

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DO EFEITO SINÉRGICO ENTRE ANTIOXIDANTES
CONVENCIONAIS E ADITIVOS CONTENDO GRUPO ANTRAQUINONA NA
ESTABILIZAÇÃO DE BIODIESEL DE SOJA**

ANA CAROLINA ROVEDA

**DOURADOS - MS
FEVEREIRO/2015**

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

**AVALIAÇÃO DO EFEITO SINÉRGICO ENTRE ANTIOXIDANTES
CONVENCIONAIS E ADITIVOS CONTENDO GRUPO ANTRAQUINONA NA
ESTABILIZAÇÃO DE BIODIESEL DE SOJA**

ANA CAROLINA ROVEDA

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/2015**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

R873a Roveda, Ana Carolina.
Avaliação do efeito sinérgico entre antioxidantes convencionais e aditivos contendo grupo antraquinona na estabilização de biodiesel de soja. / Ana Carolina Roveda. – Dourados, MS : UFGD, 2015.
77f.

Orientador: Prof. Dr. Magno Aparecido Gonçalves Trindade.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Grande Dourados.

1. Aditivo alternativo. 2. Antioxidante sintético. 3. Corante. 4. Termodegradação. I. Título.

CDD – 633.86

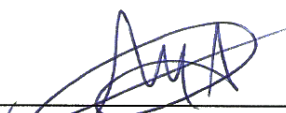
Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central – UFGD.

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

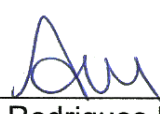


Termo de Aprovação

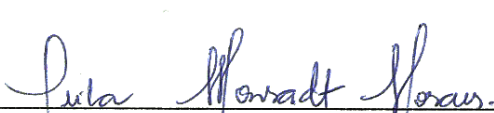
Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "Avaliação do Efeito Sinérgico Entre Antioxidantes Convencionais e Aditivos Contendo Grupo Antraquinona na Estabilização de Biodiesel de Soja", de autoria de Ana Carolina Roveda, 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. Anderson Rodrigues Lima Caires
Membro Examinador (UFGD)



Profa. Dra. Leila Cristina Konradt Moraes
Membro Examinador (UEMS)

Dourados/MS, 27 de fevereiro de 2015

Aos meus irmãos Liriana e Geordano, pelo amor incondicional, carinho e apoio durante toda a minha vida. Meu porto seguro.

AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte de todo o saber e grande provedor, por sempre me guiar e dar força em todos os momentos de minha vida.

Aos meus pais, Lirio e Nadia, por terem me ensinado à ética, os valores e a importância dos estudos, colocando-me nos primeiros degraus do conhecimento e me encaminhado na busca do meu crescimento.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Magno A. G. Trindade, não somente pela orientação, mas por acreditar em mim e aceitar-me em seu grupo. Agradeço pelas oportunidades concedidas, pelas ideias e ensinamentos e por ter depositado em mim a confiança necessária para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu namorado Paulo, que com seu amor, companheirismo, incentivo e apoio me ajudou na superação das adversidades e na conquista de mais um desafio.

Aos meus amigos Camila, Daiane e Pedro, pela amizade, colaboração e força nas horas mais difíceis, e pela constante torcida a favor de meu sucesso.

As companheiras de laboratório Marina, Mariana, Gabi e Sílvia, por toda ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho, meu muito obrigada.

Agradeço aos professores do PPGQ, por terem me guiado no caminho rumo ao conhecimento e aprendizado, em especial aos professores Jorge Raposo e Cláudio Teodoro, por toda ajuda durante o desenvolvimento do trabalho.

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

Enfim, a todos que, de alguma, forma contribuíram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

AGL: Ácidos Graxos Livres

ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM: American Society of Testing and Materials

BHA: Butil-hidroxi Anisol

BHT: Butil-hidroxitolueno

CLAE: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CNPE: Conselho Nacional de Política Energética

DTA: Análise Térmica Diferencial

EN: Norma Europeia

IA: Índice de Acidez

IP: Índice de Peróxido

IS: Índice de Saponificação

KOH: Hidróxido de Potássio

MOA: Método de Oxigênio Ativo

Na₂SO₄: Sulfato de Sódio

NaOH: Hidróxido de Sódio

OSI: Índice de Estabilidade Oxidativa

P-DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada

PG: Propil Galato

PNPB: Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

QNZ: Quinizarina

SA-59: Solvente Azul 59

TBHQ: Terc-butilhidroquinona

TG: Análise Termogravimétrica

UV-Vis: Ultravioleta-visível

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição de ácidos graxos do óleo de soja..	19
Tabela 2 - Amostra controle e amostras aditivadas com diferentes concentrações dos aditivos, adicionados individualmente.	37
Tabela 3 - Composições e concentrações dos aditivos testados nas diferentes combinações.38	
Tabela 4 - Parâmetros físico-químicos avaliados para a caracterização do biodiesel metílico de soja.	40
Tabela 5 - Dados das etapas de decomposição dos aditivos obtidos pelas análises termogravimétricas - curvas TG.....	45
Tabela 6 - Dados dos eventos de decomposição dos aditivos obtidos pelas análises termogravimétricas - curvas DTA	45
Tabela 7 - Determinação do período de indução (PI) para as amostras de biodiesel de soja contendo QNZ e BHT analisadas pelo método Rancimat [®] a 110 °C.....	56
Tabela 8 - Determinação do período de indução (PI) para as amostras de biodiesel de soja contendo QNZ e PG analisadas pelo método Rancimat [®] a 110 °C.....	62
Tabela 9 - Determinação do período de indução (PI) para as amostras de biodiesel de soja contendo SA-59 e TBHQ analisadas pelo método Rancimat [®] a 110 °C.....	68
Tabela 10 - Custo de produção por tonelada das amostras de biodiesel de soja aditivadas com os antioxidantes e os corantes quinizarina e solvente azul 59.....	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema geral da reação de transesterificação de triglicerídeos.....	21
Figura 2 - Esquema das etapas da reação de transesterificação.....	23
Figura 3 - Reação de iniciação da autoxidação do ácido linoleico.....	25
Figura 4 - Reação de propagação da autoxidação do ácido linoleico.....	26
Figura 5 - Reação de término da autoxidação do ácido linoleico levando a formação de dímero.....	26
Figura 6 - Mecanismo de ação para os antioxidantes primários.	29
Figura 7 - Fórmula estrutural de antioxidantes sintéticos encontrados na literatura. (a) butil-hidroxitolueno (BHT), (b) propil galato (PG), (c) terc-butilhidroquinona (TBHQ), (d) butil-hidroxianisol (BHA).....	29
Figura 8 - Fórmula estrutural dos corantes (a) Quinizarina (QNZ) e (b) Solvente Azul 59 (SA-59).....	30
Figura 9 - Curva TG/DTA do antioxidante BHT obtidas simultaneamente com razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar utilizando 5 mg da amostra.	42
Figura 10 - Curva TG/DTA do antioxidante TBHQ obtidas simultaneamente com razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar utilizando 5 mg da amostra.	42
Figura 11 - Curva TG/DTA do antioxidante Propil Galato obtidas simultaneamente com razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar utilizando 5 mg da amostra.....	43
Figura 12 - Curva TG/DTA do corante Solvente Azul 59 obtidas simultaneamente com razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar utilizando 5 mg da amostra..	44
Figura 13 - Curva TG/DTA do corante Quinizarina obtidas simultaneamente com razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar utilizando 5 mg da amostra.....	44
Figura 14 - Espectro de absorção no UV-Vis dos antioxidantes BHT, TBHQ e PG na concentração de $8,0 \times 10^{-3}\text{ g L}^{-1}$, dissolvido em metanol.	47
Figura 15 - Espectro de absorção no UV-Vis dos corantes Solvente Azul 59 e Quinizarina, na concentração de $8,0 \times 10^{-3}\text{ g L}^{-1}$, dissolvido em metanol.....	47
Figura 16 - Variação do índice de peróxido das amostras de biodiesel de soja contendo: controle (P-1), BHT 500 mg kg^{-1} (P-A1), QNZ 10 mg kg^{-1} (P-D1), QNZ 25 mg kg^{-1} (P-D2), QNZ 50 mg kg^{-1} (P-D3), BHT 50 mg kg^{-1} com QNZ 10 mg kg^{-1} (CB-A1), BHT 50 mg kg^{-1} com QNZ 25 mg kg^{-1} (CB-A2), BHT 50 mg kg^{-1} com QNZ 50 mg kg^{-1} (CB-A3), BHT 100 mg kg^{-1} com QNZ 10 mg kg^{-1} (CB-A4), BHT 100 mg kg^{-1} com QNZ 25 mg kg^{-1} (CB-A5) e BHT 100 mg kg^{-1} com QNZ 50 mg kg^{-1} (CB-A6), analisadas em um período de 62 horas sob degradação acelerada em estufa a $85\text{ }^{\circ}\text{C}$	50

Figura 17 - Variação do índice de peróxido das amostras de biodiesel de soja contendo: controle (P-1), BHT 500 mg kg⁻¹ (P-A1), QNZ 10 mg kg⁻¹ (P-D1), QNZ 25 mg kg⁻¹ (P-D2), QNZ 50 mg kg⁻¹ (P-D3), BHT 50 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹ (CB-A1), BHT 50 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹ (CB-A2), BHT 50 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹ (CB-A3), BHT 100 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹ (CB-A4), BHT 100 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹ (CB-A5) e BHT 100 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹ (CB-A6), analisadas em um período de 48 horas sob degradação acelerada em estufa a 110 °C 51

Figura 18 - Variação do índice de acidez das amostras de biodiesel de soja contendo: controle (P-1), BHT 500 mg kg⁻¹ (P-A1), QNZ 10 mg kg⁻¹ (P-D1), QNZ 25 mg kg⁻¹ (P-D2), QNZ 50 mg kg⁻¹ (P-D3), BHT 50 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹ (CB-A1), BHT 50 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹ (CB-A2), BHT 50 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹ (CB-A3), BHT 100 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹ (CB-A4), BHT 100 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹ (CB-A5) e BHT 100 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹ (CB-A6), analisadas em um período de 62 horas sob degradação acelerada em estufa a 85 °C..... 53

Figura 19 - Variação do índice de acidez das amostras de biodiesel de soja contendo: controle (P-1), BHT 500 mg kg⁻¹ (P-A1), QNZ 10 mg kg⁻¹ (P-D1), QNZ 25 mg kg⁻¹ (P-D2), QNZ 50 mg kg⁻¹ (P-D3), BHT 50 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹ (CB-A1), BHT 50 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹ (CB-A2), BHT 50 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹ (CB-A3), BHT 100 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹ (CB-A4), BHT 100 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹ (CB-A5) e BHT 100 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹ (CB-A6), analisadas em um período de 48 horas sob degradação acelerada em estufa a 110 °C..... 54

Figura 20 - Variação do índice de peróxido das amostras de biodiesel de soja contendo: controle (P-1), PG 500 mg kg⁻¹ (P-B1), QNZ 10 mg kg⁻¹ (P-D1), QNZ 25 mg kg⁻¹ (P-D2), QNZ 50 mg kg⁻¹ (P-D3), PG 50 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹ (CB-B1), PG 50 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹ (CB-B2), PG 50 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹ (CB-B3), PG 100 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹ (CB-B4), PG 100 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹ (CB-B5) e PG 100 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹ (CB-B6), analisadas em um período de 62 horas sob degradação acelerada em estufa a 85 °C..... 57

Figura 21 - Variação do índice de peróxido das amostras de biodiesel de soja contendo: controle (P-1), PG 500 mg kg⁻¹ (P-B1), QNZ 10 mg kg⁻¹ (P-D1), QNZ 25 mg kg⁻¹ (P-D2), QNZ 50 mg kg⁻¹ (P-D3), PG 50 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹ (CB-B1), PG 50 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹ (CB-B2), PG 50 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹ (CB-B3), PG 100 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹ (CB-B4), PG 100 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹ (CB-B5) e PG 100 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹ (CB-B6), analisadas em um período de 48 horas sob degradação acelerada em estufa a 110 °C..... 58

Figura 22 - Variação do índice de acidez das amostras de biodiesel de soja contendo: controle (P-1), PG 500 mg kg⁻¹ (P-B1), QNZ 10 mg kg⁻¹ (P-D1), QNZ 25 mg kg⁻¹ (P-D2), QNZ 50 mg kg⁻¹ (P-D3), PG 50 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹ (CB-B1), PG 50 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹ (CB-B2), PG 50 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹ (CB-B3), PG 100 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹ (CB-B4), PG 100 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹ (CB-B5) e PG 100 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹ (CB-B6), analisadas em um período de 62 horas sob degradação acelerada em estufa a 85 °C..... 59

Figura 23 - Variação do índice de acidez das amostras de biodiesel de soja contendo: controle (P-1), PG 500 mg kg⁻¹ (P-B1), QNZ 10 mg kg⁻¹ (P-D1), QNZ 25 mg kg⁻¹ (P-D2), QNZ 50 mg kg⁻¹ (P-D3), PG 50 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹ (CB-B1), PG 50 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹ (CB-B2), PG 50 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹ (CB-B3), PG 100 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹ (CB-B4), PG 100 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹ (CB-B5) e PG 100 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹ (CB-B6), analisadas em um período de 48 horas sob degradação acelerada em estufa a 110 °C.....60

Figura 24 - Variação do índice de peróxido das amostras de biodiesel de soja contendo: controle (P-1), TBHQ 500 mg kg⁻¹ (P-C1), SA-59 10 mg kg⁻¹ (P-E1), SA-59 25 mg kg⁻¹ (P-E2), SA-59 50 mg kg⁻¹ (P-E3), TBHQ 50 mg kg⁻¹ com SA-59 10 mg kg⁻¹ (CB-C1), TBHQ 50 mg kg⁻¹ com SA-59 25 mg kg⁻¹ (CB-C2), TBHQ 50 mg kg⁻¹ com SA-59 50 mg kg⁻¹ (CB-C3), TBHQ 100 mg kg⁻¹ com SA-59 10 mg kg⁻¹ (CB-C4), TBHQ 100 mg kg⁻¹ com SA-59 25 mg kg⁻¹ (CB-C5) e TBHQ 100 mg kg⁻¹ com SA-59 50 mg kg⁻¹ (CB-C6), analisadas em um período de 62 horas sob degradação acelerada em estufa a 85 °C.....63

Figura 25 - Variação do índice de peróxido das amostras de biodiesel de soja contendo: controle (P-1), TBHQ 500 mg kg⁻¹ (P-C1), SA-59 10 mg kg⁻¹ (P-E1), SA-59 25 mg kg⁻¹ (P-E2), SA-59 50 mg kg⁻¹ (P-E3), TBHQ 50 mg kg⁻¹ com SA-59 10 mg kg⁻¹ (CB-C1), TBHQ 50 mg kg⁻¹ com SA-59 25 mg kg⁻¹ (CB-C2), TBHQ 50 mg kg⁻¹ com SA-59 50 mg kg⁻¹ (CB-C3), TBHQ 100 mg kg⁻¹ com SA-59 10 mg kg⁻¹ (CB-C4), TBHQ 100 mg kg⁻¹ com SA-59 25 mg kg⁻¹ (CB-C5) e TBHQ 100 mg kg⁻¹ com SA-59 50 mg kg⁻¹ (CB-C6), analisadas em um período de 48 horas sob degradação acelerada em estufa a 110 °C.....64

Figura 26 - Variação do índice de acidez das amostras de biodiesel de soja contendo: controle (P-1), TBHQ 500 mg kg⁻¹ (P-C1), SA-59 10 mg kg⁻¹ (P-E1), SA-59 25 mg kg⁻¹ (P-E2), SA-59 50 mg kg⁻¹ (P-E3), TBHQ 50 mg kg⁻¹ com SA-59 10 mg kg⁻¹ (CB-C1), TBHQ 50 mg kg⁻¹ com SA-59 25 mg kg⁻¹ (CB-C2), TBHQ 50 mg kg⁻¹ com SA-59 50 mg kg⁻¹ (CB-C3), TBHQ 100 mg kg⁻¹ com SA-59 10 mg kg⁻¹ (CB-C4), TBHQ 100 mg kg⁻¹ com SA-59 25 mg kg⁻¹ (CB-C5) e TBHQ 100 mg kg⁻¹ com SA-59 50 mg kg⁻¹ (CB-C6), analisadas em um período de 62 horas sob degradação acelerada em estufa a 85 °C.65

Figura 27 - Variação do índice de acidez das amostras de biodiesel de soja contendo: controle (P-1), TBHQ 500 mg kg⁻¹ (P-C1), SA-59 10 mg kg⁻¹ (P-E1), SA-59 25 mg kg⁻¹ (P-E2), SA-59 50 mg kg⁻¹ (P-E3), TBHQ 50 mg kg⁻¹ com SA-59 10 mg kg⁻¹ (CB-C1), TBHQ 50 mg kg⁻¹ com SA-59 25 mg kg⁻¹ (CB-C2), TBHQ 50 mg kg⁻¹ com SA-59 50 mg kg⁻¹ (CB-C3), TBHQ 100 mg kg⁻¹ com SA-59 10 mg kg⁻¹ (CB-C4), TBHQ 100 mg kg⁻¹ com SA-59 25 mg kg⁻¹ (CB-C5) e TBHQ 100 mg kg⁻¹ com SA-59 50 mg kg⁻¹ (CB-C6), analisadas em um período de 48 horas sob degradação acelerada em estufa a 110 °C.66

RESUMO

A estabilidade do biodiesel e/ou óleos, depende da presença de ácidos graxos insaturados em sua composição bem como da eficiência no uso de aditivos estabilizantes durante o manuseio e condições de estocagem. Aditivos que proporcionem maior eficiência antioxidante garantem melhores condições de armazenamento, além de aperfeiçoar o desempenho de motores com o aumentando da vida útil de peças. Além disso, o controle da degradação do biodiesel contribui para incentivar a sua adesão na matriz energética mundial como fonte renovável de energia, oferecendo diversas vantagens ambientais, econômicas e sociais. Diante disso, neste trabalho é apresentado um estudo inovador mediante o uso de combinações contendo aditivos alternativos e antioxidantes convencionais como forma de melhorar a estabilidade do biodiesel de soja. Para atender a estes objetivos, estudou-se diferentes concentrações e diferentes combinações contendo os corantes Quinizarina (QNZ) e Solvente Azul 59 (SA-59) juntamente com os antioxidantes convencionais terc-butilhidroquinona (TBHQ), propil galato (PG) e butil-hidroxitolueno (BHT) e seus efeitos na estabilidade do biodiesel de soja. Os parâmetros indicativos da degradação das amostras, sob condições térmicas, foram determinados mediante análises físico-químicas e o teste em Rancimat[®]. As análises realizadas comprovaram que o biodiesel isento dos aditivos sofre maior degradação ao longo do período de estocagem, sobretudo, em temperatura mais elevada. Todavia, com o uso das combinações propostas verificou-se um controle mais efetivo do processo degradativo, mesmo em baixas concentrações, as quais variaram entre 65 e 150 mg kg⁻¹, do que a adição individual do antioxidante convencional em concentração de 500 mg kg⁻¹. Estes resultados atendem aos objetivos do trabalho e comprovam que os aditivos alternativos podem controlar efetivamente a degradação do biodiesel, cuja relação custo/benefício é altamente satisfatória, com redução de 70 a 88% da concentração de aditivos a serem inseridos no biodiesel para atender as especificações exigidas pela legislação Brasileira.

Palavras-chaves: Aditivo alternativo; antioxidante sintético; corante; termodegradação.

ABSTRACT

The stability of biodiesel and/or oils depends on the presence of unsaturated fatty acids in its composition as well as efficiency in the use of stabilizing additives during handling and storage conditions. Additives that provide greater antioxidant efficiency ensure better storage conditions, and improve engine performance with an increase in the lifetime of the parts. Moreover, the control of biodiesel degradation helps to encourage its adhesion to the global energy matrix as a renewable energy source, offering many environmental, economic and social advantages. Therefore, in this work an innovative study by using combinations containing alternative additives and conventional antioxidants as a way to control the degradation of soybean biodiesel is presented. To meet these goals, we studied different concentrations and different combinations containing the dye quinizarin (QNZ) and Solvent Blue 59 (SA-59) together with the conventional antioxidants tert-butylhydroquinone (TBHQ), propyl gallate (PG) and butylated hydroxytoluene (BHT) and their effects on the stability of soybean biodiesel. The degradation of the samples under controlled thermal conditions were determined by physicochemical analyses and Rancimat[®] test. The analyses showed that the additive-free biodiesel undergoes further degradation during the storage period, especially at higher temperature. However, with the use of the proposed combinations there was a more effective control of the degradation process even in low concentrations, which varied between 65 and 150 mg kg⁻¹ than the single addition of conventional antioxidant at a concentration level of 500 mg kg⁻¹. These results meet the objectives of the work and prove that alternative additives can effectively control the degradation of biodiesel, whose cost/benefit ratio is highly satisfactory, reducing from 70 and 88% concentration of additives to be inserted into biodiesel to meet the specifications required by the Brazilian legislation.

keywords: Alternative additive; synthetic antioxidant; dye; thermodegradation.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 OBJETIVOS.....	17
2.1 Objetivo Geral.....	17
2.2 Objetivos Específicos.....	17
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
3.1 Matriz energética brasileira.....	18
3.2 Óleo de soja.....	18
3.3 Biodiesel.....	20
3.4 Processo de produção do biodiesel.....	21
3.5 Estabilidade oxidativa do biodiesel.....	23
3.5.1 Reações Hidrolíticas.....	23
3.5.2 Fotoxidação.....	24
3.5.3 Autoxidação.....	25
3.6 Uso de antioxidantes na estabilização do biodiesel.....	28
3.7 Corantes e atuação no mercado de combustíveis.....	30
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	32
4.1 Instrumentação.....	32
4.2 Reagentes e soluções analíticas.....	32
4.3 Processo de obtenção do óleo de soja.....	33
4.4 Processo de obtenção do biodiesel.....	33
4.5 Análise físico-química do biodiesel.....	34
4.5.1 Índice de acidez (IA).....	34
4.5.2 Índice de peróxidos (IP).....	34
4.5.3 Índice de saponificação (IS).....	34
4.5.4 Ácidos graxos livres.....	35
4.5.5 Teor de umidade.....	35
4.5.6 Viscosidade.....	36
4.6 Estudo da eficiência dos aditivos.....	36
4.6.1 Análise termogravimétrica.....	36
4.6.2 Absorbância no UV-Vis.....	36
4.7 Preparo das amostras aditivadas.....	36
4.8 Avaliação da estabilidade oxidativa.....	38
4.8.1 Teste de oxidação em estufa.....	38
4.8.1.1 Determinação do índice de acidez (IA).....	39

4.8.1.2 Determinação do índice de peróxidos (IP)	39
4.8.2 Estabilidade oxidativa em Rancimat [®]	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 Caracterização físico-química do biodiesel de soja	40
5.2 Estudo da eficiência dos aditivos	41
5.2.1 Análise Termogravimétrica	41
5.2.2 Absorbância no UV-Vis.....	46
5.3 Avaliação da estabilidade oxidativa.....	48
5.3.1 Estudos de estabilidade com amostras aditivadas com a combinação QNZ e BHT...49	
5.3.1.1 Índice de peróxido (PI).....	49
5.3.1.2 Índice de acidez (IA)	52
5.3.1.3 Estudos de estabilidade oxidativa em Rancimat [®]	55
5.3.2 Estudos de estabilidade com amostras aditivadas com a combinação QNZ e PG.. ...56	
5.3.2.1 Índice de peróxido (PI).....	56
5.3.2.2 Índice de acidez (IA)	59
5.3.2.3 Estudos de estabilidade oxidativa em Rancimat [®]	61
5.3.3 Estudos de estabilidade com amostras aditivadas com a combinação SA-59 e THBQ.....	62
5.3.3.1 Índice de peróxido (PI).....	62
5.3.3.2 Índice de acidez (IA)	65
5.3.3.3 Estudos de estabilidade oxidativa em Rancimat [®]	67
6 CONCLUSÕES	70
7 REFERÊNCIAS	71

1. INTRODUÇÃO

Grande parte da energia consumida no mundo é derivada de fontes não renováveis, como petróleo, carvão e gás natural, no qual o aumento do consumo mundial tem causado preocupação sobre o esgotamento dessas fontes no futuro [1-3]. Além disso, o aumento da frota de veículos automotores tem contribuído para o aumento da emissão de gases que são responsáveis pelo aquecimento global devido ao efeito estufa proveniente do dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxido de nitrogênio e enxofre lançados na atmosfera. Conseqüentemente, a busca por fontes alternativas de energia renovável e sustentável ganhou importância no Brasil e no mundo [1-3].

Os biocombustíveis têm recebido atenção como potenciais substitutos para os combustíveis fósseis. O biodiesel é atualmente a primeira opção como substituto parcial para o petrodiesel por causa das vantagens associadas à sua classificação como um recurso de energia renovável, o seu baixo caráter tóxico, e sua biodegradabilidade [4, 5]. Óleos vegetais, também conhecidos como triglicerídeos, são matérias-primas promissoras para a produção de biodiesel [1]. Porém, esses óleos têm um alto teor de ésteres insaturados, fazendo com que o biodiesel seja propenso à oxidação [4, 6].

Na maioria dos trabalhos reportados na literatura, constata-se que o índice de acidez elevado – causado pela oxidação dos ésteres presentes no biodiesel – é um dos fatores de maior influência negativa na qualidade do biodiesel. Além de influenciar na hidrólise do biodiesel e na sua oxidação, pode, ainda, catalisar reações intermoleculares dos triacilglicerídeos, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão e também pode elevar a ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor. Deste modo, a oxidação ocorre a partir da reação do oxigênio atmosférico com os ácidos graxos insaturados presentes em óleos vegetais, gorduras animais e o próprio biodiesel. Além disso, os íons metálicos e a incidência de luz – durante processo de produção, manuseio e armazenamento – podem atuar como catalizadores e acelerar esse processo degradativo, constituindo-se em mais obstáculos a serem contornados [7-15].

Constata-se ainda que, a estabilidade frente à degradação oxidativa e a efetividade de agentes aditivos antioxidantes são fatores que estão diretamente ligados à qualidade do biodiesel, justificando assim o crescente interesse pelas pesquisas de novos compostos que atenda a essas exigências. Contudo, pouca atenção tem sido dedicada ao estudo de novos agentes aditivos para o biodiesel, capazes de inibir a degradação provocada pela incidência

da luz ou pela degradação provocada pela interação com metais.

O uso de aditivos alternativos contendo grupo antraquinona para a estabilização do biodiesel pode ser promissora, visto que, algumas dessas substâncias contém grupos altamente efetivos na absorção da radiação eletromagnética e passíveis de complexação com metais em função do forte efeito eletro-doador em suas estruturas. Assim, estes aditivos alternativos podem atuar minimizando os processos de degradação, melhorando a qualidade do biodiesel, de forma a atender os parâmetros estabelecidos pelas agências reguladoras.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Estudar a influência da Quinizarina (QNZ) e do Solvente Azul 59 (SA-59), como aditivos alternativos para a estabilização do biodiesel de soja, testando-os individualmente e/ou juntamente com antioxidantes convencionais, a fim de desenvolver um novo sistema de aditivos para auxiliar ou substituir os antioxidantes convencionais e garantir maior estabilidade ao biodiesel.

2.2. Objetivos Específicos

- ✓ Estudar a estabilidade térmica do biodiesel de soja quando submetido a um estresse térmico a temperaturas de 85 e 110 °C;
- ✓ Acompanhar a variação das propriedades físico-químicas relacionadas com o processo oxidativo do biodiesel de soja durante o estresse térmico por: índices de acidez e peróxidos;
- ✓ Estudar a influência dos corantes na estabilização do biodiesel, e compará-las com amostras contendo antioxidantes convencionais;
- ✓ Avaliar a eficiência das combinações de antioxidantes com corantes na estabilização do biodiesel de soja mediante o uso do método Rancimat[®].

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Matriz energética brasileira

A crise do petróleo na década de 70 levou ao fim uma era marcada pela abundância e baixo custo do combustível. Desde então, muitos países desenvolvidos e países em desenvolvimento começaram a busca por fontes alternativas de energia. Em 2013, a participação de fontes renováveis na Matriz Energética Brasileira manteve-se entre as mais elevadas do mundo, com uma porcentagem de 41,0%. Independentemente da diversificação da matriz energética atual, o petróleo ainda é o principal responsável pelo fornecimento de energia, com uma quota de 39,3% [16].

Em 2004, o governo federal criou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). O objetivo do PNPB foi implementar, de forma sustentável, a produção e utilização de biodiesel e a mistura de 2% de biodiesel no diesel (B2). Já em 2005 foi aprovado a lei federal 11.097 para estabelecer uma meta obrigatória de 2% e 5% de adição de biodiesel ao óleo diesel em 2008 e 2013, respectivamente [17].

Desde 1º de novembro de 2014 o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), estabeleceu o aumento de 5% para 7% no percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel comercializado em todo o Brasil. Essa contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado demonstra não só o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel como também a experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis [18]. O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2013, de 2,9 bilhões de litros e uma capacidade instalada, no mesmo ano, para cerca de 7,9 bilhões de litros [18].

Atualmente, o óleo de soja é a principal matéria-prima da produção de biodiesel no Brasil. Em 2013, esta matéria-prima era responsável por cerca de 76% da produção de biodiesel (B100), com uma alta de 6% em relação a 2012. A segunda matéria-prima no ranking de produção das usinas foi a gordura animal (19,8% do total), após aumento de 26,3% em relação a 2012, seguida pelo óleo de algodão (2,2% do total) e outros materiais graxos (1,6%) [19].

3.2. Óleo de soja

A soja (*Glycine max* (L.) Merrill) é um dos produtos agrícolas mais antigos que se tem conhecimento. O grão que hoje é cultivado é bem diferente dos ancestrais que lhe deram origem: espécies de plantas rasteiras que se desenvolviam na costa leste da Ásia,

principalmente ao longo do Rio Amarelo, na China. Sua evolução se deu através do cruzamento natural entre duas espécies de soja selvagem, as quais foram domesticadas e melhoradas por cientistas do país. Sua importância na dieta alimentar da antiga civilização chinesa era tão grande, que a soja, juntamente com o trigo, o arroz, o centeio e o milho, era considerada um grão sagrado [20].

Dos triacilglicerídeos que compõem o óleo de soja, aproximadamente 95% tem uma composição média centrada em cinco ácidos graxos principais: palmítico (15:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2) e linolênico (18:3) (Tabela 1), e esta proporção relativa é mantida constante após a reação de transesterificação [21-22].

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

Ácidos graxos saturados	Nº de carbonos	Concentração (%)
Láurico	C 12:0	0,1 (máx.)
Mirístico	C 14:0	0,2 (máx.)
Palmítico	C 16:0	9,9 – 12,2
Esteárico	C 18:0	3 – 5,4
Araquídico	C 20:0	0,2 – 0,5
Behênico	C 22:0	0,3 – 0,7
Lignocérico	C 24:0	0,4 (máx.)
Ácidos graxos insaturados	Nº de carbonos	Concentração (%)
Palmitoléico	C 16:1 (9)	Traços – 0,2
Oléico	C 18:1 (9)	17,7 – 26
Linoléico	C 18:2 (9,12)	49,7 – 56,9
Linolênico	C 18:3 (9,12,15)	5,5- 9,5
Gadoléico	C 20:1 (5)	0,1 – 0,3
Erúcico	C 22:1	0,3 (máx.)

Fonte: NETO e colaboradores, 2000 [21].

No Brasil, a soja foi introduzida por volta de 1882, através do professor Gustavo Dutra, da Escola de Agronomia da Bahia, responsável pelos primeiros estudos com a cultura no país. Entretanto, o desenvolvimento efetivo da soja só ocorreu a partir da década de 70, impulsionado pela indústria de óleo e as necessidades impostas pelo mercado mundial, o qual estava em alta, devido à frustração da safra de grãos na Rússia e China, assim como da pesca

da anchova no Peru, cuja farinha era amplamente utilizada como componente proteico na fabricação de rações para animais [20].

O grão é basicamente produzido em todo o território brasileiro, pois possui excelente capacidade de adaptação, semelhante ao cultivo de feijão, podendo ainda ser semeados duas vezes ao ano. Apesar de a soja apresentar baixo teor de óleo, é a principal matéria-prima utilizada na produção de biodiesel no Brasil, devido seu subproduto (farelo) ser utilizado como matéria-prima na alimentação animal e poder ser exportado juntamente com os grãos [23].

A produção nacional da soja foi recorde em 2014, alcançando 86,3 milhões de toneladas, com um crescimento de 5,6% em relação a 2013. Esta alta foi marcada pelo incremento de área nos maiores estados produtores, como Mato Grosso, com um incremento de 677.053 hectares a sua área de soja, 8,5% maior em relação a 2013, e o Paraná, segundo maior produtor nacional, com um aumento na área plantada em 263.035 hectares (5,5%) [24].

3.3. Biodiesel

Com a lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), definiu o Biodiesel como: “*biocombustível derivado da biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil*”.

O biodiesel pode ser definido quimicamente como um combustível alternativo constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, derivado de óleos vegetais, gorduras animal e/ou residual, cuja aplicação está relacionada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão [25, 26].

Segundo a literatura [14,27, 28], o biodiesel aponta algumas vantagens e desvantagens quando comparado ao diesel:

Vantagens:

- ✓ Ausência de enxofre e compostos aromáticos, proporcionando uma combustão limpa, sem a formação de SO₂ e de compostos cancerígenos;
- ✓ Possui elevado número de cetano, portanto, maior poder de autoignição e combustão;

- ✓ Possui teor médio de oxigênio em torno de 11% e composição química homogênea, favorecendo uma queima mais completa, eficiente, além de lançar menos resíduos para a atmosfera;
- ✓ Possui maior ponto de fulgor, proporcionando maior segurança em condições de transporte, manuseio e armazenamento por não ser inflamável;
- ✓ Apresenta melhora na lubrificação do motor, proporcionando maior longevidade das bombas injetoras e do motor;
- ✓ É biodegradável, e não tóxico.

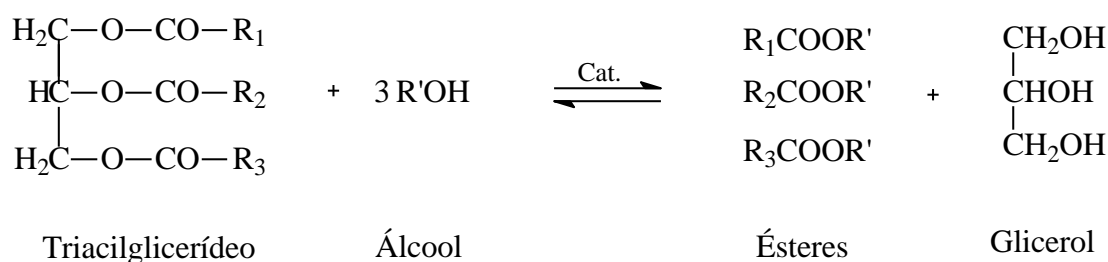
Desvantagens:

- ✓ Possui menor poder calorífico, o que implica em uma menor quantidade de energia desenvolvida pelo biodiesel por unidade de massa quando este é queimado;
- ✓ Aumento da emissão de NOx na atmosfera, os quais são responsáveis pela chuva ácida e destruição da camada de ozônio. Entretanto, de todos os poluentes prejudiciais, esta é a única que exibe ligeiro aumento;
- ✓ Menor estabilidade oxidativa, o que compromete a sua utilização e armazenamento, a qual está relacionada à presença de ácidos graxos insaturados em sua composição.

3.4. Processo de produção do Biodiesel

A produção de biodiesel normalmente é realizada com a reação de transesterificação, sendo esta considerada o processo químico mais viável para a obtenção dos ésteres alquílicos (biodiesel). O processo consiste em reagir um lipídeo (conhecidos como triacilglicerídeos ou triglicerídeos) com um álcool, geralmente de cadeia curta (metílico ou etílico), na presença de um catalisador adequado, resultando na produção de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol [29-31], conforme ilustra a Figura 1.

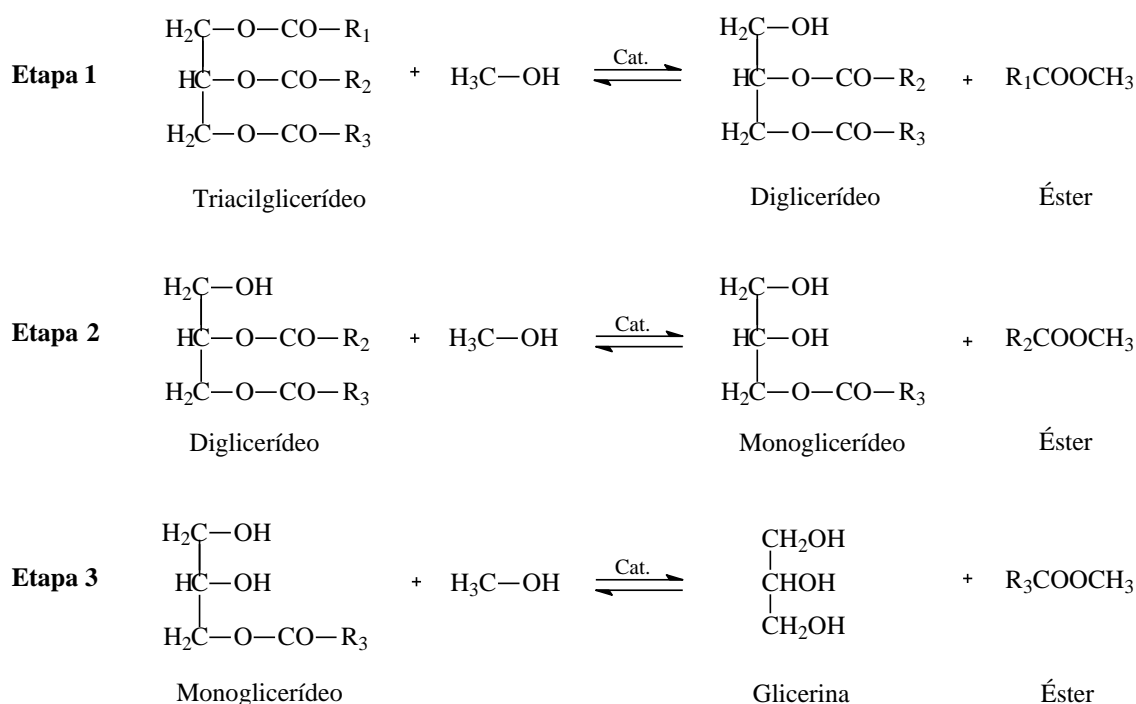
Figura 1 – Esquema geral da reação de transesterificação de triglicerídeos.



Fonte: adaptado de GERPEN, 2005 [27].

Nesta reação é promovida a quebra da molécula do triacilglicerídeo, composta por uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, nas quais são formados diglicerídeos e monoglicerídeos como intermediários [32-35]. Primeiramente, a molécula de triacilglicerídeo é convertida em diglicerídeo, depois em monoglicerídeo e, por fim, em glicerol, produzindo um mol de éster a cada etapa reacional e liberando a glicerina como co-produto (Figura 2), que possui importante aplicação comercial nas indústrias químicas, farmacêuticas e de cosméticos [36].

Figura 2 - Esquema das etapas da reação de transesterificação.



Fonte: adaptado de MA e HANNA, 1999 [22].

Para que a reação aconteça, faz-se necessário 3 mols do álcool para um mol de triacilglicerídeos, porém, excesso de álcool, usualmente 6:1 ou 12:1, 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 [37-40].

Na literatura encontram-se relatos de que a reação de transesterificação pode ser influenciada por alguns fatores como: tipo e quantidade de álcool utilizado, pureza dos reagentes, tipo e quantidade de catalisador, agitação da mistura reacional, temperatura e tempo de duração da reação [41, 42].

O álcool utilizado na reação de transesterificação pode conter até oito átomos de carbono em sua cadeia. Entretanto, devido às propriedades conferidas ao biodiesel, os álcoois

metílico (metanol) e etílico (etanol) são os mais frequentemente empregados no processo de transesterificação em virtude de razões econômicas e relacionados com o processo de obtenção do biodiesel [43-45].

Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico [22]. Contudo, na presença de um catalisador alcalino a reação ocorre de maneira mais rápida do que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido, apresentando assim, maior rendimento e seletividade, e menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos [14, 46]. Os catalisadores alcalinos mais eficientes e utilizados são o hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH) [14, 47].

Outro parâmetro considerável na reação de transesterificação é a temperatura e a presença de água no meio. A princípio, o aumento da temperatura favoreceria a cinética de reação, entretanto, de acordo com alguns autores, são obtidos maiores rendimentos no processo em temperaturas mais brandas, como 30 ou 40 °C. Isso se deve ao fato que o aumento da temperatura não favorece somente a cinética da reação, como também reações paralelas, por exemplo, a hidrólise [48,49].

3.5. Estabilidade oxidativa do biodiesel

A estabilidade oxidativa tem sido reportada como parâmetro de qualidade do biodiesel e de fundamental importância para o aperfeiçoamento do desempenho de motores automotivos e o aumento da vida útil de peças [7-9]. O biodiesel possui uma menor estabilidade quando comparado ao diesel. A composição dos ácidos graxos presente no biodiesel é o fator mais importante que influencia as suas propriedades. Essa composição varia de acordo com a matéria-prima utilizada para a produção do biocombustível [50]. Assim, à medida que se tem um aumento na proporção de ácidos graxos insaturados, o biodiesel torna-se mais suscetível ao processo oxidativo [14,51]. Além disto, a presença de oxigênio, altas temperaturas, a exposição à luz e a presença de metais no biodiesel, são fatores que contribuem para a diminuição da estabilidade oxidativa, podendo desencadear reações hidrolíticas, fotooxidativas e autooxidativas [52].

3.5.1. Reações Hidrolíticas

As reações hidrolíticas podem ocorrer por via enzimática e não enzimática [53]. A primeira ocorre pela ação das enzimas lipoxigenases que catalisam a reação de adição de oxigênio à cadeia do ácido graxo insaturado. O resultado é a formação de peróxidos e

hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas que podem envolver-se em diferentes reações degradativas [52,54].

Em condições inapropriadas de processamento e estocagem da matéria-prima para produção de biocombustíveis, pode levar ao surgimento da rancificação hidrolítica não-enzimática. Este tipo de oxidação deve-se principalmente à presença de água residual no meio, levando a hidrólise dos ácidos graxos insaturados, tendo como resultado, a formação de peróxidos e hidroperóxidos que podem envolver-se em diferentes reações de degradação, os quais são semelhantes aos processos de auto-oxidação, originando diversos outros produtos de oxidação [55]. Entretanto, a rancificação hidrolítica não-enzimática dos ácidos graxos ocorre de forma mais lenta, exceto quando estes são aquecidos na presença de água a temperatura elevada sob pressão ou durante tempo de aquecimento prolongado.

3.5.2. Fotoxidação

O processo de fotoxidação de ácidos graxos insaturados é promovido basicamente pela radiação UV em presença de fotossensibilizadores (clorofila, mioglobina, riboflavina e outros), que absorvem a energia de comprimento de onda na faixa do visível e a transferem para o oxigênio triplete ($^3\text{O}_2$), gerando o estado singlete ($^1\text{O}_2$) [56].

A molécula de oxigênio no seu estado fundamental apresenta-se na forma eletrônica triplete ($^3\text{O}_2$), no qual os dois elétrons de maior energia tem spins paralelos em orbitais moleculares diferentes (espécie paramagnética) [57]. Assim que recebe a energia proveniente da radiação ultravioleta, na presença de fotossensibilizadores, o oxigênio que está em seu estado triplete passa para o estado singlete ($^1\text{O}_2$), o qual se torna altamente reativo por apresentar dois elétrons de forma antiparalela no mesmo orbital molecular (espécie diamagnética) [58]. O oxigênio singlete é mais eletrofílico que o oxigênio triplete, apresentando maior facilidade em reagir com substâncias de alta densidade eletrônica, como os ácidos graxos insaturados, chegando a ser 1500 vezes mais rápido que a forma triplete [57, 59-61].

O teor de peróxido formado na reação de fotoxidação é diferente do observado na ausência de luz e de sensibilizadores [52,54], onde a velocidade de formação dos peróxidos durante a fotoxidação é de 10 a 30 vezes maior do que a autoxidação, [62], que por degradação posterior originam aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos [52,54].

3.5.3. Autoxidação

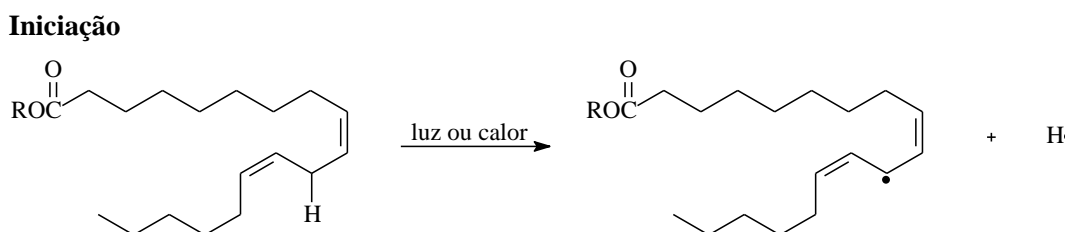
O principal mecanismo de oxidação do biodiesel é a autoxidação [56], o qual está relacionado à presença de duplas ligações na cadeia dos ácidos graxos que compõe o biocombustível. Uma vez iniciada, a reação ocorre com baixa energia de ativação (4-5 kcal mol⁻¹) e dificilmente pode ser evitada [63]. Nesta reação de autoxidação dos ácidos graxos insaturadas, dependendo do número e da posição das duplas ligações, podem ser observadas diferentes velocidades [43]. Neste contexto, as posições bis-alílicas presentes, por exemplo, nos ácidos linoléico e linolênico são mais propícios à autoxidação do que as posições meramente alílicas.

O mecanismo da autoxidação pode ser descrito como uma reação em cadeia constituída por três etapas: iniciação, propagação e terminação:

Iniciação

Ocorre a formação dos radicais livres do ácido graxo, em condições favorecidas por incidência de luz e exposição ao calor, pela retirada de um hidrogênio do carbono alílico ou bis-alílico na molécula do ácido graxo (Figura 3) [64];

Figura 3 – Reação de iniciação da autoxidação do ácido linoleico.



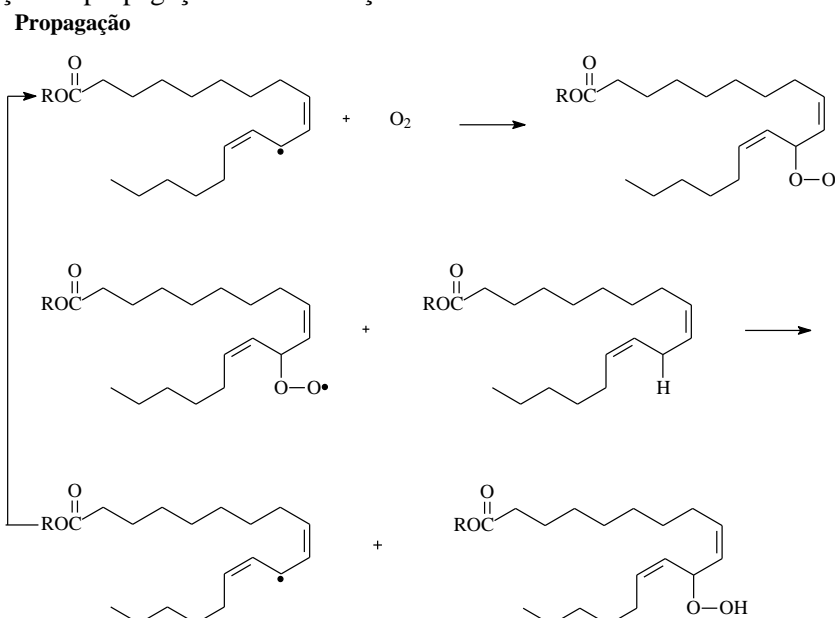
Fonte: adaptado de GORDON e colaboradores, 2001 [57].

Propagação

Os radicais formados na etapa de iniciação estão susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, convertendo-se em outros radicais (peróxidos) (Figura 4). O radical peróxido reage com o ácido graxo presente no biodiesel formando os hidroperóxidos, ou seja, na etapa de propagação, formam-se os produtos primários da oxidação (peróxidos e hidroperóxidos), cujas estruturas dependem da natureza dos ácidos graxos presentes. Devido a entalpia dessa etapa da reação ser relativamente baixa, essa fase ocorre mais rapidamente, pois a abstração do hidrogênio do ácido graxo pelo radical peróxido (ROO•), para a formação do radical hidroperóxido (ROOH) e do radical (R•), ocorre preferencialmente em carbonos onde a energia de dissociação das ligações é baixa, como o hidrogênio da posição bis-alílica do ácido

graxo polinsaturado [57]. Essa etapa resulta em um processo autocatalítico, pois os radicais formados atuam como propagadores da reação [64];

Figura 4 – Reação de propagação da autoxidação do ácido linoleico.

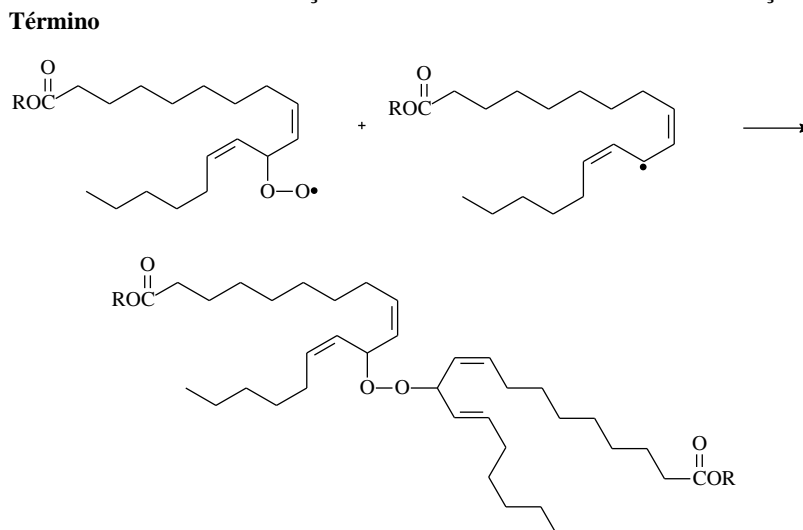


Fonte: adaptado de GORDON e colaboradores, 2001 [57].

Término

Neste mecanismo, há a combinação de dois radicais formados na etapa de propagação, com a formação de produtos estáveis (produtos secundários de oxidação) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, polímeros, aldeídos, cetonas, éteres, alcanos, ácidos graxos de cadeia) (Figura 5) [43,54]. Essa etapa é caracterizada pela diminuição da concentração dos peróxidos, baixo consumo de oxigênio, além de alterações na cor e viscosidade do biodiesel.

Figura 5 – Reação de término da autoxidação do ácido linoleico levando a formação de dímero.



Fonte: adaptado de GORDON e colaboradores, 2001 [57].

Como supramencionado, os processos degradativos do biodiesel levam a formação de vários produtos indesejáveis, cuja presença destes prejudica a qualidade do biocombustível. Assim, a estabilidade à oxidação afeta a qualidade do biodiesel, principalmente quando armazenados durante longos períodos. A presença de ar, luz, ou a presença de metais bem como de temperaturas elevadas e o alto grau de insaturações (como observada na soja) facilitam a oxidação do biocombustível. Portanto, para evitar os processos oxidativos há a necessidade de diminuir a incidência de todos os fatores que os favorecem e bloquear a formação de radicais livres por meio de antioxidantes, os quais, em pequenas quantidades, podem atuar interferindo nos processos de oxidação dos ácidos graxos insaturados presentes no biocombustível.

Para acompanhar o processo degradativo do biodiesel são utilizadas metodologias analíticas que forneçam resultados confiáveis sobre as propriedades físico-químicas do biocombustível e sua estabilidade durante certo período de estocagem. Entre as técnicas instrumentais frequentemente utilizadas para monitorar a estabilidade do biodiesel destacam-se o método de oxigênio ativo (MOA) e índice de estabilidade oxidativa (OSI, Rancimat[®]) [65-74]. Todavia, metodologias analíticas clássicas de titulação como o índice de peróxido (IP) e o índice de acidez (IA) também são utilizadas para acompanhar as propriedades físico-químicas do biodiesel [65-74]. Outras técnicas instrumentais não tradicionais também fornecem resultados importantes para caracterização de amostras de biodiesel depois de submetidas ao processo induzido de degradação. Entre essas técnicas destacam-se a espectroscopia de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear, espectroscopia de absorção molecular e calorimetria exploratória diferencial pressurizada (P-DSC) [8,10-11,14].

O índice de peróxido resulta da formação e decomposição dos peróxidos formados pela degradação do biodiesel. Essas duas reações apresentam velocidades diferentes de acordo com a temperatura, onde a formação de peróxidos ocorre de 60 a 70 °C e a decomposição acima dessas temperaturas tornam-se mais rápida [75]. Desta forma, o índice de peróxido individualmente não pode ser utilizado para a determinação da estabilidade oxidativa a altas temperaturas, uma vez que o IP ao longo do tempo ocorre de forma variada, onde um baixo índice de peróxido pode não constituir uma garantia de estabilidade, e sim sinônimo de uma degradação pronunciada. O IA representa uma boa alternativa como parâmetro para o monitoramento da qualidade do biodiesel durante o armazenamento [76], uma vez que mede o aumento da acidez proveniente da formação dos compostos secundários da degradação.

O uso do Rancimat para controle de qualidade do biodiesel é determinação da ANP, cuja norma é baseada na normatização europeia EN 14112. Nos testes realizados no equipamento Rancimat, a determinação da estabilidade oxidativa é fundamentada no aumento da condutividade elétrica, quando a amostra é submetida a envelhecimento prematuro por decomposição térmica. Essa estabilidade oxidativa pode ser definida como a resistência da amostra à oxidação, sendo expressa pelo período de indução – tempo entre o início da medição e o momento em que ocorre um aumento brusco na formação de produtos da oxidação que é dado em horas [77].

3.6. Uso de antioxidantes na estabilização do biodiesel

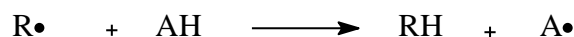
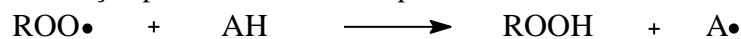
Os antioxidantes são substâncias que impedem ou minimizam reações de oxidação, ou biologicamente sejam agentes capazes de destruir o radical livre hidroxila ou ânion radical superóxido, causadores de processos degenerativos [78]. Estes antioxidantes podem ser sintetizados em laboratório, os quais são denominados “antioxidantes sintéticos” ou extraídos de produtos naturais, os chamados “antioxidantes naturais”. Alguns dos antioxidantes sintéticos mais importantes e utilizados são o terc-butilhidroquinona (TBHQ), o butil-hidroxitolueno ou hidroxitolueno de butila (BHT), o butil-hidroxi anisol ou hidroxianisol de butila (BHA), propil galato ou galato de propila (PG) e, dentre os naturais, destacam-se ácido ascórbico, vitamina E e β -caroteno [79,80].

Os antioxidantes, dependendo de seu modo de ação, podem ser classificados em primários e secundários. Os antioxidantes primários atuam de duas maneiras, pelo interrompimento da cadeia de reação por meio da doação de elétrons ou hidrogênio aos radicais livres, transformando-os em compostos termodinamicamente estáveis ou reagindo com os radicais livres, formando complexos lipídio-antioxidante que reagem com outros radicais livres. Os antioxidantes secundários atuam na etapa de iniciação da autooxidação mediante a complexação de metais, sequestro de oxigênio, decomposição de hidroperóxidos, desativação de oxigênio singlete ou absorção da radiação, retardando o processo degradativo [57,81].

Em amostras oleaginosas a ação dos agentes antioxidantes é capturar espécies radiculares formadas durante os processos degradativos, interrompendo a reação em cadeia e favorecendo a estabilidade do mesmo (Figura 6). Estes antioxidantes, em geral, são substâncias contendo grupos hidroxilas com elétrons de valência mais reativos que os ácidos graxos insaturados (oléico, linoléico e linolênico) e, desta forma a oxidação ocorre possivelmente pela remoção do elétron de ressonância desses antioxidantes. Portanto, a adição

de agentes antioxidantes ao biodiesel e óleos vegetais é fundamental para prevenir a degradação e, conseqüentemente, a formação de depósitos proveniente da rancificação dos ácidos graxos insaturados.

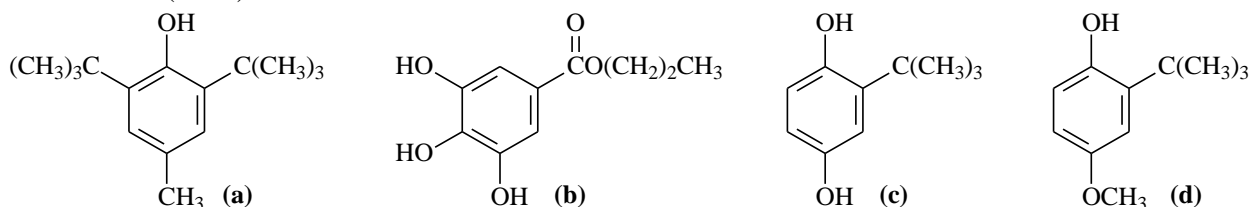
Figura 6 - Mecanismo de ação para os antioxidantes primários.



Fonte: RICE-EVANS e colaboradores, 1996 [80].

Substâncias como o TBHQ, BHT, PG, α -tocoferol, entre outras, têm sido empregadas como aditivos antioxidantes para conservação do biodiesel e óleos vegetais, aumentando a estabilidade e prevenindo contra o alto índice de acidez em decorrência do processo degradativo [4, 65, 70-73]. Na Figura 7, observa-se alguns dos antioxidantes sintéticos, usualmente, empregados em matrizes oleaginosas, os quais também podem ser usados como aditivos conservantes por indústrias alimentícias, cosméticas, farmacêuticas entre outras de vários seguimentos.

Figura 7. Fórmula estrutural de antioxidantes sintéticos encontrados na literatura. (a) butil-hidroxitolueno (BHT), (b) propil galato (PG), (c) terc-butilhidroquinona (TBHQ), (d) butil-hidroxianisol (BHA).



Fonte: adaptado de RAMALHO e JORGE, 2006 [52].

De acordo com as observações supracitadas, a estabilidade oxidativa é, portanto, um parâmetro comparativo e amplamente utilizado para avaliar e controlar a qualidade de produtos – oleaginosos e/ou obtidos por procedimentos de transesterificação de óleos ou gorduras (animal ou vegetal) – frente o tempo de estocagem e alterações na composição durante este processo. Entretanto, como mencionado anteriormente, é de conhecimento que o biodiesel sofre alterações não apenas pelo contato com oxigênio atmosférico [7, 65-74, 78]. Neste cenário, o processo degradativo do biodiesel assim como outras alterações em suas propriedades físico-químicas, também são decorrências da exposição à luz e o contato com metais. Adicionalmente, também é importante considerar que os combustíveis fósseis são constituídos por misturas de diversos componentes, entre os quais, uma variedade de metais

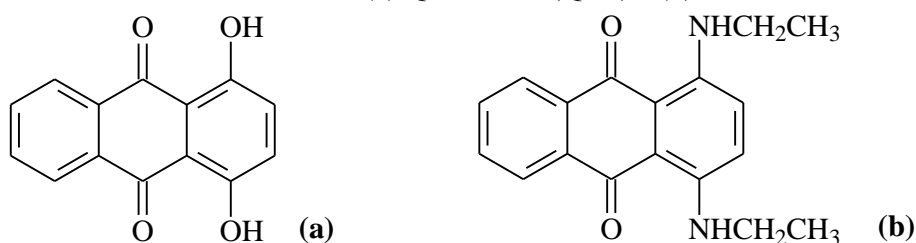
oriundos da origem e/ou do processo de refino [82]. Estes metais constituem em problemas adicionais na qualidade do biocombustível, principalmente, quando o mesmo é misturado ao diesel fóssil. Portanto, é de fundamental importância desenvolver novas técnicas de estabilização a partir do uso de substâncias que permitam maior eficiência no controle da fotodegradação – em períodos de fabricação e armazenagem – bem como minimizar alterações físico-químicas indesejáveis provenientes do contato direto com metais – durante período de estocagem e/ou processo de mistura com o diesel fóssil.

3.7. Corantes e atuação no mercado de combustíveis

O uso de corantes na indústria de combustíveis não está relacionado aos apelos estéticos ou melhoramento na sua performance bem como no sucesso do produto comercializado [82-84]. O uso de corantes nestas matrizes tem sido relacionado a identificação de tipos específicos de combustíveis para fins de controle e fiscalização da procedência e/ou destino do mesmo [82-84]. Portanto, o controle de combustíveis não autorizados ao uso convencional, tais como aqueles subsidiados para uso, exclusivamente, em tratores, barcos, veículos para fazendas e outros, tem contribuído para o aumento da inserção de corantes neste mercado [82, 85]. Em vista de tais problemas, as agências fiscalizadoras adotaram a adição de corantes como método de prevenção, como uma forma de coibir a adulteração destes tipos de combustíveis.

Estes corantes caracterizam-se por grupos cromóforos intensificadores de coloração e estrutura que permite um extenso sistema de conjugação eletrônica [82-84]. É comum denominação “marcadores visíveis” ou “corantes marcadores” para estas substâncias. Na Figura 8, estão listados os corantes QNZ e SA-59, portadores do grupo cromóforo antraquinona, os quais atendem as exigências quanto ao uso no processo de marcação de combustíveis e/ou como aditivo alternativo a biocombustíveis.

Figura 8 - Fórmula estrutural dos corantes (a) Quinizarina (QNZ) e (b) Solvente Azul 59 (SA-59).



Fonte: próprio autor.

De acordo com o verificado na Figura 8, estes compostos possuem estruturas favoráveis para atuar como antioxidantes em função de sua facilidade de se oxidar. Além disso, possuem tendências de formar complexos metálicos solúveis, cuja formação desses complexos com os metais contidos no combustível fóssil poderá atuar minimizando ou evitando problemas de degradação do biodiesel após a mistura dos dois componentes (blendas biodiesel/diesel).

Na ação dos agentes antioxidantes pode haver, ainda, o efeito de sinergismo, que ocorre quando uma mistura produz um efeito maior que a soma das atividades dos antioxidantes testados individualmente [65-74, 78]. Seus efeitos antioxidantes estão relacionados com a quantidade de grupos hidroxilas presentes na molécula e a facilidade com que estes se oxidam. Assim, considerando-se a presença, nestes corantes, de grupos substituintes doadores de elétrons verifica-se que estes são semelhantes aos antioxidantes de uso comum em biodiesel, cuja semelhança pode ser explorada para desenvolvimento um novo sistema de aditivos para auxiliar ou substituir os antioxidantes convencionais a fim de garantir maior estabilidade ao biodiesel. Além disso, estes corantes são altamente efetivos na absorção da radiação eletromagnética e na complexação com metais, o que, torna-os, promissores para serem usados como aditivos estabilizantes do biodiesel, uma vez que íons metálicos e luz atuam como catalizadores que aceleram o processo oxidativo [68]. Portanto, a adição de corante ao biodiesel poderia contribuir decisivamente para uma melhor qualidade do mesmo, visto que o ciclo de vida do biocombustível, durante a etapa de manuseio e armazenamento, tem sido afetado por fatores que vão além da degradação oxidativa via oxigênio atmosférico [70-74, 78]. Em complementação as vantagens descritas anteriormente pode-se salientar o uso do corante tanto como aditivo estabilizante alternativo quanto como um marcador, cuja finalidade pode ser útil na distinção visual da qualidade do biocombustível comercializado na região e no país.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Instrumentação

As medições de pH foram realizadas utilizando um eletrodo de vidro combinado (eletrodo de combinação Eltex) ligado a um medidor digital de pH (Hanna[®], modelo HI 3221). Foi utilizado um sistema Milli-Q Plus (Millipore[®]) para obtenção de água ultrapura ($R \geq 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) para o preparo das soluções de trabalho. Para extração do óleo de soja foi utilizado uma máquina de compressão de mini-prensa (Ecirtec[®]). As medidas de viscosidade foram realizadas em um viscosímetro rotativo (Tecnal, modelo Lamy Black One). As curvas TG/DTA foram obtidas em um analisador térmico (TA instruments, modelo SDT 2960). As medições de absorvância foram realizadas num espectrofotômetro (Varian, modelo Cary 50). Ultra-som (Unique[®], modelo USC 1400A) foi utilizado para dissolução das amostras. 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 873, Metrohm, Suíça).

4.2. Reagentes e soluções analíticas

Para a produção de 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 (PA) e comprados da Vetec (São Paulo, Brasil).

Para a obtenção da absorvância no UV-Vis, os aditivos foram dissolvidos em metanol (anidro, 99,9 %), grau CLAE, da Vetec, São Paulo, Brasil.

Para a determinação do índice de acidez foi utilizada uma solução hidroalcoólica, na concentração de 0,01 e 0,015 mol L⁻¹, preparada pela dissolução de hidróxido de potássio (Vetec) em etanol (anidro, 99,8 %, Vetec) e água ultrapura na proporção de 3:2 (v/v). Uma solução de etanol e água na proporção de 3:2 (v/v) para dissolução da amostra, e uma solução de fenolftaleína como indicador, a 1,0 % (m/v), também foi preparada. Todos os reagentes foram de grau de pureza analítico e comprados de Vetec, São Paulo Brasil.

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 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 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 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 mol L⁻¹ e uma solução de fenolftaleína (Vetec), grau de pureza analítica, a 1,0 % (m/v).

Para a aditivação das amostras foram utilizados os antioxidantes terc-butilhidroquinona (TBHQ) (97 %), butil-hidroxitolueno (BHT) (99 %), e propil galato (PG) (98 %) e os corantes quinizarina (QNZ) (96 %) e solvente azul 59 (SA-59) (98 %). Todos estes reagentes foram de grau de pureza analítico e comprados da Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil.

4.3. Processo de extração do óleo de soja

Amostras de óleo de Soja foram obtidas após prensagem das sementes em uma máquina de compressão mini-prensa (Ecirtec[®]). Após a extração do óleo, o mesmo foi acondicionado em recipiente âmbar e armazenado a uma temperatura de -10 °C.

4.4. Processo de obtenção do biodiesel

O biodiesel de soja foi obtido via transesterificação alcalina do óleo de soja, utilizando hidróxido de potássio (KOH) como catalisador básico (1,5 % em relação ao óleo) e uma razão molar 6:1 de metanol/óleo. O metóxido de potássio foi preparado pela dissolução do catalisador em metanol a uma temperatura de 45 °C e, em seguida, vertido para um balão de fundo redondo contendo óleo pré-aquecido à temperatura de 45 °C. A reação permaneceu sob agitação constante durante 90 min. Para a separação do biodiesel da glicerina e dos componentes indesejáveis, a mistura foi transferida para um funil de decantação, no qual permaneceu por aproximadamente 12 horas. O biodiesel foi separado dos subprodutos por decantação e lavado três vezes com água ultrapura e, em seguida, com solução saturada de cloreto de sódio, finalizando com o ajuste do pH em um valor próximo da neutralidade. Após essa etapa, para eliminação de resíduos de água, o biodiesel foi filtrado na presença de sulfato de sódio (Na₂SO₄).

4.5. Análise físico-química do biodiesel

4.5.1. Índice de acidez (IA)

Pesou-se aproximadamente 1,00 g de amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 15 mL de uma solução etanol/água na proporção de 3:2 (v/v) para dissolução da amostra. Logo após a amostra foi titulada com uma solução de hidróxido de potássio padronizada até a obtenção da coloração rosa persistente durante pelo menos 30 segundos, usando uma solução de fenolftaleína 1% (m/v) como indicador. O índice de acidez (IA) foi calculado utilizando a Equação 1, em que V é o volume da solução titulante (em mL) utilizada para titulação da amostra, V_B é o volume da solução titulante (em mL) utilizada para titulação do branco, M é a concentração real (em mol L⁻¹) da solução titulante, padronizada com biftalato de potássio, e m é a massa da amostra em gramas.

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

4.5.2. Índice de peróxidos (IP)

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 2, em que V é o volume da solução titulante (em mL) utilizada para titulação da amostra, V_B é o volume da solução titulante (em mL) utilizada para titulação do branco, M é a concentração real (em mol L⁻¹) da solução titulante, padronizada com dicromato de potássio, e m é a massa da amostra em gramas.

$$IP = \frac{(V - V_B) \cdot M \cdot 1000}{m} \quad (\text{Equação 2})$$

4.5.3. Índice de saponificação (IS)

Para este teste, pesou-se 2,0 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4 %. Em seguida, o erlenmeyer foi adaptado a um condensador de refluxo e aquecido até ebulição branda, durante 30 minutos. Logo após,

adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se, a quente, com ácido clorídrico 0,5 mol L⁻¹ até o desaparecimento da cor rosa. O índice de saponificação (IS) foi calculado utilizando a Equação 3, em que V é o volume da solução titulante (em mL) utilizada para titulação da amostra, V_B é o volume da solução titulante (em mL) utilizada para titulação do branco, M é a concentração real (em mol L⁻¹) da solução titulante, padronizada com hidróxido de sódio, e *m* é a massa da amostra em gramas.

$$IS = \frac{(V - V_B) \cdot M \cdot 28}{m} \quad (\text{Equação 3})$$

4.5.4. Ácidos Graxos Livres

Pesou-se 5 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou 50 mL de álcool etílico a 95 %, previamente neutralizado com solução aquosa de NaOH 0,100 mol L⁻¹, utilizando 0,5 mL de solução etanólica de fenolftaleína a 1,0 % como indicador. Em seguida, aqueceu-se a solução sobre uma placa térmica até apresentar sinais de ebulição. Depois, titulou-se ainda quente com solução aquosa de NaOH 0,100 mol L⁻¹, até coloração rósea persistente por 15 segundos. O valor de ácidos graxos livres (AGL) foi calculado utilizando a Equação 4, em que V é o volume da solução titulante (em mL) utilizada para titulação da amostra, M é a concentração real (em mol L⁻¹) da solução titulante, padronizada com biftalato de potássio, e *m* é a massa da amostra em gramas.

$$AGL = \frac{V \cdot M \cdot 28,2}{m} \quad (\text{Equação 4})$$

4.5.5. Teor de Umidade

Pesou-se aproximadamente 5,0 g da amostra em cadinho de porcelana e em seguida aquecida 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.

4.5.6. Viscosidade

Para medir a viscosidade cinemática, pesou-se aproximadamente 500 g da amostra e em seguida aquecida a uma temperatura de 40 °C. Após atingir a temperatura desejada, a medida da viscosidade do biodiesel foi obtida por meio do viscosímetro rotativo modelo Lamy Black One da Tecnal.

4.6. Estudo da eficiência dos aditivos

4.6.1. Análise Termogravimétrica

As curvas TG/DTA foram obtidas simultaneamente em um analisador térmico, marca TA instruments, modelo SDT 2960, com razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, em atmosfera de ar com fluxo de 100 mL min⁻¹ no intervalo de 30 – 600 °C, utilizando cadinho de alumina, e massa da amostra de 5 mg.

4.6.2. Absorbância no UV-Vis

As amostras foram diluídas em metanol na concentração de 8,0x10⁻³ g L⁻¹ e analisadas em um espectrofotômetro Cary 50 (Varian), utilizando uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm.

4.7. Preparo das amostras aditivadas

Para avaliar a estabilidade do biodiesel na presença e ausência dos aditivos, várias combinações foram preparadas (Tabela 2) e acompanhadas de sua degradação mediante comparação com amostras contendo apenas um desses aditivos e do controle (Tabela 3). 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. Todas as preparações foram realizadas em temperatura ambiente (25±2 °C) e apresentaram completa miscibilidade em todo o processo de aditivação, cuja miscibilidade foi avaliada por inspeção visual da ausência de particulados, sedimentos e/ou formação de fases. As amostras – contendo apenas um desses aditivos em quantidades estabelecidas e o controle (Tabela 2), e amostras contendo a mistura de um antioxidante convencional e o corante (Tabela 3) – foram acondicionadas em recipientes apropriados e submetidas ao teste acelerado de termodegradação, por um tempo predeterminado, em estufa a uma temperatura de 85 e 110 °C.

Tabela 2 – Amostra controle e amostras aditivadas com diferentes concentrações dos aditivos, adicionados individualmente.

Padrão (P)	Aditivo e concentração adicionada			
	Aditivo 1		Aditivo 2	
	Antioxidante	mg / Kg	Marcador	mg / Kg
P-1	—	—	—	—
P-A1	BHT	500	QNZ	0
P-B1	PG	500	QNZ	0
P-C1	TBHQ	500	SA-59	0
P-D1	PG/BHT	0	QNZ	10
P-D2	PG/BHT	0	QNZ	25
P-D3	PG/BHT	0	QNZ	50
P-E1	TBHQ	0	SA-59	10
P-E2	TBHQ	0	SA-59	25
P-E3	TBHQ	0	SA-59	50

P-1: refere-se ao biodiesel isento de aditivo (controle); **P-A1:** refere-se ao biodiesel contendo BHT; **P-B1:** refere-se ao biodiesel contendo PG; **P-C1:** refere-se ao biodiesel contendo TBHQ; **P-D1, P-D2 e P-D3:** refere-se ao biodiesel contendo QNZ e **P-E1, P-E2 e P-E3:** refere-se ao biodiesel contendo SA-59; **BHT:** butil-hidroxitolueno; **PG:** propil galato; **TBHQ:** terc-butilhidroquinona; **QNZ:** quinizarina e **SA-59:** solvente azul 59.

Tabela 3 – Composições e concentrações dos aditivos testados nas diferentes combinações.

Combinações (CB)	Aditivo e concentração adicionada			
	Aditivo 1		Aditivo 2	
	Antioxidante	mg / Kg	Marcador	mg / Kg
CB-A1	BHT	50	QNZ	10
CB-A2	BHT	50	QNZ	25
CB-A3	BHT	50	QNZ	50
CB-A4	BHT	100	QNZ	10
CB-A5	BHT	100	QNZ	25
CB-A6	BHT	100	QNZ	50
CB-B1	PG	50	QNZ	10
CB-B2	PG	50	QNZ	25
CB-B3	PG	50	QNZ	50
CB-B4	PG	100	QNZ	10
CB-B5	PG	100	QNZ	25
CB-B6	PG	100	QNZ	50
CB-C1	TBHQ	50	SA-59	10
CB-C2	TBHQ	50	SA-59	25
CB-C3	TBHQ	50	SA-59	50
CB-C4	TBHQ	100	SA-59	10
CB-C5	TBHQ	100	SA-59	25
CB-C6	TBHQ	100	SA-59	50

CB-A: refere-se às combinações entre BHT e QNZ; **CB-B:** refere-se às combinações entre PG e QNZ; **CB-C:** refere-se às combinações entre TBHQ e SA-59; **BHT:** butil-hidroxitolueno; **PG:** propil galato; **TBHQ:** terc-butilhidroquinona; **QNZ:** quinizarina e **SA-59:** solvente azul 59.

4.8. Avaliação da estabilidade oxidativa

4.8.1. Teste de oxidação em estufa

Após a aditivação, pesou-se 5,0 g das amostras em frascos âmbar de 10 mL e, a seguir, estas amostras foram submetidas a um aquecimento contínuo, em estufa, sob condições de temperatura de 85 e 110 ° C. Durante esse processo acelerado de termodegradação, foram coletadas alíquotas, em tempos de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 24, 36 e 48 horas, para as amostras submetidas a temperatura de 110 °C, e 3, 6, 9, 12, 15, 26, 38, 50 e 62 horas, para as amostras

submetidas a temperatura de 85 °C, e acompanhadas dos parâmetros de estabilidade a partir da avaliação das propriedades físico-químicas como o índice de acidez e o índice de peróxido. Para realização destas análises foram feitas modificações nos procedimentos contidos em diversas literaturas [7-15, 38, 50, 74] e também nas normas da American Society of Testing and Materials (ASTM), Normas europeia (EN) bem como Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

4.8.1.1. Determinação do índice de acidez (IA)

Durante o aquecimento em estufa foram coletadas, em triplicata, alíquotas para o acompanhamento do índice de acidez, o qual foi realizado seguindo o procedimento descrito na seção 4.5.1.

4.8.1.2. Determinação do índice de peróxidos (IP)

Durante o aquecimento em estufa foram coletadas, em triplicata, alíquotas para o acompanhamento do índice de peróxido, o qual foi realizado seguindo o procedimento descrito na seção 4.5.2.

4.8.2. Estabilidade oxidativa em Rancimat®

Para a determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel com os diferentes aditivos, bem como a amostra controle, foram realizadas análises no equipamento Rancimat®, cujo método é aceito como o método padrão para análise da estabilidade oxidativa de óleos e de biodiesel. Para a realização desta análise, cerca de 3,0 g de amostras foram submetidas ao aquecimento em temperatura de 110 °C, induzindo o processo de oxidação acelerada, com uma taxa de insuflação de ar de 10 L h⁻¹. Os compostos voláteis da reação foram coletados em água ultrapura e determinados pela mudança na condutividade elétrica. O período de indução foi calculado pela intersecção de duas linhas: a tangente de inclinação e a outra tangente nivelada à curva.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização físico-química do biodiesel de soja

A qualidade do biocombustível produzido é um fator fundamental que condiciona um bom funcionamento e tempo de vida útil de um motor. Neste sentido, as análises físico-químicas do biodiesel derivado do óleo de soja, estudado neste trabalho, foram comparadas com o Regulamento Técnico nº 4 da ANP [86]. Como podem ser observados na Tabela 4, todos os valores corroboraram com os limites permitidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), satisfazendo as exigências dessa resolução. Entretanto, o período de indução encontra-se abaixo da especificação da ANP baseada na norma europeia EN 14112, 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 4 - Parâmetros físico-químicos avaliados para a caracterização do biodiesel metílico de soja.

Parâmetro	Biodiesel de Soja	Unidade	Limite (ANP)
Índice de Acidez	0,37	mg KOH g ⁻¹	0,50
Índice de Peróxido	2,93	meq kg ⁻¹	Anotar
Índice de Saponificação	69,1	%	Anotar
Ácidos Graxos Livres	0,97	%	Anotar
Teor de Umidade	0,048	%	0,05
Viscosidade	5,62	mm ² s ⁻¹	3,0 – 6,0
Período de Indução	3,7	horas	≥ 6

As caracterizações físico-químicas normalmente são de simples execução ou de baixo custo laboratorial e podem prenciar a qualidade do biocombustível, antes de análises mais sofisticadas. Assim, a análise desses parâmetros é suficientemente satisfatória para definir o grau de conformidade de um combustível. Esses parâmetros são utilizados no monitoramento de alterações durante a estocagem do biodiesel, sendo alguns usados preliminarmente para a reclassificação de lotes de combustíveis quanto à conformidade. De acordo com normas da ANP (Resolução ANP nº 14, de 11.5.12) os lotes de combustíveis estocados nas distribuidoras por mais de um mês, mesmo que já certificados, só receberão autorização para a comercialização se a densidade, o índice de acidez e a umidade, estiverem em conformidade [86].

5.2. Estudo termoanalítico dos Aditivos

5.2.1. Análise Termogravimétrica

De acordo com a literatura, alguns antioxidantes podem sofrer degradação e/ou decomposição em altas temperaturas, tais como os utilizados para estudo de estabilidade térmica de óleos e biocombustíveis, como exemplo, o método Rancimat, que é o exigido pela Legislação Brasileira. A degradação destes compostos pode causar perda da atividade antioxidante com consequente diminuição na eficiência frente à estabilização do biodiesel e/ou outras matrizes, as quais estes são adicionados. Assim, é de fundamental importância estudar o comportamento térmico de antioxidantes e/ou aditivos, pois a utilização de métodos acelerados, dependendo das condições de análise utilizadas, pode levar a degradação do próprio antioxidante e obtenção de resultados não confiáveis.

A fim de avaliar a estabilidade térmica dos aditivos, BHT, TBHQ, PG, SA-59 e QNZ, os quais foram objeto de estudos neste trabalho, análises termogravimétricas foram realizadas. Nas Figuras 9 e 10, são verificadas as análises termogravimétricas para o BHT e TBHQ, nas quais observa-se que ambas são caracterizadas por uma perda de massa em temperatura menor que 115 °C (dados também na Tabela 5) e apresentaram uma única etapa de decomposição térmica. Todavia, na temperatura de 250 °C houve total volatilização/decomposição desses dois antioxidantes. Entre os antioxidantes estudados, o PG (Figura 11), foi o que apresentou perfil térmico diferenciado, cuja curva termogravimétrica mostra que este antioxidante apresenta maior resistência térmica, na qual a temperatura inicial de decomposição é de 204 °C. Ademais, verifica-se que este antioxidante é caracterizado por três etapas de decomposição térmica e não uma única etapa como o TBHQ e BHT.

Para a avaliação das curvas DTA (Figura 9 e 10) do BHT e TBHQ, visualiza-se que ambas apresentaram três eventos endotérmicos. O primeiro evento pode ser atribuído à fusão dos antioxidantes por não apresentar nenhuma variação de massa na curva TG e os dois outros eventos pode ser atribuído à volatilização e/ou decomposição (Tabela 6). Para o PG (Figura 11), foram evidenciados três eventos endotérmicos, o primeiro evento endotérmico pode ser atribuído à desidratação, o segundo atribuído à fusão do PG e o terceiro atribuído à volatilização e decomposição, seguido de dois eventos exotérmicos que podem ser atribuídos ao processo de decomposição relacionado aos compostos intermediários formados.

Figura 9 – Curva TG/DTA do antioxidante BHT obtidas simultaneamente com razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar utilizando 5 mg da amostra.

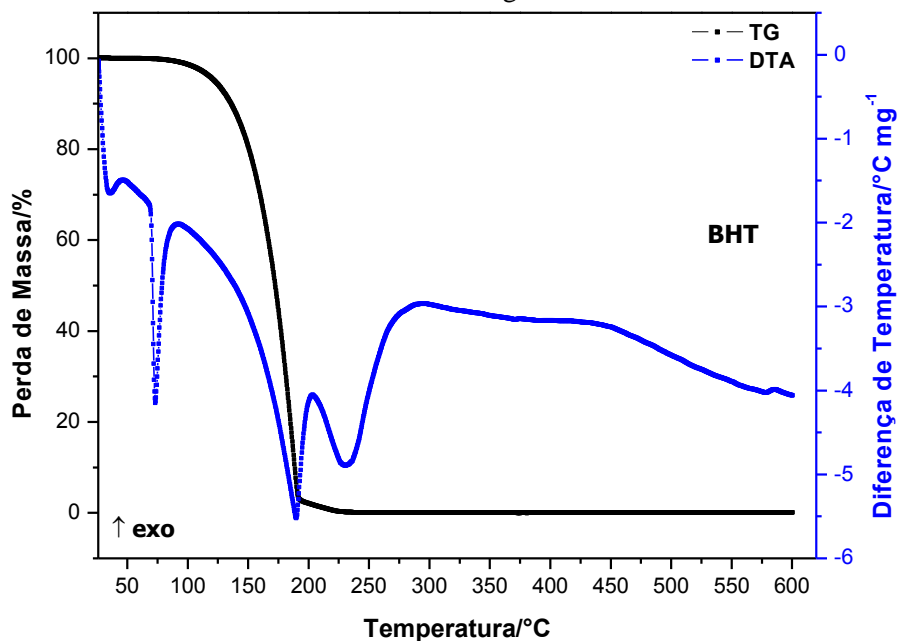


Figura 10 – Curva TG/DTA do antioxidante TBHQ obtidas simultaneamente com razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar utilizando 5 mg da amostra.

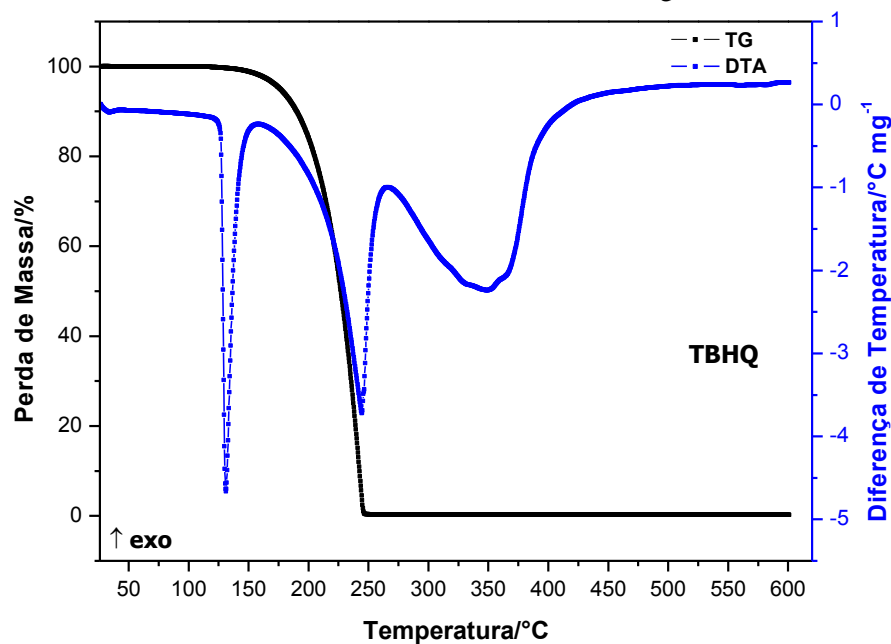
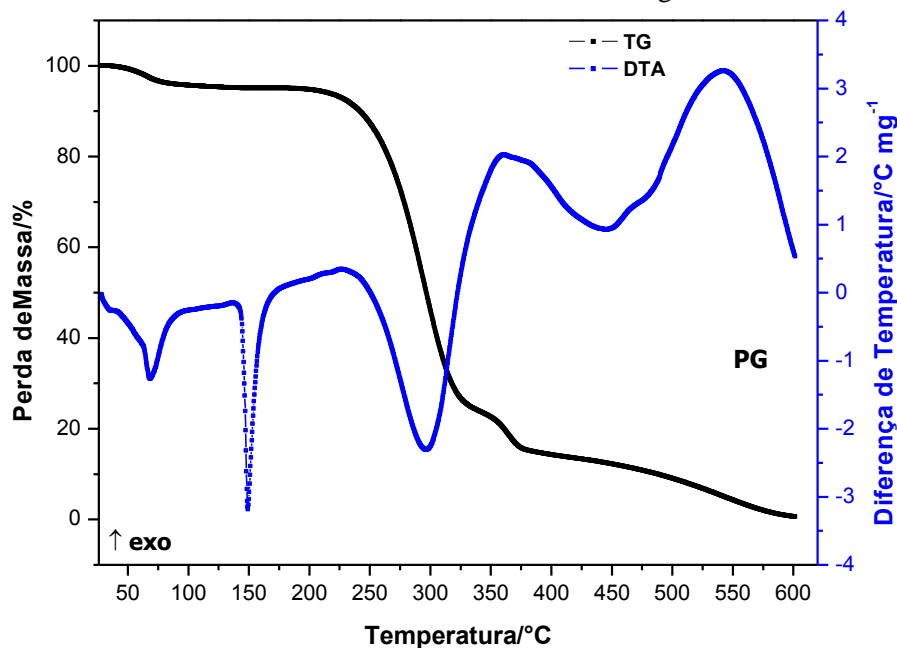


Figura 11 – Curva TG/DTA do antioxidante Propil Galato obtidas simultaneamente com razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar utilizando 5 mg da amostra.



As análises termogravimétricas dos corantes SA-59 e QNZ (Figura 12 e 13) mostram perdas de massa a uma temperatura de 225 e 189 °C, respectivamente, (Tabela 5), e apresentaram duas etapas de decomposição térmica. Para a QNZ houve total volatilização/decomposição a uma temperatura de 507 °C, já para o SA-59 a total volatilização/decomposição ocorre em temperaturas acima de 600 °C, indicando que este marcador apresenta maior estabilidade térmica que a QNZ.

As curvas DTA do SA-59 e QNZ (Figura 12 e 13) mostraram três eventos térmicos, sendo um endotérmico e dois exotérmicos para o SA-59 e dois eventos endotérmicos e um exotérmico para a QNZ. O primeiro evento endotérmico, para ambos os corantes, pode ser atribuído à fusão, pois não apresentam nenhuma variação de massa nas curvas TG correspondentes, o segundo evento, exotérmico para SA-59 e endotérmico para QNZ, pode ser atribuído à volatilização e/ou decomposição (Tabela 6), sendo o terceiro evento exotérmico para os dois corantes atribuído a processos de decomposição de compostos formados em altas temperaturas.

Figura 12 – Curva TG/DTA do corante Solvente Azul 59 obtidas simultaneamente com razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar utilizando 5 mg da amostra.

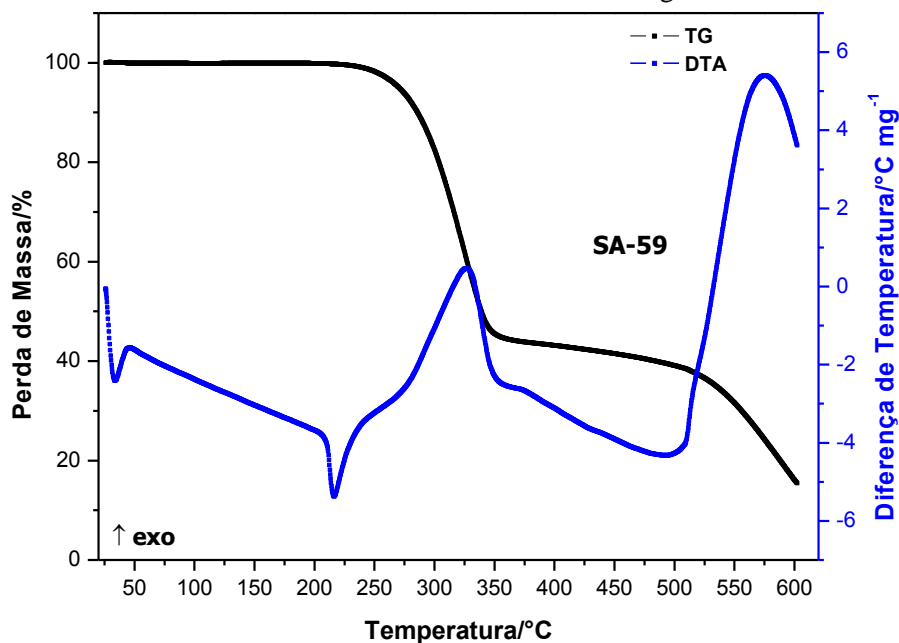


Figura 13 – Curva TG/DTA do corante Quinizarina obtidas simultaneamente com razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar utilizando 5 mg da amostra.

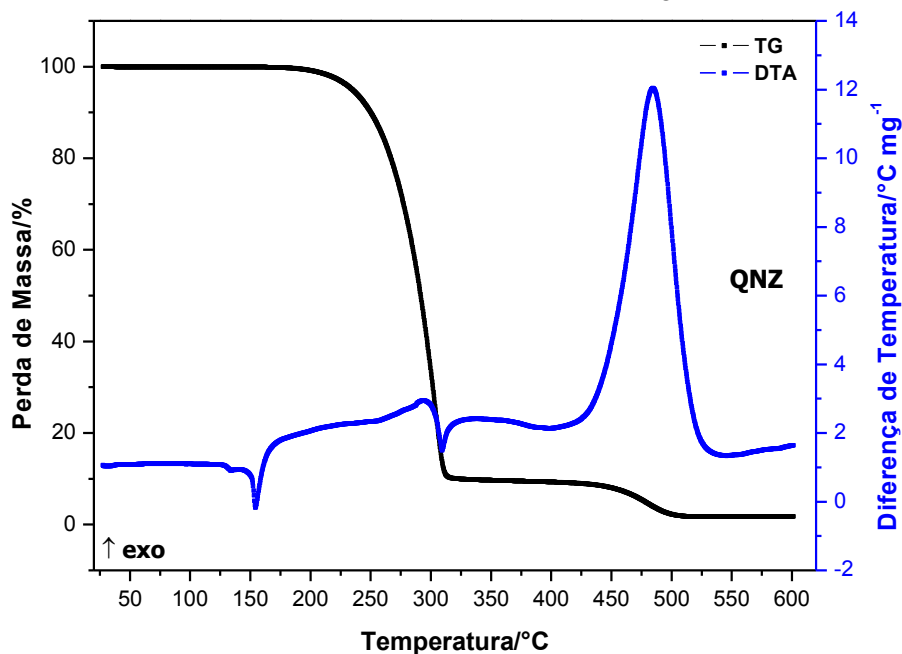


Tabela 5 - Dados das etapas de decomposição dos aditivos obtidos pelas análises termogravimétricas - curvas TG.

Aditivo	Etapas	Temperatura/°C	$\Delta m/\%$
BHT	1 ^a	85 - 237	100
TBHQ	1 ^a	112 - 248	100
PG	1 ^a	42 - 101	5
	2 ^a	204 - 326	71
	3 ^a	327 - 374	8
	4 ^a	378 - 600	16
SA-59	1 ^a	225 - 350	65
	2 ^a	352 - 600	30
QNZ	1 ^a	189 - 313	89
	2 ^a	418 - 507	11

Tabela 6 - Dados dos eventos de decomposição dos aditivos obtidos pelas análises termogravimétricas - curvas DTA.

Aditivo	Evento	Processo	Temperatura/°C
BHT	1 ^a	Endo	73
	2 ^a	Endo	189
	3 ^a	Endo	230
TBHQ	1 ^a	Endo	131
	2 ^a	Endo	248
	3 ^a	Endo	348
PG	1 ^a	Endo	70
	2 ^a	Endo	149
	3 ^a	Endo	294
	4 ^a	Exo	363
	5 ^a	Exo	539
SA-59	1 ^a	Endo	217
	2 ^a	Exo	326
	3 ^a	Exo	575
QNZ	1 ^a	Endo	152
	2 ^a	Endo	308
	3 ^a	Exo	477

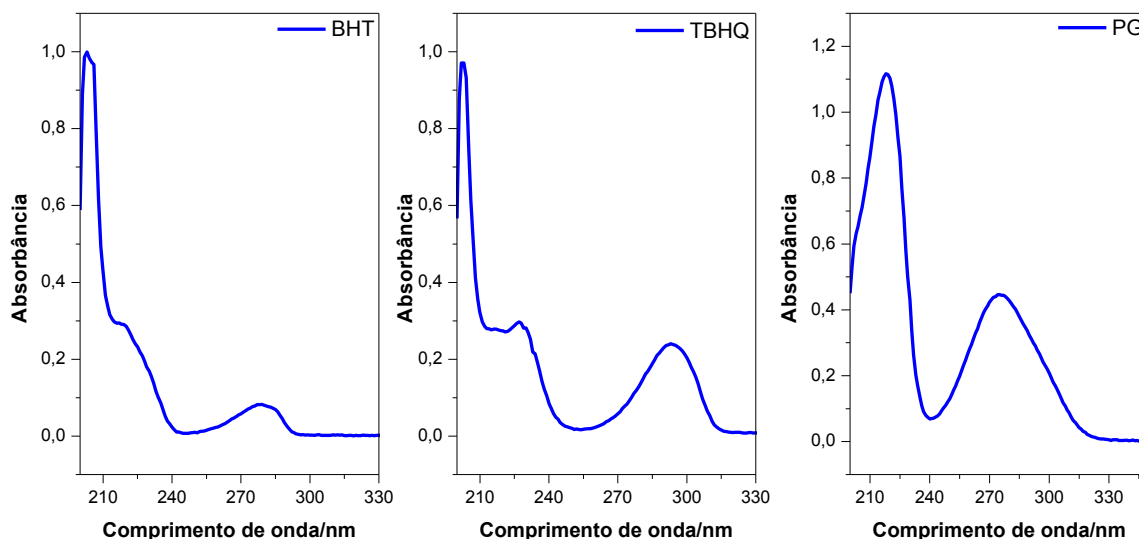
De acordo com as curvas termogravimétricas obtidas para os antioxidantes, verifica-se que a ordem de maior estabilidade térmica segue, $PG > TBHQ > BHT$, corroborando com os dados de proteção antioxidante obtido pelo método de oxidação acelerada Rancimat[®] mostrado na literatura [87, 88]. Os resultados também mostraram que, para testes acelerados, o BHT irá volatilizar durante as primeiras horas de análise, por exemplo, como no método Rancimat[®] a 110 °C. Portanto, a alta volatilidade e instabilidade de alguns antioxidantes sintéticos em temperaturas relativamente altas têm levado a busca por compostos mais resistentes e estáveis, que possam atuar individualmente ou conjuntamente na estabilização do biodiesel. Neste contexto, os corantes SA-59 e a QNZ apresentam-se como alternativa promissora, uma vez que os processos de volatilização/decomposição começam em temperaturas superiores a 189 °C.

5.2.2. Absorbância no UV-Vis

Os antioxidantes, classificados como secundários, podem atuar na etapa de iniciação da fotoxidação— a qual é promovida basicamente pela radiação UV em presença de fotossensibilizadores – por meio da desativação de oxigênio singlete ou absorção da radiação, retardando o processo degradativo. Portanto, para avaliar-se a eficiência dos aditivos em absorver luz e como consequência retardar os processos degradativos causados pela fotoxidação, obteve-se os espectros de absorção na região do UV-Vis dos aditivos estudados neste trabalho.

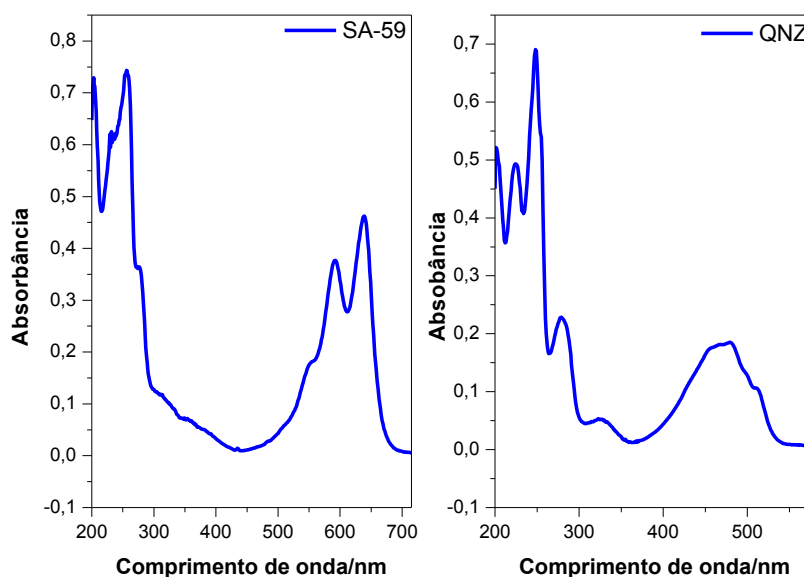
A Figura 14 mostra o espectro de absorção dos antioxidantes convencionais. Os antioxidantes apresentaram uma banda na faixa de comprimento de onda entre 230 e 350 nm, que pode ser atribuída a transições do tipo $\pi-\pi^*$, referente a duplas ligações presentes nos antioxidantes (compostos aromáticos), e outra banda na faixa de comprimento entre 200 e 230 nm em decorrência das transições $n-\sigma^*$, devido a presença elétrons não ligantes em átomos de oxigênio nos antioxidantes, cujas transições envolvem menor energia do que transições $\sigma-\sigma^*$. Foi observado que para mesma concentração, o PG possui maior absorbância da luz, seguido do TBHQ e BHT, o que corrobora os dados de proteção antioxidante obtido pelo método de oxidação acelerada Rancimat[®] mostrado na literatura [87, 88].

Figura 14 – Espectro de absorção no UV-Vis dos antioxidantes BHT, TBHQ e PG na concentração de $8,0 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$, dissolvido em metanol.



Na Figura 15 são apresentados os espectros de absorção dos corantes SA-59 e QNZ.

Figura 15 – Espectro de absorção no UV-Vis dos corantes Solvente Azul 59 e Quinizarina, na concentração de $8,0 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$, dissolvido em metanol.



Observa-se que o corante SA-59 possui banda de absorção característica na região do visível entre 550 e 675 nm e a QNZ entre 400 e 540 nm referente ao grupo antraquinona. Quando o grupo cromóforo estiver em conjugação com um sistema aromático, geralmente, com um sistema extenso de duplas ligações, C=C conjugadas, o máximo da absorção pode deslocar-se para menores energias, ou seja, da região do ultravioleta para a região do visível. Quando isso ocorre podemos observar esta substância colorida. Em geral, podemos afirmar que quanto mais fácil deslocar os elétrons π ou n , mais escura será a cor e menor será energia

será necessária para ocorrer à absorção [89]. Assim, os sistemas com maior facilidade de absorver pelos processos $n-\pi^*$ ou $\pi-\pi^*$, apresentam-se azuis, verdes ou até pretas, como é o caso do SA-59, cujo composto possui coloração azul escura [89].

Os efeitos batocrômico e hipercrômico podem ser observados quando agrupamentos com elétrons localizados em orbitais n encontram-se na vizinhança ao grupo cromóforo, sendo estes grupos auxocrômico [89], no caso do SA-59 é o grupo $-NHR$ e da QNZ o grupo $-OH$. Assim, o corante SA-59 possui banda de absorção em região de menor energia quando comparado a QNZ. Desta maneira, o corante SA-59 apresenta cor azul e a QNZ alaranjada.

As bandas de absorção na região do UV para ambos os corantes pode ser atribuída a transições do tipo $n-\sigma^*$ ou $\pi-\pi^*$. Uma característica inerente ao corante SA-59 é que, para uma mesma concentração, este possui maior intensidade de absorção que a QNZ, indicando que os grupos auxocrômicos, $-NHR$, promovem maior extensão na conjugação dos elétrons na molécula.

5.3. Avaliação da estabilidade oxidativa

A estabilidade de estocagem de um combustível pode ser definida pela sua resistência a mudanças físicas e químicas, a qual ocorre devido à interação com o meio [90]. Essa estabilidade depende da interação com compostos sulfurosos, nitrogenados, dienos e oxigênio, podendo levar à formação de sedimentos e alterações na cor do biocombustível, influenciados pelo tipo e quantidade de materiais instáveis presentes [7].

Com o objetivo de avaliar a estabilidade oxidativa ou sua susceptibilidade à oxidação as amostras de biodiesel B100, contendo os aditivos TBHQ, BHT, PG, QNZ, SA-59 e a amostra controle, foram realizadas testes de oxidação acelerada em estufa a uma temperatura de 85 e 110 °C em um período de 62 e 48 horas, respectivamente. A temperatura está diretamente ligada aos processos de degradação, assim o aumento da temperatura favorece as reações de oxidação, portanto para avaliar a influência da temperatura nos processos de oxidação das amostras de biodiesel, decidiu-se fazer estudos a uma temperatura de 85 e 110 °C. Este processo de degradação forçada foi realizado no intuito de alcançar uma simulação da deterioração do biodiesel como quando analisados com o uso do equipamento Rancimat[®]. Inicialmente, para testar o sinergismo avaliou-se as principais propriedades físico-químicas para as amostras de biodiesel aditivadas com as diferentes combinações e proporções, comparando os resultados com amostras controle – isentas de aditivos – e também com amostras aditivadas com os respectivos componentes adicionados individualmente. Neste caso, utilizou-se as metodologias analíticas clássicas de titulação, tais como ácido-base para

determinar o índice de acidez e de oxido-redução para determinar o índice de peróxido, e para a comprovação dos resultados, também 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.

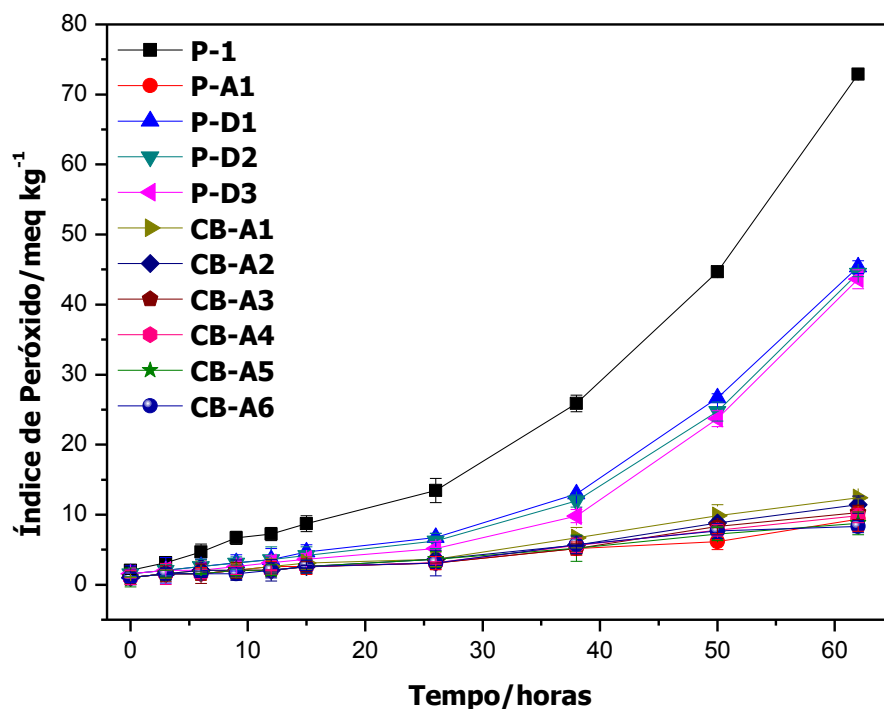
5.3.1. Estudos de estabilidade com amostras aditivadas com a combinação QNZ e BHT

5.3.1.1. Índice de Peróxido (PI)

Os resultados obtidos para o índice de peróxidos (IP) durante o monitoramento da degradação das amostras aditivadas com QNZ e BHT, expresso em miliequivalente por kg de amostra, são apresentados nas Figuras 16 e 17 para temperatura de 85 e 110 °C, respectivamente. No tempo 0, praticamente não houve a formação de peróxidos em nenhuma das amostras, provavelmente, por não ter ocorrido a formação de radicais oriundo do rompimento da ligação do hidrogênio do carbono insaturado. Conseqüentemente, não ocorreu a reação deste radical com o oxigênio e com isso não formou os radicais peróxidos, produtos primários da degradação, mantendo-se desta forma o número de insaturações presentes, inicialmente, nas moléculas.

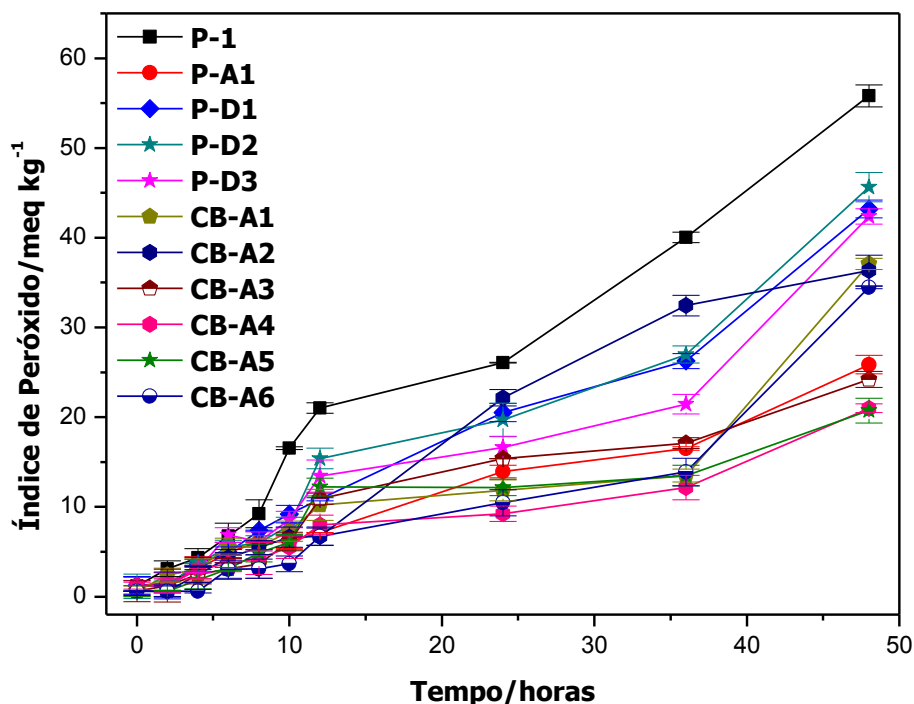
A amostra controle (P-1) isenta dos aditivos de interesse, apresentou uma maior susceptibilidade aos processos oxidativos com o tempo de armazenagem, para ambas as temperaturas de estudo, ou seja, 85 e 110 °C. O valor observado foi superior a 70 meq kg⁻¹, após 62 horas de armazenamento a 85 °C, o que é considerado significativamente elevado para o biocombustível. Nos estudo realizados a uma temperatura de 110 °C, o valo de IP observado foi superior a 50 meq kg⁻¹, após 48 horas de armazenamento, sendo este valor diferente considerando-se o resultado anterior quando a mesma amostra foi submetida a uma temperatura de 85 °C. O índice de peróxido resulta da formação e decomposição dos peróxidos formados pela degradação do biodiesel, no qual cada reação apresenta velocidades diferentes de acordo com a temperatura. Desta forma, a diminuição do índice de peróxido a 110 °C deve-se ao fato que as reações de decomposição dos peróxidos são favorecidas a temperaturas mais elevadas, tornando-se mais rápidas do que as reações de formação dos mesmos, conseqüentemente, essa diminuição do IP pode ser sinônimo de uma degradação pronunciada do biocombustível.

Figura 16 – Variação do índice de peróxido das amostras de biodiesel de soja contendo: controle (P-1), BHT 500 mg kg⁻¹ (P-A1), QNZ 10 mg kg⁻¹ (P-D1), QNZ 25 mg kg⁻¹ (P-D2), QNZ 50 mg kg⁻¹ (P-D3), BHT 50 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹ (CB-A1), BHT 50 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹ (CB-A2), BHT 50 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹ (CB-A3), BHT 100 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹ (CB-A4), BHT 100 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹ (CB-A5) e BHT 100 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹ (CB-A6), analisadas em um período de 62 horas sob degradação acelerada em estufa a 85 °C.



Na Figura 16, observa-se que o biodiesel acrescido de QNZ nas concentrações de 10 mg kg⁻¹ (P-D1), 25 mg kg⁻¹ (P-D2) e 50 mg kg⁻¹ (P-D3) apresentou comportamento intermediário em relação a amostra controle (P-1) e as demais amostras aditivadas, mantendo-se constante até aproximadamente 15 horas. Em seguida, verifica-se um aumento significativo do índice de peróxido até às 62 horas, indicando que o aditivo (QNZ) apresenta uma menor eficiência antioxidante, quando adicionado individualmente ao biodiesel. Para a amostra contendo 500 mg kg⁻¹ de BHT (P-A1) e as combinações contendo BHT e QNZ nas concentrações de 50 mg kg⁻¹ e 10 mg kg⁻¹ (CB-A1), 50 mg kg⁻¹ e 25 mg kg⁻¹ (CB-A2), 50 mg kg⁻¹ e 50 mg kg⁻¹ (CB-A3), 100 mg kg⁻¹ e 10 mg kg⁻¹ (CB-A4), 100 mg kg⁻¹ e 25 mg kg⁻¹ (CB-A5) e 100 mg kg⁻¹ e 50 mg kg⁻¹ (CB-C6), respectivamente, mantiveram-se o IP constantes até as primeiras 26 horas de estudo, seguido de um leve aumento no IP até 62 horas. Entretanto, este aumento não é considerado significativo, pois os valores para o IP situaram-se abaixo de 10 meq kg⁻¹, assim, as combinações demonstram efeito sinérgico satisfatório.

Figura 17 – Variação do índice de peróxido das amostras de biodiesel de soja contendo: controle (P-1), BHT 500 mg kg⁻¹ (P-A1), QNZ 10 mg kg⁻¹ (P-D1), QNZ 25 mg kg⁻¹ (P-D2), QNZ 50 mg kg⁻¹ (P-D3), BHT 50 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹ (CB-A1), BHT 50 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹ (CB-A2), BHT 50 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹ (CB-A3), BHT 100 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹ (CB-A4), BHT 100 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹ (CB-A5) e BHT 100 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹ (CB-A6), analisadas em um período de 48 horas sob degradação acelerada em estufa a 110 °C.



Observa-se que, para os estudos de estabilidade a 110 °C (Figura 17), o biodiesel acrescido de QNZ nas concentrações de 10 mg kg⁻¹ (P-D1), 25 mg kg⁻¹ (P-D2) e 50 mg kg⁻¹ (P-D3) também apresentou comportamento intermediário em relação a amostra controle (P-1) e as demais amostras aditivadas. Contudo, houve um pequeno aumento no IP para as primeiras 6 horas, seguido de um aumento significativo nestes valores até 48 horas, alcançando 45 meq kg⁻¹ nesse período de degradação forçada. Novamente, estas variações no IP e o aumento durante o período de exposição a altas temperaturas comprovam a ineficiência deste aditivo quando adicionado individualmente ao biodiesel.

A amostra contendo 500 mg kg⁻¹ de BHT (P-A1) e as combinações contendo BHT e QNZ nas concentrações de 50 mg kg⁻¹ e 10 mg kg⁻¹ (CB-A1), 50 mg kg⁻¹ e 25 mg kg⁻¹ (CB-A2), 50 mg kg⁻¹ e 50 mg kg⁻¹ (CB-A3), 100 mg kg⁻¹ e 10 mg kg⁻¹ (CB-A4), 100 mg kg⁻¹ e 25 mg kg⁻¹ (CB-A5) e 100 mg kg⁻¹ e 50 mg kg⁻¹ (CB-C6), respectivamente, apresentaram um pequeno aumento nos valores de IP até as primeiras 8 horas de estocagem sob termodegradação. Todavia, este aumento foi considerável nas 48 horas seguintes. As combinações CB-A3, CB-A4 e CB-A5 foram aquelas que apresentaram menores índices de

peróxido, cujos valores foram semelhantes aos obtidos para a amostra controle (P-A1), com valores abaixo de 27 meq kg^{-1} durante as 48 horas de armazenamento. Contudo, há de enfatizar-se que houve um aumento significativo no IP para as amostras aditivadas com as combinações contendo o BHT. Este aumento pode ser relacionado a baixa estabilidade do antioxidante BHT a temperaturas mais elevadas, pois como observado na Figura 9, nos estudos de termodegradação, os processos de decomposição e/ou volatilização iniciam-se a uma temperatura de $85 \text{ }^\circ\text{C}$.

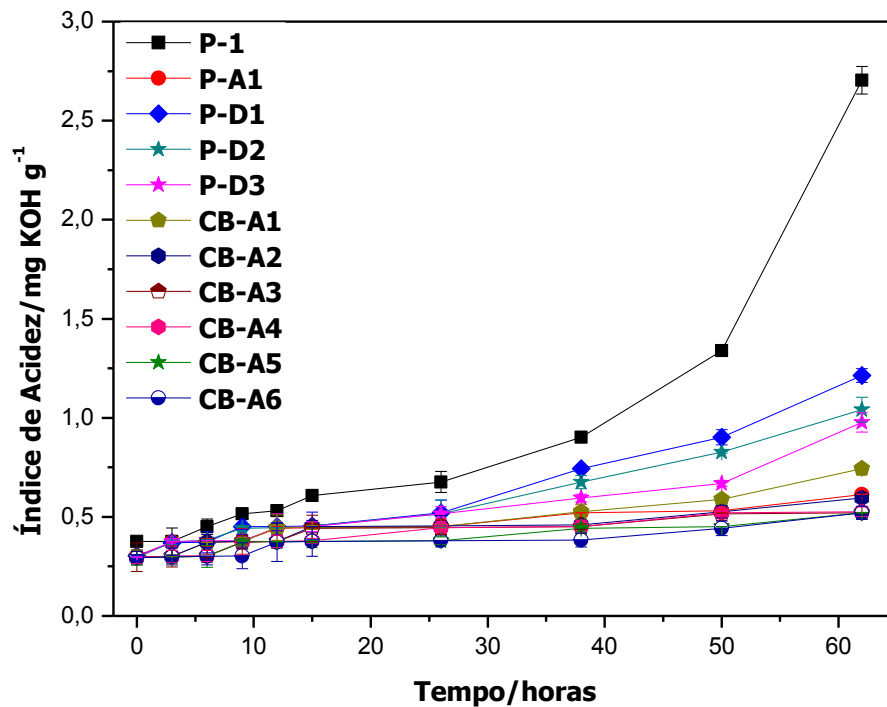
5.3.1.2. Índice de acidez (IA)

Com os estudos do índice de acidez é possível estimar o estado de conservação do biodiesel, cujo índice é definido como a massa (mg) de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos livres em um grama de amostra. Portanto, quanto maior o índice de acidez, maior a oxidação do biodiesel.

Nos estudos realizados visando encontrar os valores do índice de acidez (Figura 18 e 19), foram observados que estes apresentaram abaixo de $0,37 \text{ mg KOH g}^{-1}$ para todas as amostras armazenadas em 85 e $110 \text{ }^\circ\text{C}$ no tempo 0. De acordo com as especificações vigentes, estes valores estão dentro do limite permitido para o uso do biodiesel como combustível e, ademais, corroboram com os resultados dos estudos do IP, nos quais foi sugerida a formação de produtos primários durante o processo oxidativo descritos na Figura 16 e 17.

Para a amostra utilizada como controle (P-1), verifica-se que houve um aumento do valor do IA com o tempo de estocagem, chegando a $2,7 \text{ mg KOH g}^{-1}$ nas primeiras 62 horas de armazenagem a $85 \text{ }^\circ\text{C}$. Além disso, observou-se que após 48 horas de armazenagem a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ o IA atingiu um valor de $5,0 \text{ mg KOH g}^{-1}$. Em todos estes casos, o uso do biodiesel como combustível não é viável, pois o IA ultrapassa o limite de $0,5 \text{ mg KOH g}^{-1}$ que é o valor especificado pela legislação Brasileira vigente. Igualmente, este aumento no valor do índice de acidez a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ está diretamente relacionado com a diminuição dos valores observados no estudo do IP e apresentados na Figura 17, na qual mostra que, possivelmente, após a formação dos produtos primários (peróxidos e hidroperóxidos) decorrente do processo oxidativo, estes reagem entre si para formar os produtos secundários de oxidação. Dentre os vários produtos secundários de oxidação possíveis, os voláteis como os aldeídos e as cetonas, são os responsáveis pelo grande aumento no valor do IA.

Figura 18 – Variação do índice de acidez das amostras de biodiesel de soja contendo: controle (P-1), BHT 500 mg kg⁻¹ (P-A1), QNZ 10 mg kg⁻¹ (P-D1), QNZ 25 mg kg⁻¹ (P-D2), QNZ 50 mg kg⁻¹ (P-D3), BHT 50 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹ (CB-A1), BHT 50 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹ (CB-A2), BHT 50 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹ (CB-A3), BHT 100 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹ (CB-A4), BHT 100 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹ (CB-A5) e BHT 100 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹ (CB-A6), analisadas em um período de 62 horas sob degradação acelerada em estufa a 85 °C.

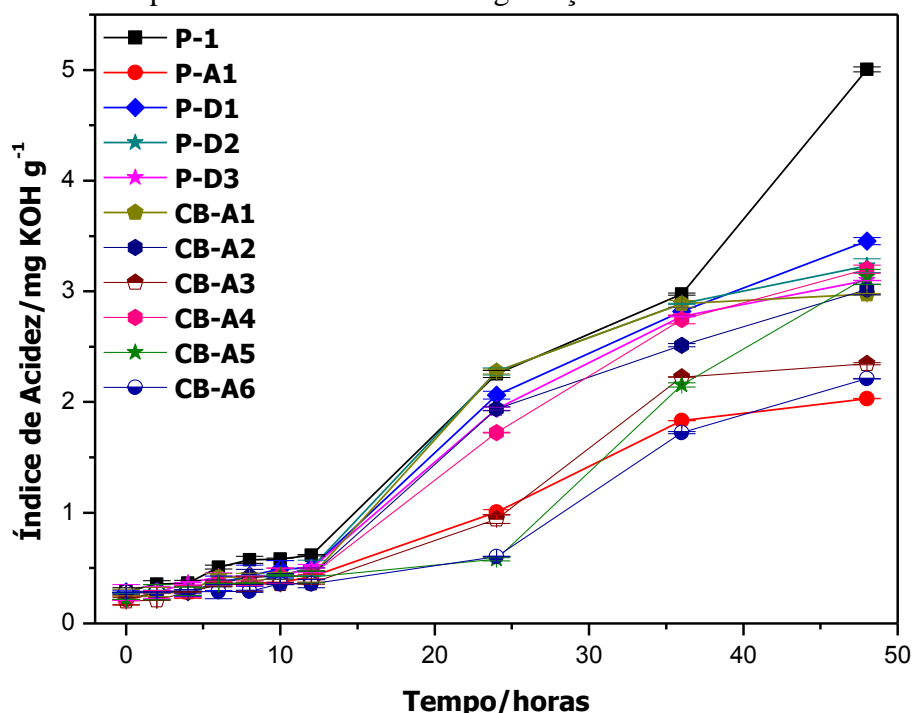


Na Figura 18, observa-se que, nas primeiras 26 horas, o biodiesel acrescido de QNZ nas concentrações de 10 mg kg⁻¹ (P-D1), 25 mg kg⁻¹ (P-D2) e 50 mg kg⁻¹ (P-D3) apresentou comportamento intermediário em relação a amostra controle, P-1, e as demais amostras aditivadas. Este comportamento manteve-se constante e abaixo do limite exigido pela legislação, contudo, foi seguido de um pequeno aumento no IA até às 62 horas de armazenamento. Assim, novamente, este aditivo indica grande ineficiência quando adicionado individualmente ao biodiesel e, seu uso nestas condições não fornece a estabilidade desejada para o uso deste como um biocombustível.

A amostra contendo 500 mg kg⁻¹ de BHT (P-A1) e a combinação contendo BHT e QNZ nas concentrações de 50 mg kg⁻¹ e 10 mg kg⁻¹ (CB-A1), mantiveram-se com valores de IA abaixo de 0,5 mg KOH/g até, aproximadamente, 38 horas de estudo. Ademais, as combinações contendo BHT e QNZ nas concentrações de 50 mg kg⁻¹ e 25 mg kg⁻¹ (CB-A2), 50 mg kg⁻¹ e 50 mg kg⁻¹ (CB-A3), apresentaram uma pequena melhora na estabilidade, mantendo-se abaixo do limite especificado até 50 horas de estudo. Por sua vez, as combinações contendo 100 mg kg⁻¹ e 10 mg kg⁻¹ (CB-A4), 100 mg kg⁻¹ e 25 mg kg⁻¹ (CB-A5) e 100 mg kg⁻¹ e 50 mg kg⁻¹ (CB-C6) de BHT e QNZ, respectivamente, forneceram valores de

IA sempre abaixo de $0,5 \text{ mg KOH g}^{-1}$ durante as 62 horas de estudo, portanto, dentro das especificações Brasileira.

Figura 19 – Variação do índice de acidez das amostras de biodiesel de soja contendo: controle (P-1), BHT 500 mg kg^{-1} (P-A1), QNZ 10 mg kg^{-1} (P-D1), QNZ 25 mg kg^{-1} (P-D2), QNZ 50 mg kg^{-1} (P-D3), BHT 50 mg kg^{-1} com QNZ 10 mg kg^{-1} (CB-A1), BHT 50 mg kg^{-1} com QNZ 25 mg kg^{-1} (CB-A2), BHT 50 mg kg^{-1} com QNZ 50 mg kg^{-1} (CB-A3), BHT 100 mg kg^{-1} com QNZ 10 mg kg^{-1} (CB-A4), BHT 100 mg kg^{-1} com QNZ 25 mg kg^{-1} (CB-A5) e BHT 100 mg kg^{-1} com QNZ 50 mg kg^{-1} (CB-A6), analisadas em um período de 48 horas sob degradação acelerada em estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$.



Para os testes realizados em temperatura de $110 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 19), o biodiesel acrescido de QNZ nas concentrações de 10 mg kg^{-1} (P-D1), 25 mg kg^{-1} (P-D2) e 50 mg kg^{-1} (P-D3) também apresentou comportamento intermediário em relação a amostra controle (P-1) e as demais amostras aditivadas, mantendo-se praticamente constante, até aproximadamente 12 horas, e abaixo do limite exigido pela legislação. Após as primeiras 12 horas de análise, verifica-se que este comportamento muda consideravelmente e o IA teve um ligeiro aumento até às 62 horas de armazenamento. No entanto, em todo este período de termodegradação, os valores de IA obtidos e reunidos na Figura 19, revelam que estes são sempre menores do que o obtido para a amostra controle (P-1) e próximo ao registrado para o padrão de referência BHT (P-A1). Isto evidencia que, mesmo em baixíssima concentração, este aditivo quando combinado com antioxidante convencional, e incorporado ao biodiesel pode proporcionar a sua estabilização com desempenho semelhante ao próprio BHT adicionado em alta concentração.

Para o padrão de referência BHT (P-A1), na concentração de 500 mg kg^{-1} e as combinações contendo BHT e QNZ nas concentrações de 50 mg kg^{-1} e 10 mg kg^{-1} (CB-A1), 50 mg kg^{-1} e 25 mg kg^{-1} (CB-A2), 50 mg kg^{-1} e 50 mg kg^{-1} (CB-A3) e 100 mg kg^{-1} e 10 mg kg^{-1} (CB-A4), respectivamente, nas primeiras 12 horas de estudo, apresentaram valores de IA inferiores ao limite especificado pela ANP. Porém, foram as combinações CB-A5 e CB-A6 as mais eficientes de modo a fornecer maior resistência à oxidação ao biodiesel, cujos valores de IA foram abaixo de $0,5 \text{ mg KOH g}^{-1}$ durante as 24 horas de armazenamento sob temperatura de $110 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.3.1.3. Estudos de estabilidade oxidativa em Rancimat[®]

Resultados comparativos foram obtidos por determinação do período de indução usando o método Rancimat[®] (EN 14112), cujo método é aceito como padrão para análise da estabilidade oxidativa de óleos e também de biodiesel. Estes resultados foram de fundamental importância para confirmação da eficiência dos aditivos e das combinações propostas na prevenção da degradação do biodiesel sob testes de degradação acelerada, a altas temperaturas, avaliada com os testes do IP e IA.

Na Tabela 7 são mostrados os períodos de indução obtidos por análise em Rancimat[®] do biodiesel do óleo de soja com os aditivos QNZ e BHT. De acordo com a Tabela 7 observa-se que a amostra isenta de aditivo apresentou menor período de indução (PI), sendo seguido pelas amostras contendo QNZ em diferentes concentrações, o que indica que tal aditivo exerce atividade quando acrescido ao biocombustível. Entretanto, estes valores não são satisfatórios e eficientes o suficiente para elevar o PI a um valor superior às 6 horas, que é o tempo mínimo especificado pela ANP. Todas as combinações e o BHT apresentaram período de indução maior que o limite estabelecido, o qual está concordante com os resultados obtidos pelos testes de degradação acelerada e avaliados pelo IP e IA.

Tabela 7 - Determinação do período de indução (PI) para as amostras de biodiesel de soja contendo QNZ e BHT analisadas pelo método Rancimat[®] a 110 °C.

Amostra de biodiesel de soja	Período de Indução (horas)
P-1	3,7
P-A1	7,0
P-D1	4,7
P-D2	4,9
P-D3	4,7
CB-A1	6,5
CB-A2	6,6
CB-A3	6,6
CB-A4	6,4
CB-A5	7,0
CB-A6	6,8

P-1: controle; **P-A1:** BHT 500 mg kg⁻¹; **P-D1:** QNZ 10 mg kg⁻¹; **P-D2:** QNZ 25 mg kg⁻¹; **P-D3:** QNZ 50 mg kg⁻¹; **CB-A1:** BHT 50 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹; **CB-A2:** BHT 50 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹; **CB-A3:** BHT 50 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹; **CB-A4:** BHT 100 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹; **CB-A5:** BHT 100 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹; **CB-A6:** BHT 100 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹.

5.3.2. Estudos de estabilidade para amostras aditivadas com a combinação QNZ e PG

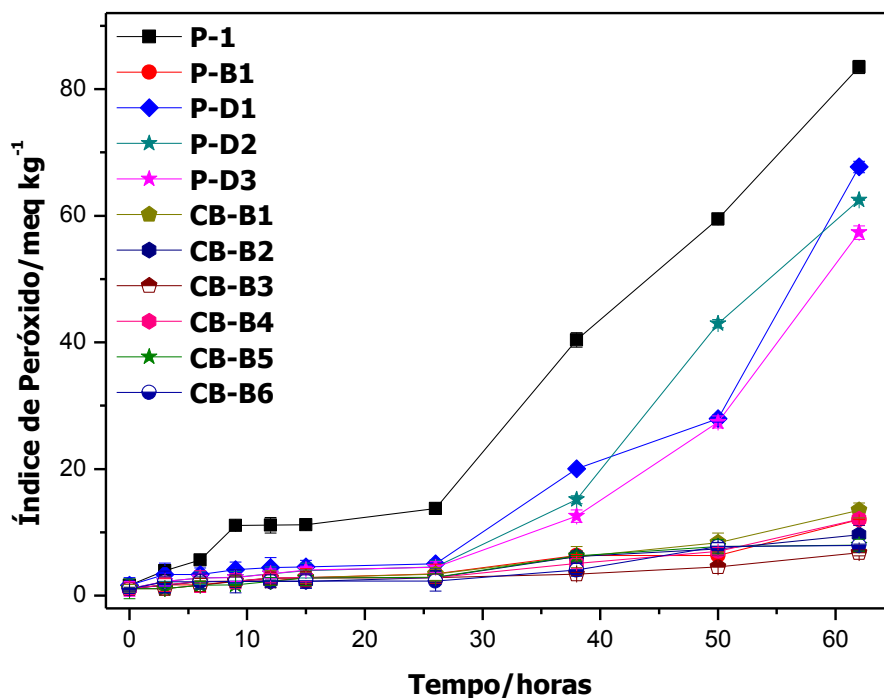
5.3.2.1. Índice de Peróxido (IP)

Os resultados obtidos para o IP durante o monitoramento da degradação das amostras aditivadas com QNZ e PG estão apresentados na Figura 20 e 21 para temperatura de 85 e 110 °C, respectivamente. No tempo 0, praticamente não houve a formação de peróxidos em nenhuma das amostras, provavelmente, como mencionado anteriormente, por não ter ocorrido a formação de radicais. Notavelmente, a amostra controle (P-1) apresentou maior susceptibilidade aos processos oxidativos com o tempo de armazenagem, para ambas as temperaturas de termodegradação. O valor observado foi superior a 80 meq kg⁻¹, após 62 horas de armazenamento a 85 °C, o que é considerado elevado para o biocombustível. Para os estudos realizados a uma temperatura de 110 °C, o valor de IP observado foi superior a 78 meq kg⁻¹, após 36 horas de armazenamento, tendo um decréscimo em 48 horas.

Como mencionado anteriormente, o IP resulta da formação e decomposição dos peróxidos formados pela degradação do biodiesel. Assim, a diminuição do IP a uma temperatura de 110 °C, possivelmente, deve-se ao favorecimento das reações de

decomposição dos peróxidos para a formação dos produtos secundários dos processos oxidativos do biodiesel, como consequência, o aumento nos valores de índice de acidez.

Figura 20 – Variação do índice de peróxido das amostras de biodiesel de soja contendo: controle (P-1), PG 500 mg kg⁻¹ (P-B1), QNZ 10 mg kg⁻¹ (P-D1), QNZ 25 mg kg⁻¹ (P-D2), QNZ 50 mg kg⁻¹ (P-D3), PG 50 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹ (CB-B1), PG 50 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹ (CB-B2), PG 50 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹ (CB-B3), PG 100 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹ (CB-B4), PG 100 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹ (CB-B5) e PG 100 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹ (CB-B6), analisadas em um período de 62 horas sob degradação acelerada em estufa a 85 °C.

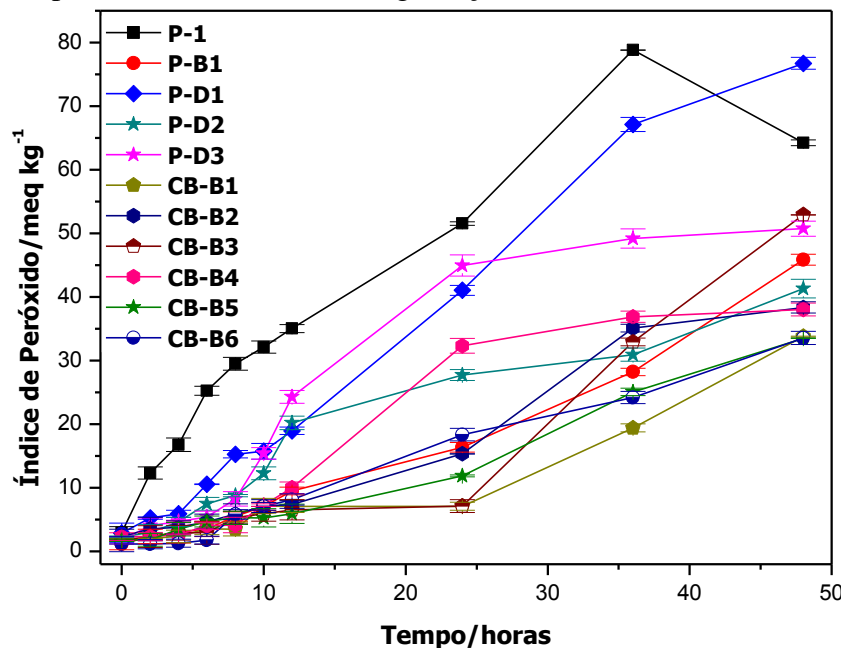


Na Figura 20, observa-se que o biodiesel aditivado apenas com a QNZ nas concentrações de 10 mg kg⁻¹ (P-D1), 25 mg kg⁻¹ (P-D2) e 50 mg kg⁻¹ (P-D3) apresentou comportamento intermediário em relação a amostra controle (P-1) e as demais amostras aditivadas nas diferentes combinações. Neste caso, o IP manteve-se constante até aproximadamente 26 horas, seguido de um aumento pronunciado até às 62 horas de termodegradação.

A amostra do padrão de referência contendo 500 mg kg⁻¹ de PG (P-B1) e as combinações contendo PG e QNZ nas concentrações de 50 mg kg⁻¹ e 10 mg kg⁻¹ (CB-B1), 50 mg kg⁻¹ e 25 mg kg⁻¹ (CB-B2), 50 mg kg⁻¹ e 50 mg kg⁻¹ (CB-B3), 100 mg kg⁻¹ e 10 mg kg⁻¹ (CB-B4), 100 mg kg⁻¹ e 25 mg kg⁻¹ (CB-B5) e 100 mg kg⁻¹ e 50 mg kg⁻¹ (CB-B6), respectivamente, mantiveram-se seus valores de IP praticamente constantes até aproximadamente 26 horas de estudo. Todavia, após as primeiras 26 horas de estudos, o IP foi seguido de um leve aumento até 62 horas, entretanto, este aumento não foi acentuado e

permaneceu abaixo de 10 meq kg^{-1} em todo o intervalo de tempo. Ademais, nota-se que as combinações CB-B2, CB-B3, CB-B5 e CB-B6 foram mais efetivas na inibição da formação dos peróxidos quando comparadas com a amostra padrão (P-B1).

Figura 21 – Variação do índice de peróxido das amostras de biodiesel de soja contendo: controle (P-1), PG 500 mg kg^{-1} (P-B1), QNZ 10 mg kg^{-1} (P-D1), QNZ 25 mg kg^{-1} (P-D2), QNZ 50 mg kg^{-1} (P-D3), PG 50 mg kg^{-1} com QNZ 10 mg kg^{-1} (CB-B1), PG 50 mg kg^{-1} com QNZ 25 mg kg^{-1} (CB-B2), PG 50 mg kg^{-1} com QNZ 50 mg kg^{-1} (CB-B3), PG 100 mg kg^{-1} com QNZ 10 mg kg^{-1} (CB-B4), PG 100 mg kg^{-1} com QNZ 25 mg kg^{-1} (CB-B5) e PG 100 mg kg^{-1} com QNZ 50 mg kg^{-1} (CB-B6), analisadas em um período de 48 horas sob degradação acelerada em estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$.



Para os estudos de estabilidade oxidativa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 21), o biodiesel acrescido de QNZ nas concentrações de 10 mg kg^{-1} (P-D1), 25 mg kg^{-1} (P-D2) e 50 mg kg^{-1} (P-D3) também apresentou comportamento intermediário em relação a amostra controle (P-1) e as demais amostras aditivadas. Entretanto, houve um pequeno aumento no IP para as primeiras 4 horas, seguida de um aumento significativo nos valores de índice de peróxido até 48 horas, chegando até a 75 meq kg^{-1} .

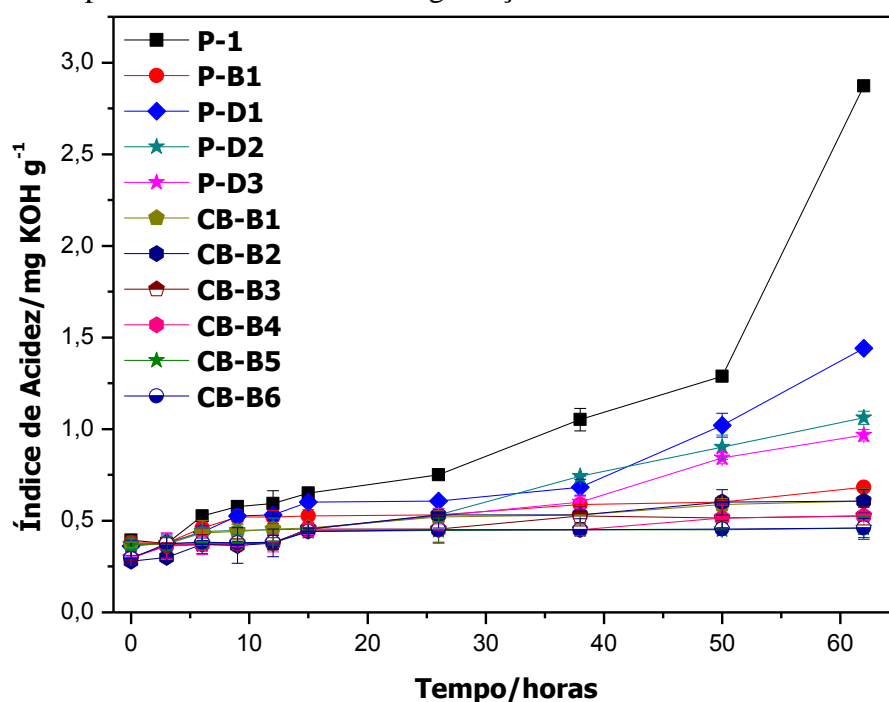
A amostra contendo o padrão de referência PG (P-B1) na concentração de 500 mg kg^{-1} e as combinações contendo PG e QNZ nas concentrações de 50 mg kg^{-1} e 10 mg kg^{-1} (CB-B1), 50 mg kg^{-1} e 25 mg kg^{-1} (CB-B2), 50 mg kg^{-1} e 50 mg kg^{-1} (CB-B3), 100 mg kg^{-1} e 10 mg kg^{-1} (CB-B4), 100 mg kg^{-1} e 25 mg kg^{-1} (CB-B5) e 100 mg kg^{-1} e 50 mg kg^{-1} (CB-B6), respectivamente, apresentaram um pequeno aumento nos valores de IP até as 12 horas, seguido de um aumento considerável nos valores de IP até as 48 horas de estudo. Dentre as combinações estudadas, a combinação CB-B3 apresentou valores de IP superiores a amostra contendo PG (P-B1), desta forma, esta combinação possui menor efetividade na estabilização

do biodiesel quando comparada as outras combinações, as quais apresentaram IP abaixo de 39 meq/kg durante as 48 horas de armazenamento.

5.3.2.2. Índice de acidez (IA)

Os valores do índice de acidez (Figura 22 e 23) estão abaixo de $0,37 \text{ mg KOH g}^{-1}$ para todas as amostras armazenadas em 85 e 110 °C no tempo 0, valores estes dentro das especificações para o uso do biodiesel como combustível. Nos resultados obtidos para o IA reportados, verifica-se que a amostra isenta de aditivos (controle, P-1) aumentou o valor deste índice com o tempo de estocagem chegando a $2,8 \text{ mg KOH g}^{-1}$ com 62 horas de armazenagem a 85 °C. Este aumento foi ainda mais significativo após 48 horas de armazenagem sob temperatura de 110 °C, cujo valor do IA foi de $5,3 \text{ mg KOH g}^{-1}$. Nestes dois casos, os valores para o IA estão totalmente fora das especificações Brasileira, abaixo de $0,5 \text{ mg KOH g}^{-1}$, de modo que o uso deste biodiesel como combustível seria inapropriado.

Figura 22 – Variação do índice de acidez das amostras de biodiesel de soja contendo: controle (P-1), PG 500 mg kg^{-1} (P-B1), QNZ 10 mg kg^{-1} (P-D1), QNZ 25 mg kg^{-1} (P-D2), QNZ 50 mg kg^{-1} (P-D3), PG 50 mg kg^{-1} com QNZ 10 mg kg^{-1} (CB-B1), PG 50 mg kg^{-1} com QNZ 25 mg kg^{-1} (CB-B2), PG 50 mg kg^{-1} com QNZ 50 mg kg^{-1} (CB-B3), PG 100 mg kg^{-1} com QNZ 10 mg kg^{-1} (CB-B4), PG 100 mg kg^{-1} com QNZ 25 mg kg^{-1} (CB-B5) e PG 100 mg kg^{-1} com QNZ 50 mg kg^{-1} (CB-B6), analisadas em um período de 62 horas sob degradação acelerada em estufa a 85 °C.

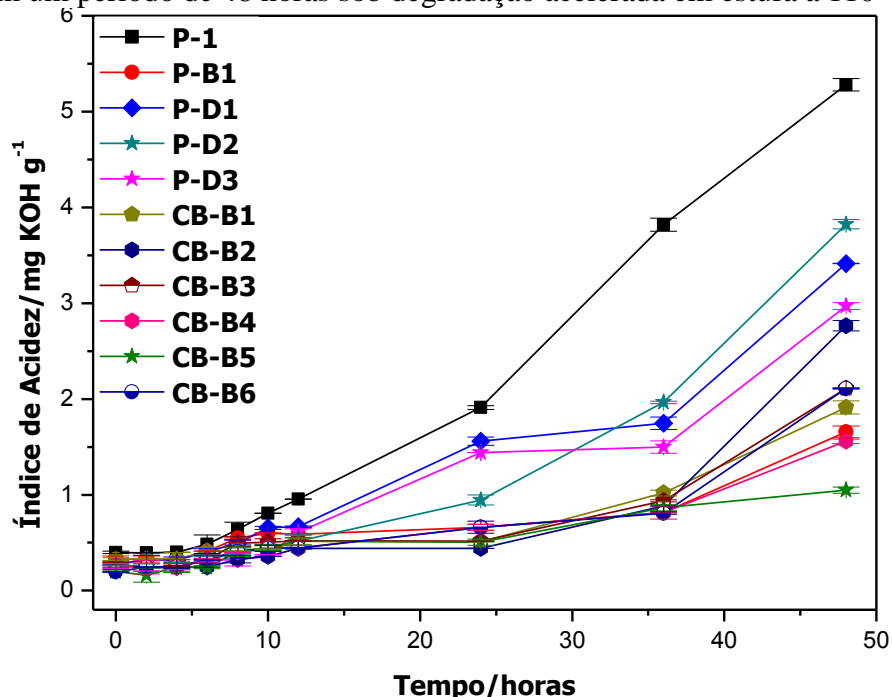


Na Figura 22, observa-se que o biodiesel acrescido apenas da QNZ nas concentrações de 10 mg kg^{-1} (P-D1), 25 mg kg^{-1} (P-D2) e 50 mg kg^{-1} (P-D3) apresentou, novamente, um comportamento intermediário em relação a amostra controle (P-1) e as demais amostras

aditivadas. Neste caso, o IA manteve-se constante e abaixo do limite exigido pela legislação até aproximadamente 26 horas, seguido de um pequeno aumento até às 62 horas de armazenamento. Estes testes também corroboram com os dados obtidos para o estudo do IP, sendo indicativo de que a QNZ apresenta menor efeito estabilizante quando adicionada individualmente ao biodiesel e, seu uso individual é inapropriado para a estabilização deste biocombustível.

A amostra contendo 500 mg kg^{-1} de PG (P-B1) apresentou valores de IA inferiores ao limite estipulado pela ANP até 15 horas de armazenamento, seguido de um pequeno aumento até 62 horas. As combinações contendo PG e QNZ nas concentrações de 50 mg kg^{-1} e 10 mg kg^{-1} (CB-B1), 50 mg kg^{-1} e 25 mg kg^{-1} (CB-B2), 50 mg kg^{-1} e 50 mg kg^{-1} (CB-B3) e 100 mg kg^{-1} e 10 mg kg^{-1} (CB-B4) apresentaram valores de IA abaixo de $0,5 \text{ mg KOH/g}$ até, aproximadamente, 30, 26, 38 e 50 horas, respectivamente. Entretanto, foram as combinações contendo 100 mg kg^{-1} e 25 mg kg^{-1} (CB-B5) e 100 mg kg^{-1} e 50 mg kg^{-1} (CB-B6) de PG e QNZ, respectivamente, mais efetivas, pois forneceram valores de IA abaixo $0,5 \text{ mg KOH g}^{-1}$ durante as 62 horas de estudo.

Figura 23 – Variação do índice de acidez das amostras de biodiesel de soja contendo: controle (P-1), PG 500 mg kg^{-1} (P-B1), QNZ 10 mg kg^{-1} (P-D1), QNZ 25 mg kg^{-1} (P-D2), QNZ 50 mg kg^{-1} (P-D3), PG 50 mg kg^{-1} com QNZ 10 mg kg^{-1} (CB-B1), PG 50 mg kg^{-1} com QNZ 25 mg kg^{-1} (CB-B2), PG 50 mg kg^{-1} com QNZ 50 mg kg^{-1} (CB-B3), PG 100 mg kg^{-1} com QNZ 10 mg kg^{-1} (CB-B4), PG 100 mg kg^{-1} com QNZ 25 mg kg^{-1} (CB-B5) e PG 100 mg kg^{-1} com QNZ 50 mg kg^{-1} (CB-B6), analisadas em um período de 48 horas sob degradação acelerada em estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$.



Para os testes realizados a 110 °C (Figura 23), o biodiesel acrescido apenas de QNZ nas concentrações de 10 mg kg⁻¹ (P-D1), 25 mg kg⁻¹ (P-D2) e 50 mg kg⁻¹ (P-D3) apresentou, novamente, comportamento intermediário em relação a amostra controle (P-1) e as demais amostras aditivadas, mantendo-se constante e abaixo do limite exigido pela legislação até aproximadamente 7 horas, seguida de um acentuado aumento no índice de acidez até as 48 horas de armazenamento.

A amostra contendo 500 mg kg⁻¹ de PG (P-B1) apresentou valores de IA inferiores ao limite estipulado pela ANP até as primeiras 10 horas de armazenamento, seguido de um aumento, principalmente, após 36 horas de termodegradação. As combinações contendo PG e QNZ nas concentrações de 50 mg kg⁻¹ e 10 mg kg⁻¹ (CB-B1), 50 mg kg⁻¹ e 25 mg kg⁻¹ (CB-B2), 50 mg kg⁻¹ e 50 mg kg⁻¹ (CB-B3), 100 mg kg⁻¹ e 10 mg kg⁻¹ (CB-B4), 100 mg kg⁻¹ e 25 mg kg⁻¹ (CB-B5) e 100 mg kg⁻¹ e 50 mg kg⁻¹ (CB-B6) apresentaram valores de IA abaixo de 0,5 mg KOH g⁻¹ até, aproximadamente, 24 horas, tendo um pequeno aumento nos valores de acidez a partir de 26 horas.

5.3.2.3. Estudos de estabilidade oxidativa em Rancimat[®]

Na Tabela 8 são mostrados os períodos de indução obtidos por análise em Rancimat[®] do biodiesel de óleo de soja com os aditivos QNZ e PG. De acordo com a Tabela 8 observa-se que a amostra isenta de aditivo apresentou menor período de indução (PI), seguida pelas amostras contendo apenas a QNZ. Estes resultados indicam que este aditivo exerce atividade antioxidante quando acrescido ao biocombustível, não sendo eficiente o suficiente para elevar o PI a um valor superior às 6 horas determinadas pela ANP. Contudo, todas as amostras contendo as combinações apresentaram período de indução superior ao limite estabelecido pela resolução Brasileira e também superior ao obtido para a amostra padrão P-B1, sendo estes concordantes com os resultados obtidos pelos testes de degradação acelerada e apresentados nas Figuras 20, 21, 22 e 23.

Nestes estudos, novamente, foi observado que o aditivo alternativo (QNZ) quando adicionado individualmente ao biodiesel não proporcionou efeito estabilizante desejado. Todavia, quando este foi incorporado ao biodiesel em forma de combinação com um antioxidante convencional, mesmo em baixíssima concentração, proporcionou maior eficiência na estabilização com desempenho superior ao próprio antioxidante convencional (PG), cuja concentração do mesmo foi de 500 mg kg⁻¹.

Tabela 8 - Determinação do período de indução (PI) para as amostras de biodiesel de soja contendo QNZ e PG analisadas pelo método Rancimat® a 110 °C.

Amostra de biodiesel de soja	Período de Indução (horas)
P-1	3,7
P-B1	10,0
P-D1	4,7
P-D2	4,9
P-D3	4,7
CB-B1	12,7
CB-B2	12,6
CB-B3	12,8
CB-B4	13,3
CB-B5	13,4
CB-B6	13,7

P-1: controle; **P-B1:** PG 500 mg kg⁻¹; **P-D1:** QNZ 10 mg kg⁻¹; **P-D2:** QNZ 25 mg kg⁻¹; **P-D3:** QNZ 50 mg kg⁻¹; **CB-B1:** PG 50 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹; **CB-B2:** PG 50 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹; **CB-B3:** PG 50 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹; **CB-B4:** PG 100 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹; **CB-B5:** PG 100 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹; **CB-B6:** PG 100 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹.

De acordo com as observações supramencionadas, a melhora na estabilidade oxidativa das amostras aditivadas com PG, a temperaturas mais elevadas, quando comparada as amostras aditivadas com BHT pode ser relacionada à alta estabilidade do antioxidante PG a altas temperaturas. Esta hipótese pode ser melhor avaliada, observando-se os processos de decomposição e/ou volatilização deste antioxidante mostrado anteriormente na Figura 11, no qual é nítido que o início dar-se-á a uma temperatura acima de 200 °C.

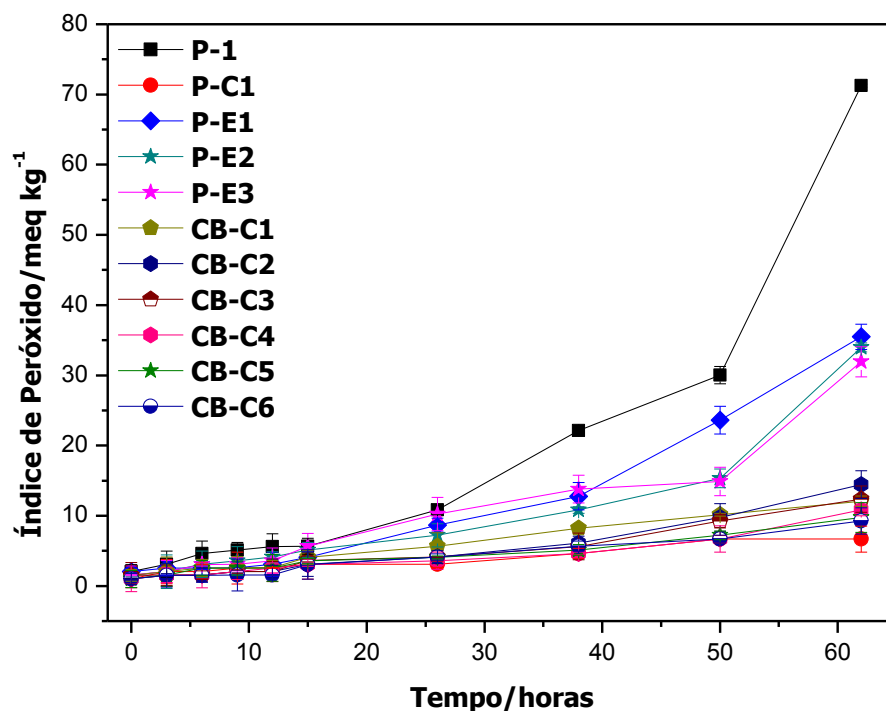
5.3.3. Estudos de estabilidade com amostras aditivadas com a combinação SA-59 e TBHQ

5.3.3.1. Índice de Peróxido (IP)

Os resultados obtidos para o IP durante o monitoramento da degradação das amostras aditivadas com SA-59 e TBHQ estão apresentados na Figura 24 e 25 para temperatura de 85 e 110 °C, respectivamente. No tempo 0, praticamente não houve a formação de peróxidos em nenhuma das amostras, provavelmente, como mencionado anteriormente, por não ter ocorrido a formação de radicais. A amostra controle (P-1), isenta de aditivos, apresentou maior

susceptibilidade aos processos oxidativos com o tempo de armazenagem, para ambas as temperaturas de estudo. O valor observado foi superior a 70 meq kg^{-1} , após 62 horas de armazenamento a $85 \text{ }^\circ\text{C}$, o que é considerado bastante elevado para o biocombustível, e para uma temperatura de $110 \text{ }^\circ\text{C}$, o valor de IP observado foi superior a 62 meq kg^{-1} , após 48 horas de armazenamento. Na Figura 27, observa-se ainda que, o biodiesel acrescido de SA-59 nas concentrações de 10 mg kg^{-1} (P-E1), 25 mg kg^{-1} (P-E2) e 50 mg kg^{-1} (P-E3) apresentou comportamento intermediário em relação a P-1 e as demais amostras aditivadas, mantendo-se constante até aproximadamente 12 horas, seguida de um aumento considerável do índice de peróxido até as 62 horas de armazenamento.

Figura 24 – Variação do índice de peróxido das amostras de biodiesel de soja contendo: controle (P-1), TBHQ 500 mg kg^{-1} (P-C1), SA-59 10 mg kg^{-1} (P-E1), SA-59 25 mg kg^{-1} (P-E2), SA-59 50 mg kg^{-1} (P-E3), TBHQ 50 mg kg^{-1} com SA-59 10 mg kg^{-1} (CB-C1), TBHQ 50 mg kg^{-1} com SA-59 25 mg kg^{-1} (CB-C2), TBHQ 50 mg kg^{-1} com SA-59 50 mg kg^{-1} (CB-C3), TBHQ 100 mg kg^{-1} com SA-59 10 mg kg^{-1} (CB-C4), TBHQ 100 mg kg^{-1} com SA-59 25 mg kg^{-1} (CB-C5) e TBHQ 100 mg kg^{-1} com SA-59 50 mg kg^{-1} (CB-C6), analisadas em um período de 62 horas sob degradação acelerada em estufa a $85 \text{ }^\circ\text{C}$.

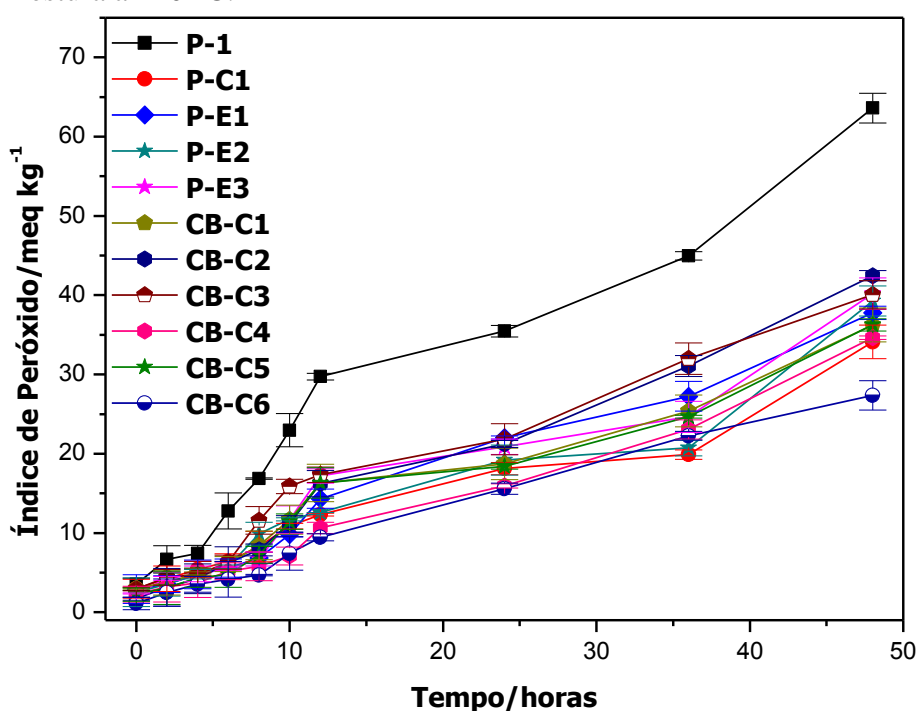


Para a amostra do padrão de referência contendo 500 mg kg^{-1} de TBHQ (P-C1) e as combinações contendo THBQ e SA-59 nas concentrações de 50 mg kg^{-1} e 10 mg kg^{-1} (CB-C1), 50 mg kg^{-1} e 25 mg kg^{-1} (CB-C2), 50 mg kg^{-1} e 50 mg kg^{-1} (CB-C3), 100 mg kg^{-1} e 10 mg kg^{-1} (CB-C4), 100 mg kg^{-1} e 25 mg kg^{-1} (CB-C5) e 100 mg kg^{-1} e 50 mg kg^{-1} (CB-C6) respectivamente, os valores de IP mantiveram-se constantes até aproximadamente 34 horas de estudo. Estes valores aumentaram levemente nos estágios seguintes de termodegradação,

atingindo valores máximos em 62 horas de estudo. Contudo, este aumento não é pronunciado e não compromete a qualidade do biodiesel, uma vez que em todo este período foi observado que este permanece abaixo de 10 mg kg^{-1} .

Para os estudos de estabilidade oxidativa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 25), o biodiesel acrescido de SA-59 nas concentrações de 10 mg kg^{-1} (P-E1), 25 mg kg^{-1} (P-E2) e 50 mg kg^{-1} (P-E3) também apresentou comportamento intermediário em relação a isenta de aditivos (P-1) e as demais amostras aditivadas. Entretanto, houve um pequeno aumento no IP para as primeiras 4 horas, seguida de um aumento acentuado nos valores de IP até 48 horas, cujos valores alcançaram 35 meq kg^{-1} .

Figura 25 – Variação do índice de peróxido das amostras de biodiesel de soja contendo: controle (P-1), TBHQ 500 mg kg^{-1} (P-C1), SA-59 10 mg kg^{-1} (P-E1), SA-59 25 mg kg^{-1} (P-E2), SA-59 50 mg kg^{-1} (P-E3), TBHQ 50 mg kg^{-1} com SA-59 10 mg kg^{-1} (CB-C1), TBHQ 50 mg kg^{-1} com SA-59 25 mg kg^{-1} (CB-C2), TBHQ 50 mg kg^{-1} com SA-59 50 mg kg^{-1} (CB-C3), TBHQ 100 mg kg^{-1} com SA-59 10 mg kg^{-1} (CB-C4), TBHQ 100 mg kg^{-1} com SA-59 25 mg kg^{-1} (CB-C5) e TBHQ 100 mg kg^{-1} com SA-59 50 mg kg^{-1} (CB-C6), analisadas em um período de 48 horas sob degradação acelerada em estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$.



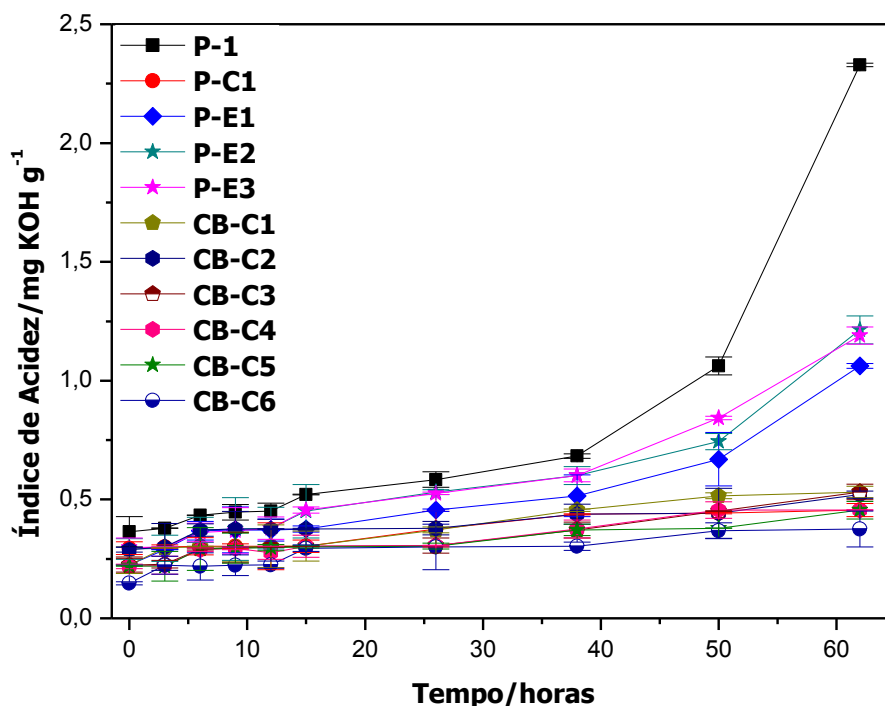
A amostra contendo 500 mg kg^{-1} de TBHQ (P-C1) e as combinações contendo TBHQ e SA-59 nas concentrações de 50 mg kg^{-1} e 10 mg kg^{-1} (CB-C1), 50 mg kg^{-1} e 25 mg kg^{-1} (CB-C2), 50 mg kg^{-1} e 50 mg kg^{-1} (CB-C3), 100 mg kg^{-1} e 10 mg kg^{-1} (CB-C4), 100 mg kg^{-1} e 25 mg kg^{-1} (CB-C5) e 100 mg kg^{-1} e 50 mg kg^{-1} (CB-C6), respectivamente, apresentaram um pequeno aumento nos valores de IP até 8 horas, seguida de um aumento considerável nestes valores até as 48 horas de estudo. Curiosamente, todas as combinações apresentaram valores

de IP praticamente semelhantes, cujo comportamento segue ao da amostra do padrão de referência contendo 500 mg kg^{-1} de TBHQ (P-C1), situando-se abaixo de 36 meq kg^{-1} durante as 48 horas de armazenamento.

5.3.3.2. Índice de acidez (IA)

Os valores do índice de acidez (Figura 26 e 27) estão abaixo de $0,37 \text{ mg KOH g}^{-1}$ para todas as amostras armazenadas em 85 e 110 °C no tempo 0, valores estes dentro das especificações para o uso do biodiesel como combustível. Os valores obtidos para o IA durante análise da amostra controle (P-1) aumentaram com o tempo de estocagem, chegando a $2,3 \text{ mg KOH g}^{-1}$ com 62 horas de armazenagem a 85 °C e $5,0 \text{ mg KOH g}^{-1}$ com 48 horas de armazenagem a 110 °C. Nestes dois casos, os valores para o IA estão fora das especificações Brasileira para o uso do biodiesel como combustível, uma vez que este valor deveria estar abaixo de $0,5 \text{ mg KOH g}^{-1}$.

Figura 26 – Variação do índice de acidez das amostras de biodiesel de soja contendo: controle (P-1), TBHQ 500 mg kg^{-1} (P-C1), SA-59 10 mg kg^{-1} (P-E1), SA-59 25 mg kg^{-1} (P-E2), SA-59 50 mg kg^{-1} (P-E3), TBHQ 50 mg kg^{-1} com SA-59 10 mg kg^{-1} (CB-C1), TBHQ 50 mg kg^{-1} com SA-59 25 mg kg^{-1} (CB-C2), TBHQ 50 mg kg^{-1} com SA-59 50 mg kg^{-1} (CB-C3), TBHQ 100 mg kg^{-1} com SA-59 10 mg kg^{-1} (CB-C4), TBHQ 100 mg kg^{-1} com SA-59 25 mg kg^{-1} (CB-C5) e TBHQ 100 mg kg^{-1} com SA-59 50 mg kg^{-1} (CB-C6), analisadas em um período de 62 horas sob degradação acelerada em estufa a 85 °C.

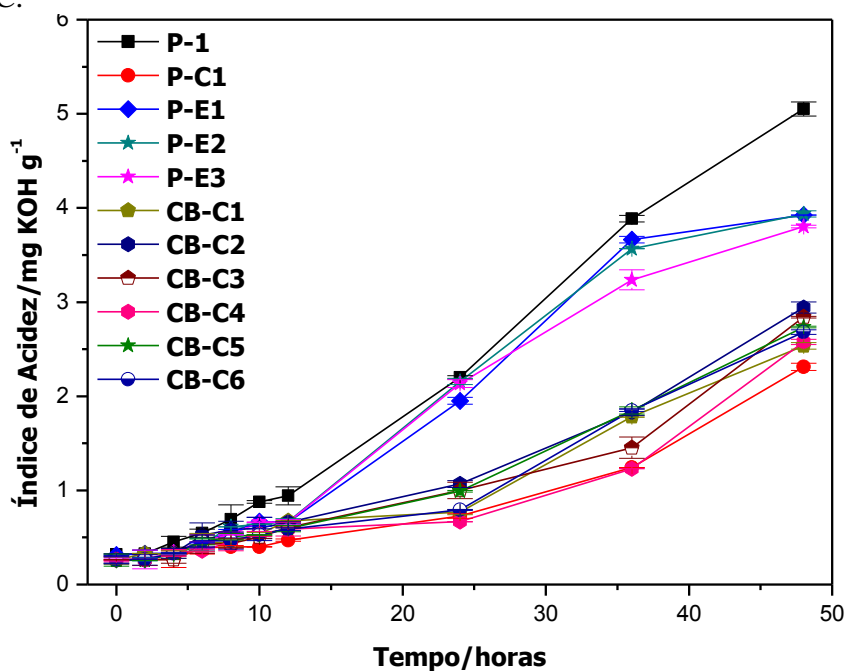


Na Figura 26, observa-se que, até aproximadamente 10 horas, o biodiesel acrescido de SA-59 nas concentrações de 10 mg kg^{-1} (P-E1), 25 mg kg^{-1} (P-E2) e 50 mg kg^{-1} (P-E3)

apresenta comportamento intermediário em relação a amostra controle (P-1) e as demais amostras aditivadas, mantendo-se constante e abaixo do limite exigido pela legislação. Após este período, verifica-se um pequeno aumento no IA até às 62 horas de armazenamento. Estes testes corroboram com os dados obtidos para o IP, sendo indicativo de que a SA-59 também apresenta menor efeito estabilizante quando adicionado individualmente ao biodiesel e, seu uso nestas condições não fornece atividade desejada, de modo que o biodiesel trona-se inapropriado para o uso como combustível.

A amostra contendo 500 mg kg^{-1} de TBHQ (P-C1) e as combinações contendo TBHQ e SA-59 nas concentrações de 50 mg kg^{-1} e 10 mg kg^{-1} (CB-C1), 50 mg kg^{-1} e 25 mg kg^{-1} (CB-C2), 50 mg kg^{-1} e 50 mg kg^{-1} (CB-C3), 100 mg kg^{-1} e 10 mg kg^{-1} (CB-C4), 100 mg kg^{-1} e 25 mg kg^{-1} (CB-C5) e 100 mg kg^{-1} e 50 mg kg^{-1} (CB-C6) mantiveram os valores de IA praticamente constante durante todo o período de armazenamento, estando abaixo do limite exigido pela legislação Brasileira.

Figura 27 – Variação do índice de acidez das amostras de biodiesel de soja contendo: controle (P-1), TBHQ 500 mg kg^{-1} (P-C1), SA-59 10 mg kg^{-1} (P-E1), SA-59 25 mg kg^{-1} (P-E2), SA-59 50 mg kg^{-1} (P-E3), TBHQ 50 mg kg^{-1} com SA-59 10 mg kg^{-1} (CB-C1), TBHQ 50 mg kg^{-1} com SA-59 25 mg kg^{-1} (CB-C2), TBHQ 50 mg kg^{-1} com SA-59 50 mg kg^{-1} (CB-C3), TBHQ 100 mg kg^{-1} com SA-59 10 mg kg^{-1} (CB-C4), TBHQ 100 mg kg^{-1} com SA-59 25 mg kg^{-1} (CB-C5) e TBHQ 100 mg kg^{-1} com SA-59 50 mg kg^{-1} (CB-C6), analisadas em um período de 48 horas sob degradação acelerada em estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$.



Para os testes realizados a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 27), o biodiesel acrescido de SA-59 nas concentrações de 10 mg kg^{-1} (P-E1), 25 mg kg^{-1} (P-E2) e 50 mg kg^{-1} (P-E3) apresentou

novamente comportamento intermediário em relação a P-1 e as demais amostras aditivadas, mantendo o IA constante e abaixo do limite exigido pela legislação até aproximadamente 7 horas, seguida de um acentuado aumento no índice de acidez até as 48 horas de armazenamento. No entanto, em todo este período de termodegradação, os valores de IA obtidos e reunidos nas Figuras 26 e 27, revelam que estes são sempre menores do que o obtido para a amostra controle (P-1) e próximos ao registrado para o padrão de referência TBHQ (P-C1). Isto evidencia que, mesmo em baixíssima concentração, este aditivo quando combinado com antioxidante convencional, e incorporado ao biodiesel também pode proporcionar a sua estabilização com comportamento semelhante ao próprio TBHQ adicionado em alta concentração.

A amostra contendo 500 mg kg^{-1} de TBHQ (P-C1) apresentou valores de IA inferiores ao limite estipulado pela ANP até 12 horas de armazenamento, seguido de um aumento nos valores de IA principalmente a partir de 24 horas. Nas primeiras 10 horas de análises, as combinações testadas contendo THBQ e SA-59 nas concentrações de 50 mg kg^{-1} e 10 mg kg^{-1} (CB-C1), 50 mg kg^{-1} e 25 mg kg^{-1} (CB-C2), 50 mg kg^{-1} e 50 mg kg^{-1} (CB-C3), 100 mg kg^{-1} e 10 mg kg^{-1} (CB-C4), 100 mg kg^{-1} e 25 mg kg^{-1} (CB-C5) e 100 mg kg^{-1} e 50 mg kg^{-1} (CB-C6) apresentaram valores de IA abaixo de $0,5 \text{ mg KOH g}^{-1}$, portanto, menos efetivas na estabilização do biodiesel quando comparadas a padrão de referência TBHQ (P-C1).

5.3.3.3. Estudos de estabilidade oxidativa em Rancimat®

Na Tabela 9 são mostrados os períodos de indução obtidos por análise em Rancimat® do biodiesel de óleo de soja com os aditivos SA-59 e TBHQ. De acordo com a Tabela 9 observa-se que a amostra isenta de aditivo apresentou menor período de indução (PI), seguida pelas amostras contendo SA-59 em diferentes concentrações, o que indica que tal aditivo exerce atividade quando acrescido ao biocombustível, porém não é eficiente em elevar o PI a um valor superior às 6 horas determinadas pela ANP. Todas as combinações apresentaram período de indução maior que o limite estabelecido, o qual está concordante com os resultados obtidos pelos testes de degradação acelerada.

Tabela 9 - Determinação do período de indução (PI) para as amostras de biodiesel de soja contendo SA-59 e TBHQ analisadas pelo método Rancimat[®] a 110 °C.

Amostra de biodiesel de soja	Período de Indução (horas)
P-1	3,7
P-C1	8,2
P-E1	4,4
P-E2	4,5
P-E3	4,3
CB-C1	8,1
CB-C2	6,8
CB-C3	7,7
CB-C4	8,8
CB-C5	8,9
CB-C6	8,5

P-1: controle; **P-C1:** TBHQ 500 mg kg⁻¹; **P-E1:** SA-59 10 mg kg⁻¹; **P-E2:** SA-59 25 mg kg⁻¹; **P-E3:** SA-59 50 mg kg⁻¹; **CB-C1:** TBHQ 50 mg kg⁻¹ com SA-59 10 mg kg⁻¹; **CB-C2:** TBHQ 50 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹; **CB-C3:** TBHQ 50 mg kg⁻¹ com SA-59 50 mg kg⁻¹; **CB-C4:** TBHQ 100 mg kg⁻¹ com SA-59 10 mg kg⁻¹; **CB-C5:** TBHQ 100 mg kg⁻¹ com SA-59 25 mg kg⁻¹; **CB-C6:** TBHQ 100 mg kg⁻¹ com SA-59 50 mg kg⁻¹.

Todos os estudos realizados com os aditivos alternativos demonstraram que a adição, no biodiesel, das combinações, além de fornecer maior estabilidade também melhora à relação custo/benefício (Tabela 10), com eficiência altamente superior a outras combinações e/ou aditivos antioxidantes [87, 91, 92]. Em geral, as combinações proporcionaram diminuir os índices de acidez e peróxidos, além de observar menores quantidades de insolúveis durante o período de estocagem na estufa sob temperatura controlada. Além disso, foi observado maiores tempos de indução, comprovando a eficiência do sinergismo e maior estabilidade das amostras aditivadas, mesmo sendo adicionadas em concentrações significativamente inferiores aos antioxidantes convencionais.

Tabela 10 – Custo de produção por tonelada das amostras de biodiesel de soja aditivadas com os antioxidantes e os corantes quinizarina e solvente azul 59.

Amostra	Custo / t (R\$)*	Amostra	Custo / t (R\$)*	Amostra	Custo / t (R\$)*
P-A1	875,00	P-B1	1485,00	P-C1	975,00
P-D1	18,7	P-D1	18,7	P-E1	155,20
P-D2	46,75	P-D2	46,75	P-E2	388,00
P-D3	93,50	P-D3	93,50	P-E3	776,00
CB-A1	106,20	CB-B1	167,20	CB-C1	252,70
CB-A2	134,25	CB-B2	195,25	CB-C2	485,50
CB-A3	181,00	CB-B3	242,00	CB-C3	873,50
CB-A4	193,70	CB-B4	315,70	CB-C4	350,20
CB-A5	221,75	CB-B5	343,75	CB-C5	583,00
CB-A6	268,50	CB-B6	390,50	CB-C6	971,00

P-A1: BHT 500 mg kg⁻¹; **P-B1:** PG 500 mg kg⁻¹; **P-C1:** TBHQ 500 mg kg⁻¹; **P-D1, P-D2 e P-D3:** QNZ nas concentrações 10 mg kg⁻¹, 25 mg kg⁻¹ e 50 mg kg⁻¹; **P-E1, P-E2 e P-E3:** SA-59 nas concentrações 10 mg kg⁻¹, 25 mg kg⁻¹ e 50 mg kg⁻¹; **CB-A1:** BHT 50 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹; **CB-A2:** BHT 50 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹; **CB-A3:** BHT 50 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹; **CB-A4:** BHT 100 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹; **CB-A5:** BHT 100 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹; **CB-A6:** BHT 100 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹; **CB-B1:** PG 50 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹; **CB-B2:** PG 50 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹; **CB-B3:** PG 50 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹; **CB-B4:** PG 100 mg kg⁻¹ com QNZ 10 mg kg⁻¹; **CB-B5:** PG 100 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹; **CB-B6:** PG 100 mg kg⁻¹ com QNZ 50 mg kg⁻¹; **CB-C1:** TBHQ 50 mg kg⁻¹ com SA-59 10 mg kg⁻¹; **CB-C2:** TBHQ 50 mg kg⁻¹ com QNZ 25 mg kg⁻¹; **CB-C3:** TBHQ 50 mg kg⁻¹ com SA-59 50 mg kg⁻¹; **CB-C4:** TBHQ 100 mg kg⁻¹ com SA-59 10 mg kg⁻¹; **CB-C5:** TBHQ 100 mg kg⁻¹ com SA-59 25 mg kg⁻¹; **CB-C6:** TBHQ 100 mg kg⁻¹ com SA-59 50 mg kg⁻¹.

*cálculo realizado em cima dos valores obtidos pela empresa Sigma-Aldrich Brasil

Analisando a eficiência das combinações testadas neste trabalho, ressalta-se ainda que, estas proporcionam uma redução entre 70 e 88% de aditivos adicionados ao biodiesel, o que favorece também a manutenção da solubilidade destas combinações no meio, e uma redução de até 88% no custo de produção quando comparada a amostra aditivada com o antioxidante convencional (500 mg kg⁻¹). Portanto, os estudos evidenciaram que a combinação de um agente antioxidante convencional com estes aditivos alternativos, pode ser uma alternativa eficaz para impulsionar a estabilização do biodiesel e garantir maior qualidade e 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.

6. CONCLUSÕES

Os estudos realizados neste trabalho demonstram que a combinação de aditivos alternativos compostos por corantes contendo grupo cromóforo antraquinona e um antioxidante convencional (em concentrações de 50 e 100 mg kg⁻¹) apresenta desempenho similar a este último, quando adicionados individualmente na concentração de 500 mg kg⁻¹, na estabilização do biodiesel. As amostras aditivadas com essas combinações apresentaram, no geral, menores índices de acidez e peróxidos, menores quantidades de insolúveis e maiores tempos de indução, comprovando a existência de sinergismo e maior estabilidade do biodiesel aditivado.

Todas as combinações provaram ser eficientes na estabilização do biodiesel, sendo as combinações contendo o antioxidante propil galato mais efetivas na estabilidade do biodiesel, devido a maior estabilidade térmica desse antioxidante a altas temperaturas, provando ser uma alternativa promissora no controle da degradação. Estes resultados são ainda mais promissores, tendo em vista que os corantes utilizados nas combinações são efetivos na absorção da radiação eletromagnética e possuem grupos passíveis de complexação com metais em função do forte efeito eletro-doador em suas estruturas. Estas características podem conferir maior estabilidade ao biodiesel, mesmo, quando misturado ao petrodiesel, que possui grandes quantidades de metais em sua composição. Além disso, foi demonstrado que o uso das combinações fornece uma relação custo/benefício altamente satisfatória com redução de até 88% nos gastos com a aditivação, uma vez que há a redução de 70 a 88% na concentração final de aditivos a ser utilizado para proporcionar maior estabilidade e garantir a qualidade ao biocombustível atendendo as especificações exigidas pela ANP.

7. REFERÊNCIAS

- [1]. 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.
- [2]. SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. Production of biodiesel: A technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 4732–4745, 2011.
- [3]. ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; BADRUDDIN, I. A.; MAHLIA, T.M.I.; MASJUKI, H.H.; MEKHILEF, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2070–2093, 2012.
- [4]. BATISTA, L. N.; SILVA, V. F.; FONSECA, M. G.; PISSURNO, E. C. G.; DARODA, R. J.; CUNHA, V. S.; KUNIGAMI, C. N.; MARIA, L. C. S. Easy to use spectrophotometric method for determination of aromatic diamines in biodiesel samples. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 17–22, 2013.
- [5]. 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.
- [6]. LIRA, L. F. B.; ALBUQUERQUE, M. S.; PACHECO, J. G. A.; FONSECA, T. M.; CAVALCANTI, E. H. S.; STRAGEVITCH, L.; PIMENTEL, M. F. Infrared spectroscopy and multivariate calibration to monitor stability quality parameters of biodiesel. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 126-131, 2010.
- [7]. 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.
- [8]. ALMEIDA, A.A.F. **Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicas espectroscópicas**. João Pessoa – PB, Programa de Pós-Graduação em Química – UFPB, 2007. Dissertação de Mestrado, 76 p.
- [9]. MOTHÉ, C.; CORREIA, D.; CASTRO, B.; CAITANO, M.; ARANDA, D. Biodiesel obtido a partir de rejeito de gordura animal. **Revista Biodiesel**, n. 31, v. 34, 2008.
- [10]. SILVA, M.C.D.; CONCEIÇÃO, M.M.; FERNANDES, Jr. V.J.; SANTOS, I.M.G., SOUZA, A. G. Avaliação do Efeito Antioxidante do Líquido da Castanha de Caju (LCC) em Óleo e Biodiesel de Mamona. **Biodiesel o novo combustível do Brasil**, v.1, p. 192-195, 2006.
- [11]. SILVA, M.C.D.; CANDEIA, R.A.; ROSENHAIM, R.; FILHO, M.G.R.; DAMACENO, S.S.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G.; CAVALCANTE, E.H.S. Análise da Tendência Antioxidante do Cardanol no Biodiesel Etílico de Algodão por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC). In: **II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**, Brasília - DF, 2007.

- [12]. DANTAS, M.S.G. **Obtenção de novos derivados de β -naftol e cardanol hidrogenado e avaliação dos seus efeitos antioxidativos em gasolina automotiva**. Natal – RN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFRN, 2005. Tese de Doutorado, 243 p.
- [13]. DUNN, R.O. Effect of Antioxidants on Oxidative Stability of Methyl Soyate. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1071-1085, 2005.
- [14]. FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de Soja – Razão de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Geradores de Energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.
- [15]. LIANG, Y.C.; MAY, C.Y.; FOON, C.S.; NGAN, M.A.; HOCK, C.C.; BASIRON, Y. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel. **Fuel**, v. 85, p. 867-870, 2006.
- [16]. EPE, 2014. Balanço Energético Nacional 2014: Ano base 2013 / Empresa de Pesquisa Energética – Rio de Janeiro.
- [17]. Brasil, 2005. Lei federal n. 11097, de 13 de janeiro de 2005. Diário Oficial da União, Brasília, Seção 1 – 14/1/2005.
- [18]. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=73292&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1421695128141>. Atualizado em 10/12/2014. Acessado em janeiro 2015.
- [19]. ANP, 2014. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis-2014. Ministério de Minas e Energia, ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. ISSN 1983-5884.
- [20]. Tecnologias de Produção de Soja 2014 – Embrapa Soja - Sistema de Produção, No 1. Disponível em: <http://www.cnpso.embrapa.br/producaosoja/SojanoBrasil.htm>. Acessado em janeiro 2015.
- [21]. NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Utilization of used frying oil for the production of biodiesel. **Química Nova**, v. 23, p. 531-537, 2000.
- [22]. MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel Production: a review¹. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.
- [23]. CASTANHEIRA EG, GRISOLI R, FREIRE F, PECORA V, COELHO S.T. Environmental sustainability of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 65, p. 680–691, 2014.
- [24]. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. Rio de Janeiro, v.27, n.11, p.1-86, novembro de 2014. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. ISSN 0103-443X.
- [25]. JAIN, S.; SHARMA, M.P. Stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 667–678, 2010.

- [26]. HOEKMANA S. K.; BROCHA, A.; ROBBINSA, C.; CENICEROSA, E.; NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 143–169, 2012.
- [27]. GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1097–1107, 2005.
- [28]. WANG, W. G.; LYONS, D. W.; CLARK, N. N.; GAUTAM, M. Emissions from nine heavy trucks fueled by diesel and biodiesel blend without engine modification. **Environmental Science e Technology**, v. 34, p. 933-939, 2000.
- [29]. NDIAYE, P.M.; FRANCESCHI, E.; OLIVEIRA, D.; DARIVA, C.; TAVARES, F. W.; OLIVEIRA J. V. Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 37, p. 29-37, 2006.
- [30]. ABREU, F.R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. 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.
- [31]. SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 111-133, 2000.
- [32]. MEHER, L.C.; DHARMAGADDA, V. S. S.; NAIK, S.N. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata cil for production of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1392-1 397, 2006.
- [33]. DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in energy and combustion science**, v. 30, p. 220-229, 2005.
- [34]. FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, p. 405-416, 2001.
- [35]. VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v. 92, p. 297-305, 2004.
- [36]. ZHANG, Y.; DUBE, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M., Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, p. 1-16, 2003.
- [37]. CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, 477-486, 2011.
- [38]. SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. J. Transesterification of vegetable oils: a review. **Brazilian Chemical Society**, v. 9, 199-210, 1998.

- [39]. SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, p. 667-676, 2007.
- [40]. ALBUQUERQUE, G. A. **Obtenção e Caracterização Físico-química do Biodiesel de Canola (Brassica napus)**. João Pessoa - PB, Programa de Pós-graduação em Química - UFPB, 2006. Dissertação de Mestrado, 123 p.
- [41]. ANTOLÍN, G.; TINAUT, F.V.; BRICEÑO, Y.; CASTAÑO, V.; PÉREZ, C.; RAMÍREZ, A. I. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 11-114, 2003.
- [42]. RABELO, I. D.; **Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a Biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura**. Curitiba – PR, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia - CEFET-PR, 2001. Dissertação de Mestrado, 112 p.
- [43]. FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H., Quantitation in the analysis of transesterified soybean oil by capillary gas-chromatography. **American Oil Chemists' Society**, v. 63, p. 1370-1375, 1986.
- [44]. WRIGHT, H. J.; SEGUR, J. B.; CLARK, H. V.; COBURN, S. K.; LANGDON, E. E.; DUPUIS, E. N., A Report on Ester Interchange. **American Oil Chemists' Society**, v. 21 p. 145-148, 1944.
- [45]. BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P., Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable Sustainable Energy**, v. 9, p. 363-378, 2005.
- [46]. ZANIER, A.; JACKIE, H. W.; Heat capacity measurements of petroleum fuels by modulated DSC. **Thermochemica Acta**, v. 287, p. 203-212, 1996.
- [47]. SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; SINFRÔNIO, F. S. M.; SILVA, M. A.; SOBRINHO, E. V.; CONCEIÇÃO, M. M.; FERNANDES Jr., V. J. Thermodynamic and kinetic parameters on thermal degradation of automotive mineral lubricant oils determined using thermogravimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 79, p. 461-467, 2005.
- [48]. ZAGONEL, G. F. **Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica de óleo de soja**. Curitiba – PR, Programa de Pós-Graduação em Química – UFPR, 2000. Dissertação de Mestrado, 85 p.
- [49]. CORDEIRO, C. S. **Síntese e caracterização de biodiesel etílico para utilização em motores do ciclo-diesel**. Curitiba – PR, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais – UTFPR, 2003. Dissertação de Mestrado, 99 p.
- [50]. KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuels components. **Fuel**, v. 84, p. 1059-1065, 2005.

- [51]. COSGROVE, J. P.; CHURCH, D. F.; PRYOR, W. A., The kinetics of the autoxidation of polyunsaturated fatty acids. **Lipids**, v.22, p.299-304, 1987.
- [52]. RAMALHO, V. C.; JORGE, N., Antioxidante utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, p. 755-760, 2006.
- [53]. BARRERA-ARELLANO, D. Estabilidade em óleos e gorduras. **Óleos e Grãos**, v. 6, p. 10-13, 1993.
- [54]. SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, v.22, p. 94-103, 1999.
- [55]. HALLAWELL, B.; MURCIA, M. A.; CHIRICO, S.; ARUOMA, O. I., Free radicals and antioxidants in food and in vivo: what they do and how they work. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 35, p. 7-20, 1995.
- [56]. BERGER, K.G.; HAMILTON, R. J.; Lipids and oxygen: is rancidity avoidable in practice? In: HAMILTON, R. J. **Developments in oils and fats**. London: Chapman & Hall. 1995. cap. 7, p. 192-204.
- [57]. GORDON, M. H.; POKORNY, J.; YANISHLIEVA, N.; GORDON, M., The development of oxidative rancidity in foods. In: **Antioxidants in food**. England: Woodhead publishing. 2001.
- [58]. MELO, E.A.; GUERRA, N.B., Ação antioxidante de compostos fenólicos naturalmente presentes em alimentos. **Bol.SBCTA**, Campinas, v. 36, p. 1-11, 2002.
- [59]. LABUZA, T. F. Kinetics of lipid oxidation in foods. **Food Technology**, v. 2, p. 355-395, 1971.
- [60]. NAMIKI, M., Antioxidants/antimutagens in food. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 29: p. 273-300, 1990.
- [61]. FRANKEL, E. N. Lipid oxidation. **Progress in Lipid Research**, v. 19, p. 1-22, 1980.
- [62]. ROVELLINI, P.; CORTESI, N.; FEDELI, E. Ossidazione dei lipid. **La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse**, v. 74, p. 181-189, 1997.
- [63]. HAMILTON, R. J. **The chemistry of rancidity foods**. In: ALLEN, J. C.; HAMILTON, R. J. Rancidity in foods. London: Black Academic & Professional, cap.1.p. 1-21,1994.
- [64]. TOLEDO, M. C. F.; ESTEVES, W.; HARTMANN, E. M. Eficiência de antioxidantes em óleo de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 5, p. 1-11, 1985.
- [65]. MONYEM, A.; VAN GERPEN, J.H. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. **Biomass and Bioenergy**, v. 20, p. 317-325, 2001.

- [66]. SHAY, E.G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunity. **Biomass and Bioenergy**, v. 4, p. 227-242, 1993.
- [67]. NETO, P.R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, p. 531-537, 2000.
- [68]. QUADROS, D. P. C.; CHAVES, E. S.; SILVA, J. S. A.; TEIXEIRA, L. S. G.; CURTIUS, A. J.; PEREIRA, P. A. P. Contaminantes em biodiesel e controle de qualidade. **Revista Virtual Química**, v. 3, p. 376-384, 2011.
- [69]. MAZZETO, S.E.; LOMONACO, D.; MELE, G. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. **Química Nova**, v. 32, p. 732-741, 2009.
- [70]. MONTEIRO, M.R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. **Talanta**, v. 77, p. 593-605, 2008.
- [71]. KNOTHE, G. H. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 677-699, 2007.
- [72]. MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais**. São Paulo: Varela, 1998. 150 p.
- [73]. DABDOUB, M.J.; BRONZEL, J.L.; RAMPIN, M.A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, p. 776-792, 2009.
- [74]. QUINTELLA, C.M.; Teixeira, L. S. G.; Korn, M. G. A.; Neto, P. R. C.; Torres, E. A.; Castro, M. P.; Jesus, C. A. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, v. 32, p. 793-808, 2009.
- [75]. BERSSET, C.; CUVELIER, M.E. Méthodes d'valuation du degree d' oxidation des lipids et de mesure du pouvoir antioxi-dant. **Sciences des Aliments**, v. 16, p. 219-245, 1996.
- [76]. KNOTHE, G.; MATHEAUS, A.C.; RYAN III, T.W.. Cetane Numbers of Branched and Straight-Chain Fatty Esters Determined in an Ignition Quality Tester. **Fuel**, v. 82, p.971 - 975, 2003.
- [77]. GARCIA-MESA J. A.; LUQUE DE CASTRO M. D.; VARCARCEL M. Factors affecting the gravimetric determination of the oxidative stability of oils. **American Oil Chemists' Society**, v. 70, p. 245-247, 1993.
- [78]. CADENAS, E.; PACKER, L. **Handbook of Antioxidants**, 2a ed. New Work: Marcel Dekker, 2002. 707 p.
- [79]. YANG, Z.; HOLLEBONE, B. P.; WANG, Z.; YANG, C.; LANDRIAULT, M. Factors affecting oxidation stability of commercially available biodiesel products. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 366–375, 2013.

- [80]. RICE-EVANS, C.; MILLER, N. J.; PAGANGA, G. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. **Free Radical Biology e Medicine**, v. 20, n. 7, p. 933-956, 1996.
- [81]. ADEGOKE, G. O.; VIJAY KUMAR, M.; GOPALA KRISHNA, A. G.; VARADARAJ, M. C.; SAMBAIAH, K.; LOKESH, B. R. Antioxidants and lipid oxidation in food – a critical appraisal. **Journal of Food Science and Technology**, v. 35, p. 283-398, 1998.
- [82]. 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.
- [83]. ZOLLINGER, H. **Color chemistry: synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments**. 2a ed. New York: Wiley-VCH, 1991. 637 p.
- [84]. GUARANTINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71-78, 2000.
- [85]. FRISWEL, M.R. ORELUP, R. B. Silent markers for petroleum, method of tagging, and method of detection. **Patente dos EUA US 5156653 A**, 20 Oct. 1992.
- [86]. ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução N° 14, de 11 de maio de 2012 - DOU de 18/05/2012 (n° 96, Seção 1, pág. 79).
- [87]. MAIA E. C. R.; BORSATO, D.; MOREIRA, I.; SPACINO, K. R.; RODRIGUES, P. R. P.; GALLINA, A. L. Study of the biodiesel B100 oxidative stability in mixture with antioxidants. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 1750-1755. 2011
- [88]. JAIN, S.; SHARMA, M. P. Correlation development for the effect of metal contaminants on the thermal stability of *Jatropha curcas* biodiesel. **Energy Fuels**, v. 25, p. 1276–1283, 2011.
- [89]. ISENMANN, A. F. **Corantes**. 1a ed. Timóteo, MG, 2013. ISBN 978-85-913050-6-3.
- [90]. WESTBROOK, S. R. **Significance of Tests for Petroleum Products**, 7th ed., ASTM International: West Conshohocken, cap. 6, 2003.
- [91]. SARIN, A.; ARORA, R.; SINGH, N.P.; SARIN, R.; MALHOTRA, R.K.; SHARMA, M.; KHAN, A. A. Synergistic effect of metal deactivator and antioxidant on oxidation stability of metal contaminated *Jatropha* biodiesel. **Energy**, v. 35, p. 2333–2337, 2010.
- [92]. BORSATO, D.; CINI, J. R. M.; SILVA, H. C.; COPPO, R. L.; ANGILELLI, K. G.; MOREIRA, I.; MAIA, E. C. R. Oxidation kinetics of biodiesel from soybean mixed with synthetic antioxidants BHA, BHT and TBHQ: Determination of activation energy. **Fuel Processing Technology**, v. 127, p. 111–116, 2014.