contendo o extrato de alecrim com palmitato de ascorbila foi a que apresentou maior aumento do efeito protetor ao óleo de girassol [27].

Diante destas informações, o uso de corantes é bastante promissor para compor uma mistura sinérgica. Corantes são usados na indústria de combustíveis visando auxiliar no controle de qualidade de seus produtos e na fiscalização da procedência e/ou destino do mesmo, como método de prevenção a adulteração de combustíveis. Estes compostos são geralmente chamados de “marcadores visíveis” ou “corantes marcadores” e caracterizam-se por possuírem grupos cromóforos intensificadores de coloração e sua estrutura permite intenso efeito ressonante [56].

Corantes do grupo cromóforo antraquinona são constituídos por grupos carbonila em associação com um sistema conjugado de dois anéis de benzeno. Na Figura 6, estão listados os corantes ALZ e SA-59, portadores do grupo cromóforo antraquinona, os quais são usualmente empregados na marcação de combustíveis fósseis [56].

Figura 6. Fórmula estrutural dos corantes (a) Alizarina (ALZ) e (b) Solvente Azul 59 (SA-59).



Fonte: Próprio autor.

Esses compostos possuem grupos substituintes nos anéis aromáticos que intensificam a deslocalização de elétrons e conseqüentemente a cor, o que os tornam altamente efetivos na absorção da luz, uma vez que a luz atua significativamente no processo degradativo de amostras oleaginosas. Estes corantes apresentam ainda, estrutura favorável para atuarem como antioxidante secundários, devido a quantidade de grupos hidroxilas presentes na molécula e a facilidade com que estes se oxidam. Dessa maneira, a mistura de corantes com agentes antioxidantes, poderá apresentar efeito sinérgico ou potencialização dos efeitos protetivos [56,

57]. Ademais, o solvente azul 59 e o corante alizarina possuem elevado ponto de fusão, 217 °C e 283 °C, respectivamente [58]. Esta característica garante maior estabilidade térmica em temperaturas elevadas, não se decompondo nas primeiras horas de análise, como por exemplo, nos testes pelo método de Rancimat[®] a 110 °C. Portanto, o uso desses compostos no biodiesel é promissor com objetivo de minimizar ou controlar os processos oxidativos afetados por fatores que vão além da degradação oxidativa via oxigênio atmosférico.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Estudar o efeito de contaminantes metálicos sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel metílico de soja aditivado com o Solvente Azul 59 (SA-59) e Alizarina (ALZ) e propor um sistema aditivo alternativo para a estabilização do biodiesel.

3.2. Objetivos Específicos

- ✓ Testar os aditivos alternativos individualmente e juntamente com antioxidantes convencionais em amostras de biodiesel puro e contaminadas com metais e comparar a eficiência destes aditivos com os antioxidantes convencionais;
- ✓ Estudar o efeito de contaminantes metálicos na estabilidade térmica do biodiesel de soja quando submetido a um estresse térmico a temperaturas de 85°C;
- ✓ Acompanhar a variação das propriedades físico-químicas relacionadas com o processo oxidativo do biodiesel de soja contaminado com metais durante o estresse térmico por: índices de acidez e viscosidade;
- ✓ Avaliar a eficiência das combinações de antioxidantes com os aditivos na estabilização do biodiesel de soja contaminado com metais, mediante o uso do método Rancimat®;
- ✓ Propor o uso destes aditivos em combinações binárias e ternárias, visando obter maior estabilidade do biodiesel.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Instrumentação

Foi utilizado um sistema Milli-Q Plus (Millipore®) para obtenção de água ultrapura ($\rho \geq 18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) para o preparo das soluções de trabalho. Agitador magnético com aquecimento (Fisatom, modelo 752A) foi utilizado na síntese do biodiesel. Ultra-som (Unique®, modelo USC 1400A) foi utilizado para dissolução das amostras. Para homogeneizar as amostras durante as titulações foi utilizado o agitador magnético (IKA, modelo color squid). As medidas de viscosidade foram realizadas em um viscosímetro rotativo (Tecnal, modelo Lamy Black One). A degradação acelerada foi realizada em uma estufa (Nova Ética, 400-4ND Ethik). A determinação do período de indução das amostras de biodiesel de soja foi realizada em um instrumento Rancimat® (modelo 893, Metrohm, Suíça).

4.2 Reagentes e soluções analíticas

Para a síntese do biodiesel foram utilizados: metanol (anidro, 99,8 %), hidróxido de potássio (anidro, 85 %), cloreto de sódio (anidro, 99 %) e sulfato de sódio (anidro, 99 %), todos de grau de pureza analítica e adquiridos da Vetec (São Paulo, Brasil).

Para a determinação dos ácidos graxos livres e do índice de saponificação foi utilizada uma solução aquosa de hidróxido de sódio (anidro, 99,8 %, Vetec) na concentração de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, uma solução alcoólica de hidróxido de potássio (anidro, 99,8 %, Vetec) a 4% (m/v), uma solução de ácido clorídrico (PA, 37 %, Vetec) na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e uma solução de fenolftaleína (Vetec), grau de pureza analítica, a 1,0 % (m/v).

Para análise do índice de acidez utilizou-se solução de $0,01$ e $0,015 \text{ mol L}^{-1}$, de KOH (anidro, 99,8 %, Vetec, São Paulo, Brasil) dissolvido em etanol (anidro, 99,8 %, Vetec, São Paulo, Brasil) e água ultrapura, na proporção de 3:2 (v/v), respectivamente, e uma solução de fenolftaleína (Vetec, São Paulo, Brasil), grau de pureza analítica, a 1,0 % (m/v).

Para a determinação do índice de peróxido foi utilizada uma solução de tiosulfato de sódio (anidro, 99 %), na concentração de $0,01$, $0,025$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, uma solução de ácido acético (anidro, 99%) e clorofórmio (anidro, 99,5 %) na proporção de 3:2 (v/v), além de uma solução saturada de iodeto de potássio (anidro, 99 %) e uma solução de amido solúvel a 1,0 % (m/v) como indicador. Todos os reagentes foram de grau de pureza analítico e comprados de Vetec, São Paulo, Brasil.

Para a aditivação das amostras de biodiesel foram utilizadas combinações contendo: antioxidante propil galato (98%), *terc*-butilhidroquinona (97%), solvente azul 59 (98%),

alizarina (97%), ácido cítrico (99,5%) e testadas na ausência e presença de nitrato de níquel (II) (99,9%), cloreto de manganês (II) (99%), cloreto de cobalto (III) (97%), nitrato de cobre (II) (99,9%). Todos os reagentes de grau analítico foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Duque de Caxias – RJ, Brasil).

4.3 Obtenção do biodiesel

Para a produção do biodiesel foi utilizado como matéria prima o óleo de soja refinado obtido em comércio local. O biodiesel de soja foi obtido pela reação de transesterificação, na proporção 1:6 (óleo/metanol), utilizando 1,5% (m/m) de hidróxido de potássio (KOH) como catalisador. Iniciou-se a reação de transesterificação ao adicionar a solução homogênea de KOH e metanol ao biodiesel de soja, permaneceu sob agitação magnética a temperatura de 45 °C durante 90 minutos. Após o tempo reacional, a mistura foi transferida para um funil de separação, para separação das fases: superior contendo biodiesel e inferior composta de glicerol, sabões, excesso de base e álcool. Removeu-se a fase inferior e realizou-se 3 lavagens com água ultrapura, buscando retirar os resíduos, subprodutos e excedentes de álcool ou catalizador. Para remoção dos traços de umidade, armazenou-se o biodiesel na presença de sulfato de sódio (Na₂SO₄) durante uma hora, filtrando-o, em seguida, com papel filtro qualitativo (J. Prolab, 14 µm).

4.4 Acompanhamento da reação

4.4.1 Cromatografia de camada delgada (CCD)

Para a execução desta análise, o biodiesel e o material de partida foram dissolvidos em éter de petróleo e aplicados sobre a placa cromatografia contendo sílica como fase estacionária. Utilizou-se como fase móvel uma mistura ternária de éter de petróleo, éter etílico e ácido acético na proporção de 80:19:1, respectivamente. A placa cromatografia após eluição foi revelada com vapores de iodo e o fator de retenção (R_f) dos componentes das amostras foi determinado [59].

4.5 Caracterizações do biodiesel

4.5.1 Teor de Umidade

O índice de umidade foi obtido pelo método gravimétrico, avaliando-se a perda de água por secagem direta em estufa à 105 °C, baseado no método AOCS Ca 2b-38 [59]. Pesou-se, aproximadamente, 5,0 g da amostra em cadinho de porcelana e aqueceu-se a uma temperatura de 105 °C durante uma hora em estufa. Após o aquecimento, as amostras foram tampadas e

resfriadas em dessecador até atingirem temperatura ambiente. Foram então pesados novamente e o teor de umidade foi determinado pela diferença nas massas do conjunto cadinho/biodiesel.

4.5.2 Índice de saponificação (IS)

Para o teste do índice de saponificação (IS), pesou-se $2,00 \pm 0,06$ g da amostra em um erlenmeyer e, em seguida, adicionou-se 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio na concentração de 4,0 %. A seguir, o erlenmeyer foi adaptado a um condensador de refluxo e aquecido até ebulição branda, durante 30 minutos. Finalizado este tempo, adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se a mistura resultante, a quente, com solução padrão de ácido clorídrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ até o desaparecimento da cor rosa. O índice de saponificação (IS) foi calculado utilizando a Equação 7, em que V_B é o volume da solução titulante (em mL) utilizada para titulação do branco, V é o volume da solução titulante (em mL) utilizada para titulação da amostra, F é o fator da solução de HCl, m é a massa da amostra em gramas e 28 é mg de KOH neutralizados por 1,0 mL de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

$$IS = \frac{(V_B - V) \cdot F \cdot 28}{m} \quad (\text{Equação 7})$$

4.5.3 Ácidos Graxos Livres

Para identificação dos ácidos graxos livres, pesou-se $5,00 \pm 0,05$ g da amostra em um erlenmeyer e adicionou 50 mL de álcool etílico a 95 %, previamente neutralizado com solução aquosa de NaOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, aqueceu-se a solução sobre uma placa térmica até apresentar sinais de ebulição. A titulação, ainda a quente, foi realizada com solução aquosa de NaOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ até coloração rósea persistente por 15 segundos, utilizando 0,5 mL de solução etanólica de fenolftaleína a 1,0 % como indicador. Para estimar o teor de ácidos graxos livres (AGL) foi utilizada a Equação 8, em que V é o volume da solução titulante (em mL) utilizada para titulação da amostra, M é a concentração da solução de NaOH, F é o fator da solução de NaOH, m é a massa da amostra em gramas e 28,2 é o fator de conversão (equivalente grama) do ácido oléico.

$$AGL = \frac{V \cdot M \cdot F \cdot 28,2}{m} \quad (\text{Equação 8})$$

4.5.4 Viscosidade cinemática

Os valores da viscosidade absoluta foram medidos em um viscosímetro rotativo (Tecnal, modelo Lamy Black One), empregando o spindle n° 4 com rotação de 250 rpm. As medidas foram feitas a 40 °C, empregando aproximadamente 500 g de amostra. A viscosidade cinemática foi determinada através da Equação 9:

$$v = \frac{\mu}{\rho} \quad (\text{Equação 9})$$

Em que:

v = viscosidade cinemática a 40 °C (mm²/s); μ = viscosidade absoluta a 40 °C (mPa.s);
 ρ = densidade (g/cm³).

4.5.5 Índice de acidez (IA)

O índice de acidez foi determinado utilizando-se o método modificado AOCS Cd 3d-63 [60]. Dissolveu-se aproximadamente 1,0 grama de amostra em 15 mL de solução de hidroalcolica (etanol/água, 3:2), adicionou-se duas gotas do indicador fenolftaleína (0,1% em etanol), seguido de titulação com solução de hidróxido de potássio padronizada até atingir a coloração rósea. Para estimar o índice de acidez, utilizou-se a equação 10:

$$IA = \frac{(V - V_B) \cdot M \cdot 56,1}{m} \quad (\text{Equação 10})$$

Em que:

V = volume (mL) de solução titulante gasto na titulação da amostra; V_B = volume (mL) de solução titulante gasto na titulação do branco; M = concentração real (mol L⁻¹) da solução titulante, padronizada com biftalato de potássio; m = massa (g) da amostra.

4.5.6 Índice de peróxidos (IP)

O índice de peróxidos foi determinado utilizando-se a metodologia modificada AOCS Cd 8-53 [60]. Pesou-se aproximadamente 2,5 g de amostra em um erlenmeyer, a qual foi dissolvida utilizando 15 mL de uma solução de ácido acético/clorofórmio na proporção de 3:2 (v/v), seguida da adição de solução saturada de KI na ausência de luz. Após 1,0 min de espera, a amostra foi titulada com uma solução de tiosulfato de sódio padronizada, utilizando solução

de amido 1,0 % (m/v) como indicador, até a passagem da coloração azul para incolor. O índice de peróxido (IP) foi calculado utilizando a Equação 11:

$$IP = \frac{(V-V_B).M.1000}{m} \quad (\text{Equação 11})$$

Em que:

V = volume (mL) da solução titulante gasto na titulação da amostra; V_B = volume (mL) da solução titulante gasto na titulação do branco; M = concentração real (mol L^{-1}) da solução titulante, padronizada com dicromato de potássio; m = massa (g) da amostra.

4.5.7 Estabilidade oxidativa em Rancimat®

Para avaliar a estabilidade oxidativa, mediante o período de indução das amostras de biodiesel, na presença e ausência de aditivos, após contaminação com os referentes metais, foram realizadas análises no equipamento Rancimat®, cujo método EN 14112 é aceito como o método padrão para análise da estabilidade oxidativa de óleos e de biodiesel [61]. Neste procedimento, três gramas de amostra foram aquecidos através do bloco de aquecimento, no qual manteve-se a temperatura fixa de 110 °C, enquanto o fluxo de ar passava-se através das amostras a uma taxa constante (10 L h^{-1}), o que provocou a aceleração da oxidação do biodiesel. Nesse processo de oxidação, os compostos voláteis da reação foram coletados em água ultrapura e determinados pela mudança na condutividade elétrica. O tempo decorrente até a detecção dos ácidos orgânicos é denominado de período de indução ou tempo de indução. O período de indução é calculado pelo software StabNet que utiliza o máximo da segunda derivada para tal determinação.

4.6 Preparo de amostra

4.6.1 Preparo das amostras aditivadas

Para avaliar a estabilidade do biodiesel na presença e ausência de aditivos, várias amostras foram preparadas (Tabela 4 e Tabela 5). Os aditivos foram, primeiramente, solubilizados em solvente orgânico apropriado (metanol) e, a seguir, as soluções resultantes dos aditivos foram adicionadas ao biodiesel nas proporções desejadas. As amostras aditivadas de forma individual e combinada com os aditivos propil galato, solvente azul 59 e ácido cítrico em quantidades estabelecidas e o controle (Tabela 4), e amostras contendo os aditivos *terc-*

butilhidroquinona, alizarina e ácido cítrico (Tabela 5) — foram submetidas ao teste de degradação acelerada em Rancimat conforme a norma EN 14112.

Tabela 4. Formulações de amostras de biodiesel de soja controle e aditivadas com diferentes concentrações dos aditivos (PG, SA-59 e AC) adicionados individualmente e em combinações.

Aditivos e suas respectivas concentrações	Códigos
Biodiesel puro	P
PG (500 mg kg ⁻¹)	P-A
PG (50 mg kg ⁻¹)	P-A1
PG (100 mg kg ⁻¹)	P-A2
PG (150 mg kg ⁻¹)	P-A3
PG (160 mg kg ⁻¹)	P-A4
SA-59 (10 mg kg ⁻¹)	P-B1
SA-59 (25 mg kg ⁻¹)	P-B2
SA-59 (50 mg kg ⁻¹)	P-B3
PG (50 mg kg ⁻¹) + SA-59 (10 mg kg ⁻¹)	CB-C1
PG (50 mg kg ⁻¹) + SA-59 (25 mg kg ⁻¹)	CB-C2
PG (50 mg kg ⁻¹) + SA-59 (50 mg kg ⁻¹)	CB-C3
PG (100 mg kg ⁻¹) + SA-59 (10 mg kg ⁻¹)	CB-D1
PG (100 mg kg ⁻¹) + SA-59 (25 mg kg ⁻¹)	CB-D2
PG (100 mg kg ⁻¹) + SA-59 (50 mg kg ⁻¹)	CB-D3
AC (10 mg kg ⁻¹)	P-AC
PG (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-E1
PG (100 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-E2
SA-59 (10 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-F1
SA-59 (25 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-F2
SA-59 (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-F3
PG (50 mg kg ⁻¹) + SA-59 (10 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-G1
PG (50 mg kg ⁻¹) + SA-59 (25 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-G2
PG (50 mg kg ⁻¹) + SA-59 (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-G3
PG (100 mg kg ⁻¹) + SA-59 (10 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-H1
PG (100 mg kg ⁻¹) + SA-59 (25 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-H2
PG (100 mg kg ⁻¹) + SA-59 (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-H3

Tabela 5. Formulações de amostras de biodiesel de soja controle e aditivadas com diferentes concentrações dos aditivos (TBHQ, ALZ e AC) adicionados individualmente e em combinações.

Aditivos e suas respectivas concentrações	Códigos
TBHQ (500 mg kg ⁻¹)	P-I
TBHQ (50 mg kg ⁻¹)	P-I1
TBHQ (100 mg kg ⁻¹)	P-I2
TBHQ (150 mg kg ⁻¹)	P-I3
TBHQ (160 mg kg ⁻¹)	P-I4
ALZ (10 mg kg ⁻¹)	P-J1
ALZ (25 mg kg ⁻¹)	P-J2
ALZ (50 mg kg ⁻¹)	P-J3
TBHQ (50 mg kg ⁻¹) + ALZ (10 mg kg ⁻¹)	CB-K1
TBHQ (50 mg kg ⁻¹) + ALZ (25 mg kg ⁻¹)	CB-K2
TBHQ (50 mg kg ⁻¹) + ALZ (50 mg kg ⁻¹)	CB-K3
TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + ALZ (10 mg kg ⁻¹)	CB-L1
TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + ALZ (25 mg kg ⁻¹)	CB-L2
TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + ALZ (50 mg kg ⁻¹)	CB-L3
TBHQ (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-M1
TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-M2
ALZ (10 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-N1
ALZ (25 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-N2
ALZ (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-N3
TBHQ (50 mg kg ⁻¹) + ALZ (10 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-O1
TBHQ (50 mg kg ⁻¹) + ALZ (25 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-O2
TBHQ (50 mg kg ⁻¹) + ALZ (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-O3
TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + ALZ (10 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-P1
TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + ALZ (25 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-P2
TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + ALZ (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-P3

4.6.2 Preparo das amostras aditivadas e contaminadas com metais

Após os estudos iniciais apresentados nas Tabelas 4 e 5, foram selecionadas as combinações que apresentaram melhores resultado frente a degradação oxidativa do biodiesel e então, avaliou-se a eficiência destas frente a degradação oxidativa catalisada por metais.

Os sais de metais de transição ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mn}(\text{Cl})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; CoCl_2) foram dissolvidos em uma mistura hidroalcolica e adicionados ao biodiesel de soja em concentração de 2 mg kg^{-1} do sal, cuidando-se para adicionar uma mínima quantidade da solução de metais em relação ao volume do biodiesel tido como amostra.

A estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel, na presença e ausência de aditivos, após contaminação com os, respectivos, metais foi realizada preparando-se combinações dos aditivos em diferentes concentrações, tais como descritas na Tabela 6.

Tabela 6. Formulações contendo metais e as, respectivas, combinações de aditivos aplicadas ao biodiesel de soja.

Aditivos e suas respectivas concentrações	Códigos
Fe (2 mg kg^{-1})	P-Fe
Ni (2 mg kg^{-1})	P-Ni
Mn (2 mg kg^{-1})	P-Mn
Co (2 mg kg^{-1})	P-Co
Cu (2 mg kg^{-1})	P-Cu
Ni (2 mg kg^{-1}) + PG (500 mg kg^{-1})	P-Ni-A
Mn (2 mg kg^{-1}) + PG (500 mg kg^{-1})	P-Mn-A
Co (2 mg kg^{-1}) + PG (500 mg kg^{-1})	P-Co-A
Cu (2 mg kg^{-1}) + PG (500 mg kg^{-1})	P-Cu-A
Ni (2 mg kg^{-1}) + PG (100 mg kg^{-1})	P-Ni-A2
Mn (2 mg kg^{-1}) + PG (100 mg kg^{-1})	P-Mn-A2
Co (2 mg kg^{-1}) + PG (100 mg kg^{-1})	P-Co-A2
Cu (2 mg kg^{-1}) + PG (100 mg kg^{-1})	P-Cu-A2
Ni (2 mg kg^{-1}) + SA-59 (50 mg kg^{-1})	P-Ni-B3
Mn (2 mg kg^{-1}) + SA-59 (50 mg kg^{-1})	P-Mn-B3
Co (2 mg kg^{-1}) + SA-59 (50 mg kg^{-1})	P-Co-B3
Cu (2 mg kg^{-1}) + SA-59 (50 mg kg^{-1})	P-Cu-B3
Ni (2 mg kg^{-1}) + AC (10 mg kg^{-1})	P-Ni-AC

Continuação

Aditivos e suas respectivas concentrações	Códigos
Mn (2 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	P-Mn-AC
Co (2 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	P-Co-AC
Cu (2 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	P-Cu-AC
Ni (2 mg kg ⁻¹) + PG (100 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Ni-E2
Mn (2 mg kg ⁻¹) + PG (100 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Mn-E2
Co (2 mg kg ⁻¹) + PG (100 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Co-E2
Cu (2 mg kg ⁻¹) + PG (100 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Cu-E2
Ni (2 mg kg ⁻¹) + SA-59 (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Ni-F3
Mn (2 mg kg ⁻¹) + SA-59 (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Mn-F3
Co (2 mg kg ⁻¹) + SA-59 (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Co-F3
Cu (2 mg kg ⁻¹) + SA-59 (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Cu-F3
Ni (2 mg kg ⁻¹) + PG (100 mg kg ⁻¹) + SA-59 (50 mg kg ⁻¹)	CB-Ni-D3
Mn (2 mg kg ⁻¹) + PG (100 mg kg ⁻¹) + SA-59 (50 mg kg ⁻¹)	CB-Mn-D3
Co (2 mg kg ⁻¹) + PG (100 mg kg ⁻¹) + SA-59 (50 mg kg ⁻¹)	CB-Co-D3
Cu (2 mg kg ⁻¹) + PG (100 mg kg ⁻¹) + SA-59 (50 mg kg ⁻¹)	CB-Cu-D3
Ni (2 mg kg ⁻¹) + PG (100 mg kg ⁻¹) + SA-59 (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Ni-H3
Mn (2 mg kg ⁻¹) + PG (100 mg kg ⁻¹) + SA-59 (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Mn-H3
Co (2 mg kg ⁻¹) + PG (100 mg kg ⁻¹) + SA-59 (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Co-H3
Cu (2 mg kg ⁻¹) + PG (100 mg kg ⁻¹) + SA-59 (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Cu-H3
Ni (2 mg kg ⁻¹) + TBHQ (500 mg kg ⁻¹)	P-Ni-I
Mn (2 mg kg ⁻¹) + TBHQ (500 mg kg ⁻¹)	P-Mn-I
Co (2 mg kg ⁻¹) + TBHQ (500 mg kg ⁻¹)	P-Co-I
Cu (2 mg kg ⁻¹) + TBHQ (500 mg kg ⁻¹)	P-Cu-I
Ni (2 mg kg ⁻¹) + TBHQ (100 mg kg ⁻¹)	P-Ni-I2
Mn (2 mg kg ⁻¹) + TBHQ (100 mg kg ⁻¹)	P-Mn-I2
Co (2 mg kg ⁻¹) + TBHQ (100 mg kg ⁻¹)	P-Co-I2
Cu (2 mg kg ⁻¹) + TBHQ (100 mg kg ⁻¹)	P-Cu-I2
Ni (2 mg kg ⁻¹) + ALZ (50 mg kg ⁻¹)	P-Ni-J3
Mn (2 mg kg ⁻¹) + ALZ (50 mg kg ⁻¹)	P-Mn-J3
Co (2 mg kg ⁻¹) + ALZ (50 mg kg ⁻¹)	P-Co-J3
Cu (2 mg kg ⁻¹) + ALZ (50 mg kg ⁻¹)	P-Cu-J3

Continuação

Aditivos e suas respectivas concentrações	Códigos
Ni (2 mg kg ⁻¹) + TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Ni-M2
Mn (2 mg kg ⁻¹) + TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Mn-M2
Co (2 mg kg ⁻¹) + TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Co-M2
Cu (2 mg kg ⁻¹) + TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Cu-M2
Ni (2 mg kg ⁻¹) + ALZ (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Ni-N3
Mn (2 mg kg ⁻¹) + ALZ (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Mn-N3
Co (2 mg kg ⁻¹) + ALZ (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Co-N3
Cu (2 mg kg ⁻¹) + ALZ (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Cu-N3
Ni (2 mg kg ⁻¹) + TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + ALZ (50 mg kg ⁻¹)	CB-Ni-L3
Mn (2 mg kg ⁻¹) + TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + ALZ (50 mg kg ⁻¹)	CB-Mn-L3
Co (2 mg kg ⁻¹) + TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + ALZ (50 mg kg ⁻¹)	CB-Co-L3
Cu (2 mg kg ⁻¹) + TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + ALZ (50 mg kg ⁻¹)	CB-Cu-L3
Ni (2 mg kg ⁻¹)+TBHQ (100 mg kg ⁻¹)+ALZ (50 mg kg ⁻¹)+AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Ni-P3
Mn (2 mg kg ⁻¹)+TBHQ (100 mg kg ⁻¹)+ALZ (50 mg kg ⁻¹)+AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Mn-P3
Co (2 mg kg ⁻¹)+TBHQ (100 mg kg ⁻¹)+ALZ (50 mg kg ⁻¹)+AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Co-P3
Cu (2 mg kg ⁻¹)+TBHQ (100 mg kg ⁻¹)+ALZ (50 mg kg ⁻¹)+AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Cu-P3

4.7 Avaliação da estabilidade oxidativa

4.7.1 Teste de aceleração de oxidação

Para avaliar a estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel, 3 gramas de biodiesel foram acondicionadas em frascos âmbar de 10 mL e, posteriormente, contaminadas com os referentes metais, na presença e ausência de aditivos. Em seguida, as amostras foram submetidas à degradação acelerada em estufa, por um período de 62 horas a temperatura de 85 °C. Durante esse processo acelerado de termodegradação, foram periodicamente coletadas alíquotas, em tempos e 0, 3, 6, 9, 15, 26, 38, 50 e 62 horas. Avaliou-se o processo degradativo do biodiesel mediante o teste de índice de acidez. Para realização desta análise, foram feitas modificações nos procedimentos contidos em diversas literaturas e também nas normas da American Society of Testing and Materials (ASTM), Normas europeia (EN) bem como Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) [10-14].

4.7.1.1 Índice de acidez

Para determinação dos valores de índice de acidez foram coletadas alíquotas, em duplicata, das amostras aquecidas em estufa, e realizou-se o procedimento descrito na seção 4.5.5.

4.7.2 Viscosidade Cinemática

A fim de avaliar o comportamento da viscosidade das amostras armazenadas a longo prazo e em condições favoráveis a degradação, foram selecionadas algumas amostras para a análise. Entre elas, amostra controle (P), amostra contaminada com 2 mg kg^{-1} de sal de cobre (metal com maior efeito catalítico) (P-Cu), amostra contaminada com cobre e aditivada com 500 mg kg^{-1} dos antioxidante convencionais (P-Cu-B) e amostra contaminada com cobre e aditivadas com a mistura ternária que possui melhor custo/benefício (P-Cu-B3). Para analisar os valores de viscosidade, 210 g de biodiesel foram acondicionados em béquer de 250 mL e, posteriormente, contaminadas e aditivadas segundo as amostras selecionadas. Em seguida, as amostras foram submetidas à degradação acelerada em estufa, por um período de 56 dias a temperatura de $85 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Durante esse processo acelerado de termodegradação, foram semanalmente coletadas alíquotas até o tempo de 56 dias. Avaliou-se a variação da viscosidade pelo procedimento descrito na seção 4.5.4.

4.7.3 Estabilidade oxidativa em Rancimat

Para avaliar a estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel, na presença e ausência de aditivos, após contaminação com os metais, realizou-se o procedimento descrito na seção 4.5.7.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Acompanhamento da reação

Para o acompanhamento da reação de transesterificação e a avaliação da pureza do éster obtido utilizou-se a cromatografia em camada delgada (CCD) [59, 62]. Considerando-se que mesmo a CCD sendo uma técnica muito simples, tem sido utilizada com eficiência para verificar a conversão de triacilglicerídeos em ésteres, razão pela qual adotou-se esta técnica para caracterização prévia do biodiesel durante a reação de conversão do óleo vegetal. Analisando-se a cromatoplaça (Figura 7), verificou-se que a análise por CCD evidencia a conversão dos triacilglicerídeos em ésteres metílicos, através dos fatores de retenção (R_f) das manchas obtidas, conforme a Tabela 7. Neste caso, para a comprovação dos resultados obtidos para o biodiesel, comparou-se com os padrões do ácido oleico e triacilglicerídeo [28].

Figura 7. Cromatoplaça (a) óleo comercial (b) biodiesel.



Tabela 7. Fatores de retenção de padrões e de amostra de biodiesel obtido a partir de óleo de soja.

Substância	Fator de retenção
Óleo comercial (triacilglicerídeo)	0,67
Biodiesel	0,82
Ácido oléico	0,52

5.2. Caracterização físico-química do biodiesel de soja

As propriedades físico-químicas para a comercialização de combustíveis automotivos em todo o território nacional e as exigências referentes à qualidade do produto são determinadas por Portarias e Resoluções da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, sendo o Regulamento Técnico nº 45, aplicado ao biodiesel [63]. É de fundamental importância, atender aos requisitos de qualidade de produtos para garantir um bom desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. A Tabela 8 reúne os parâmetros de caracterização físico-químicas do biodiesel de soja obtidos para alguns dos requisitos regulamentados pela ANP [63]. Os valores abaixo relacionados encontram-se dentro dos parâmetros permitidos pela ANP. No entanto, de acordo com a ANP e EN 14112, o biodiesel de soja não atende o limite estabelecido de 8 h para o período de indução (PI) o que era esperado devido ao alto grau de insaturações presente na composição do óleo de soja, acarretando em uma menor estabilidade desse biodiesel.

Tabela 8. Parâmetros físico-químicos avaliados para a caracterização do biodiesel metílico de soja.

Propriedade	Biodiesel de Soja	Unidade	Limite (ANP)
Índice de Acidez	0,31	mg KOH g ⁻¹	0,50
Ácidos Graxos Livres	0,05	%	Anotar
Índice de Peróxido	1,40	meq kg ⁻¹	Anotar
Índice de Saponificação	175,7	mg KOH g ⁻¹	Anotar
Teor de Umidade	0,05	%	0,05
Viscosidade	5,17	mm ² s ⁻¹	3,0 – 6,0
Período de Indução	3,84	horas	≥ 8

O biodiesel apresentou um índice de acidez de 0,31 mg KOH g⁻¹, o que significa que este parâmetro está de acordo com valores encontrado na literatura [12, 64, 65] e o biodiesel produzido está de acordo com a resolução da ANP para este ensaio. O índice de acidez deve ser mantido abaixo do limite estabelecido (0,5 mg KOH g⁻¹), uma vez que um biodiesel ácido pode provocar corrosão do motor, ou deterioração do biocombustível. Portanto, a determinação da acidez do biodiesel é essencial a fim de evitar a corrosão e garantir a vida útil do motor [55].

De acordo com os dados da Tabela 8, o teor de ácidos graxos livres determinados experimentalmente foi de 0,05% para o biodiesel de soja e, este parâmetro também é importante

para determinar o grau de deterioração do biodiesel [66]. Como reportado, o teor de ácidos graxos livres em uma amostra de biodiesel pode ser considerado, outra maneira de expressar o índice de acidez, este por sua vez é a porcentagem (em peso) de ácidos graxos livres em relação a um ácido graxo específico (ácido oleico).

O índice de peróxido não é especificado nos atuais padrões do biodiesel, porém este é um parâmetro importante para a determinação da qualidade do mesmo, o qual está diretamente relacionado à estabilidade de oxidação do biodiesel, que tem como produtos primários de oxidação vários peróxidos e hidroperóxidos. Um elevado índice de peróxido, assim como acidez, também acarreta na corrosão dos componentes do sistema de combustível, a fusão dos componentes móveis e problemas de funcionamento do motor [55].

O índice de saponificação do biodiesel apresentado na Tabela 8 foi de 175,7 mg de KOH por grama de amostra, valor este baixo em relação a biodiesel de diferentes matérias-primas [67]. A ANP não estabelece um valor máximo ou mínimo para o índice de saponificação do biodiesel, porém este ensaio é importante para determinar o poder de combustão do combustível. O índice de saponificação indica o peso molecular médio dos ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel e, portanto, quanto maior o índice de saponificação menor será o peso molecular médio, ou seja, comprimento da cadeia [53]. Assim, quanto maior o peso molecular do biodiesel, maior será o poder de combustão, levando a um menor consumo de combustível.

Com relação ao valor do teor de umidade do biodiesel, verifica-se que este parâmetro encontra-se no limite máximo. Este monitoramento deve ser feito em razão de a água provocar a hidrólise do biodiesel, resultando em ácidos graxos livres e também colaborar com a proliferação de micro-organismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos [68].

A viscosidade, outro parâmetro importante de caracterização do biodiesel de soja, apresenta valor de $5,17 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ e encontra-se dentro dos limites estabelecidos pela Resolução ANP N°45 (entre $3,0$ e $6,0 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$). A viscosidade cinemática expressa a medida da resistência ao escoamento de um líquido, e seu controle visa garantir um funcionamento adequado do motor, uma vez que o aumento da viscosidade reduz a eficiência da combustão, ocasionando a formação de depósitos nas partes internas do motor [68].

O período de indução (PI) é o parâmetro mais importante para determinar a qualidade do biodiesel, uma vez que determina o tempo necessário para iniciar o processo de oxidação do biodiesel. Quanto maior o valor do PI, maior o tempo para o início do processo de oxidação e, conseqüentemente, mais estável será o biodiesel. O limite mínimo de acordo com

especificações da ANP, Resolução 45, para a resistência do biodiesel a oxidação é de 8 horas e, como observado na Tabela 8, o biodiesel de soja apresentou um período de indução de 3,84 horas. Neste caso, esperava-se uma menor estabilidade desse biodiesel, de forma a não atender a especificação vigente, devido ao fato de que na composição do óleo de soja estão presentes compostos com alto grau de instauração [55].

5.3 Avaliação da estabilidade oxidativa

Devido à necessidade de conhecer o comportamento de um óleo ou gordura quanto à estabilidade oxidativa, foram desenvolvidos métodos que aceleram o processo de degradação, permitindo analisar a resistência ou suscetibilidade à oxidação desses óleos. Segundo Frankel [69], estes métodos apresentam eficácia limitada, pois o mecanismo de oxidação muda à medida que se submete a amostra ao aquecimento e à luz, enquanto que os testes efetuados em temperatura ambiente se aproximam da estocagem real. Contudo, os testes acelerados de degradação proporcionam a redução do tempo de trabalho e o consumo de reagentes quando comparado com os métodos que utilizam temperatura ambiente. Estes métodos também são utilizados para prever as propriedades do biodiesel, que durante o armazenamento, tem sua estabilidade prejudicada pelas condições do ambiente e presença de metais [69].

Com a finalidade de avaliar a resistência ou suscetibilidade à oxidação as amostras de biodiesel na presença e ausência dos aditivos PG, TBHQ, SA-59, ALZ e AC, foram realizadas análises para determinar o período de indução usando o método Rancimat[®] (EN 14112), cujo método é aceito como padrão para análise da estabilidade oxidativa de óleos e de biodiesel. As concentrações e combinações que apresentaram melhores PI, foram selecionadas para estudar a eficiência em amostras contaminadas com metais, realizando testes de oxidação acelerada em estufa a uma temperatura de 85°C em um período de 62 horas. Por fim, para a comprovação dos resultados, estes testes também foram comparados por análises realizadas em Rancimat[®].

5.3.1 Estudos de estabilidade de amostras aditivadas com PG, SA-59 e AC

5.3.1.1 Estudos de estabilidade oxidativa em Rancimat[®]

Como discutido anteriormente, a estabilidade oxidativa do biodiesel é um dos principais problemas, uma vez que não pode ser armazenado por longo período. A degradação oxidativa do biodiesel durante o período de estocagem pode ser monitorada pelo período de indução, ou seja, a resistência do biodiesel a oxidação, através do teste de oxidação acelerada pelo método Rancimat. Este método é aceito como padrão na Norma EN 14112, a qual estabelece que a

estabilidade à oxidação do biodiesel deve ser determinada à 110 °C pelo método Rancimat, exigindo um tempo mínimo de 8 h para o período de indução.

O biodiesel puro não atingiu o período de indução mínimo requerido pela EN 14112, pois o valor do período de indução encontrado para a amostra controle (biodiesel de soja puro, cuja amostra foi denominada, P) foi de 3,84 h, como é mostrado na Tabela 9. Deste modo, o biodiesel não encontra-se em conformidade com as normas da ANP [63]. Outros trabalhos da literatura, que avaliaram a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja, também apresentaram valores de período de indução inferior a 8 h [70, 71]. Dessa maneira, antioxidantes devem ser adicionados para aumentar o PI do biodiesel e obter um biocombustível em conformidade com as Normas Técnicas relacionadas à qualidade.

A Tabela 9 mostra o PI e o efeito estabilizador dos aditivos no PI do biodiesel. Observa-se que com o aumento da concentração dos aditivos, há um aumento no período de indução das amostras. Amostras aditivadas com o antioxidante de forma individual apresentam aumento significativo no PI o que não pode ser observado para amostras aditivadas com o ácido cítrico e o solvente azul 59 de forma individual. Porém, quando os aditivos alternativos são combinados com o antioxidante o PI das amostras aumentam de forma significativa, a estabilidade é potencializada pela presença destes aditivos em combinação entre estes e, esta potencialização, pode ser definida como efeito sinérgico.

A combinação CB-H3 foi a mais efetiva na estabilização do biodiesel, apresentando valor de PI de 9,34. Assim, a combinação apresenta efeito sinérgico, uma vez que o valor de PI desta combinação foi maior do que o PI da amostra aditivada com o antioxidante convencional individualmente adicionado em concentração equivalente (Tabela 9). Portanto, em função de os melhores PI obtidos para concentrações de 100, 50 e 10 mg kg⁻¹ para o antioxidante PG, o solvente SA-59 e o ácido cítrico, respectivamente, fixou-se estas concentrações para estudar a estabilidade de amostras contaminadas com Fe³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺ e Cu²⁺.

Tabela 9. Determinação do período de indução (PI) para a amostra controle e amostras de biodiesel de soja aditivadas com diferentes concentrações dos aditivos (PG, SA-59 e AC), adicionados individualmente e em combinação entre estes, analisadas pelo método Rancimat® a 110 °C.

Aditivos e suas respectivas concentrações	Códigos	PI
Biodiesel puro	P	3,84
PG (500 mg kg ⁻¹)	P-A	14,42
PG (50 mg kg ⁻¹)	P-A1	7,37
PG (100 mg kg ⁻¹)	P-A2	7,56
PG (150 mg kg ⁻¹)	P-A3	8,82
PG (160 mg kg ⁻¹)	P-A4	9,13
SA-59 (10 mg kg ⁻¹)	P-B1	3,97
SA-59 (25 mg kg ⁻¹)	P-B2	4,01
SA-59 (50 mg kg ⁻¹)	P-B3	4,08
PG (50 mg kg ⁻¹) + SA-59 (10 mg kg ⁻¹)	CB-C1	6,89
PG (50 mg kg ⁻¹) + SA-59 (25 mg kg ⁻¹)	CB-C2	7,01
PG (50 mg kg ⁻¹) + SA-59 (50 mg kg ⁻¹)	CB-C3	7,20
PG (100 mg kg ⁻¹) + SA-59 (10 mg kg ⁻¹)	CB-D1	8,17
PG (100 mg kg ⁻¹) + SA-59 (25 mg kg ⁻¹)	CB-D2	8,70
PG (100 mg kg ⁻¹) + SA-59 (50 mg kg ⁻¹)	CB-D3	8,93
AC (10 mg kg ⁻¹)	P-AC	4,82
PG (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-E1	7,57
PG (100 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-E2	7,81
SA-59 (10 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-F1	5,04
SA-59 (25 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-F2	5,37
SA-59 (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-F3	5,45
PG (50 mg kg ⁻¹) + SA-59 (10 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-G1	7,47
PG (50 mg kg ⁻¹) + SA-59 (25 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-G2	7,94
PG (50 mg kg ⁻¹) + SA-59 (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-G3	7,96
PG (100 mg kg ⁻¹) + SA-59 (10 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-H1	9,09
PG (100 mg kg ⁻¹) + SA-59 (25 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-H2	9,17
PG (100 mg kg ⁻¹) + SA-59 (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-H3	9,34

5.3.2 Estudos de estabilidade de amostras aditivadas com TBHQ, ALZ e AC

5.3.2.1 Estudos de estabilidade oxidativa em Rancimat®

Na Tabela 10, encontram-se reunidos dados obtidos para a comparação entre a melhora no IP do biodiesel de soja após aditivado com os aditivos individuais e em combinação (binária e ternária) entre eles, tendo o antioxidante convencional TBHQ, o corante alizarina e o ácido cítrico. Foram obtidos resultados semelhantes quando a concentração de ALZ foi aumentada de 10 para 50 mg kg⁻¹ na amostra, com PI superior a 4,0 h. Destaca-se que, mesmo o PI para as amostras aditivadas apenas com ALZ sendo abaixo do esperado para atender as Normas Técnicas de qualidade, este aditivo apresentou uma performance significativamente superior ao biodiesel puro (PI de 3,84 h). Assim, estas variações no IP e o aumento durante o período de exposição a altas temperaturas indicam que este aditivo é ineficiente quando adicionado individualmente ao biodiesel.

Quando a ALZ foi adicionada ao biodiesel em combinação com antioxidante TBHQ e com o AC (combinação aditiva alternativa), nas proporções abaixo mencionadas (Tabela 10), um aumento significativo nos valores de PI foi observado. Dentre as combinações, destaca-se mistura CB-L3, a qual resultou em um forte efeito sinérgico, com um valor de PI de 9,41 h. cujo valor é superior ao PI da amostra contendo o antioxidante em dosagem individual e adicionado em mesma concentração (PI de 8,83). Efeito sinérgico também foi observado para a combinação CB-P3, a qual apresentou PI superior ao da amostra P-I4 (dosagem individual de igual concentração) e PI muito próximo ao da amostra P-I que possui uma concentração de aproximadamente 3 vezes maior.

Tabela 10. Determinação do período de indução (PI) para as amostras de biodiesel de soja aditivadas com diferentes concentrações dos aditivos (TBHQ, ALZ e AC), adicionados individualmente e em combinações entre estes, analisadas pelo método Rancimat® a 110 °C.

Aditivos e suas respectivas concentrações	Códigos	PI
TBHQ (500 mg kg ⁻¹)	P-I	16,60
TBHQ (50 mg kg ⁻¹)	P-I1	5,85
TBHQ (100 mg kg ⁻¹)	P-I2	7,12
TBHQ (150 mg kg ⁻¹)	P-I3	8,83
TBHQ (160 mg kg ⁻¹)	P-I4	9,44
ALZ (10 mg kg ⁻¹)	P-J1	4,18
ALZ (25 mg kg ⁻¹)	P-J2	4,69
ALZ (50 mg kg ⁻¹)	P-J3	4,78
TBHQ (50 mg kg ⁻¹) + ALZ (10 mg kg ⁻¹)	CB-K1	6,10
TBHQ (50 mg kg ⁻¹) + ALZ (25 mg kg ⁻¹)	CB-K2	7,30
TBHQ (50 mg kg ⁻¹) + ALZ (50 mg kg ⁻¹)	CB-K3	7,67
TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + ALZ (10 mg kg ⁻¹)	CB-L1	8,12
TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + ALZ (25 mg kg ⁻¹)	CB-L2	9,16
TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + ALZ (50 mg kg ⁻¹)	CB-L3	9,41
TBHQ (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-M1	7,01
TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-M2	7,02
ALZ (10 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-N1	5,32
ALZ (25 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-N2	5,44
ALZ (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-N3	5,82
TBHQ (50 mg kg ⁻¹) + ALZ (10 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-O1	7,01
TBHQ (50 mg kg ⁻¹) + ALZ (25 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-O2	7,97
TBHQ (50 mg kg ⁻¹) + ALZ (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-O3	8,86
TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + ALZ (10 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-P1	10,19
TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + ALZ (25 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-P2	10,77
TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + ALZ (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-P3	14,55

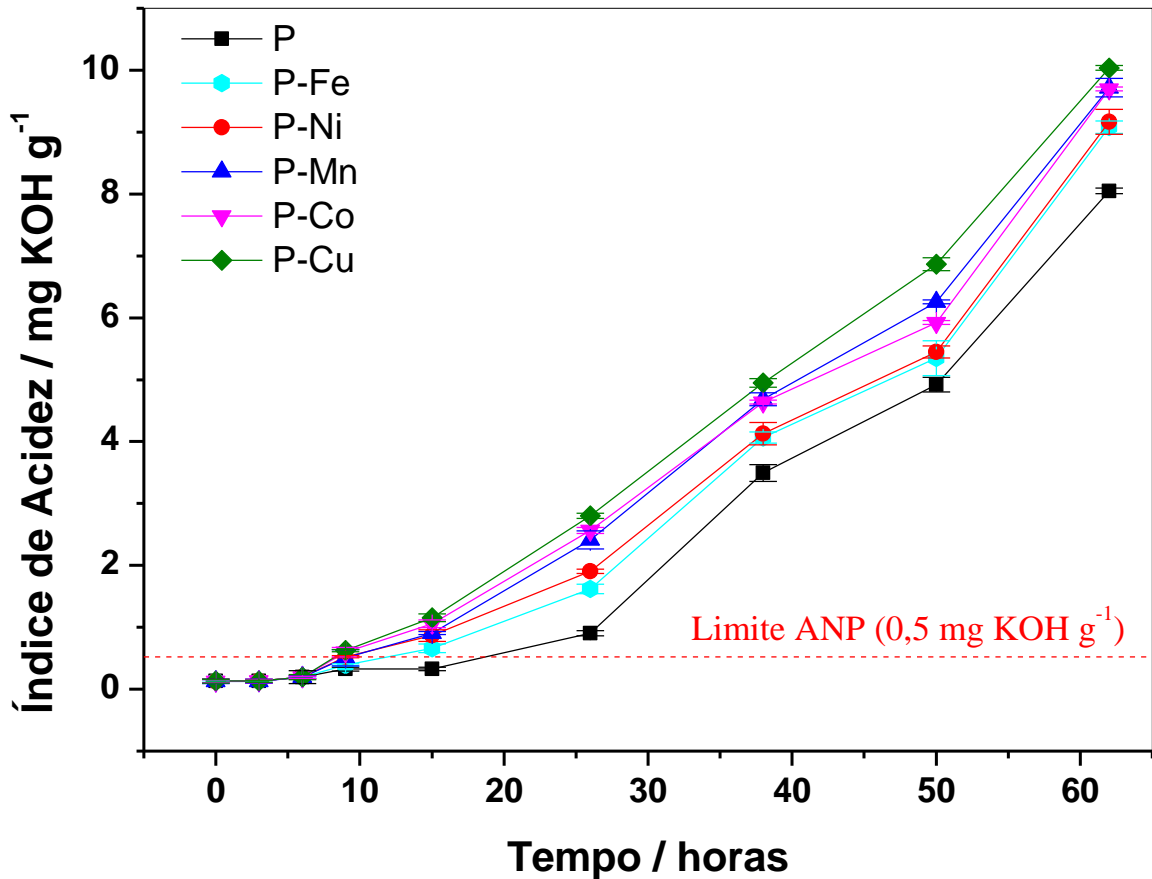
5.3 Estudos de estabilidade com amostras contaminadas com Fe^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+}

5.3.1 Índice de Acidez

O índice de acidez (IA) do biodiesel mede o número de grupos funcionais ácidos presente na amostra, cuja variação desses grupos funcionais no biodiesel durante estocagem pode significar a presença de água e, conseqüentemente, desencadear processos de oxidação. Assim, o IA é um parâmetro importante e pode ser utilizado para avaliar a estabilidade do biodiesel [17]. Todas as normas, NBR, ASTM ou EN, estabelecem limites máximos de acidez de 0,5 mg de KOH g^{-1} .

A Figura 8 relaciona o índice de acidez em função do tempo em que o biodiesel permaneceu sob degradação acelerada (em estufa sob temperatura de 85 °C) na ausência e presença de ferro, níquel, manganês, cobalto e cobre. De acordo com os resultados mostrados na Figura 8, o aumento no índice de acidez é significativo apenas quando se aumenta o tempo de stress térmico para valores 15 horas. Em período de estocagem inferiores a 10 horas, como por exemplo em 6 horas, os valores do índice de acidez estão abaixo de 0,20 mg KOH g^{-1} para todas as amostras armazenadas em 85 °C, cujos valores estão dentro das especificações para o uso do biodiesel como combustível. Todavia, como esperado, com a presença de metais nas amostras e o aumento do tempo de armazenagem, aumentaram-se significativamente os valores para o IA, variando de 8,03 mg KOH g^{-1} para a amostra controle (P) até 10,04 mg KOH g^{-1} para a amostra P-Cu. Essas alterações devem-se aos processos de degradação que são fortemente acelerados pelo calor e presença de metais. Portanto, nestas condições, todos os valores para o IA estão fora das especificações brasileiras para o uso do biodiesel como combustível, uma vez que estes valores deveriam estar abaixo de 0,5 mg KOH g^{-1} .

Figura 8. Variação do índice de acidez das amostras de biodiesel de soja controle (P) e contendo os metais: Fe (P-Fe), Ni (P-Ni), Mn (P-Mn), Co (P-Co), Cu (P-Cu), todos na concentração de 2 mg kg⁻¹ do sal, analisadas em um período de 62 horas sob degradação acelerada em estufa à 85°C.



A presença de metais em biodiesel acelerou o processo de oxidação da amostra e, isso ocorre devido ao fato de que os metais de transição terem habilidade de catalisar a formação de radicais livres. Assim, avaliando os efeitos degradativos do biodiesel conclui-se que o cobre possui forte efeito catalítico na oxidação, seguido do cobalto, manganês, níquel e ferro. Especificamente, o Mn^{2+} e Co^{2+} tiveram efeito catalítico semelhante o mesmo ocorrendo para Fe^{3+} e Ni^{2+} . Cada metal promove um efeito catalítico distinto e este fenômeno depende de fatores como: o estado de oxidação, potencial redox, solventes, disponibilidade de oxigênio, entre outros. O mecanismo mais simples para a catálise metálica envolve a transferência de elétrons a partir de uma ligação dupla ao metal, conduzindo à formação de radicais [51]. Estudos realizados por Jain e Sharma e Sarin e colaboradores também indicaram esse efeito catalítico dos metais, demonstrando que a influência do metal é prejudicial para a estabilidade do biodiesel e reduz o período de indução do biodiesel de pinhão manso. Além disso, os autores mostraram um efeito catalítico mais forte para Cu^{2+} seguido do Co^{2+} , Mn^{2+} e o Fe^{3+} e Ni^{2+} , os quais apresentaram efeito catalítico semelhante [17-21] e, comparando-se os resultados

apresentados no presente trabalho, observa-se que estão de acordo com os resultados anteriormente apresentados por estes autores.

5.3.2 Estudos de estabilidade oxidativa em Rancimat®

De acordo com a Tabela 11, a presença de uma baixa concentração dos metais Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} proporcionou redução significativa do período de indução das amostras analisadas. Todavia, o mesmo efeito não é observado para o metal Fe^{3+} , o qual não apresentou efeito catalítico tão significativo. Estes resultados evidenciam a influência catalítica dos metais sobre as reações de oxidação do biodiesel (degradação), o que justifica a importância da presença dos aditivos na conservação do biodiesel. Os resultados obtidos pelo método de Rancimat condizem com os resultados do índice de acidez (Figura 8), onde o Cu^{2+} possui forte efeito catalítico, seguido do Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Fe^{3+} .

Segundo Shahidi e colaboradores [53], os metais atuam por diferentes mecanismos na catalise das reações de oxidação do biodiesel. Em complexos de esfera externa a transferência de elétrons é rápida e seletiva, os elétrons fluem diretamente entre a camada de valência do metal e o grupo-alvo. Diferentemente, para complexos de esfera interna, a transferência de elétrons ocorre de forma lenta e menos exigente, onde o fluxo de elétrons ocorre por meio dos ligantes ligados ao metal. Diante dessas informações e dos resultados obtidos neste trabalho, acredita-se que a diminuição do período de indução das amostras, esteja relacionada com a coordenação do metal em solução. Nesse caso, observou-se que o metal trivalente levou a uma menor redução do período de indução quando comparado com os metais bivalentes. Neste sentido, os metais bivalentes Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} formam complexos de esfera externa, com rápida transferência de elétrons, levando a maior redução do período de indução e o cátion trivalente de ferro (Fe^{3+}), formou complexo de esfera interna, resultando em um menor efeito catalítico [53].

Tabela 11. Determinação do período de indução (PI) para as amostras de biodiesel de soja contendo metais, analisadas pelo método Rancimat® a 110 °C.

Metal e sua respectiva concentração na amostra	Códigos	PI	DP
Fe (2 mg kg ⁻¹)	P-Fe	3,68	0,07
Ni (2 mg kg ⁻¹)	P-Ni	3,51	0,04
Mn (2 mg kg ⁻¹)	P-Mn	2,60	0,07
Co (2 mg kg ⁻¹)	P-Co	0,12	0,02
Cu (2 mg kg ⁻¹)	P-Cu	0,06	0,01

DP: Desvio padrão.

5.4 Estudos de estabilidade das amostras contaminadas com metais e aditivadas com PG, SA-59 e AC.

5.4.1 Índice de Acidez

Para todas as amostras aditivadas e armazenadas em temperatura de 85 °C, durante as primeiras 15 h, os valores do IA reunidos nas Figuras 9 e 10 indicam que estes estão significativamente abaixo de 0,50 mg KOH g⁻¹. De acordo com as especificações vigentes, estes valores de IA estariam dentro do limite permitido para o uso do biodiesel como combustível, apenas, caso estas amostras fossem armazenadas até esse período de tempo e aditivadas com: 100 mg kg⁻¹ de PG, mistura binária (PG 100 mg kg⁻¹ + SA-59 50 mg kg⁻¹) ou mistura ternária (PG 100 mg kg⁻¹ + SA-59 50 mg kg⁻¹ + AC 10 mg kg⁻¹). Todavia, para tempos de estocagem superiores a 15 h, sob temperatura de 85 °C, os valores de IA aumentaram com o tempo de armazenamento, indicando que houve a formação de produtos secundários proveniente da oxidação de composto insaturados no biodiesel. Isto leva a formação de produtos voláteis como ácidos, aldeídos e as cetonas que, ao serem formados, são responsáveis pelo grande aumento no valor do IA. Neste caso, o aquecimento poderia favorecer a redução do teor de água, porém, acelera o início da degradação do biodiesel devido ao maior tempo de exposição a altas temperaturas.

Nos estudos realizados com as amostras de biodiesel, contendo os metais, e na presença de 100 mg kg⁻¹ do antioxidante propil galato (PG), observou-se uma pequena melhora na estabilização, nas quais os valores de índice de acidez foram inferiores ao da amostra controle (P) (Figura 9). Portanto, a alta temperatura afeta significativamente a estabilidade à oxidação, pois favorece as reações de oxidação mesmo na presença de antioxidante sintético. Na Figura 9, verifica-se claramente que o biodiesel não aditivado (P) oxidou mais rapidamente, apresentando valor para o IA de 8,98 mg KOH g⁻¹ nas 62 horas de armazenamento, o que

demonstra a sua grande suscetibilidade à oxidação quando submetido ao aquecimento sob temperatura de 85 °C. Igualmente, as amostras P-Ni-A2, P-Mn-A2, P-Co-A2 e P-Cu-A2 apresentaram um comportamento semelhante ao da amostra controle, contudo, o PG exibiu leve eficiência na melhora da estabilidade oxidativa do biodiesel mesmo em presença dos metais.

Para as amostras de biodiesel contaminadas com os metais e aditivadas com a combinação binária (PG 100 mg kg⁻¹ + SA-59 50 mg kg⁻¹), verifica-se que os aditivos retardaram a formação dos produtos de oxidação, demonstrando maior efetividade na estabilização das amostras frente à oxidação (Figura 10.a).

Figura 9. Variação do índice de acidez das amostras de biodiesel de soja controle (P), e amostras aditivadas com 100 mg kg⁻¹ PG, contendo 2 mg kg⁻¹ dos respectivos sais metálicos: Níquel (P-Ni-A2), Manganês (P-Mn-A2), Cobalto (P-Co-A2) e Cobre (P-Cu-A2), analisadas em um período de 62 horas sob degradação acelerada em estufa à 85°C.

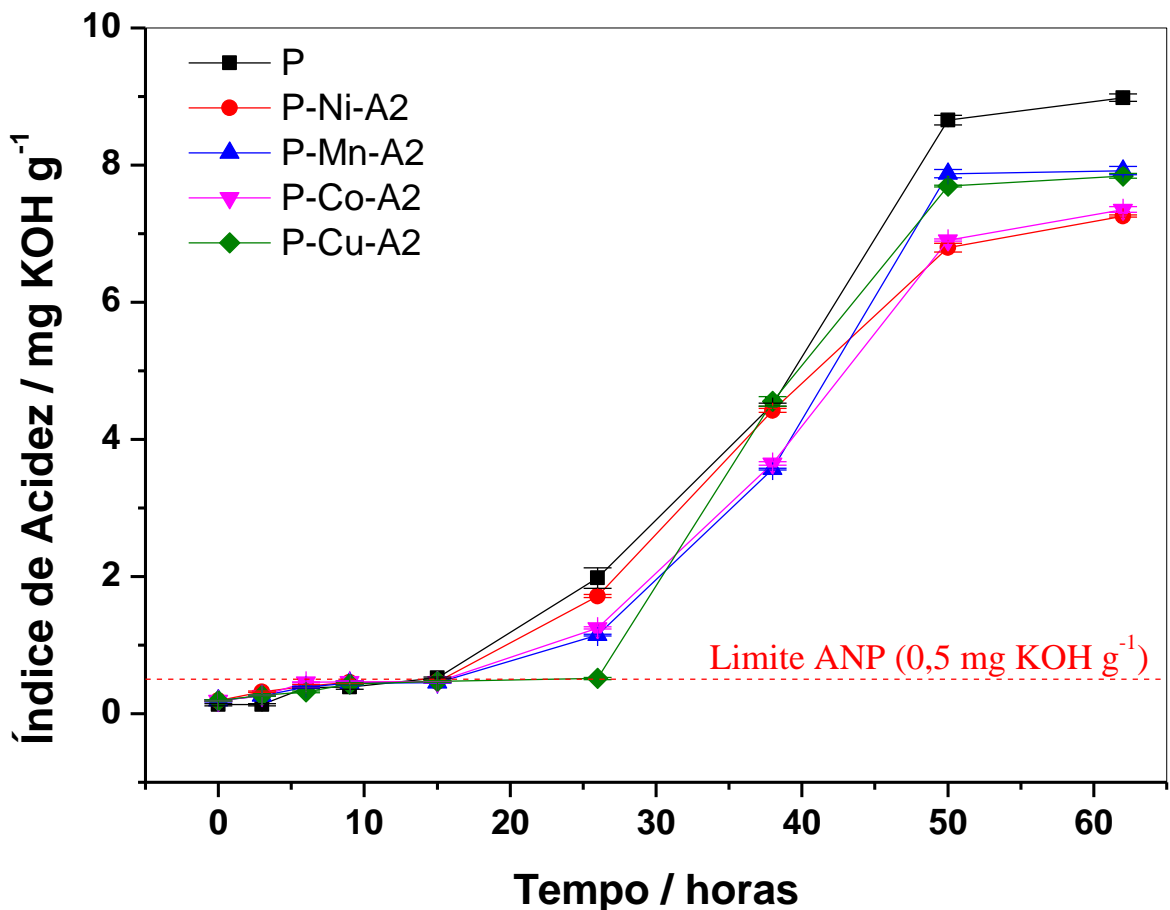
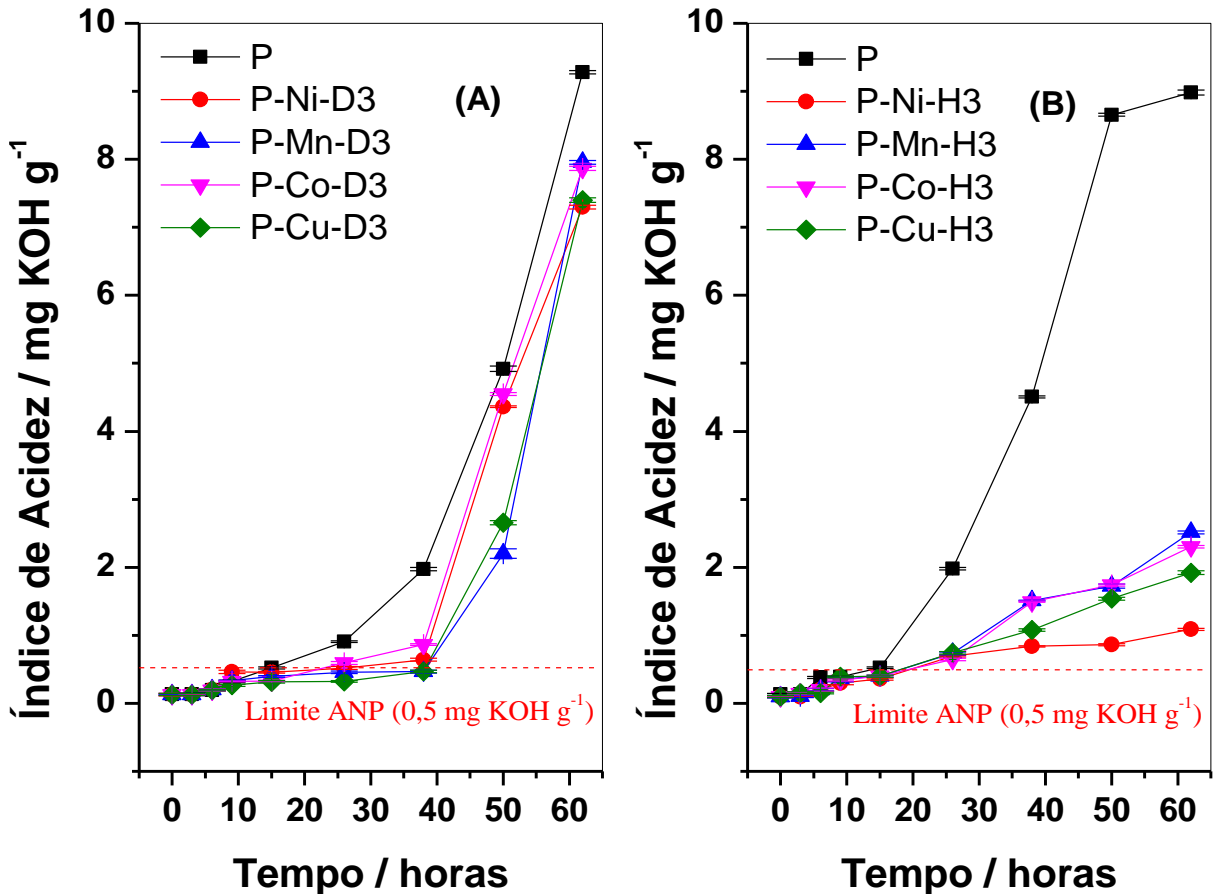


Figura 10. Variação do índice de acidez das amostras de biodiesel de soja controle (P), (A) Combinação binária de PG 100 mg kg⁻¹ + SA-59 50 mg kg⁻¹, contendo 2 mg kg⁻¹ dos respectivos sais de metais: Níquel (P-Ni-D3), Manganês (P-Mn-D3), Cobalto (P-Co-D3) e Cobre (P-Cu-D3) (B) Combinação ternária de PG 100 mg kg⁻¹ + SA-59 50 mg kg⁻¹ + AC 10 mg kg⁻¹, contendo 2 mg kg⁻¹ dos respectivos metais: Níquel (P-Ni-H3), Manganês (P-Mn-H3), Cobalto (P-Co-H3) e Cobre (P-Cu-H3); ambas analisadas em um período de 62 horas sob degradação acelerada em estufa à 85°C.



A análise da Figura 10.b permitiu deduzir que a combinação ternária (PG 100 mg kg⁻¹ + SA-59 50 mg kg⁻¹ + AC 10 mg kg⁻¹), mesmo em baixas concentrações, retardou significativamente a formação dos produtos de oxidação, portanto, apresentou efeito sinérgico sobre a estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel contaminadas com metais. As amostras aditivadas apresentaram um pequeno aumento do IA com o tempo, chegando ao maior valor de IA para a amostra P-Mn-H3 (2,51 mg KOH g⁻¹), valor este, 3,5 vezes menor que o valor da amostra controle (P). A estabilidade das amostras aditivadas com a combinação pode ser ordenada pela presença do metal e seu menor efeito catalítico, na qual segue: níquel < cobre < cobalto < manganês. Portanto, pode-se observar claramente a melhora na estabilidade das amostras de biodiesel e, que, a combinação ternária foi mais eficiente para retardar o processo degradativo das amostras aditivadas com esta combinação.

A partir desses resultados, pode-se inferir que a combinação contendo o antioxidante PG, o SA-59 e o AC atuaram na estabilização do biodiesel, cuja estabilidade é potencializada pela presença destes aditivos conjuntamente e, está, potencialização pode ser definida como efeito sinérgico.

5.4.2 Estudos de estabilidade oxidativa em Rancimat®

Na Tabela 12 são mostrados os períodos de indução obtidos por análise em Rancimat® do biodiesel do óleo de soja com os aditivos PG, SA-59 e AC. A avaliação do processo oxidativo do biodiesel na presença de metais e dos aditivos (PG + SA-59 + AC) pelo método de Rancimat, indica que estes aditivos exercem atividade antioxidante quando acrescentado ao biocombustível (Tabela 12). O antioxidante PG 100 mg kg^{-1} melhorou o período de indução das amostras de biodiesel contaminadas, porém somente a amostras P-Cu-A2 obteve PI superior ao limite estabelecido pela resolução Brasileira. Contudo, o propil galato nesta concentração não é eficiente o suficiente para garantir a estabilidade do biodiesel contaminado com metais. Da mesma forma, a adição do SA-59 nas amostras de biodiesel não forneceu efeito estabilizante significativo para aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel contaminado com os metais. No entanto, a adição de 10 mg kg^{-1} de AC na mistura proporcionou um aumento no PI das amostras contaminadas com metais e, reforçando o conceito de seu efeito desativador por sua capacidade de complexação com metais [53].

De acordo coma Tabela 12, verificou-se que a combinação CB-D3 (PG 100 mg kg^{-1} + SA-59 50 mg kg^{-1}) apresentou efeito intermediário quando comparada com as combinações PG 100 mg kg^{-1} + AC 10 mg kg^{-1} (CB-E2) e PG 100 mg kg^{-1} + SA-59 50 mg kg^{-1} + AC 10 mg kg^{-1} (CB-H3). Porém, para as amostras P-Mn-D3 e P-Co-D3 a mistura não foi eficiente, mantendo os valores de PI abaixo do limite estabelecido pela resolução Brasileira. Os resultados obtidos pelo método de Rancimat, novamente corroboram com os valores de IA (Figura 9 e 10).

A combinação binária PG 100 mg kg^{-1} + AC 10 mg kg^{-1} (CB-E2) resultou em valores de PI mais elevados, valores estes bastante próximos dos valores de PI para a combinação ternária PG 100 mg kg^{-1} + SA-59 50 mg kg^{-1} + AC 10 mg kg^{-1} (CB-H3). Entretanto, a qualidade do biodiesel também é afetada por reações fotooxidativas e, como dito anteriormente, o método de Rancimat é limitado quanto a reações oxidativa causada pela luz. Com isso, a mistura ternária tem maior capacidade de garantir a estabilidade do biodiesel contaminado ou não com metais, pois o aditivo SA- 59 que compõe a combinação é altamente efetivo na absorção da luz [56, 57].

Neste estudo, foi observado que o antioxidante adicionado individualmente e a combinação binária não proporcionaram efeito estabilizante desejado quando adicionados nas amostras contendo os metais. Todavia, quando as combinações CB-E2 e CB-H3 foram incorporadas ao biodiesel contaminado com estes metais, verificou-se que estas combinações proporcionaram maior eficiência na estabilização, apresentando desempenho próximo ao próprio antioxidante convencional (PG), cuja concentração do mesmo foi de 500 mg kg⁻¹. Porém a combinação ternária (CB-H3) possui efeito promissor, devido a presença do solvente azul 59 que é altamente efetivos na absorção da luz, podendo atuar significativamente no processo degradativo do biodiesel.

Tabela 12. Determinação do período de indução (PI) para as amostras de biodiesel de soja contendo metais e aditivadas com PG, SA-59 e AC analisadas pelo método Rancimat® a 110 °C.

Aditivos e suas respectivas concentrações	Códigos	PI
Ni + PG (500 mg kg ⁻¹)	P-Ni-A	14,06
Mn + PG (500 mg kg ⁻¹)	P-Mn-A	14,18
Co + PG (500 mg kg ⁻¹)	P-Co-A	13,40
Cu + PG (500 mg kg ⁻¹)	P-Cu-A	14,59
Ni + PG (100 mg kg ⁻¹)	P-Ni-A2	7,30
Mn + PG (100 mg kg ⁻¹)	P-Mn-A2	6,54
Co + PG (100 mg kg ⁻¹)	P-Co-A2	6,59
Cu + PG (100 mg kg ⁻¹)	P-Cu-A2	8,05
Ni + SA-59 (50 mg kg ⁻¹)	P-Ni-B3	3,50
Mn + SA-59 (50 mg kg ⁻¹)	P-Mn-B3	2,88
Co + SA-59 (50 mg kg ⁻¹)	P-Co-B3	0,15
Cu + SA-59 (50 mg kg ⁻¹)	P-Cu-B3	0,07
Ni + AC (10 mg kg ⁻¹)	P-Ni-AC	4,82
Mn + AC (10 mg kg ⁻¹)	P-Mn-AC	4,74
Co + AC (10 mg kg ⁻¹)	P-Co-AC	4,86
Cu + AC (10 mg kg ⁻¹)	P-Cu-AC	4,65
Ni + PG (100 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Ni-E2	10,14
Mn + PG (100 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Mn-E2	10,13
Co + PG (100 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Co-E2	10,05
Cu + PG (100 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Cu-E2	8,54

Continuação

Aditivos e suas respectivas concentrações	Códigos	PI
Ni + SA-59 (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Ni-F3	4,97
Mn + SA-59 (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Mn-F3	5,02
Co + SA-59 (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Co-F3	4,87
Cu + SA-59 (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Cu-F3	2,55
Ni + PG (100 mg kg ⁻¹) + SA-59 (50 mg kg ⁻¹)	CB-Ni-D3	8,22
Mn + PG (100 mg kg ⁻¹) + SA-59 (50 mg kg ⁻¹)	CB-Mn-D3	7,50
Co + PG (100 mg kg ⁻¹) + SA-59 (50 mg kg ⁻¹)	CB-Co-D3	7,43
Cu + PG (100 mg kg ⁻¹) + SA-59 (50 mg kg ⁻¹)	CB-Cu-D3	8,23
Ni +PG (100 mg kg ⁻¹) +SA-59 (50 mg kg ⁻¹) +AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Ni-H3	9,77
Mn +PG (100 mg kg ⁻¹) +SA-59 (50 mg kg ⁻¹) +AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Mn-H3	9,21
Co +PG (100 mg kg ⁻¹) +SA-59 (50 mg kg ⁻¹) +AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Co-H3	9,21
Cu +PG (100 mg kg ⁻¹) +SA-59 (50 mg kg ⁻¹) +AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Cu-H3	9,72

Analisando a eficiência das combinações, conclui-se que estas proporcionaram uma redução de 68 e 70% de aditivos adicionados ao biodiesel o que favorece a manutenção da solubilidade destas combinações no meio. Porém, as misturas contendo o corante SA-59 apresentaram custos significativamente elevados (Tabela 13) e não foram tão eficientes na estabilização do biodiesel como a amostra aditivada com o antioxidante convencional PG na concentração de 500 mg kg⁻¹. O elevado custo de aditivação dessas amostras se deve ao preço do corante SA-59 e, portanto, estas misturas não são viáveis na aditivação do biodiesel, uma vez que não apresentam relação custo/benefício atrativas do ponto de vista comercial. Assim, outras combinações foram testadas e seus efeitos sobre a estabilidade do biodiesel serão mostrados nas próximas seções.

Tabela 13. Custo de aditivação por tonelada das amostras de biodiesel de soja após a adição do antioxidante PG, o corante solvente azul 59 e o ácido cítrico.

Códigos das amostras	Custo/t (R\$)*
P-A	1284,00
P-A2	256,80
P-B3	932,00
AC	3,88
CB-D3	1188,80
CB-H3	1192,68

P-A: PG 500 mg kg⁻¹; **P-A2:** PG 100 mg kg⁻¹; **P-B3:** SA-59 50 mg kg⁻¹; **AC:** AC 10 mg kg⁻¹; **CB-D3:** PG 100 mg kg⁻¹ + SA-59 50 mg kg⁻¹; **CB-H3:** PG 100 mg kg⁻¹ + SA-59 50 mg kg⁻¹ + AC 10 mg kg⁻¹.

*calculado realizado com relação aos valores dos reagentes pesquisados no site da empresa Sigma-Aldrich Brasil.

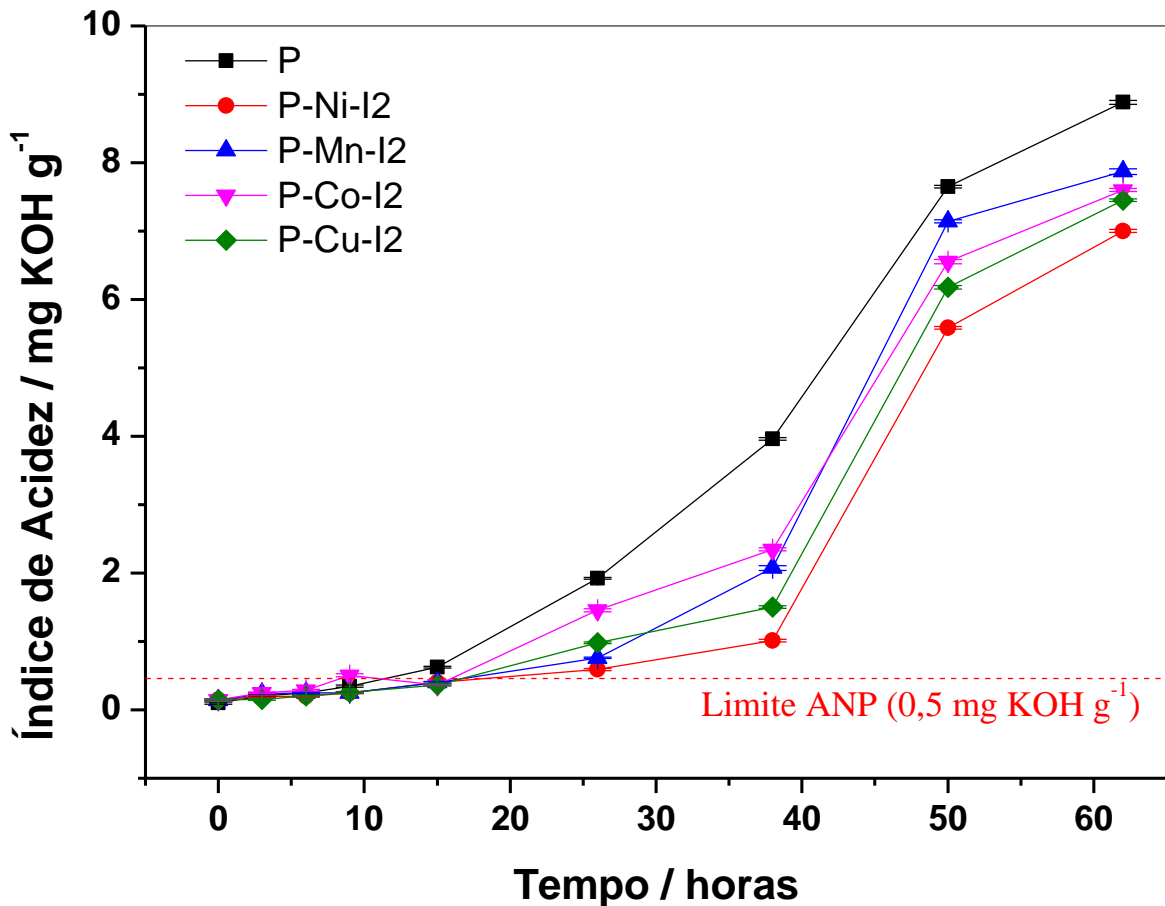
5.5 Estudos de estabilidade das amostras contaminadas com metais e aditivadas com TBHQ, ALZ e AC.

5.5.1 Índice de Acidez

Aumentos no índice de acidez são influenciados pelo aumento de hidroperóxidos, que podem oxidar em ácidos. A oxidação começa quando o éster é oxidado para formar peróxidos que, em seguida, sofrem reações complexas levando a formação de ácidos. Os ácidos também podem ser formados quando há vestígios de água no biodiesel, pois ocorre a hidrólise dos ésteres levando a formação de álcoois e ácidos. Como visto anteriormente, outro fator que contribui para a tendência de aumento nos valores de índice de acidez é a temperatura, bem como o tempo de armazenamento. Assim, a análise do índice de acidez é um teste muito importante para avaliar a qualidade do biodiesel, a fim de manter a integridade mecânica do motor e para evitar danos aos componentes internos [72].

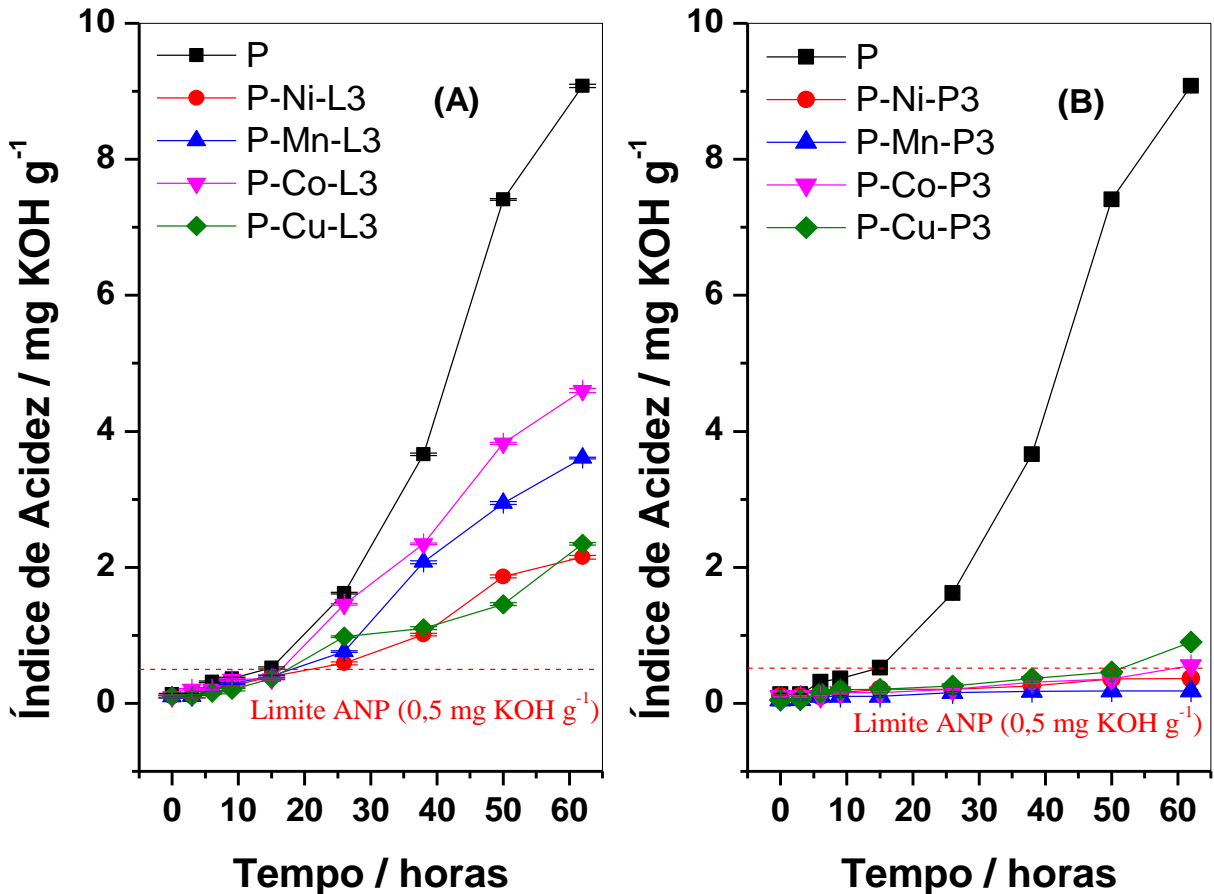
Para todas as amostras aditivadas e armazenadas em temperatura de 85 °C, durante as primeiras 15 h, os valores do IA reunidos nas Figuras 11 e 12 indicam que estes estão abaixo de 0,50 mg KOH g⁻¹, de acordo com as especificações vigentes. Nos estudos realizados com as amostras de biodiesel, contendo os metais, e na presença de 100 mg kg⁻¹ do antioxidante TBHQ (Figura 11), a variação dos valores de IA foi de 7,01 a 7,87 mg KOH g⁻¹, nas 62 horas de armazenamento. Para as amostras contaminadas com níquel e manganês observou-se uma pequena melhora na estabilização frente à degradação das amostras aditivadas com o antioxidante convencional, uma vez que o valor de IA da amostra controle foi de 8,88 mg KOH g⁻¹ nas mesmas condições.

Figura 11. Variação do índice de acidez das amostras de biodiesel de soja controle (P), e amostras aditivadas com 100 mg kg^{-1} TBHQ, contendo 2 mg kg^{-1} dos respectivos sais metálicos: Níquel (P-Ni-I2), Manganês (P-Mn-I2), Cobalto (P-Co-I2) e Cobre (P-Cu-I2), analisadas em um período de 62 horas sob degradação acelerada em estufa à 85°C .



A Figura 12 relaciona o índice de acidez, das amostras de biodiesel contaminadas com Ni, Mn, Co e Cu e aditivadas com TBHQ, ALZ e AC sob degradação acelerada, em função do tempo. O efeito da mistura binária ($\text{TBHQ } 100 \text{ mg kg}^{-1} + \text{ALZ } 50 \text{ mg kg}^{-1}$) é mostrado na Figura 12.A. Após o tempo de 15 horas, todas as amostras apresentam valores de IA superior ao permitido e indicam que, nestas condições, o biodiesel não pode ser usado como combustível. Entretanto, com o uso da mistura binária, verifica-se que houve um maior efeito estabilizante do que quando utilizados estes aditivos individualmente. Sendo assim, é nítido que a adição do antioxidante e do aditivo alternativo ao biodiesel retardou o desencadeamento das reações de oxidação favorecidas pelo calor e pela presença de íons metálicos, porém, este efeito foi distinto para cada metal.

Figura 12. Variação do índice de acidez das amostras de biodiesel de soja controle (P), (A) Combinação binária de TBHQ 100 mg kg⁻¹ + ALZ 50 mg kg⁻¹, contendo 2 mg kg⁻¹ dos respectivos sais metálicos: Níquel (P-Ni-L3), Manganês (P-Mn-L3), Cobalto (P-Co-L3) e Cobre (P-Cu-L3) (B) Combinação ternária contendo TBHQ 100 mg kg⁻¹ + ALZ 50 mg kg⁻¹ + AC 10 mg kg⁻¹, contaminadas com 2 mg kg⁻¹ dos respectivos metais: Níquel (P-Ni-P3), Manganês (P-Mn-P3), Cobalto (P-Co-P3) e Cobre (P-Cu-P3); ambas analisadas em um período de 62 horas sob degradação acelerada em estufa à 85 °C.



Para os testes de estabilidade das amostras de biodiesel contaminadas com metais (2,0 mg kg⁻¹) e aditivadas com a combinação ternária (TBHQ 100 mg kg⁻¹ + ALZ 50 mg kg⁻¹ + AC 10 mg kg⁻¹), pode-se observar uma redução mais significativa dos valores de IA (Figura 12.B). Diferentemente do observado para as amostras aditivadas com a combinação binária (Figura 12.A), as amostras contaminadas com metais e aditivadas com a combinação ternária, apresentaram IA constante, com efeito protetor altamente superior tanto para comparação com os aditivos adicionados individualmente quanto para comparação com o antioxidante convencional em concentração de 100 mg kg⁻¹ (Figura 11). As amostras P-Ni-P3, P-Mn-P3, P-Co-P3 resultaram em valores de IA inferior a 0,5 mg KOH g⁻¹ durante todo o período. A amostra P-Cu-P3 apresentou valor de IA inferior ao limite estabelecido pela ANP até o período de 50 horas, ultrapassando este limite apenas no tempo acima de 62 horas (IA de 0,90 mg KOH g⁻¹).

A eficácia da combinação ternária, é claramente notada, e deve-se à presença do AC, que mesmo em baixíssima concentração (10 mg kg^{-1}), potencializou o efeito dos demais aditivos. Assim, considerou-se nestes estudos que, a combinação binária apresentou um considerável efeito estabilizante para as amostras analisadas, todavia, este efeito não foi tão significativo se comparado aos resultados obtidos com a combinação ternária (TBHQ 100 mg kg^{-1} + ALZ 50 mg kg^{-1} + AC 10 mg kg^{-1}). Assim como observado anteriormente para a combinação (PG + SA-59 + AC) os aditivos TBHQ, ALZ e AC, que compõem esta nova combinação ternária, proporcionaram forte efeito sinérgico, a qual mostrou-se eficiente para conter os efeitos catalíticos de degradação do biodiesel de todos os metais.

5.5.2 Estudos de estabilidade oxidativa em Rancimat®

Para avaliar a estabilidade oxidativa ou a susceptibilidade à oxidação, ao biodiesel de óleo de soja (B100) foi acrescentado os metais e a combinação ternária composto pelos aditivos: TBHQ, ALZ e AC e, submetido aos testes acelerado de oxidação pelo método de Rancimat. De acordo com os resultados reunidos na Tabela 14, verifica-se que TBHQ na concentração de 100 mg kg^{-1} , melhorou o período de indução do biodiesel contaminado com os, respectivos, metais, porém não foi tão eficiente se comparado a combinação binária contendo TBHQ (100 mg kg^{-1}) e ALZ (50 mg kg^{-1}). Ademais, verifica-se que a combinação CB-M2 (TBHQ 100 mg kg^{-1} + AC 10 mg kg^{-1}) apresenta um efeito estabilizante intermediário se comparada a mistura ternária (qual CB-P3) contendo TBHQ (100 mg kg^{-1}) + ALZ (50 mg kg^{-1}) + AC (10 mg kg^{-1}). Novamente, o conjunto de resultados obtidos evidencia que a combinação ternária é mais eficiente na estabilização do biodiesel, indicando que estes aditivos podem ser usados conjuntamente para serem acrescentados ao biodiesel e proporcionar maior efeito protetor. Além disso, a concentração final dos aditivos a serem utilizados para proporcionar a estabilidade requerida e atender as especificações da ANP é significativamente menor, no qual o efeito estabilizante, muitas vezes, é superior ou coincidente ao TBHQ adicionado em altíssima concentração (Tabela 14). Portanto, os resultados obtidos para os testes com o método de Rancimat, estão de acordo com aqueles obtidos pelos testes do índice de acidez (Figura 11 e 12) e, isto, reforça a hipótese de que esta combinação ternária pode ser uma alternativa viável na estabilização do biodiesel.

Tabela 14. Determinação do período de indução (PI) para as amostras de biodiesel de soja contendo metais e aditivadas com TBHQ, ALZ e AC, analisadas pelo método Rancimat® a 110 °C.

Aditivos e suas respectivas concentrações	Códigos	PI
Ni + TBHQ (500 mg kg ⁻¹)	P-Ni-I	16,23
Mn + TBHQ (500 mg kg ⁻¹)	P-Mn-I	16,65
Co + TBHQ (500 mg kg ⁻¹)	P-Co-I	15,57
Cu + TBHQ (500 mg kg ⁻¹)	P-Cu-I	14,49
Ni + TBHQ (100 mg kg ⁻¹)	P-Ni-I2	6,59
Mn + TBHQ (100 mg kg ⁻¹)	P-Mn-I2	6,87
Co + TBHQ (100 mg kg ⁻¹)	P-Co-I2	6,82
Cu + TBHQ (100 mg kg ⁻¹)	P-Cu-I2	6,34
Ni + ALZ (50 mg kg ⁻¹)	P-Ni-J3	5,04
Mn + ALZ (50 mg kg ⁻¹)	P-Mn-J3	5,41
Co + ALZ (50 mg kg ⁻¹)	P-Co-J3	2,14
Cu + ALZ (50 mg kg ⁻¹)	P-Cu-J3	3,07
Ni + TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Ni-M2	9,50
Mn + TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Mn-M2	9,39
Co + TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Co-M2	6,74
Cu + TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Cu-M2	10,14
Ni + ALZ (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Ni-N3	5,47
Mn + ALZ (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Mn-N3	6,94
Co + ALZ (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Co-N3	5,20
Cu + ALZ (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Cu-N3	5,21
Ni + TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + ALZ (50 mg kg ⁻¹)	CB-Ni-L3	8,82
Mn + TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + ALZ (50 mg kg ⁻¹)	CB-Mn-L3	9,08
Co + TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + ALZ (50 mg kg ⁻¹)	CB-Co-L3	8,87
Cu + TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + ALZ (50 mg kg ⁻¹)	CB-Cu-L3	9,61
Ni + TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + ALZ (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Ni-P3	14,82
Mn + TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + ALZ (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Mn-P3	15,16
Co + TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + ALZ (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Co-P3	15,01
Cu + TBHQ (100 mg kg ⁻¹) + ALZ (50 mg kg ⁻¹) + AC (10 mg kg ⁻¹)	CB-Cu-P3	13,19

Neste caso, a comparação da combinação ternária (CB-P3) com relação ao custo/benefício apresenta-se altamente atrativa, devido não só ao seu eficiente efeito estabilizante como também na redução de, aproximadamente, 50% no custo de aditivação quando comparada a amostra aditivada com o antioxidante convencional na concentração de 500 mg kg⁻¹ (Tabela 15). Portanto, estes estudos evidenciaram que a combinação ternária (CB-P3) pode ser uma alternativa eficaz para impulsionar as pesquisas no que refere-se a estabilização do biodiesel e garantir maior qualidade durante o tempo de armazenamento. Além disso, pode incentivar a produção de biodiesel, uma vez que este possui custo de produção mais elevado, quando comparado à produção ao petrodiesel, devido à necessidade de aditivação para atender as especificações brasileira quanto a este parâmetro de qualidade.

Tabela 15. Custo de aditivação por tonelada das amostras de biodiesel de soja após a adição do antioxidante TBHQ, o corantes alizarina e o ácido cítrico.

Códigos das amostras	Custo/t (R\$) *
P-I	552,00
P-I2	110,40
P-J3	172,90
AC	3,88
CB-L3	283,30
CB-P3	287,18

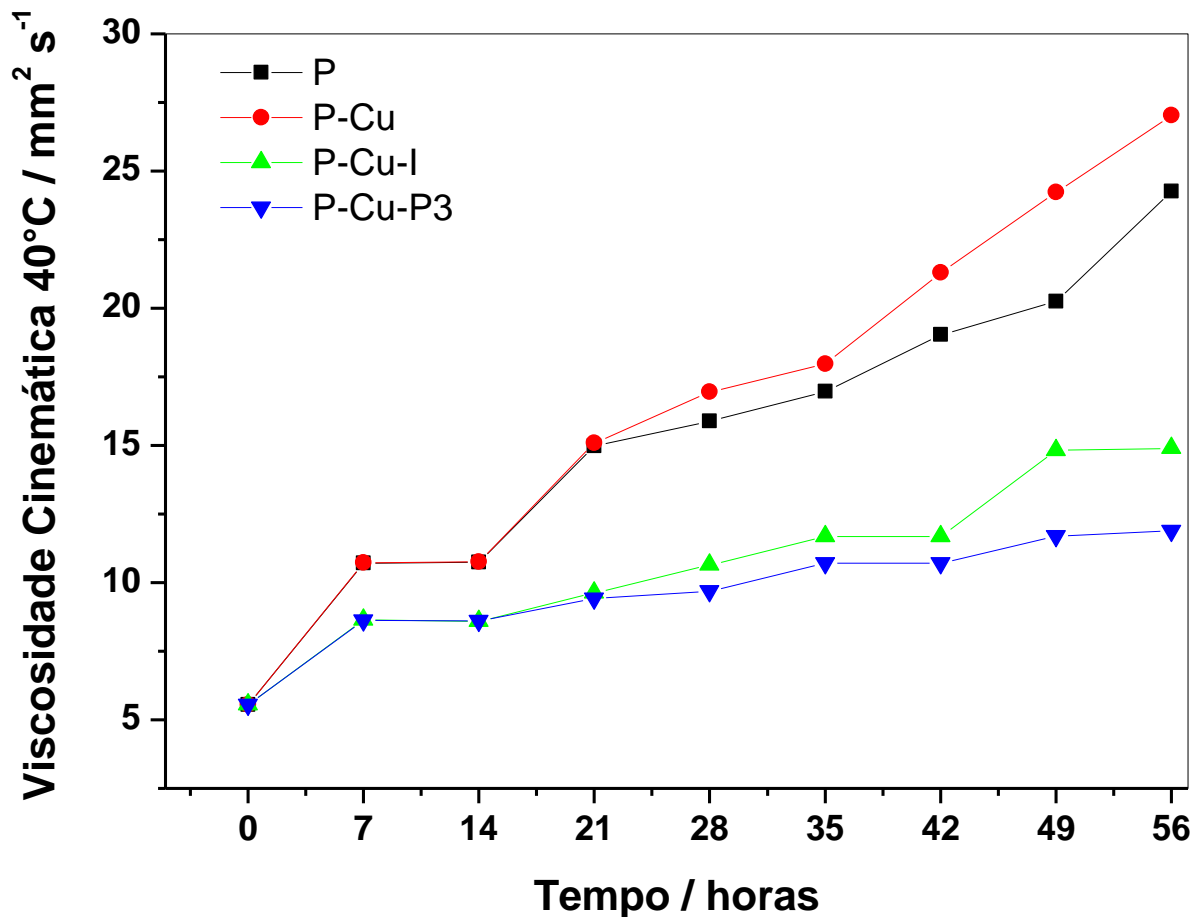
P-I: TBHQ 500 mg kg⁻¹; **P-I2:** TBHQ 100 mg kg⁻¹; **P-J3:** ALZ 50 mg kg⁻¹; **AC:** AC 10 mg kg⁻¹; **CB-L3:** TBHQ 100 mg kg⁻¹ + ALZ 50 mg kg⁻¹; **CB-P3:** TBHQ 100 mg kg⁻¹ + ALZ 50 mg kg⁻¹ + AC 10 mg kg⁻¹.

*calculado realizado com relação aos valores dos reagentes pesquisados no site da empresa Sigma-Aldrich Brasil.

5.5.3 Estudos de viscosidade cinemática

Viscosidade é a medida da resistência de um fluxo e é importante devido ao seu efeito sobre o sistema de injeção de combustível a baixas temperaturas. Além disso, a avaliação da viscosidade também tem sido útil para a medição da propagação da oxidação do biodiesel [73]. Na Figura 13, reúnem-se os dados obtidos semanalmente ao longo do período de 56 dias e, nos quais são mostrados que houve alterações da viscosidade cinemática da amostra controle bem como das amostras contaminadas com o metal cobre com e sem aditivos antioxidantes e armazenadas sob temperatura de 85°C.

Figura 13. Variação da viscosidade cinemática das amostras de biodiesel de soja controle (P), amostra contaminada com 2 mg kg⁻¹ do sal de cobre (P-Cu), Cu + TBHQ 500 mg kg⁻¹ (P-Cu-I), Cu + TBHQ 100 mg kg⁻¹ + ALZ 50 mg kg⁻¹ + AC 10 mg kg⁻¹ (P-Cu-P3), analisadas em um período de 56 dias sob degradação acelerada em estufa à 85 °C.



Com base nos dados reunidos na Figura 13, todas as amostras quando armazenadas a uma temperatura de 85 °C, apresentaram um aumento na viscosidade ao longo do tempo. Neste caso, a amostra contaminada com o metal cobre (P-Cu), teve um aumento mais significativo da viscosidade de 5,55 mm² s⁻¹ a 24,26 mm² s⁻¹ ao longo do tempo de armazenamento no período de 56 dias. Todavia, com relação a amostra aditivada com a combinação ternária (P-Cu-P3), observa-se que o aumento da viscosidade não foi tão expressivo e, neste caso, variou-se de 5,55 mm² s⁻¹ a 11,90 mm² s⁻¹. Resultados semelhantes também foram observados por outros pesquisadores [72, 73], nos quais o processo de oxidação do biodiesel conduz a formação de compostos poliméricos oxidados. Destaca-se que, neste processo a formação de gomas e sedimentos exercem efeitos significativos sobre a viscosidade, com aumentos expressivos ao longo do período de armazenamento e, além disso, estes podem levar ao entupimento dos filtros e prejudicar o funcionamento de motores abastecidos com este biocombustível.

A viscosidade é uma das propriedades que contribui para aumentar os problemas da utilização de misturas de biodiesel em motores a diesel. A viscosidade cinemática do combustível está diretamente relacionada com o fluxo de combustível e atomização do combustível na câmara de combustão, cuja degradação oxidativa pode causar aumento significativo da sua viscosidade. Alta viscosidade diminui o fluxo de injeção e atomização, o que leva a uma combustão incompleta e, conseqüentemente, formação de depósitos na câmara de combustão, resultando em perda de rendimento do motor e aumento no consumo de combustível [74].

Comparando-se os resultados de viscosidade cinemática, nota-se que são coincidentes com os testes para e avaliar o índice de acidez e a oxidação acelerada via Rancimat. Novamente, estes estudos confirmam que o cobre possui um forte efeito catalítico sobre as reações de oxidação do biodiesel (degradação), resultando em um aumento da viscosidade ao longo do período de armazenamento. Durante o período de armazenamento do biodiesel, a formação de compostos oxidados provocou o aumento da viscosidade e, a adição dos aditivos em combinação diminuiu significativamente estes os efeitos degradativos. Portanto, estes estudos reforçam a hipótese dos estudos anteriores (IA e Rancimat) e confirmam a eficiência da combinação contendo 100 mg kg^{-1} de TBHQ + 50 mg kg^{-1} de ALZ + 10 mg kg^{-1} de AC na estabilização do biodiesel contaminado com o cobre. Dessa forma, ressalta-se que o uso dessa combinação pode contribuir decisivamente para garantir menor variação da viscosidade, com resultados superiores aos obtidos com o antioxidante convencional (TBHQ), mesmo em concentração de 500 mg kg^{-1} .

Na Tabela 16 estão listados alguns dos estudos realizados — todos avaliados pelo método de Rancimat (EN 14112) — para avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel após aditivado com diferentes combinações. Observa-se que quanto maior a concentração total da combinação, maior será a estabilidade do biodiesel. Todavia, considerando a relação custo/benefício às combinações ternárias (PG + SA-59 + AC) e (TBHQ + ALZ + AC) estudadas neste trabalho são mais vantajosas, pois em concentração significativamente inferior as demais, apresentam resultados altamente satisfatórios. Além disso, como supramencionado, nas combinações propostas estão contidos aditivos eficientes na desativação de metais bem como na absorção da luz, os quais combinados podem minimizar os efeitos degradativos do biodiesel quando estes fenômenos estiverem presentes.

Tabela 16. Resumo de alguns dos estudos para avaliar a estabilidade oxidativa de biodiesel obtidos de diferentes fontes e após a adição de combinações sinérgicas como antioxidantes.

Combinação	Biodiesel	Concentração (mg kg⁻¹)	PI (horas)	Referência
PG + SA-59 + AC	Óleo de soja	100 + 50 + 10	9,34	Este trabalho
TBHQ + ALZ + AC	Óleo de soja	100 + 50 + 10	14,55	Este trabalho
TBHQ + AC	Óleo de soja	2000 + 500	22,5	[71]
REE + TBHQ	Óleo de algodão	1500 + 1000	22,8	[71]
PY + PG	Óleo de Jatropha	700 (1:3)	38,1	[75]
	Óleo de Karanja		31,6	
TBHQ + PY	Óleo de soja	1000 (3:1)	32,79	[76]
	Gorduras de aves		43,49	

REE: extrato etanólico de alecrim; PY: pirogalol.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi apresentado um estudo de estabilização do biodiesel de soja, baseado em algumas propriedades físico-químicas, antes e após ser contaminado com metais e aditivado com combinações binárias e ternárias compostas por antioxidantes convencionais e aditivos alternativos. A adição de uma pequena concentração dos metais Fe^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} , à amostra de biodiesel, resultou em uma redução na estabilidade oxidativa da amostra, comprovando que esses metais apresentam um efeito catalítico com relação a degradação oxidativa do biodiesel. Além disso, o Cu^{2+} , Co^{2+} e Mn^{2+} foram os metais que proporcionaram maior efeito catalítico, quando avaliados pelos métodos de Rancimat e índice de acidez. Em geral, as combinações proporcionaram maior efeito estabilizante e possibilitou diminuir a quantidade requerida dos aditivos. Estes estudos comprovaram a existência de sinergismo entre diferentes moléculas (antioxidantes e corantes) e maior estabilidade do biodiesel aditivado, cujos resultados foram avaliados pelos índices de acidez e o aumento do período de indução. Ademais, ressalta-se que o uso dos aditivos alternativos, contendo grupo antraquinona, como aditivo estabilizante pode ser avaliado de forma inovadora, uma vez que estes compostos são altamente efetivos na absorção da radiação eletromagnética. As combinações ternárias atuaram de forma mais significativa sobre a ação oxidativa das amostras contaminadas com os metais, provando ser uma alternativa promissora para ser usada no controle da degradação do biodiesel de soja. A adição destas misturas ternárias levou a diminuições importantes no índice de acidez, no estudo da estabilidade oxidativa pelo método de Rancimat e na viscosidade cinemática das amostras de biodiesel. No entanto, a combinação TBHQ 100 mg kg^{-1} + ALZ 50 mg kg^{-1} + AC 10 mg kg^{-1} é a mais promissora, pois apresentou uma redução de, aproximadamente, 50% no custo de aditivação quando comparada com amostras aditivadas com o antioxidante convencional TBHQ na concentração de 500 mg kg^{-1} .

7. REFERÊNCIAS

- [1] MELO, M. O.; SILVA, L. A. Photocatalytic production of hydrogen: an innovative use for biomass derivatives. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 8, 2011.
- [2] KOH, M. Y.; GHAZI, T. I. M. A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 2240-2251, 2011.
- [3] SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. Production of biodiesel: A technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 4732- 4745, 2011.
- [4] ATABANI, A. E. et al. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2070-2093, 2012.
- [5] CARRARETTO, C. et al. Biodiesel as alternative fuel: experimental analysis and energetic evaluations. **Energy**, v. 29, n. 2, p. 95-211, 2004.
- [6] BATISTA, L. N. et al. Easy to use spectrophotometric method for determination of aromatic diamines in biodiesel samples. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 17-22, 2013.
- [7] CHEN, Y. H.; LUO, Y .M. Oxidation stability of biodiesel derived from free fatty acids associated with kinetics of antioxidants. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 1387-1393, 2011.
- [8] MACHADO, S. A. **Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (*Acrocomiaaculeata*) pela rota etílica**. 2012. 135 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2012.
- [9] ABREU, F. R. et al. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal of Molecular Catalysis A-Chemical**, v. 209, p. 29-33, 2004.
- [10] FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**, v. 32, p. 106-111, 2009.
- [11] ALMEIDA, A. A. F. **Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicas espectroscópicas**. 2007. 76 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2007.
- [12] FERRARI, A. R.; OLIVEIRA, V. S.; SEABIO, A. Biodiesel de soja - Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, p. 19-23, 2005.
- [13] DANTAS, M. S. G. **Obtenção de novos derivados de β -naftol e cardanol hidrogenado e avaliação dos seus efeitos antioxidativos em gasolina automotiva**. 2005. 243 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2005.
- [14] DUNN, R. O. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1071-1085, 2005.

- [15] LIANG, Y. C. et al. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel. **Fuel**, v. 85, p. 867-870, 2006.
- [16] TRINDADE, D. M. **Estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel de babaçu e soja**. 2014. 57 f. Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel. 2014.
- [17] JAIN, S.; SHARMA, M. P. Correlation development for effect of metal contaminants on the oxidation stability of *Jatropha curcas* biodiesel. **Fuel**, v. 90, p. 2045-2050, 2011.
- [18] JAIN, S.; SHARMA, M. P. Effect of metal contents on oxidation stability of biodiesel/diesel blends. **Fuel**, v. 116, p. 14-18, 2014.
- [19] SARIN, A. et al. Influence of metal contaminants on oxidation stability of *Jatropha* biodiesel. **Energy**, v. 34, p. 1271-1275, 2009.
- [20] SARIN, A. et al. Effect of metal contaminants and antioxidants on the oxidation stability of the methyl ester of pongamia. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 87, p. 567-572, 2010.
- [21] SARIN, A. et al. Synergistic effect of metal deactivator and antioxidant on oxidation stability of metal contaminated *Jatropha* biodiesel. **Energy**, v. 35, p. 2333-2337, 2010.
- [22] RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.
- [23] ALUYOR, E. O.; ORI-JESU, M. The use of antioxidants in vegetable oils. **African Journal of Biotechnology**, v. 7, n. 25, p. 4836-4842, 2008.
- [24] RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%20C3%A7o/ranp%207%20-%20202008.xml>. Acesso em novembro de 2015.
- [25] NIKI, E.; SAITO, T.; KAWAKAMI, A.; KAMIYA, Y. Inhibition of oxidation of methyl linoleate in solution by vitamin E and vitamin C. **Journal of Biological Chemistry**, v.259, p.4177-4182, 1984.
- [26] MIRANOVA, E.; TONEVA, A.; YANISHLIEVA, N. Synergistic antioxidant effect of α -tocopherol and myricetin on the autoxidation of triacylglycerols of sunflower oil. **Food Chemistry**, v.106, p.628-633, 2008.
- [27] HRAS, A. R.; HADOLIN, M.; KNES, Z.; BAUMAN, D. Comparison of antioxidative and synergistic effects of Rosemary extract with α -tocopherol, ascorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil. **Food Chemistry**, v.71, p. 229-233, 2000.
- [28] GHAZALI, W. N. M.W. et al. Effects of biodiesel from different feedstocks on engine performance and emissions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 585-602, 2015.
- [29] FALCÃO, P. W. C. **Produção de biodiesel em meio supercrítico**. 2011. 315 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2011.

- [30] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em:
<<http://www.anp.gov.br/?pg=73292&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1431013734403>>. Atualizado em 10/12/2014. Acesso em outubro de 2015.
- [31] Boletim mensal dos combustíveis renováveis. MME, Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis, 2015. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br>>. Acesso em outubro de 2015.
- [32] Brasil, 2015. Resolução n. 3, de 21 de setembro de 2015. Diário Oficial da União, Seção 1 – 14/10/2015.
- [33] Boletim Mensal de Biodiesel. ANP, Superintendência de refino e processamento de gás natural (SRP), 2015. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em outubro de 2015.
- [34] COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). Ministério da Agricultura e Pecuária e Abastecimento. Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos 2015/2016 – Primeiro Levantamento – Outubro/2015. 2015. Disponível, em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_10_28_17_24_01_boletim_graos_outubro_2015.pdf>. Acesso em novembro de 2015.
- [35] GHISI, M. **Determinação de Cu e Fe em biodiesel por espectroscopia de absorção atômica com atomização eletrotérmica e estudo do efeito catalítico destes metais sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel.** 2011. 91 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís. 2011.
- [36] NETO, P. R. C. et al. Utilization of used frying oil for the production of biodiesel. **Química Nova**, v. 23, p. 531-537, 2000.
- [37] GOMES FILHO, J. C. et al. Biodiesel production from *Sterculia striata* oil by ethyl transesterification method. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 767-772, 2015.
- [38] LAM, M. K.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**, v. 28, p. 500-518, 2010.
- [39] KUSS, V. V. et al. Potential of biodiesel production from palm oil at Brazilian Amazon. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1013-1020, 2015.
- [40] FU, Q. et al. Energy saving in a biodiesel production process based on self-heat recuperation technology. **Chemical Engineering Journal**, v. 278, p. 556-562, 2015.
- [41] MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.
- [42] GARLAPATI, V. K.; SHANKAR, U; BUDHIRAJA, A. Bioconversion technologies of crude glycerol to value added industrial products. **Biotechnology Reports**, v. 9, p. 9-14, 2016.
- [43] ANTOLÍN, G. et al. Optimization of biodiesel production by sunflower oil transesterification. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 11-114, 2003.
- [44] ALBUQUERQUE, G. A. **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassica napus*).** 2006. 123 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2006.

- [45] MACEDO, G. A.; MACEDO, J. A. Biodiesel: Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, n. 32, p. 38-46, 2004.
- [46] FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T.L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 61, p. 1638-1643, 1984.
- [47] YANG, Z. et al. Factors affecting oxidation stability of commercially available biodiesel products. **Fuel Processing Technology**, v. 106, 366-375, 2013.
- [48] AQUINO, I. P. **Avaliação da corrosividade do biodiesel por técnicas gravimétricas e eletroquímicas**. 2012. 243 f. Tese (Doutorado Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2012.
- [49] GORDON, M. H. et al. The development of oxidative rancidity in foods. In: **Antioxidants in food**. England: Woodhead publishing. 2001.
- [50] SANTOS, N. A. **Influência de metais de transição no processo oxidativo do biodiesel de soja**. 2012. 127 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2012.
- [51] SANTOS, N. A. et al. Caffeic acid: an efficient antioxidant for soybean biodiesel contaminated with metals. **Energy & Fuels**, v. 25, p. 4190-4194, 2011.
- [52] OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. **Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Barueri, SP: Manole, 2006. 612 p.
- [53] SHAHIDI, F. **Bailey's industrial oil & fats products**. In: SCRIMGEOUR, Charlie. Chemistry of Fatty Acids. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005. cap. 1.
- [54] KNOTHE, G. Review: Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 669-677, 2007.
- [55] YAAKOB, Z. et al. A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 35, p. 136-153, 2014.
- [56] TRINDADE, M.A.G.; STRADIOTTO, N.R.; ZANONI, M.V.B. Corantes marcadores de combustíveis: legislação e métodos analíticos para detecção. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1683-1691, 2011.
- [57] SANTOS, G. et al. Influence of dyes in oxidative stability of samples of biodiesel. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 3, n. 4, p. 153-158, 2012.
- [58] Sigma Aldrich Brasil. Disponível em: < <http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html> > Acesso em março de 2016.
- [59] FROEHNER; S.; LEITHOLD; J.; LIMA JUNIOR, L F. Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. **Química Nova**, v. 30, n.8, p. 2016-2019, 2007.
- [60] AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices**. 4. ed. Champaign, 1993. v. 3.

- [61] European Committee for Standardization. Fat and oil derivatives - fatty acid methyl esters (FAME) - determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). EN 14112:2003. European Committee for Standardization Press (CEN), Brussels, Belgium; 2003
- [62] GERIS, R. et al. Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.
- [63] ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução N° 45, de 25 de agosto de 2014 - DOU de 26/08/2014.
- [64] CINI, J. R. M. et al. Comparação dos métodos de determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel B100, em mistura com antioxidantes sintéticos. Aplicação do delineamento simplexcentroide com variável de processo. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 79-84, 2013.
- [65] BORSATO, D. et al. Cinética da oxidação de biodiesel de óleo de soja em mistura com tbhq: determinação do tempo de estocagem. **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 733-737, 2012.
- [66] CECCHI, H. M. **Fundamento teóricos e práticos em análise de alimentos**. 2ª ed, Campinas, SP: UNICAMP, 2003. 322 f.
- [67] GOPINATH A.; PUHAN, S.; NAGARAJAN, G. Theoretical modeling of iodine value and saponification value of biodiesel fuels from their fatty acid composition. **Renewable Energy**, v. 34, p. 1806-1811, 2009.
- [68] LÔBO, I. P; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.
- [69] FRANKEL, E. N. In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids. **Trends in Food Science & Technology**, v.4, p.220-225, 1993.
- [70] FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters. **Scientia Agricola**, v. 62, n. 3, p. 291-295, 2005.
- [71] MEDEIROS, M. L. et al. Efficient antioxidant formulations for use in biodiesel. **Energy&Fuels**, v. 28, p. 1074-1080, 2014.
- [72] ASHRAFUL, A. M. et al. Study of the effect of storage time on the oxidation and thermal stability of various biodiesels and their blends. **Energy&Fuels**, v. 28, p. 1081-1089, 2014.
- [73] SHAHABUDDIN, M. et al. An experimental investigation into biodiesel stability by means of oxidation and property determination. **Energy**, v. 44, p. 616-622, 2012.
- [74] OBADIAH, A. et al. Studies on the effect of antioxidants on the long-term storage and oxidation stability of Pongamia pinnata (L.) Pierre biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 99, p. 56-63, 2012.
- [75] RAWAT, D. S. et al. The effect of binary antioxidant proportions on antioxidant synergy and oxidation stability of Jatropha and Karanja biodiesels. **Energy**, v. 84, p. 643-655, 2015.
- [76] GUZMAN. R. et al. Synergistic effects of antioxidants on the oxidative stability of soybean oil- and poultry fat-based biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, p. 459-467, 2009.