



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

Avaliação da estabilidade oxidativa e determinação da cinética de oxidação de óleos vegetais, ácido oleico e biodiesel utilizando o método PetroOXY (ASTM D7545)

Yguatyara de Luna Machado

Orientadora: Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Coorientador: Prof. Dr. José Luís Cardozo Fonseca

Natal/RN
Julho/2014

YGUATYARA DE LUNA MACHADO

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA E DETERMINAÇÃO
DA CINÉTICA DE OXIDAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS, ÁCIDO
OLEICO E BIODIESEL UTILIZANDO O MÉTODO PETROOXY (ASTM
D7545).

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química, sob a orientação da Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas e coorientação do Prof. Dr. José Luís Cardozo Fonseca

Natal/RN
Julho/2014

Catálogo da Publicação na Fonte.
UFRN / CT / DEQ
Biblioteca Setorial "Professor Horácio Nicolás Sólino".

Machado, Yguatyara de Luna.

Avaliação da estabilidade oxidativa e determinação da cinética de oxidação de óleos vegetais, ácido oleico e biodiesel utilizando o método PetroOXY (ASTM D7545) / Yguatyara de Luna Machado. - Natal, 2014.

157 f.: il.

Orientador: Tereza Neuma de Castro Dantas.

Coorientador: José Luís Cardozo Fonseca.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

1. Biodiesel - Tese. 2. Oxidação - Cinética - Tese. 3. Óleos vegetais como combustíveis - Tese. 4. Antioxidantes - Tese. I. Dantas, Tereza de Castro. II. Fonseca, José Luís Cardozo. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF

CDU 662.756.3(043.2)

MACHADO, Y.L. - Avaliação da estabilidade oxidativa e determinação da cinética de oxidação de óleos vegetais, ácido oleico e biodiesel utilizando o método petroOXY (ASTM D7545). Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (PPGEQ). UFRN. Área de Concentração: Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas.

Coorientador: Prof. Dr. José Luís Cardozo Fonseca

RESUMO: A estabilidade oxidativa é um dos parâmetros incluso pela norma europeia EN 14214 e está intrinsecamente relacionada à qualidade do biodiesel. Biodiesel é convencionalmente obtido através da reação de transesterificação de um óleo vegetal ou gordura animal. No entanto, a composição da matéria-prima o qual lhe origina influencia em seu grau de estabilidade, principalmente quando submetido por longos períodos de armazenamento ocasionando a sua degradação, reduzindo, assim, a sua qualidade e impedindo a sua comercialização. Nesta tese, um estudo cinético experimental baseado no consumo de diferentes antioxidantes sintéticos adicionados em distintas concentrações às amostras de óleos vegetais de moringa (*Moringa oleifera*), maracujá (*Passiflora edulis*) e ácido oleico estocado (AO) por seis e dezoito meses nas temperaturas de 110 °C, 120 °C, 130 °C e 140 °C, como também para as amostras de biodiesel de soja (*Glycine max L.*) e girassol (*Helianthus annuus*) nas temperaturas de 130 °C, 135 °C, 140 °C e 145 °C foi realizado sob pressão de oxigênio puro a 700 kPa utilizando o método PetroOXY. Para as amostras de óleo de moringa, biodiesel de soja e ácido oléico (AO) obteve-se um modelo cinético de primeira ordem, enquanto para o óleo de maracujá e biodiesel de girassol um modelo de ordem zero. O parâmetro $\Delta C_C = C_{0,t} - C_C$ determinado para o modelo de ordem zero para as amostras de óleo de maracujá e girassol, respectivamente, relacionou-se a diferentes variações composicionais da matéria-prima. A estabilidade das amostras determinadas pela entalpia de ativação (ΔH_A) deu-se na seguinte ordem: ΔH_A (óleo de moringa) > ΔH_A (óleo de maracujá); ΔH_A (ácido oleico estocado por 6 meses) \cong ΔH_A (ácido oleico estocado por 18 meses) e ΔH_A (biodiesel de soja) > ΔH_A (biodiesel de girassol). Os índices de acidez para o óleo de maracujá aditivado aumentaram em todas as temperaturas após a estocagem, em exceção na temperatura de 140 °C, enquanto com o óleo de moringa um comportamento randômico foi observado.


Palavras-Chave: Cinética oxidativa; método PetroOXY; Antioxidante; Óleos vegetais; Ácido oleico; Biodiesel.

Yguatyara de Luna Machado

Avaliação da estabilidade oxidativa e determinação da cinética de oxidação de
óleos vegetais, ácido oleico e biodiesel utilizando o método PetroOXY
(ASTM D7545).

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Aprovada em 02 / julho / 2014



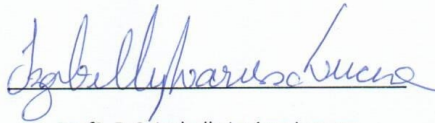
Profª. Drª. Tereza Neuma de Castro Dantas

Orientadora – PPGEQ/UFRN



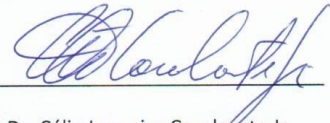
Prof. Dr. José Luis Cardozo Fonseca

Coorientador – IQ/UFRN



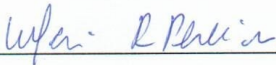
Profª. Drª. Izabelly Larissa Lucena

Membro Externo - UFRSA



Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Jr.

Membro Externo – UFC



Profª. Drª. Márcia Rodrigues Pereira

Membro Interno – IQ/UFRN



Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Membro Interno – PPGEQ/UFRN

MACHADO, Y.L. - Evaluation of oxidative stability and determination of oxidation kinetics of vegetable oils, oleic acid and biodiesel using the PetroOXY method (ASTM D7545). Doctoral thesis. Graduate Program in Chemical Engineering (PPGEQ). UFRN.

ABSTRACT

Oxidative stability is a parameter included in the European standard EN 14214 and is closely associated with the quality of biodiesel. The biodiesel is usually obtained in a transesterification reaction vegetable oil or animal fat. However, the composition of the raw resources biodiesel is obtained from influences the stability degree of the latter, particularly when biodiesel is stored for long periods of time, causing its degradation, thereby reducing biodiesel quality and making it inadequate for trade. In this thesis, an experimental kinetic study based on the consumption of several synthetic antioxidants added in various concentrations to vegetable oils of moringa (*Moringa oleifera*), passion fruit (*Passiflora edulis*) and oleic acid (AO) stored for six and eighteen months at the temperatures 110 °C, 120 °C, 130 °C and 140 °C, as well as biodiesel from soybean (*Glycine max L.*) and sunflower (*Helianthus annuus*) oils at the temperatures 130 °C, 135 °C, 140 °C and 145 °C at a 700 kPa pure oxygen pressure, using the ASTM D7545 Method (PetroOXY). It has been obtained a first order reaction kinetic model for oleic acid, soybean biodiesel and moringa oil samples, while for passion fruit oil and sunflower biodiesel samples a zero order reaction kinetic model has been obtained. Parameter $\Delta C_C = C_{0,t} - C_C$ determined for the zero order model was related to distinct composition variations of the raw resources. The stability order of samples established using activation enthalpy (ΔH_A) was the following: ΔH_A (moringa oil) > ΔH_A (Passion fruit oil); ΔH_A (oleic acid stored for six months) \cong ΔH_A (oleic acid stored for eighteen months) and ΔH_A (soybean biodiesel) > ΔH_A (sunflower biodiesel). In all evaluated temperatures except for 140°C, acid numbers for passion fruit oil with antioxidants added have increased after storage, while for the moringa oil a random behavior has been observed.

Keywords: Oxidative kinetics; PetroOXY method; Antioxidant; Vegetable oils; Oleic acid; Biodiesel.

Esta Tese é Dedicada:

*A Deus
À Minha mãe, Raimunda Valda de Luna,
minha única e eterna amiga*

Agradecimentos

A Deus e a Nossa Senhora por terem me dado antes de tudo saúde, paz, perseverança e por iluminar meus caminhos durante todos esses anos que passei distante de minha casa e pela tão abençoada conquista.

*À Minha Eterna, Fiel, Leal e Verdadeira AMIGA, minha mãe **Raimunda Valda de Luna** simplesmente por **TUDO...** e a minha “gostosa”, lindona e cheirosa avó **Enedina Moreira Arraes** (in Memoriam) quando em vida simplesmente por **Tudo...***

*Aos meus irmãos **Stella, Enedina, Rita, Fátima, Idonésia, Adriano, José de Sousa, Marcos** e aos Sobrinhos **Renan, Rodrigo, Rodolfo** e **Tayan** por terem me dado força e apoio nessa minha caminhada.*

*À minha orientadora Professora Dra. **Tereza Neuma de Castro Dantas** que com o seu gesto **NOBRE** e **HUMANO** deu-me a oportunidade de estudar e realizar o meu doutorado abrindo as portas de seu laboratório, bem como pela compra do equipamento utilizado em meus experimentos, por todo apoio, conselhos e confiança depositada em meu trabalho me proporcionando ainda mais um amadurecimento profissional e pessoal. Meus Sinceros agradecimentos.*

*Ao meu coorientador Professor Dr. **José Luís Cardozo Fonseca** por esclarecer as minhas dúvidas, pelos conhecimentos transmitidos ao longo deste trabalho, pelo apoio, pelos conselhos e pelos “puxões” de orelha também. Meus sinceros agradecimentos.*

*À minha Querida **Dona Neide** e ao seu esposo **Nelson** pelo amor, carinho, afeto, compreensão e ajuda dada a mim ao longo de todos os anos que passei em Natal. Minha Gratidão.*

*À professora Dra. **Rosélia Alves de Sousa** pela compreensão, apoio, carinho e pelos conselhos.*

À minha bolsista de iniciação científica **Gabriela Freitas** pela ajuda nos experimentos e pela amizade.

A todos os **integrantes** do Laboratório de Tecnologia de Tensoativos (LTT) que contribuíram seja de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

Aos colegas **Yasmíne, Rayanna, Alex, Luan, Denise, Natalia, Gustavo Molina, Izaías, Wilka** e **Job** pelos momentos de descontração e amizade.

Ao meu Querido **Ulisses** por estar comigo nos momentos mais difíceis.

Aos **integrantes** do Laboratório de Referência em Biocombustível Prof. **Expedito José de Sá Parente**, da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (LARBIO-NUTEc), em especial, ao Coordenador **Jackson de Queiroz Malveira** e a **Naele Coelho** por me abrirem as portas, pela excelente hospitalidade e pelo o apoio dado durante todo o período que passei realizando os meus experimentos.

Aos **integrantes** do laboratório de Adsorção e Catálise (Langmuir), em especial, ao coordenador prof. Dr. **Antoninho Valentine** e a sua esposa **Regina Cláudia** por me abrirem as portas de seu laboratório ajudando de alguma forma na realização deste trabalho.

A **CAPES** (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e à **Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)** pelo suporte financeiro dado a este trabalho.

*“Onde existe uma grande disposição,
não pode haver grande dificuldade”*

Nicolau Maquiavel, em

O príncipe 1513.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

| | | |
|-------------------|---|----|
| <i>Figura 1:</i> | Processo de produção de biodiesel..... | 6 |
| <i>Figura 2:</i> | Tecnologias empregadas no processo de obtenção de biodiesel | 6 |
| <i>Figura 3:</i> | Composição química de ácidos graxos presentes em principais óleos e gorduras..... | 8 |
| <i>Figura 4:</i> | Matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel no Brasil.. | 9 |
| <i>Figura 5:</i> | Ácidos graxos susceptíveis ao processo oxidativo: (1) ácido oleico; (2) ácido linoleico; (3) ácido linolênico..... | 14 |
| <i>Figura 6:</i> | Principais antioxidantes sintéticos utilizados em estudos de estabilidade oxidativa: 1) BHA; 2) BHT; 3) TBHQ; 4) PG..... | 18 |
| <i>Figura 7:</i> | Mecanismo de ação de antioxidantes primários: R•, ROO• radicais; AH-antioxidante; A• radical inerte..... | 18 |
| <i>Figura 8:</i> | Processo de oxidação lipídica..... | 19 |
| <i>Figura 9:</i> | Princípio de funcionamento do equipamento Rancimat e seus componentes. a- fluxo de ar; b- vaso reacional; c- amostra; d- bloco de aquecimento a uma determinada temperatura; e- vaso de medida; f- célula de condutividade; g- água destilada..... | 21 |
| <i>Figura 10:</i> | Princípio de funcionamento do equipamento PetroOXY na determinação do tempo de indução via Método ASTM D7545.. | 22 |
| <i>Figura 11:</i> | Determinação do tempo de indução (TI) utilizando a técnica PDSC isotérmico..... | 23 |
| <i>Figura 12:</i> | Determinação da temperatura de oxidação (TO) utilizando a técnica PDSC não-isotérmico..... | 24 |

Capítulo 4: Metodologia Experimental

| | | |
|-------------------|--|----|
| <i>Figura 13:</i> | Fluxograma do processo de síntese e purificação para as amostras de biodiesel..... | 40 |
| <i>Figura 14:</i> | Fluxograma experimental para a síntese das amostras de biodiesel..... | 41 |
| <i>Figura 15:</i> | Equipamento utilizado para a determinação do índice de acidez (Titrino plus 848 METROHM) | 43 |

| | | |
|-------------------|--|----|
| Figura 16: | Equipamento utilizado para análise da massa específica (densímetro digital Anton Paar DMA 4500) | 44 |
| Figura 17: | Equipamento utilizado para determinação da viscosidade cinemática a 40°C..... | 45 |
| Figura 18: | Equipamento utilizado na determinação do ponto de fulgor automático (Pensky-Martens FP93 5G2)..... | 46 |
| Figura 19: | Equipamento utilizado na análise para determinação do teor umidade por Karl Fischer colouométrico..... | 47 |
| Figura 20: | Equipamento utilizado nos ensaios oxidativos segundo ASTM D7545 (PetroOXY) | 51 |
| Figura 21: | Equipamento utilizado nos ensaios oxidativos segundo EN 14112 (Rancimat 873 Metrohm) | 53 |

Capítulo 5: Resultados e Discussão

Primeira parte: Avaliação da estabilidade oxidativa e determinação da cinética oxidativa dos óleos de maracujá e moringa baseada no consumo do antioxidante Butil-Hidroxi-Anisol (BHA)

| | | |
|-------------------------|--|----|
| Figura 22 (a-b): | Perfis de pressão realizadas para duas corridas nos ensaios oxidativos a 700 kPa: (a) Óleo de maracujá; (b) Óleo de moringa. 110 ° C: corrida 1 (□), corrida 2 (◊). 120 ° C: corrida 1 (Δ), corrida 2 (∇). 130 ° C: corrida 1 (◁), corrida 2 (▷). 140 ° C: corrida 1 (+), corrida 2 (×)..... | 59 |
| Figura 23: | Perfil característico de pressão durante os experimentos realizados no equipamento PetroOXY (método ASTM D7545) para a amostra de óleo de maracujá na concentração de 500 ppm na temperatura de 140 °C. $\Delta t_i = t_i - t_0$: tempo de indução efetivo..... | 62 |
| Figura 24 (a-b): | Tempo de indução efetivo, Δt_i , como função da concentração de antioxidante BHA, C_0 , em diferentes temperaturas. (a) óleo de moringa; (b) óleo de maracujá. (□), T = 110 °C; (◊), T = 120 °C; (Δ), T = 130 °C; (◊), T = 140 °C; linhas contínuas, equação | 65 |

(5.1.5) / óleo de moringa; equação (5.1.8) / óleo de maracujá....

| | | |
|-------------------------|---|----|
| Figura 25 (a-b): | Logaritmo da velocidade específica como função da temperatura absoluta, $1/T$. (a) Óleo de moringa (\square); (b) Óleo de maracujá (o)/linha contínua equação (5.1.10) | 68 |
| Figura 26 (a-b): | Logaritmo do tempo de indução efetivo, Δt_i , em função da temperatura absoluta, $1/T$, para diferentes concentrações do antioxidante (a) Óleo de maracujá; (b) Óleo de moringa. Concentrações (ppm): 0 (\square); 100 (o); 200 (Δ); 300 (\times); 400 (\triangleright); 500 (+)..... | 70 |
| Figura 27 (a-b): | Fatores de estabilização para os óleos aditivados com o antioxidante BHA, como função da concentração, C_0 , nos testes oxidativos sob atmosfera de oxigênio puro e pressão de 700 kPa. (a) Óleo de maracujá; (b) Óleo de moringa. (\square), 110 °C; (o), 20° C; (Δ), 130 °C; (∇), 140 °C..... | 72 |
| Figura 28: | Resultados experimentais versus simulados para o óleo de maracujá segundo cinética aparente de ordem zero nos ensaios oxidativos realizados na pressão 700 kPa e temperaturas (a-110 °C), (b-120 °C), (c-130 °C) e (d-140 °C)..... | 73 |
| Figura 29: | Resultados experimentais versus simulados para o óleo de moringa segundo cinética de primeira ordem nos ensaios oxidativos realizados na pressão 700 kPa e temperaturas (a-110 °C), (b-120 °C), (c-130 °C) e (d-140 °C)..... | 74 |
| Figura 30: | Índices de acidez para amostras de óleo de maracujá oxidadas em diferentes concentrações do antioxidante BHA nas temperaturas (a-110 °C), (b-120 °C), (c-130 °C) e (d-140 °C) na pressão 700 kPa antes e após 90 dias de estocagem..... | 75 |
| Figura 31: | Índices de acidez para amostras de óleo de moringa oxidadas em diferentes concentrações do antioxidante BHA nas temperaturas (a-110 °C), (b-120 °C), (c-130 °C) e (d-140 °C) na pressão 700 kPa antes e após 90 dias de estocagem..... | 77 |

Segunda parte: *Avaliação da estabilidade oxidativa e determinação da cinética oxidativa de amostras de ácido oleico submetidas a diferentes períodos de estocagem baseada no consumo do antioxidante Butil-Hidroxi-Anisol (BHA)*

| | | |
|-------------------------|---|----|
| Figura 32 (a-b): | Tempo de indução efetivo, Δt_i , como função da concentração do antioxidante BHA, C_0 , em diferentes temperaturas para as amostras de ácido estocadas. (a) Seis meses; (b) Dezoito meses. (\square) $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$; (\circ) $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$; (Δ) $T = 130\text{ }^\circ\text{C}$; (\diamond) $T = 140\text{ }^\circ\text{C}$; linhas contínuas, equação (5.1.5) descrita para a cinética do óleo de moringa..... | 83 |
| Figura 33: | Logaritmo da velocidade específica como função da temperatura absoluta, $1/T$. (\square) ácido oleico estocado por 6 meses; (\circ) ácido oleico estocado por 18 meses /linha contínua equação (5.1.10)..... | 85 |
| Figura 34 (a-b): | Logaritmo do tempo de indução efetivo, Δt_i , em função da temperatura absoluta, $1/T$, para diferentes concentrações do antioxidante BHA. (a) Ácido oleico estocado por 6 meses; (b) Ácido oleico estocado por 18 meses. Concentrações (ppm): 0 (\square); 100 (\circ); 200 (Δ); 300 (\times); 400 (\triangleright); 500 (+)..... | 87 |
| Figura 35 (a-b): | Fatores de estabilização para as amostras de ácido oleico aditivadas com o antioxidante BHA, como função da concentração, C_0 , nos testes oxidativos sob atmosfera de oxigênio puro e pressão de 700 kPa. (a) estocado por 6 meses; (b) estocado por 18 meses. (\square), $110\text{ }^\circ\text{C}$; (\circ), $120\text{ }^\circ\text{C}$; (Δ), $130\text{ }^\circ\text{C}$; (∇), $140\text{ }^\circ\text{C}$ | 89 |
| Figura 36: | Resultados experimentais versus simulados para o ácido oleico estocado por seis meses aditivado com o antioxidante BHA segundo cinética de primeira ordem nos ensaios oxidativos realizados na pressão 700 kPa e temperaturas (a- $110\text{ }^\circ\text{C}$), (b- $120\text{ }^\circ\text{C}$), (c- $130\text{ }^\circ\text{C}$) e (d- $140\text{ }^\circ\text{C}$) | 90 |

| | | |
|---|---|-----|
| | Resultados experimentais versus simulados para o ácido oleico estocado por dezoito meses segundo cinética de primeira ordem nos ensaios oxidativos realizados na pressão 700 kPa e temperaturas (a-110 °C), (b-120 °C), (c-130 °C) e (d-140 °C)... | 91 |
| Figura 37: | | |
| | Índices de acidez para as amostras de ácido oleico estocadas por seis e dezoito meses oxidadas em diferentes concentrações do antioxidante BHA nas temperaturas (a-110 °C), (b-120 °C), (c-130 °C) e (d-140 °C) sob pressão 700 kPa..... | 93 |
| Figura 38: | | |
| Terceira parte: <i>Avaliação da estabilidade oxidativa e determinação da cinética oxidativa do biodiesel de soja e girassol acompanhados pelo consumo do antioxidante IONOL BF 200</i> | | |
| | Perfis de pressão para três corridas na temperatura padrão 140 °C para o biodiesel de soja (a) e girassol (b), sem a adição do antioxidante IONOL BF200, respectivamente: corrida 1 (◇); corrida 2 (□) e corrida 3 (○)..... | 98 |
| Figura 39 (a-b): | | |
| | Tempo de indução efetivo, Δt_i , como função da concentração do antioxidante IONOL BF200, C_0 , em diferentes temperaturas. (a) biodiesel de soja; (b) biodiesel de girassol. (□), T = 130 °C; (○), T = 135 °C; (Δ), T = 140 °C; (▽), T = 145 °C; linhas contínuas, equação (5.1.5)/ biodiesel de soja; equação (5.1.8)/ biodiesel de girassol..... | 101 |
| Figura 40 (a-b): | | |
| | Logaritmo da velocidade específica como função da temperatura absoluta, 1/T: (a) biodiesel de soja (○); (b) biodiesel de girassol (□); linha contínua equação (5.1.10)..... | 104 |
| Figura 41 (a-b): | | |
| | Logaritmo do tempo de indução efetivo, Δt_i , em função da temperatura absoluta, 1/T, para diferentes concentrações do antioxidante IONOL BF200. (a) biodiesel de soja; (b) biodiesel de girassol. Concentrações (ppm): 0 (□); 100 (○); 500 (Δ); 1000 (+); 2000 (◇); 3000 (◁); 4000 (▷); 5000 (×)..... | 106 |
| Figura 42 (a-b): | | |

| | | |
|-------------------------|---|-----|
| | Fatores de estabilização para as amostras de biodiesel aditivados com o antioxidante IONOL BF200 como função da concentração nos testes oxidativos sob atmosfera de oxigênio puro e pressão de 700 kPa. (a) biodiesel de soja; (b) biodiesel de girassol. (o), 110 °C; (□), 120 °C; (Δ), 130 °C; (◇), 140 °C... | 108 |
| Figura 43 (a-b): | | |
| | Fatores de estabilização para as amostras de biodiesel aditivadas com o antioxidante IONOL BF200 como função da concentração, C ₀ . (a) biodiesel de soja; (b) biodiesel de girassol. (□) PetroOXY método; T:140 °C; (o) Rancimat método; T:110 °C..... | 109 |
| Figura 44 (a-b): | | |
| | Correlação linear obtida após testes de oxidação acelerada nas condições padrões para ambos os métodos e nas diferentes concentrações (0-5000 ppm) com as amostras de biodiesel de soja (a): (y= 12,5468x + 63,5480/ R ² =0,9693) e girassol (b): (y= 13,14x + 219,86/ R ² =0,8154)..... | 111 |
| Figura 45 (a-b): | | |
| | Resultados experimentais versus simulados para o biodiesel de soja segundo cinética de primeira ordem nos ensaios oxidativos realizados na pressão 700 kPa e temperaturas (a-130 °C), (b-135 °C), (c-140 °C) e (d-145 °C)..... | 112 |
| Figura 46: | | |
| | Resultados experimentais versus simulados para o biodiesel de girassol segundo cinética aparente de ordem zero nos ensaios oxidativos realizados na pressão 700 kPa e temperaturas (a-130 °C), (b-135 °C), (c-140 °C) e (d-145 °C)..... | 113 |
| Figura 47: | | |

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

| | | |
|------------------|---|----|
| Tabela 1: | Principais óleos vegetais com potencialidades para a produção de biodiesel no Brasil..... | 11 |
| Tabela 2: | Métodos analíticos utilizados para a determinação das propriedades físico-químicas..... | 13 |
| Tabela 3: | Mecanismo de autooxidação em óleos vegetais..... | 16 |

Capítulo 4: Metodologia Experimental

| | | |
|------------------|---|----|
| Tabela 4: | Soluções utilizadas na caracterização das amostras de biodiesel, óleos vegetais e ácido oleico estocado por seis e dezoito meses..... | 39 |
| Tabela 5: | Condições do cromatógrafo a gás para a determinação do teor de metil éster no biodiesel..... | 48 |

Capítulo 5: Resultados e Discussão

Primeira parte: Avaliação da estabilidade oxidativa e determinação da cinética oxidativa dos óleos de maracujá e moringa baseada no consumo do antioxidante Butil-Hidroxi-Anisol (BHA)

| | | |
|-------------------|--|----|
| Tabela 6: | Tempo de indução efetivo, Δt_i ($\langle \Delta t_i \rangle$ valor médio para duas corridas experimentais), como função da temperatura para as amostras de óleos vegetais utilizados nesse estudo..... | 58 |
| Tabela 7: | Parâmetros específicos para as amostras de óleo de moringa e maracujá | 60 |
| Tabela 8: | Parâmetros obtidos a partir da equação (5.1.5) (obtidos a partir da regressão não-linear dos dados experimentais da Figura 24 a) e equação (5.1.8) (obtidos a partir da regressão não-linear dos dados experimentais da Figura 24 b)..... | 66 |
| Tabela 9: | Composição dos ácidos graxos para os óleos vegetais utilizados neste estudo..... | 67 |
| Tabela 10: | Percentual de redução ou aumento dos índices de acidez para o óleo de maracujá após 90 dias de estocagem em diferentes concentrações do antioxidante BHA oxidadas na pressão 700 kPa e temperaturas (110 °C, 120 °C, 130 °C e 140 °C) | 76 |
| Tabela 11: | Percentual de redução ou aumento dos índices de acidez para o óleo de moringa após 90 dias de estocagem em diferentes concentrações do antioxidante BHA oxidadas na pressão 700 kPa e temperaturas (110 °C, 120 °C, 130 °C e 140 °C) | 78 |

Segunda parte: Avaliação da estabilidade oxidativa e determinação da cinética oxidativa de amostras de ácido oleico submetidas a diferentes períodos de estocagem baseada no consumo do antioxidante Butil-Hidroxi-Anisol (BHA)

| | | |
|-------------------|--|----|
| Tabela 12: | Tempo de indução efetivo, Δt_i ($\langle \Delta t_i \rangle$ valor médio para duas corridas experimentais) como função da temperatura para as amostras de ácido oleico após seis e dezoito meses de estocagem sem a adição do antioxidante BHA..... | 81 |
|-------------------|--|----|

| | | |
|---|---|-----|
| Tabela 13: | Propriedades físico-químicas do ácido oleico utilizado nos ensaios de oxidação..... | 82 |
| Tabela 14: | Parâmetros obtidos a partir da equação (5.1.5) (obtidos a partir da regressão não-linear dos dados experimentais da Figura 32 (a-b) | 84 |
| | | |
| Terceira parte: <i>Avaliação da estabilidade oxidativa e determinação da cinética oxidativa do biodiesel de soja e girassol acompanhados pelo consumo do antioxidante IONOL BF 200</i> | | |
| Tabela 15: | Caracterizações das amostras de biodiesel de soja e girassol..... | 96 |
| Tabela 16: | Tempos de indução efetivos para as amostras de biodiesel de soja e girassol sem a adição do antioxidante em função da temperatura..... | 99 |
| Tabela 17: | Composição dos ácidos graxos do óleo de soja e girassol..... | 100 |
| Tabela 18: | Parâmetros obtidos a partir da equação (5.1.5) (obtidos a partir da regressão não-linear dos dados experimentais da Figura 40 a) e equação (5.1.8) (obtidos a partir da regressão não-linear dos dados experimentais da Figura 40 b)..... | 103 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------------------|---|
| ANP | Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis |
| AOCS | American Oil Chemists Society |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| EN | Norma européia |
| B100 | Biodiesel 100 % puro |
| BHA | Butil-hidroxi-anisol |
| I.I | Índice de iodo (mg I ₂ /100 g de amostra) |
| IA | Índice de acidez (mg KOH/g) |
| % IA | Percentual do índice de acidez após a estocagem |
| ρ | Densidade ou massa específica (Kg/m ³ ou g/cm ³) |
| ν | Viscosidade cinemática (mm ² /s) |
| CG | Cromatografia gasosa |
| kPa | quilopascal |
| ppm | Partes por milhão |
| R ² | Fator de correlação |
| T | Temperatura (°C ou K) |
| R | Constante universal dos gases (J/mol.K) |
| k_1 | Taxa de reação para cinética de primeira ordem (min ⁻¹) |
| k_0 | Taxa de reação para cinética aparente de ordem zero (ppm/min) |
| A_0 | Fator pré-exponencial (min ⁻¹) |
| ΔG_A | Energia livre de ativação de Gibbs (J/mol) |
| ΔH_A | Energia de ativação (kJ/mol) |
| ΔS^* | Entropia de ativação (J/mol) |
| t_{io} | Tempo de indução inicial (min) |
| t_i | Tempo de indução final (min) |
| Δt_i | Tempo de indução efetivo (min) |
| $\Delta t_{i,0}$ | Tempo de indução efetivo sem a adição do antioxidante (min) |
| C_0 | Concentração de antioxidante adicionado (ppm) |

| | |
|---------------|--|
| $C_{0,I}$ | Concentração de antioxidante natural inerente ao óleo (ppm) |
| C_c | Concentração crítica (ppm) |
| ΔC_c | Diferença de concentração do antioxidante natural e concentração crítica (ppm) |
| OMA | Óleo de maracujá |
| OMO | Óleo de moringa |
| BS | Biodiesel de soja |
| BG | Biodiesel de girassol |
| AO | Ácido oleico |
| FS | Fator de estabilização |
| R^\bullet | Radical livre proveniente da molécula de ácido graxo |
| ROO^\bullet | Radical peróxido |
| ROOH | Hidroperóxido |
| AH | Antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo |
| A^\bullet | Radical inerte proveniente do antioxidante |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| Capítulo 1 Introdução | 2 |
| Capítulo 2 Aspectos Teóricos | 5 |
| 2.1 Biodiesel: Definição..... | 5 |
| 2.1.1 Principais tecnologias para a obtenção de biodiesel..... | 5 |
| 2.1.2 Catálise: homogênea versus heterogênea..... | 7 |
| 2.2 Fontes utilizadas para a obtenção de biodiesel..... | 7 |
| 2.2.1 Características de algumas fontes potenciais para a produção de biodiesel mundialmente..... | 9 |
| 2.2.2 Óleos comestíveis como fontes potenciais para a produção do biodiesel no Brasil..... | 10 |
| 2.3 Propriedades do biodiesel..... | 11 |
| 2.3.1 Massa específica ou densidade (g/cm^3 ou Kg/m^3)..... | 11 |
| 2.3.2 Viscosidade cinemática (mm^2/s)..... | 11 |
| 2.3.3 Índice de acidez (mgKOH/g)..... | 12 |
| 2.3.4 Índice de iodo ($\text{g I}_2/100 \text{ g}$ de amostra)..... | 12 |
| 2.3.5 Ponto de névoa ($^{\circ}\text{C}$)..... | 12 |
| 2.3.6 Ponto de fluidez ($^{\circ}\text{C}$)..... | 12 |
| 2.3.7 Ponto de fulgor ($^{\circ}\text{C}$)..... | 12 |
| 2.3.8 Número de cetano..... | 13 |
| 2.4 Processo de oxidação em biodiesel..... | 14 |
| 2.4.1 Antioxidantes ou inibidores de oxidação..... | 16 |
| 2.4.1.1 Mecanismo de ação dos antioxidantes primários..... | 18 |
| 2.4.1.2 Mecanismo cinético do consumo do antioxidante..... | 19 |
| 2.5 Métodos de análise empregados na determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel..... | 20 |
| 2.5.1 Método EN 14112 (Rancimat)..... | 20 |
| 2.5.2 Método ASTM D7545 (PetroOXY)..... | 22 |
| 2.5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC)..... | 23 |
| Capítulo 3 Estado da Arte | 27 |
| 3.1 Estudos de estabilidade de biodiesel e seus efeitos sobre as principais propriedades degradativas..... | 27 |
| 3.2 Ação de diferentes antioxidantes sintéticos e naturais na estabilidade oxidativa do biodiesel..... | 30 |
| 3.2.1 Influência do tipo, concentração de antioxidante e presença de metais no processo de estocagem de biodiesel..... | 33 |

| | |
|---|-----------|
| 3.3 Estudos cinéticos realizados com biodiesel e óleos vegetais | 35 |
| Capítulo 4 Metodologia Experimental | 38 |
| 4.1 Materiais e reagentes..... | 38 |
| 4.2 Síntese das amostras de biodiesel | 39 |
| 4.3 Métodos de análises | 42 |
| 4.3.1 Caracterização das amostras de biodiesel | 42 |
| 4.3.1.1 Índice de acidez (IA- mgKOH/g) | 42 |
| 4.3.1.2 Massa específica a 20 °C (ρ - Kg/m ³ ou g/cm ³) | 43 |
| 4.3.1.3 Viscosidade cinemática a 40 °C (ν - mm ² /s)..... | 44 |
| 4.3.1.4 Ponto de fulgor | 45 |
| 4.3.1.5 Karl-Fisher | 46 |
| 4.3.1.6 Teor de éster | 47 |
| 4.3.2 Caracterização das amostras de óleos de maracujá e moringa | 48 |
| 4.3.2.1 Índice de acidez | 48 |
| 4.3.2.2 Índice de iodo | 49 |
| 4.3.3 Ensaio de estabilidade oxidativa..... | 50 |
| 4.3.3.1 Preparação das amostras aditivadas com os antioxidantes | 50 |
| 4.3.3.2 Ensaio cinético..... | 50 |
| 4.3.3.3 Descrição dos métodos de estabilidade oxidativa..... | 51 |
| 4.3.3.3.1 Método ASTM D7545 | 51 |
| 4.3.3.3.2 Método EN 14112..... | 52 |
| Capítulo 5 Resultados e Discussão..... | 57 |
| 5.1 Avaliação da estabilidade oxidativa para as amostras de óleos de maracujá e moringa “ <i>fresh</i> ” | 57 |
| 5.1.1 Efeito da temperatura na oxidação das amostras dos óleos de maracujá e moringa..... | 57 |
| 5.1.2 Descrição da cinética oxidativa dos óleos de moringa e maracujá..... | 60 |
| 5.1.3 Velocidades específicas versus temperatura absoluta recíproca (1/T)..... | 68 |
| 5.1.4 Dependência entre logaritmo do tempo de indução efetivo (Δt_i) e temperatura absoluta (1/T) | 70 |
| 5.1.5 Fatores de estabilização (Fs) das amostras de óleo de maracujá e moringa..... | 71 |
| 5.1.6 Relação entre dados experimentais versus simulados | 73 |
| 5.1.7 Efeito da concentração do antioxidante e da temperatura na estabilidade oxidativa das amostras de óleos aditivadas com o antioxidante BHA após a estocagem..... | 75 |
| 5.2 Avaliação da estabilidade oxidativa para as amostras “ <i>fresh</i> ” de ácido oleico estocado durante seis e dezoito meses | 81 |

| | |
|--|------------|
| 5.2.1 Efeito da temperatura na oxidação das amostras de ácido oleico “ <i>fresh</i> ” após seis e dezoito meses de estocagem | 81 |
| 5.2.2 Descrição da cinética oxidativa para as amostras de ácido oleico estocadas por seis e dezoito meses em relação ao consumo do antioxidante Butil-Hidroxi-Anisol (BHA) | 82 |
| 5.2.3 Velocidades específicas versus temperatura absoluta (1/T)..... | 85 |
| 5.2.4 Dependência entre logaritmo do tempo de indução efetivo (Δt_i) e temperatura absoluta (1/T) | 86 |
| 5.2.5 Fatores de estabilização (F_s) para as amostras de ácido oleico estocadas por seis e dezoito meses aditivadas com o antioxidante Butil-Hidroxi-Anisol (BHA) | 88 |
| 5.2.6 Relação entre dados experimentais versus simulados | 90 |
| 5.2.7 Efeito da concentração de antioxidante e da temperatura na estabilidade oxidativa para as amostras de ácido oleico estocadas por seis e dezoito meses | 92 |
| 5.3 Cinética oxidativa do biodiesel de soja e girassol acompanhados pelo consumo do antioxidante IONOL BF 200 | 96 |
| 5.3.1 Caracterização das amostras de biodiesel de soja e girassol | 96 |
| 5.3.2 Avaliação da estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel de soja e girassol sem a presença do antioxidante IONOL BF 200 | 97 |
| 5.3.2.1 Efeito da temperatura na oxidação das amostras de biodiesel “ <i>fresh</i> ” | 99 |
| 5.3.3 Cinética de oxidação do biodiesel baseado no consumo do antioxidante Ionol BF 200 | 100 |
| 5.3.4 Velocidades específicas versus temperatura absoluta recíproca (1/T)..... | 104 |
| 5.3.5 Dependência entre logaritmo do tempo de indução efetivo (Δt_i) e temperatura absoluta (1/T) para as amostras de biodiesel de soja e girassol..... | 105 |
| 5.3.6 Fatores de estabilização (F_s) das amostras de biodiesel de soja e girassol | 107 |
| 5.3.7 Relação obtida para as amostras de biodiesel nos ensaios de oxidação acelerada utilizando os métodos EN 14112 (Rancimat método) e ASTM D7545 (PetroOXY método) | 110 |
| 5.3.8 Relação entre dados experimentais versus simulados | 112 |
| Capítulo 6 Conclusões..... | 115 |
| Referências Bibliográficas | 120 |
| Anexo..... | 134 |
| Apêndice..... | 137 |

Capítulo 1: Introdução

1 Introdução

O biodiesel é um combustível originado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais (VICENTE et al., 2004). Estudos iniciais realizados por Rudolph Diesel, por volta de 1900, utilizaram óleos vegetais, diretamente, em motores a diesel. No entanto, estes óleos, por apresentarem propriedades como altas viscosidades e baixa volatilidade (DEMIRBAS 2005), dificultaram a sua aplicação com sucesso, uma vez que causavam danos ao motor devido à formação de depósitos de carbono e a obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores, o que diminuía, assim, a sua durabilidade. (JAINeSHARMA 2010).

Diferentes óleos vegetais podem ser utilizados como fontes para a produção de biodiesel. De acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP 2012) a soja é a oleaginosa que lidera a sua produção, no Brasil, com um percentual de (71,10 %). No entanto, o preço final do biodiesel é dependente de fatores como: área geográfica, variabilidade sazonal da colheita, matéria-prima, etc. Dentre estes, o último torna-se mais relevante quando a matéria-prima utilizada para sua obtenção é utilizada como fonte alimentícia (ZULLAIKAH et al., 2005). No entanto, visando diminuir a dependência diferentes matérias-primas vêm sendo objeto de pesquisas, tais como: algodão, amendoim, canola, girassol, babaçu, palma, dentre outros.

Por apresentar características físico-químicas similares ao óleo diesel, dentre elas, uma boa miscibilidade, a sua utilização pode ser feita tanto na forma pura quanto em misturas, sem que sejam necessárias modificações ou adaptações nos motores do ciclo diesel (GRABOSKIeMCCORMICK 1998). Dentre as propriedades físico-químicas, o biodiesel apresenta uma melhor biodegradabilidade, ausência de compostos aromáticos e alto ponto de fulgor (MAeHANNA 1999) em relação ao óleo diesel, entretanto uma estabilidade oxidativa inferior é evidenciada frente ao mesmo.

Esta estabilidade oxidativa inferior relaciona-se a sua natureza química e está intrinsecamente ligada à fonte que o origina (RAMOS et al., 2009). Assim, biodieseis que apresentem maiores quantidades de metil/etil ésteres monoinsaturados e poliinsaturados serão susceptíveis ao processo oxidativo e mais complexas serão suas reações (KNOTHE et al., 2006).

Uma das principais problemáticas que a indústria de biodiesel enfrenta provém da sua instabilidade. Quando exposto por longos períodos de armazenamento, sua degradação é acelerada pela presença de fatores, tais como: oxigênio, temperatura, metais, umidade, antioxidantes, dentre outros (MITTELBAChEGANGL 2001).

A estabilidade oxidativa é um parâmetro incluso nas normas (ASTMD6751 2011) e (EN14214 2003) a qual utiliza o método EN 14112 (Rancimat) para ferramenta de avaliação. Estas normas estabelecem limites mínimos, os quais devem estar especificados. A necessidade do uso de aditivos antioxidantes naturais ou sintéticos é de primordial importância para garantir a sua especificação e posterior comercialização. No entanto, longos tempos de análises são necessários por meio desse método.

O surgimento do método ASTM D7545 aparece como ferramenta vantajosa na avaliação da estabilidade oxidativa, tanto de biodiesel quanto de óleos vegetais, uma vez que apresenta tempos de análises inferiores à convencional, possibilidade de se utilizar menores quantidades de amostra e um melhor controle de temperatura. No entanto, poucos estudos cinéticos utilizando antioxidantes têm sido realizados por meio deste método, bem como a influência destes no seu processo de estocagem. Diante do exposto, esta tese teve como principal objetivo: Estudar a estabilidade oxidativa de biodiesel e determinar o modelo cinético para diferentes amostras de óleos vegetais, ácido oleico e biodiesel baseado no consumo dos antioxidantes IONOL BF 200 e BHA utilizando o método PetroOXY (ASTM D7545).

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

2 Aspectos Teóricos

Neste capítulo, serão abordados os aspectos teóricos relacionados às principais fontes de produção de biodiesel, bem como uma breve definição, os principais conceitos relacionados à estabilidade oxidativa e os diferentes métodos empregados para a avaliação da estabilidade oxidativa.

2.1 Biodiesel: Definição

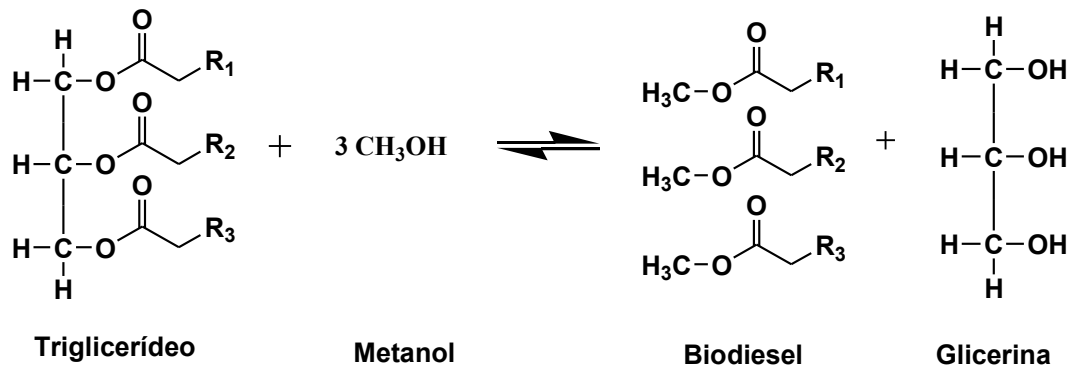
Considera-se biodiesel ou ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos, como sendo um combustível renovável podendo ser originado por fontes, tais como: óleos vegetais comestíveis/não-comestíveis e gorduras animais (KNOTHE 2006; NAKPONGeWOOTTHIKANOKKHAN 2010). Outra definição específica provém do órgão regulamentador (*Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis-ANP*), que define biodiesel (B100) como sendo “combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais”.

A estrutura química deste biocombustível, similar a do óleo diesel permite algumas semelhanças em suas propriedades físico-químicas garantindo, assim, a sua utilização em motores do ciclo a diesel, sem que haja necessidade de alterá-lo (KOHGHAZI 2011; LEUNG et al., 2010).

2.1.1 Principais tecnologias para a obtenção de biodiesel

Diversas são as rotas químicas empregadas para a sua obtenção, dentre elas pode-se citar: a pirólise, microemulsão, esterificação, metanol supercrítico e a transesterificação. A transesterificação vem sendo empregada devido à sua simplicidade (ENWEREMADUeMBARAWA 2009; VARGAS et al., 1998.). Neste processo, os óleos vegetais e/ou gorduras animais são transesterificados gerando biodiesel, de acordo com a reação mostrada na **Figura 1**.

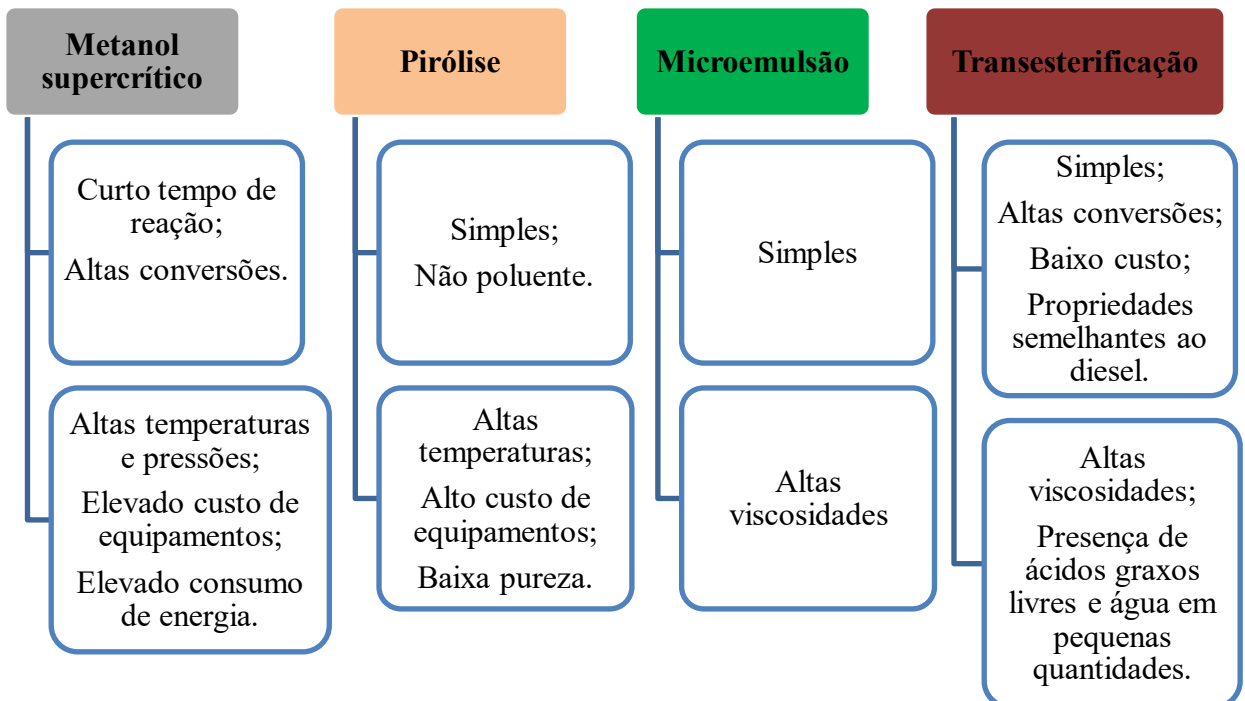
Figura 1 - Processo de produção de biodiesel.



Fonte: Adaptado de (GERPEN 2005)

A **Figura 2** ilustra os processos de obtenção de biodiesel citados, com as suas principais vantagens e desvantagens.

Figura 2 - Tecnologias empregadas no processo de obtenção de biodiesel.



Fonte: Autor

2.1.2 Catálise: homogênea versus heterogênea

A transesterificação pode ser realizada utilizando catalisadores ácidos, enzimáticos ou básicos. Os catalisadores ácidos comumente utilizados são os ácidos inorgânicos, tais como: ácido sulfúrico, sulfônico, dentre outros (ARANDA et al., 2008; LOTERO et al., 2005). Com relação, aos básicos, os mais empregados são os hidróxidos de sódio e potássio (NaOH e KOH) e os carbonatos (LIU et al., 2007). Os enzimáticos são utilizados as enzimas do tipo lípases (DABDOUB et al., 2009a). Dentre os catalisadores heterogêneos empregados os mais comuns são: óxidos metálicos (CaO, MgO), zeólitas, etc.

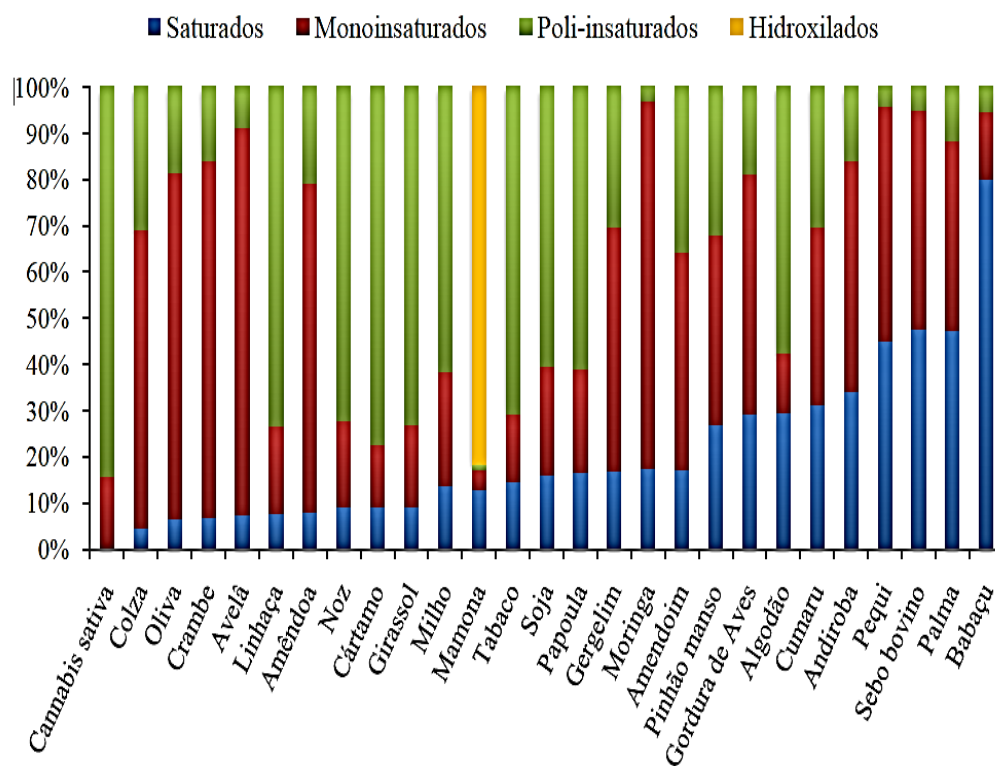
Segundo (DABDOUB et al., 2009b; LUKIC' et al., 2009) existem algumas vantagens em se utilizar a catálise heterogênea frente à homogênea, como por exemplo: a fácil separação e a reutilização do catalisador, o seu efeito menos corrosivo, baixo custo e ínfimos impactos ambientais. No entanto, mesmo havendo uma grande diversidade de estudos relacionados aos métodos catalíticos para a aplicação de diferentes catalisadores, industrialmente, esta tecnologia ainda torna-se limitada por necessitar de altas temperaturas, pressões e maiores tempos reacionais.

2.2 Fontes utilizadas para a obtenção de biodiesel

A utilização do biodiesel como uma fonte de energia substituta ao óleo diesel vem ganhando espaço tanto no cenário nacional quanto no mundial. Sua natureza renovável (DEMIRBAS 2007), baixos teores de enxofre (ZHANG et al., 2003), maior biodegradabilidade (SPEIDEL et al., 2000) e menores emissões de gases poluentes na atmosfera (YAN et al., 1997) são vantagens que este biocombustível possui frente ao diesel.

A escolha de matérias-primas para a produção de biodiesel resulta na dependência de fatores, tais como: área geográfica, tipo de clima, diversidade de solos, etc. Logo, o tipo de biodiesel a ser utilizado está intrinsecamente associado a esses fatores (ATADASHI et al., 2010; LIN et al., 2011). A característica da matéria-prima como, por exemplo, a sua composição em ácidos graxos, também é de importância relevante para a sua escolha e produção. A **Figura 3** mostra composição de algumas matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel.

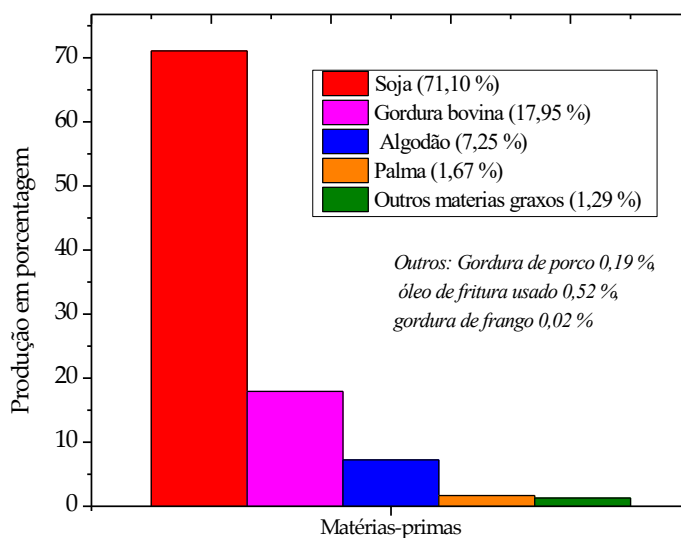
Figura 3 - Composição química de ácidos graxos presentes em principais óleos e gorduras.



Fonte: (ALBUQUERQUE 2010)

Os óleos vegetais mais utilizados, mundialmente, para a produção de biodiesel provém das seguintes oleaginosas: soja, girassol, canola, palma, amendoim, dentre outros (DEMIRBAS 2009). O óleo de soja, de acordo com a **Figura 4** é a principal matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel no Brasil. Segundo (FERRARI et al., 2005) noventa por cento (90 %) de todos os óleos vegetais produzidos, no Brasil, provém dessa oleaginosa.

Figura 4 - Matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel no Brasil.



Fonte: Adaptada da (ANP 2012).

2.2.1 Características de algumas fontes potenciais para a produção de biodiesel mundialmente

Visando diminuir a dependência da produção de biodiesel frente à utilização de matérias-primas empregadas no setor alimentício, novas fontes para sua produção vêm sendo comumente empregadas mundialmente. Pode-se citar:

a) *Óleo de Jatropha (J. curcas)*: considerada uma matéria-prima promissora em países dos continentes asiático, europeu e africano. Este óleo é resistente a diferentes condições climáticas, tais como: temperaturas, solo, geada, etc, e com o teor relacionado tanto a variedade de espécie quanto ao tipo de solo utilizado em seu cultivo (BERCHMANS e HIRATA 2008).

b) *Óleo de Jojoba (Simmondsia chinensis)*: é um óleo onde há pouca necessidade de refinação e resistente a repetidos ciclos de aquecimento (DUKE 1983). Esta planta é nativa das regiões desérticas do continente americanos sendo os estudos que utilizam este óleo para produção de biodieseis ainda considerados recentes.

c) *Óleos de Mahua (Madhuca indica) e Pongamia (Pongamia pinnata)*: seus óleos são obtidos das sementes da árvore de Mahua e Pongamia, nativas da Índia e do continente asiático, respectivamente. Ambos produzem biodiesel com propriedades semelhantes ao óleo diesel (GHADGE e RAHEMAN 2005; SHRINIVASA 2001).

d) *Óleo de mamona (Ricinus communis)*: no Brasil, tem surgido como uma potencial fonte de produção de biodiesel devido ao teor de óleo contido nas sementes, em torno de 35-55 % e por apresentar particularidade de ter em sua molécula 90 % dos triglicerídeos sendo compostos pelo ácido ricinoleico, que é um ácido graxo hidroxilado pouco freqüente nos óleos vegetais (AZEVEDO e LIMA 2001). Outra vantagem provém de sua alta solubilidade em alcoóis. No entanto, com uma desvantagem quando comparado aos demais óleos, apresenta elevada viscosidade (KULKARNI e SAWANT 2003).

2.2.2 Óleos comestíveis como fontes potenciais para a produção do biodiesel no Brasil

A **Tabela 1** mostra os principais óleos com potencialidades de uso para a produção de biodiesel.

Tabela 1 - Principais óleos vegetais com potencialidades para a produção de biodiesel no Brasil.

| Óleo | Tipo de clima | Teor de óleo (%) | Diferenciais de aproveitamento | Ref () |
|----------|-----------------------------------|------------------|--|---|
| Algodão | Tropical | >30 | Farelo: ração e fertilizante; Antioxidante: Gossypol | (MOSER 2012) |
| Amendoim | Tropical, subtropical e temperado | 40-55 | Das cascas: fertilizantes e ração animal | (PUTNAM et al., 1992) |
| Coco | Tropical e temperado | 60-80 | Resíduos da extração produzem: etanol e glicerina | (DUKE 1983; KARMAKAR et al., 2010) |
| Maracujá | Tropical | 25 | Sementes: alto teor de ácidos graxos insaturados | (EXTRAIRLTD) |
| Moringa | Subtropical | 30-45 | Óleo degomado de boa qualidade; Alto teor de ácido oleico | (ANWAR et al., 2005; RASHID et al., 2008) |

Fonte: Autor

2.3 Propriedades do biodiesel

2.3.1 Massa específica ou densidade (g/cm³ ou Kg/m³)

É a relação entre a massa e o volume da amostra. A massa específica, ou densidade, do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, sendo considerada uma propriedade relacionada à qualidade do combustível, uma vez que ocorre uma elevação desta com o tempo de estocagem.

2.3.2 Viscosidade cinemática (mm²/s)

É a medida da resistência ao fluxo apresentada por um líquido, devido ao escoamento ou deslocamento do fluido sobre outra porção deste mesmo material. Altas viscosidades afetam os sistemas de injeção, principalmente a temperaturas mais baixas, ocasionando combustão mais pobre e aumentando as emissões (ISLAM et al., 2004). Quanto menor o seu valor melhor será a atomização do combustível (EJIM et al., 2007).

2.3.3 Índice de acidez (mgKOH/g)

Expressa a quantidade, em miligramas, de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar 1,0 g de amostra (MORETTOeFETT 1989). A presença de água e ácidos graxos livres na amostra (biodiesel) aumenta a sua acidez devido à formação de compostos ácidos (aldeídos, cetonas, alcoóis, etc) ocasionados pela sua degradação, diminuindo, assim, a sua qualidade (DEMIRBAS 2008).

2.3.4 Índice de iodo (g I₂/100 g de amostra)

É uma medida do grau de insaturação da molécula, sendo, portanto, uma propriedade que quantifica as insaturações presentes no biodiesel (KNOTHE 2002). A sua unidade é expressa em gramas de iodo necessários para reagir com 100 g de amostra pela adição de iodo as duplas ligações (SCHOBReMITTELBACh 20007). Esta propriedade apresenta um limite de 120 g I₂/100 g de amostra de acordo com a EN 14214.

2.3.5 Ponto de névoa (°C)

Define-se ponto de névoa a temperatura na qual ocorre a formação de cristais, os quais se tornam perceptíveis ao olho nu devido ao abaixamento da temperatura (IMAHARA et al., 2006).

2.3.6 Ponto de fluidez (°C)

O ponto de fluidez é a temperatura na qual ocorre uma aglomeração disseminada de cristais, impedindo o escoamento livre do fluido (LÜ et al., 2011).

2.3.7 Ponto de fulgor (°C)

O ponto de fulgor é a menor temperatura onde o combustível, ao ser aquecido pela aplicação de uma chama em condições controladas, gera vapores ou gases inflamáveis. Esta propriedade está relacionada à segurança, ao transporte, armazenamento e manuseio (KNOTHE et al. 2006).

2.3.8 Número de cetano

É uma propriedade adimensional que avalia a qualidade de ignição do combustível. Quanto maior e mais saturada for a cadeia do ácido graxo maior será o seu número de cetano (KNOTHE et al., 2003).

A **Tabela 2** mostra os métodos utilizados para a determinação das propriedades físico-químicas acima definidas.

Tabela 2 - Métodos analíticos utilizados para a determinação das propriedades físico-químicas.

| Propriedades | Biodiesel | |
|---|-------------------------------------|---------------------|
| | Métodos | Especificação (ANP) |
| Massa específica (kg/m^3) | NBR 14065/ASTM D4052 | 850-900 |
| Viscosidade cinemática (mm^2/s) | NBR 10441/ASTM D4052/EN ISO 3104 | 3,0-6,0 |
| Índice de acidez (mgKOH/g) | NBR 14448/ASTM D664/EN 14104 | 0,5 |
| Índice de iodo ($\text{gI}_2/100 \text{ g de amostra}$) | EN 14111 | - |
| Ponto de névoa ($^{\circ}\text{C}$) | EN 23015/ASTM D2500/ASTMD5773 | - |
| Ponto de fluidez ($^{\circ}\text{C}$) | ASTM D97/ ASTM D5949 | - |
| Ponto de fulgor ($^{\circ}\text{C}$) | NBR 14598/ASTM D93/EN ISO 3679 | 100 |
| Número de cetano | ASTM D613/EN 5195 | - |

Fonte: Autor

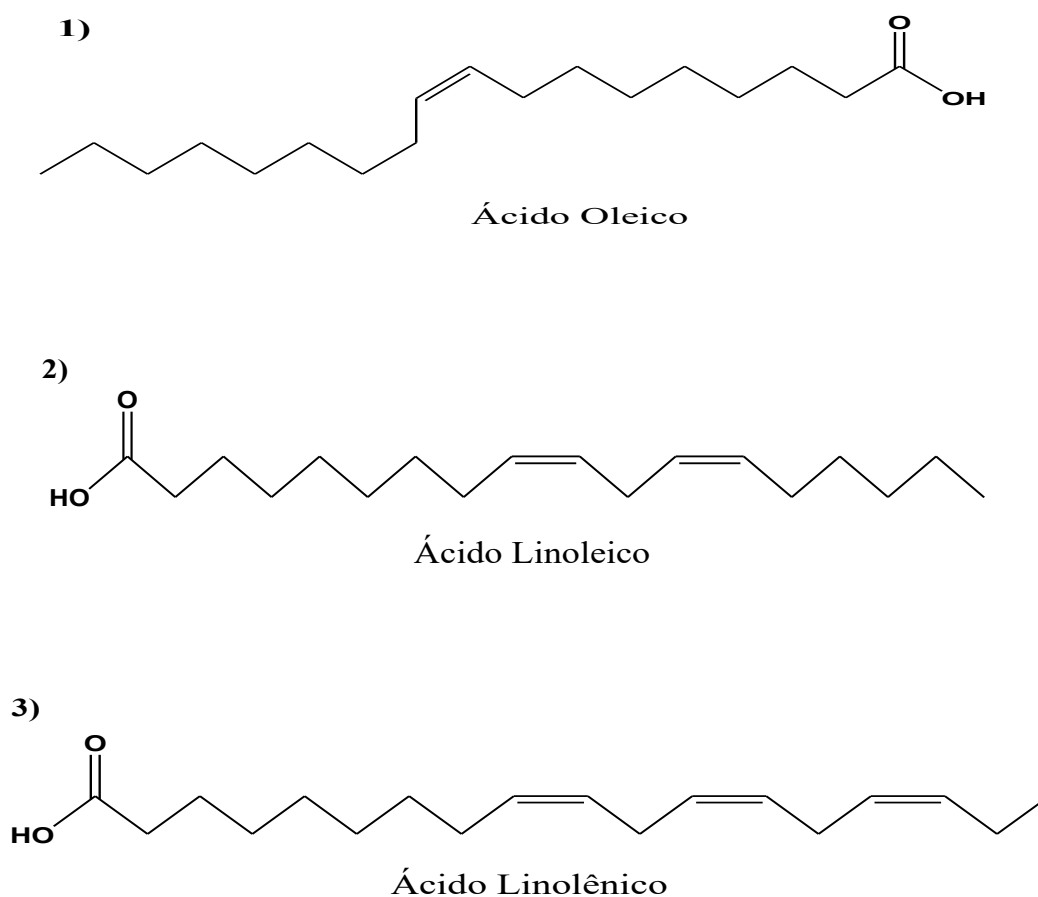
-: Não definida

2.4 Processo de oxidação em biodiesel

A instabilidade oxidativa do biodiesel consiste em um dos principais entraves para a indústria de biodiesel. Muitos estudos apontam que a baixa estabilidade deste combustível está intrinsecamente relacionada à sua composição química (COSGROVE et al., 1987; KNOTHE 2005).

A presença em maior quantidade de ácidos graxos poliinsaturados aumenta a tendência do biodiesel a oxidar-se, isto porque as posições metilênicas bis-alílicas (CH_2 -) susceptíveis ao processo oxidativo que as alílicas (FREEDMAN e BAGBY 1989). A **Figura 5** mostra os principais ácidos graxos susceptíveis à oxidação.

Figura 5 - Ácidos graxos susceptíveis ao processo oxidativo: (1) ácido oleico; (2) ácido linoleico; (3) ácido linolênico.



Fonte: Autor

A oxidação pode ser originada pelo estresse térmico (termoxidação), autooxidação e fotooxidação.

A oxidação ocasionada pelo estresse térmico (*termoxidação*) ocorre em condições de temperaturas elevadas. Um exemplo a ser citado é o que ocorre com as frituras (óleos/gorduras), que originam uma série de reações oxidativas complexas, irreversíveis na estrutura química dos óleos e gorduras. A formação desses produtos é devido à presença de uma energia capaz de romper as ligações C-C e C-H presentes na cadeia carbônica dos seus ácidos graxos a uma temperatura, em torno de 180 °C (CHOEeMIN 2007). Os compostos provenientes dessa degradação térmica são: peróxidos, hidroperóxidos (isoméricos *cis* e *trans*), alcoóis, aldeídos, cetonas, ácidos, substâncias cíclicas, dentre outros (SEPPANENeCSALLANY 2002).

A *autooxidação* consiste em retirar um átomo de hidrogênio do átomo de carbono (cadeia carbônica do ácido graxo), ou também, denominado de substrato orgânico formando os radicais livres. A reação subsequente com o oxigênio atmosférico é muito rápida na formação dos radicais peróxidos (MOSER 2012). Estes radicais que não são tão reativos são capazes de abstrair o hidrogênio, novamente, da cadeia carbônica para formar os radicais hidroperóxidos, consistindo, assim, na etapa de propagação (KNOTHE 2007; PORTER et al., 1995). O término dessa reação em cadeia ocorre quando dois radicais livres reagem entre si para formar produtos estáveis.

A *fotooxidação* ocorre devido à presença de fotosensibilizadores presentes no óleo de origem, tais como: clorofila, mioglobina promovido pela radiação ultravioleta (UV). A participação do oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) constitui um agente para que as reações de oxidação ocorram (RANBYeRABEK 1975).

A taxa de oxidação depende da concentração dos radicais (hidroperóxidos), que são os principais responsáveis pela etapa de propagação. Logo, uma diminuição efetiva dos mesmos pode controlar o processo oxidativo. Ao final da oxidação, esses radicais reagem entre si formando produtos secundários da oxidação, tais como: ácidos carboxílicos, alcoóis, cetonas, aldeídos, produtos poliméricos, dentre outros (FREEDMANeBAGBY 1989). A **Tabela 3** mostra o processo de autooxidação em óleos vegetais.

Tabela 3 - Mecanismo de autooxidação em óleos vegetais.

| | |
|------------------------|--|
| Início (1) | $RH \rightarrow R\cdot + H\cdot$ |
| Propagação (2) | $R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$ |
| | $ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$ |
| | $ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH$ |
| Ramificação (3) | $RO\cdot + RH + O_2 \rightarrow ROH + ROO\cdot$ |
| | $\cdot OH + RH + O_2 \rightarrow HO\cdot + ROO\cdot$ |
| | $ROO\cdot + ROO\cdot \rightarrow ROOR + O_2$ |
| Terminação (4) | $ROO\cdot + R\cdot \rightarrow ROOR$ |
| | $R\cdot + R\cdot \rightarrow R-R$ |

Fonte: (FOXeSTACHOWIAK 2007)

2.4.1 Antioxidantes ou inibidores de oxidação

Os antioxidantes, ou inibidores do processo oxidativo, são substâncias químicas sintéticas ou naturais adicionadas ao óleo vegetal ou ao biodiesel para melhorar as suas propriedades físico-químicas, bem como retardar a sua degradação. Podem ser divididos, segundo (BAILEY 1996) em: primários, biológicos, sinérgistas, removedores de oxigênio ou antioxidantes mistos.

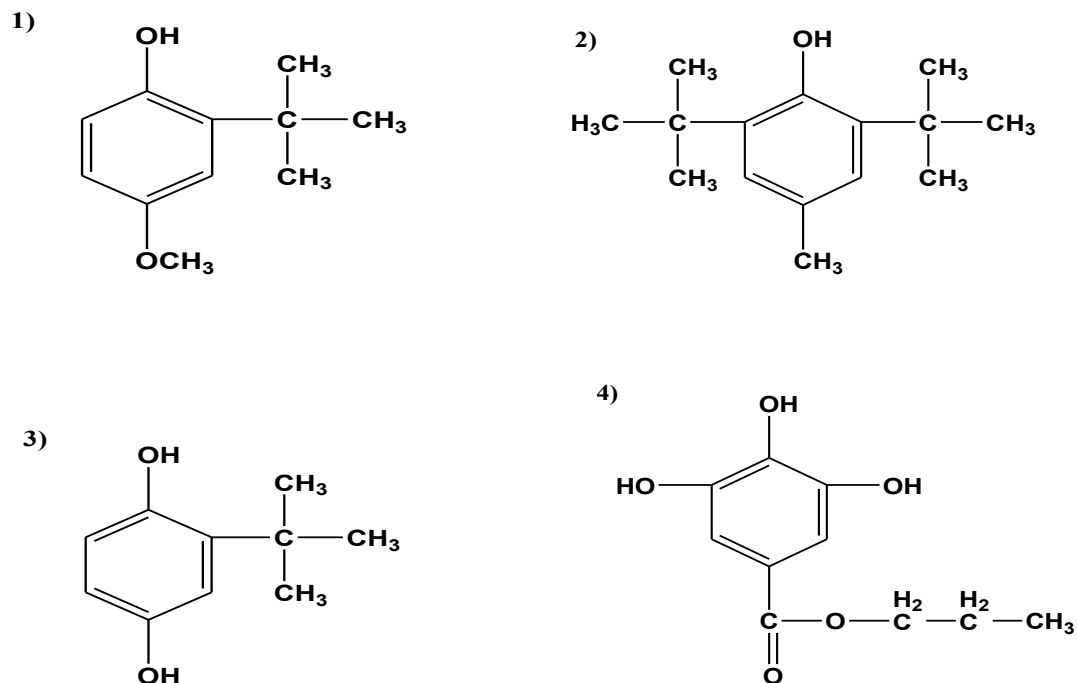
1. *Primários*: estes antioxidantes são compostos fenólicos cuja principal função é a de retardar o processo oxidativo pela doação de átomos de hidrogênio, nas etapas de iniciação ou propagação, evitando a ocorrência da reação em cadeia. (FRANKEL 1984).
2. *Biológicos*: incluem algumas enzimas, tais como: glucose oxidase, catalases, dentre outras, cuja principal função é a de remover oxigênio ou compostos altamente reativos em sistemas alimentícios.

3. *Removedores de oxigênio*: capturam o oxigênio do meio evitando que a etapa de propagação se processe. Ex: ácido ascórbico.

4. *Agentes quelantes ou seqüestrantes e antioxidantes mistos*: capturam os íons metálicos cobre e ferro, formando complexos estáveis com estes metais, impedindo que os mesmos reajam com a cadeia do ácido graxo. Os antioxidantes mistos oriundos de plantas e animais.

Os antioxidantes naturais mais comuns encontrados em grande parte de óleos vegetais são os tocoferóis. A atividade de um antioxidante depende de fatores como: método de análise, substrato, tempo de oxidação, dentre outros (FRANKEL 1984). Os antioxidantes sintéticos mais empregados na indústria de biodiesel são compostos fenólicos, como por exemplo: TBHQ (Terci-Butil-Hidroquinona), BHA (Butil-Hidroxi-Anisol), PG (Propil-Galato), BHT (Butil-Hidroxi-Tolueno). A **Figura 6** ilustra as suas fórmulas estruturais.

Figura 6 - Principais antioxidantes sintéticos utilizados em estudos de estabilidade oxidativa: 1) BHA; 2) BHT; 3) TBHQ; 4) PG.

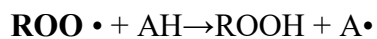
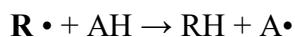


Fonte: Autor

2.4.1.1 Mecanismo de ação dos antioxidantes primários

A **Figura 7** ilustra o mecanismo de ação dos antioxidantes primários que foi proposto por (FRANKEL 1980). Os radicais formados nas etapas (1) e (2), conforme a **Tabela 3** recebem o hidrogênio do antioxidante gerando, radical inerte.

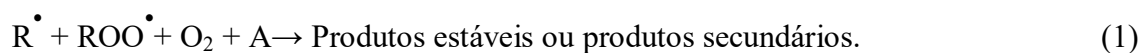
Figura 7 - Mecanismo de ação de antioxidantes primários: R•, ROO• radicais; AH-antioxidante; A• radical inerte.



Fonte: (FRANKEL 1980)

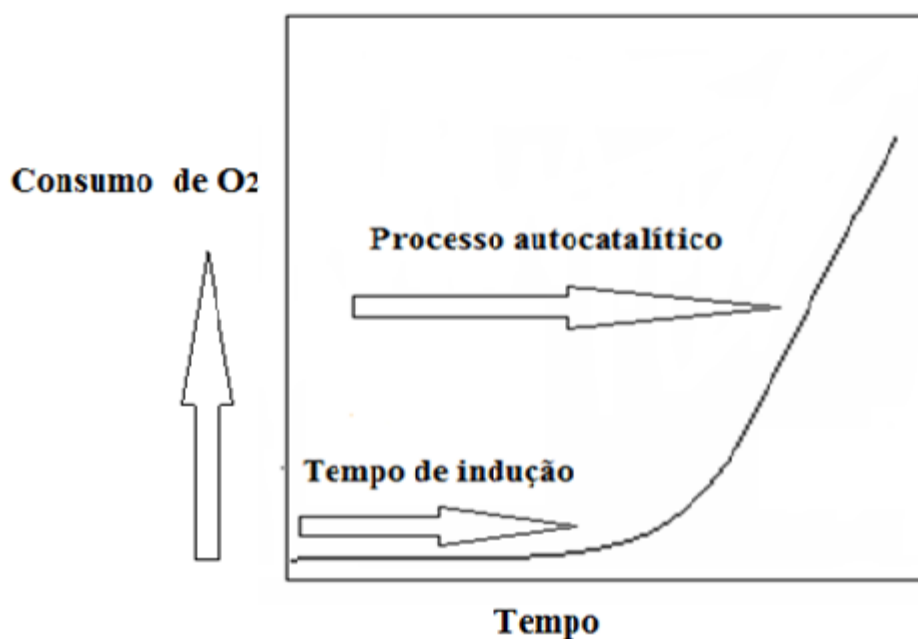
2.4.1.2 Mecanismo cinético do consumo do antioxidante

Considerando a ação do antioxidante na etapa (2) de acordo com a **Tabela 3**, a fim de evitar o acúmulo dessas substâncias (processo autocatalítico), conforme mostra **Figura 8**, e que as mesmas assim como o oxigênio e o antioxidante são os reagentes da reação pôde-se descrever a seguinte **Equação (1)**:



Onde: $R\cdot$, $ROO\cdot$, O_2 e A são os radicais livres, oxigênio e antioxidante, respectivamente.

Figura 8 - Processo de oxidação lipídica.



Fonte: adaptada de (RABELO NETO 2004)

Segundo (AKTINS 1986) a concentração de reagentes é diretamente proporcional aos produtos da reação química, como mostra a **Equação (2)**:

$$\frac{d[pe]}{dt} = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[O_2]}{dt} = \frac{-d[R^\bullet, ROO^\bullet]}{dt} = k[A][O_2][R^\bullet, ROO^\bullet] \quad (2)$$

Onde: k , $[A]$, $[O_2]$, $[R^\bullet, ROO^\bullet]$ e $[pe]$ são, respectivamente, a taxa de reação, a concentração do aditivo antioxidante, a concentração de oxigênio (considerada que está em excesso e constante), a concentração de radicais livres e a concentração de produtos estáveis (produtos secundários da reação de oxidação). Logo, a taxa de consumo do antioxidante pode ser utilizada para determinar o mecanismo cinético da reação, conforme a **Equação (3)**.

$$\frac{-[dA]}{dt} = k_1[A] \quad (3)$$

De forma que $k_1 = k[O_2][R^\bullet, ROO^\bullet]$

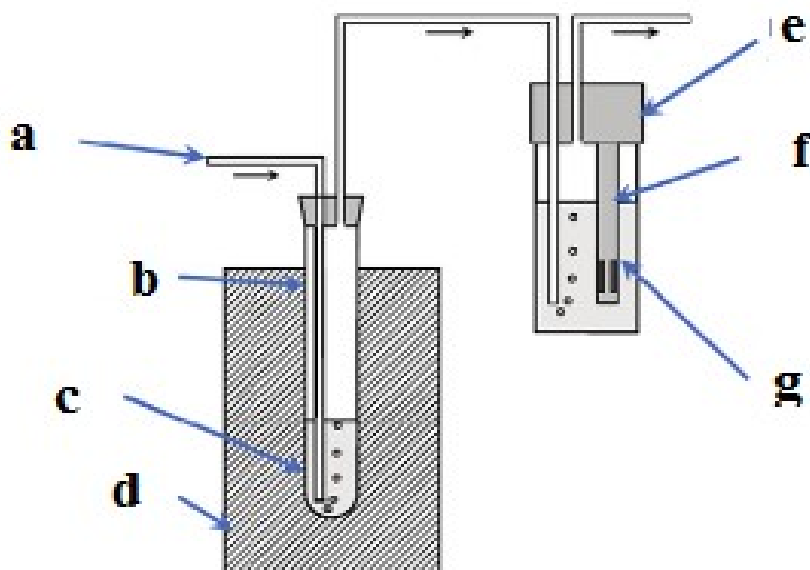
2.5 Métodos de análise empregados na determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel

2.5.1 Método EN 14112 (Rancimat)

O método EN 14112, segundo a norma europeia (EN 14214), é frequentemente, utilizado para a avaliação da estabilidade oxidativa de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos (biodiesel).

A análise consiste em passar um fluxo de ar constante pela amostra, numa temperatura fixa, onde ocorre, de forma gradativa, a sua oxidação. O tempo de indução medido é diretamente proporcional à condutividade da amostra, que aumenta devido à formação de produtos provenientes do processo oxidativo absorvidos em um vaso que contém água destilada. O término da análise é detectado pelo súbito aumento desta condutividade, período em que ocorreu a formação de produtos voláteis do processo oxidativo (JAINeSHARMA 2011). A **Figura 9** mostra o princípio da determinação do tempo de indução utilizando este método e os seus componentes.

Figura 9 - Princípio de funcionamento do equipamento Rancimat e seus componentes. **a-** fluxo de ar; **b-** vaso reacional; **c-** amostra; **d-** bloco de aquecimento a uma determinada temperatura; **e-** vaso de medida; **f-** célula de condutividade; **g-** água destilada.

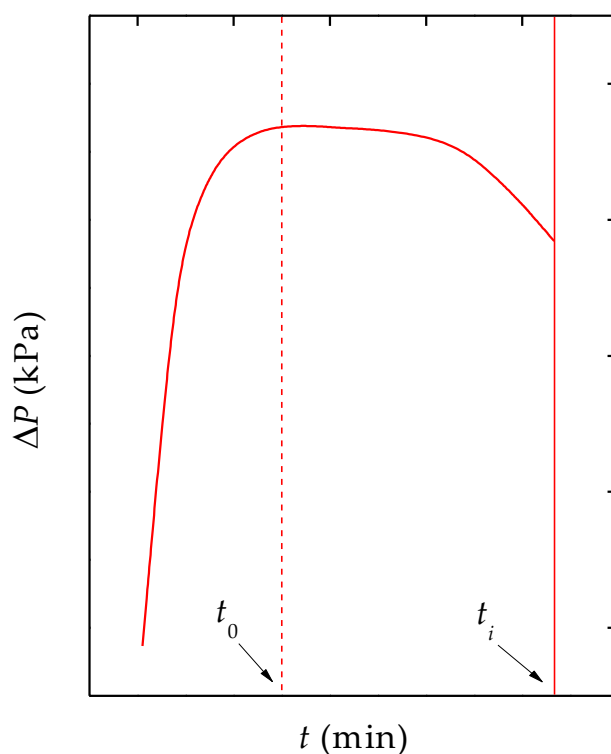


Fonte: Adaptada de (PULLENeSAEED 2012)

2.5.2 Método ASTM D7545 (PetroOXY)

Este método apresenta uma alternativa ao EN 14112 (Rancimat), uma vez que apresenta menores tempos de análises, controle de temperatura e menores quantidades de amostra. A análise que é realizada sob uma pressão de 700 kPa de oxigênio, utiliza um volume de 5 mL de amostra e é conduzida na temperatura de 140 °C. O término da análise é determinado quando uma queda de pressão de 10 % é atingida equivalente a pressão máxima. A **Figura 10** mostra o princípio de funcionamento do equipamento na determinação do tempo de indução.

Figura 10 - Princípio de funcionamento do equipamento PetroOXY na determinação do tempo de indução via Método ASTM D7545.



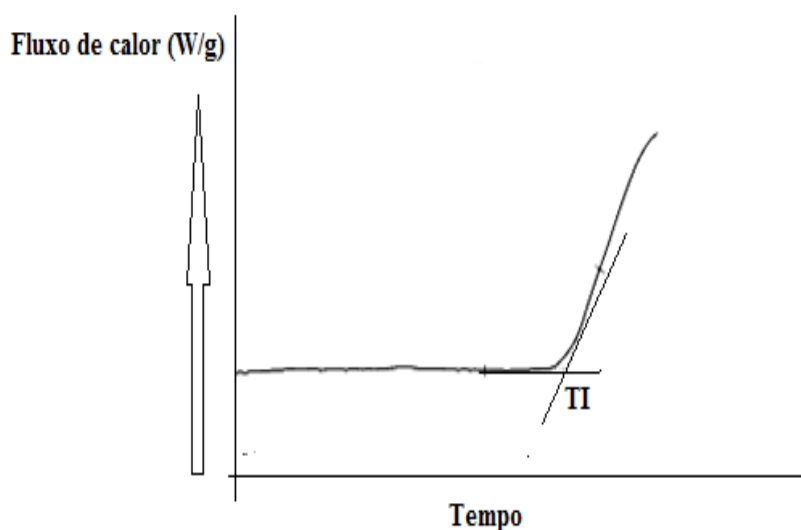
Fonte: Autor

2.5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC)

A calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC) vem sendo uma das técnicas bastante empregada na determinação da estabilidade oxidativa de óleos vegetais, biodiesel e na avaliação da atividade antioxidante. A vantagem em utilizá-la frente à convencional (Rancimat) deve-se, não só a possibilidade de se utilizar menores quantidades de amostra em (mg), como também a possibilidade de se utilizar altas temperaturas e elevadas pressões em torno de 203 psi (1400 kPa) diminuindo assim os tempos de análises.

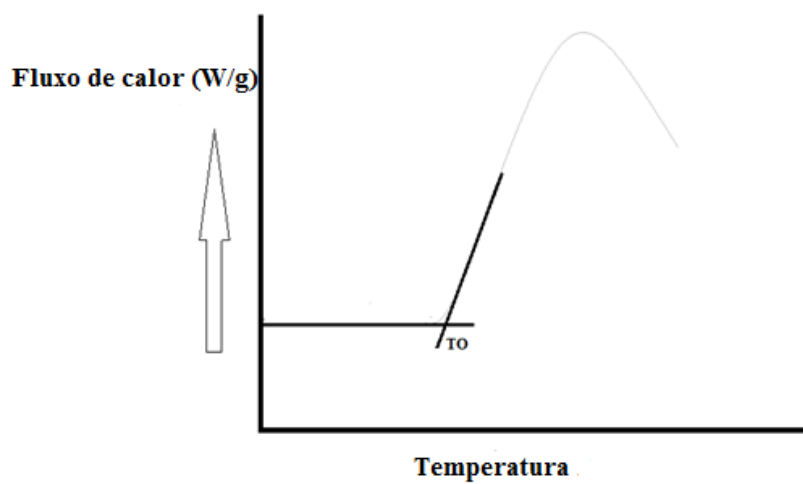
Os parâmetros determinados na avaliação da estabilidade oxidativa, por meio desta técnica, podem ser obtidos tanto utilizando o modo isotérmico quanto não-isotérmico. No modo isotérmico, determina-se o tempo de indução oxidativo (TIO), enquanto no não-isotérmico é encontrada a temperatura de oxidação (TO). A **Figura 11** e **Figura 12** mostram o tempo de indução oxidativo (TIO) e a temperatura de oxidação (TO) utilizando os dois métodos.

Figura 11 - Determinação do tempo de indução (TI) utilizando a técnica PDSC isotérmico.



Fonte: Adaptada de (DUNN 2005)

Figura 12 - Determinação da temperatura de oxidação (TO) utilizando a técnica PDSC não-isotérmico.



Fonte: Adaptada de (DUNN 2005)

Capítulo 3: Estado da Arte

O termo estabilidade oxidativa/estocagem vem sendo empregado por diferentes pesquisadores de forma que se possam avaliar as mudanças nas propriedades degradativas do biodiesel quando submetidos a longos períodos de armazenamento. A oxidação deste combustível pode ser acompanhada desde um simples processo de estocagem à utilização de métodos que acelerem o seu envelhecimento.

- *Tendo por base o que foi relatado, o **tópico 3.1** (referente a este capítulo) relatará sobre estudos realizados com biodiesel sob diferentes condições de estocagem e as mudanças observadas em suas principais propriedades físico-químicas, tais como: índice de acidez, índice de peróxido, densidade, viscosidade cinemática, materiais insolúveis, estruturais (índice de iodo, alílicas e bis-alílicas posições, oxidabilidade, etc.) que estão relacionadas com a sua degradação.*
- *Sabe-se que biodiesel apresenta uma instabilidade oxidativa intrinsecamente ligada tanto à matéria-prima que o dá origem quanto ao processo tecnológico utilizado na sua produção, tornando-o mais susceptível aos fenômenos degradativos, sendo, portanto necessária a sua aditivação. No entanto, essa aditivação, que pode ser realizada em distintas concentrações, é dependente tanto do tipo de antioxidante quanto da natureza do biodiesel. A aplicação de antioxidantes permite ao biodiesel complementar os requisitos exigidos pelas principais normas proporcionando, assim, a sua comercialização sem que haja nenhuma restrição técnica e comercial. **O tópico 3.2** tratar-se-á dos principais estudos relacionadas à aplicação de diferentes antioxidantes na avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel.*
- *No **tópico 3.3** foram relatados os principais estudos cinéticos de oxidação de biodiesel, os quais também foram extensivos a óleos vegetais. A importância da realização de um estudo cinético, bem como uma descrição de modelos experimentais, consiste na possibilidade de se determinar tanto os parâmetros cinéticos da reação quanto os parâmetros descritos pelos modelos propostos.*

3 Estado da Arte

3.1 Estudos de estabilidade de biodiesel e seus efeitos sobre as principais propriedades degradativas

Um estudo realizado em laboratório por (DUNN 2002), sob condições aceleradas de oxidação (variações de tempo e temperatura), avaliou a degradação do biodiesel de soja. Esta degradação foi determinada pela alteração em seu índice de acidez, viscosidade cinemática, índice de peróxido e teor de α -tocoferol. Evoluções lineares foram encontradas em seus índices de acidez e viscosidade com o aumento da temperatura, enquanto houve uma redução no índice de peróxido e na quantidade do antioxidante α -tocoferol. Estudos similares, também feitos em laboratório pelos pesquisadores (MONYEM et al., 2000) simularam, ensaios oxidativos em amostras de biodiesel de soja a uma temperatura de 60 °C, sob um fluxo de ar 5 kg/min. Os resultados mostraram que os níveis de peróxidos caíram, enquanto a acidez e a viscosidade aumentaram com o tempo de oxidação, estando essas duas últimas propriedades correlacionadas.

(MCCORMICK et al., 2007) utilizaram os métodos de oxidação acelerada ASTM D2274, a uma temperatura de 95 °C, que detecta tanto a formação de materiais insolúveis quanto de gomas, e o OSI (via Rancimat), a 110 °C, acompanhada pelo tempo de indução, a fim de avaliar a estabilidade oxidativa de diferentes amostras de biodiesel de soja, fritura e sebo bovino. Neste estudo, a qualidade das amostras foi determinada pela evolução das seguintes propriedades: teor de ácidos graxos, teor de metais, quantidade relativa de antioxidante e glicerina total. O nível de insaturação (oxidabilidade) teve maior impacto sobre o grau de oxidação destas amostras, aumentando a formação de depósitos para o biodiesel de soja, como também provocou uma redução no tempo de estabilidade de todas elas. O confronto entre ambas as técnicas também foi verificado, onde não foram observadas boas correlações, embora algumas amostras com elevados tempos de indução tenham exibido menores níveis de formação de depósitos.

Correlações entre BAPE (posições bis-alílicas) e período de indução (PI) foram encontradas em estudos de estabilidade realizados com diferentes ácidos graxos e seus respectivos metil/etil ésteres por (KNOTHEeDUNN 2003).

(BOUAID et al., 2007) avaliaram a estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel obtidas de óleos de fritura sob diferentes condições de estocagem (expostos e não-expostos a luz). Durante um período de 30 meses, avaliou-se o grau de degradação, dessas amostras, pelo índice de acidez, viscosidade cinemática, índice de peróxido, impurezas insolúveis e índice de iodo. Em seus resultados, após um ano de estocagem, as amostras apresentaram valores crescentes em todas as propriedades, sendo essa evolução mais evidenciada para aquelas expostas a luz, exceto para o índice de iodo, onde ocorreu uma redução em seus valores. No entanto, passado esse período, nenhuma mudança significativa nestas propriedades foi evidenciada.

Estudos foram realizados por (MITTELBACHEGANGL 2001) durante 200 dias de estocagem, para faixas de temperatura 20 a 22 °C, para avaliar a estabilidade de amostras de biodiesel obtidas a partir de diferentes oleaginosas. De acordo com seus resultados, uma maior redução no tempo de estabilidade medido pelo Rancimat foi observada quando as amostras foram expostas ao ar e a luz. No entanto, variações ínfimas foram observadas em seus valores de peróxidos, acidez, viscosidade e densidade.

Estudos similares foram realizados por (SHAHABUDDIN et al., 2012). Estes autores testaram a estabilidade à estocagem de amostras de biodiesel de coco, palma e pinhão-manso pela variação nas propriedades: índice de acidez (IA), densidade (ρ) e viscosidade cinemática (ν), após três meses de estocagem. Dentre as amostras testadas, o biodiesel de coco apresentou uma melhor resistência ao processo de estocagem em comparação aos demais. Eles concluíram que a ordem de significância destas propriedades após a estocagem se deu na seguinte ordem: $IA > \nu \sim \rho$.

(LEUNG et al. 2010) investigaram as propriedades degradativas de amostras de biodiesel submetidas a quatro diferentes condições de estocagem (fechada, fechada em presença de água, exposta ao ar, exposta ao ar e em presença de água). Os parâmetros de qualidade das amostras foram avaliados pelo monitoramento do seu grau de pureza (teor de éster em, %) e índice de acidez (em mgKOH/g) durante 52 semanas de armazenagem. Como conclusão de seus resultados experimentais, os autores

observaram pequena alteração nestas propriedades para temperaturas inferiores a 20 °C. Nos ensaios a 40 °C ocorreu uma elevação do índice de acidez para todas as amostras e uma redução em sua pureza em torno de 60 %. Temperatura e exposição ao ar foram os fatores determinantes de sua degradação.

(YANG et al., 2013) avaliaram o impacto de elementos, tais como: metais (Cu, Pb, Al, aço), solventes (acetona, metanol, água), composição química dos ésteres, natureza do tanque de armazenamento, etc, na estabilidade das amostras de biodieseis comerciais de soja (BS), canola (BCa) e sebo bovino (BSb) coletadas em diferentes períodos de armazenamento. A sua degradação foi acompanhada pelas alterações nos índices de acidez (IA) e períodos de indução (PI). Como resultado de suas experiências foi observado que:

- O índice de acidez de todas as amostras comportou-se de forma randômica, o que levou a concluir que foram independentes da matéria-prima, principalmente para as amostras “*fresh*”;
- Dentre as amostras, aquelas provenientes do biodiesel de soja (BS) foram as que apresentaram maiores variações em seus índices de acidez, possivelmente por terem apresentado em sua composição elevadas quantidade de ácidos graxos poliinsaturados, em relação aos demais;
- No que diz respeito ao período de indução, em geral, a sua ordem de evolução foi BS < BCa < BSb tanto antes quanto após a estocagem. Eles concluíram que todas as amostras de biodiesel provenientes de sebo bovino (BSb), mesmo após um ano estocagem, atenderam ao limite estabelecido pela norma européia EN 14112 (mín. 6h);
- Dentre os metais, o cobre e o chumbo apresentaram fortes efeitos catalíticos, acelerando a sua oxidação, enquanto o aço e o alumínio exerceram diferenças insignificantes sobre a estabilidade das amostras.

(WAZILEWSKI et al., 2013) testaram o efeito dos contaminantes metálicos ferro e bronze na estabilidade oxidativa do biodiesel metílico de soja e de crambe (*Crambe abyssinica Hochst*). Ambas as amostras foram submetidas a um estresse térmico (130 °C) sob intervalos de tempos fixos, sendo verificada a estabilidade oxidativa pela mudança de sua viscosidade cinemática. Dentre os resultados, o biodiesel de crambe apresentou resistência oxidativa superior ao de soja, com um tempo 20 h, enquanto o de soja foi de 16 h. Para ambas as amostras, o ferro não teve efeito catalítico, enquanto o bronze acelerou a oxidação detectada pelo aumento da viscosidade.

3.2 Ação de diferentes antioxidantes sintéticos e naturais na estabilidade oxidativa do biodiesel

(DUNN 2005; 2002) e (MITTELBAChESCHOBER 2003) testaram a ação de diferentes antioxidantes sintéticos, tais como: *Terci-Butil-Hidroquinona (TBHQ)*, *Propil-Galato (PG)*, *Pirogalol (PY)*, *Butil-Hidroxi-Tolueno (BHT)*, respectivamente, e do antioxidante natural α -Tocoferol na estabilidade de biodiesel de girassol, soja, sebo bovino e óleo de fritura. Dentre os resultados, em geral, obtidos todos os antioxidantes exerceram efeito positivo sobre a estabilidade das amostras evidenciada pelo aumento do tempo de indução. No entanto, em particular, o PY e o PG apresentaram melhores atividades inibidoras.

(DUNN 2005) avaliou a estabilidade do biodiesel metílico de soja através método Calorimetria Diferencial Exploratória sob Pressão (PDSC) em seu modo dinâmico (taxa 5 °C/min) sob uma pressão de 2MPa e ar como agente oxidante. A eficácia dos antioxidantes sintéticos *Propil Galato (PG)*, *Butil-Hidroxi-Tolueno (BHT)* e *Butil-Hidroxi-Anisol (BHA)* em confronto ao natural α -Tocoferol foi confirmada em relação ao aumento de sua temperatura de indução oxidativa (TIO). Em estudos realizados por (LOH et al., 2005) também mostraram a baixa eficiência de antioxidantes naturais em aumentar a estabilidade oxidativa de biodiesel.

Outro estudo realizado por (SENDZIKIENE et al., 2005) verificou a estabilidade de amostras de biodiesel originado de gordura animal e de óleos vegetais refinados de linhaça e canola. Utilizando o método Rancimat, os autores verificaram que os

biodiéseis de origem vegetal apresentaram estabilidade superior ao de gordura animal, possivelmente devido à presença de diferentes antioxidantes naturais existentes em sua composição. Neste estudo, os antioxidantes sintéticos BHA e BHT foram similares em atividade, enquanto a concentração ótima dos mesmos para as faixas estudadas (0-1000 ppm) foi de 400 ppm para todas as amostras. Segundo (DINKOV et al., 2009) a atividade de um antioxidante depende de diferentes fatores, tais como: a natureza dos metil/etil ésteres de ácidos graxos (substrato), a quantidade de antioxidantes naturais presentes na matéria-prima, condições de estocagem e os métodos utilizados que avaliam a sua estabilidade.

(LIANG et al., 2006) também ressaltaram o efeito dos antioxidantes sintéticos e naturais em seus estudos de estabilidade com o biodiesel obtido da transesterificação do óleo de palma. Os autores observaram foi observado que a presença de 600 ppm de vitamina E (α -Tocoferol) foi suficiente para deixá-lo em conformidade aos padrões europeu (EN 14214). Para o mesmo éster destilado, houve a necessidade de aditivá-lo com antioxidantes sintéticos. Dentre eles, o *Butil-Hidroxi-Tolueno* (BHT) e o *Terci-Butil-Hidroquinona* (TBHQ) foram os melhores no aumento da sua estabilidade em relação ao α -Tocoferol, confirmados pelo aumento do seu tempo de indução.

(BONDIOLI et al., 2003) mostraram que o antioxidante *Terci-Butil-Hidroquinona* (TBHQ) é um dos mais efetivos antioxidantes sintéticos. Seus resultados mostraram que para uma pequena dosagem, de apenas 400 ppm, o tempo de indução do éster metílico de canola foi superior a 32 h após um ano de estocagem, quando comparado a amostra “*fresh*”, que apresentou um tempo de indução inferior a 7 h. Já, um estudo realizado por (SCHOBERE MITTELBAACH 2004) investigando a ação dos antioxidantes *Pyrogallol* (PY), *Propil-Galato* (PG), *Terci-Butil-Hidroquinona* (TBHQ) e *Butil-Hidroxi-Anisol* (BHA) na estabilidade dos ésteres metílicos de canola, girassol, fritura e sebo bovino, todos destilados e não-destilados, utilizando o método Rancimat, mostrou que para os limites de concentração avaliados (100 a 1000 ppm), os antioxidantes PY, PG, TBHQ e BHA apresentaram melhores desempenhos na evolução do tempo de indução, quando comparado ao *Butil-Hidroxi-Tolueno* (BHT), um dos mais usados na indústria alimentícia para as mesmas faixas de concentração.

(CHENELOUO 2011) investigaram o potencial de 10 (dez) antioxidantes sintéticos utilizando o método Rancimat (BHA, PG, BHT, DTBHQ, ETHANOX, ETHANOX 4760 E, ETHANOX 4740, MDMPTB, PDA, TY) e o natural α -tocoferol (α -T) nas faixas de concentrações (100 a 1000 ppm) em biodiesel com alto teor de ácidos graxos livres. Dentre estes, o que apresentou melhor eficácia na sua estabilidade, avaliado pelo seu tempo de indução foi o *Pirogalol* (PY) e o natural foi o pior entre todos avaliados. Dentre todos os antioxidantes testados, o uso do antioxidante ETHANOX 4760 E foi recomendado para as menores faixas de concentração (250-1000 ppm) com a finalidade de mantê-lo na especificação. Estudos feitos por (DINKOV et al. 2009) mostraram que muitos antioxidantes apresentam efeitos para faixas de concentração de (200-1000 ppm).

(KIVEVELE et al., 2011) testaram a estabilidade do biodiesel metílico obtido da oleaginosa de origem africana *Cróton Megalocarpus*. Sua estabilidade, (4,04 h), a qual foi inferior aos padrões exigidos (mín. 6h), foi avaliada via método Rancimat. Antioxidantes *Pirogalol* (PY), *Propil-Galato* (PG) e *Butil-Hidroxi-Anisol* (BHA) foram dopados nas concentrações (200, 500 e 1000 ppm), respectivamente. A ordem de eficiência encontrada para os antioxidantes foi: PG > PY > BHA.

(MOSER 2012) avaliou o desempenho do antioxidante natural gossipol, γ -tocoferol e do sintético *Butil-Hidroxi-Tolueno* (BHT) nas concentrações (250 e 500 ppm) em amostras de biodieseis do óleo de soja, do óleo de fritura e do padrão correspondente (oleato de metila puro) utilizando o método Rancimat. Ele observou que para a maior concentração (500 ppm), passados três meses de estocagem, o tempo de estabilidade de todas as amostras aumentaram, de forma que essa evolução pôde ser melhor evidenciada para o biodiesel de soja, possivelmente devido à presença em maior quantidade de antioxidantes naturais endógenos. Entretanto, quando comparado aos demais foram encontrados efeitos similares para o antioxidante γ -tocoferol nas amostras do biodiesel de fritura e do oleato de metila puro, os quais apresentaram baixas concentrações de antioxidantes endógenos, entretanto essa baixa concentração presente nessas amostras permitiu uma atividade antioxidante do gossipol similar ou inferior ao sintético *Butil-Hidroxi-Tolueno* (BHT).

Em seus experimentos, (OBADIAH et al., 2012) estudaram o efeito de antioxidantes sintéticos para as faixas de concentração de (500, 1000, 2000 e 3000 ppm), utilizando o método padrão Rancimat, na estabilidade oxidativa do óleo de *Pongamia pinnata* (karanja). Dentre os antioxidantes utilizados (BHA, BHT, TBHQ, GA e PY), seus resultados mostraram que o pirogalol (PY) foi o que apresentou melhor desempenho para concentração de 3000 ppm com um tempo de indução de 34,35 h.

(FERNANDES et al., 2012) utilizaram o antioxidante *Terci-Butil-Hidroquinona* (TBHQ) nas faixas de (100-1000 ppm) em biodiesel metílico/etílico do óleo de algodão. Foi encontrada uma concentração ótima, deste antioxidante, de 200 ppm, a qual foi medida pelo seu tempo de indução utilizando o método Rancimat.

3.2.1 Influência do tipo, concentração de antioxidante e presença de metais no processo de estocagem de biodiesel

(JAINeSHARMA 2011) pesquisaram a influência da concentração do antioxidante *pirogalol* (PY) dopado em diferentes concentrações de contaminantes metálicos (Cu, Co, Fe, Ni, Mn) em amostras do biodiesel *Jatropha curcas* (JCB) submetidas a seis meses de estocagem, a qual foi quantificada pela variação do seu tempo de indução medido via Rancimat método. Os autores observaram que, a concentração crítica para todos os metais avaliados foi de 2g/m^3 , sendo que o cobre (Cu) exerceu o maior efeito catalítico, enquanto o Fe não apresentou. Para os níveis de concentração de antioxidante avaliados, eles puderam inferir que quando dopado com o metal cobre numa concentração de (2g/m^3) foi encontrada uma concentração ótima de *pirogalol* (PY) de 800g/m^3 , garantindo sua estocagem por um período de seis meses.

Os pesquisadores (AGARWALeKHURANA 2013) testaram a eficácia dos antioxidantes *Pirogalol* (PY), *Terci-Butil-Hidroquinona* (TBHQ), *Butil-Hidroxi-Anisol* (BHA) e *Butil-Hidroxi-Tolueno* (BHT) nas concentrações de (300 ppm, 500 ppm, 700 ppm e 1000 ppm), durante quatro meses (4 meses) de estocagem, na estabilidade do biodiesel do óleo de Karanja. Dentre os antioxidantes avaliados, o *pirogalol* foi o que apresentou melhor atividade nas concentrações de (700 ppm e 1000 ppm), inicialmente, na resistência oxidativa após quatro meses de estocagem acompanhada pelo tempo de indução via Rancimat mantendo-o na especificação mín. 6 h. Dentre as diferentes

condições de estocagem testadas, incluindo a ausência ou presença de luz, se expostas ou não expostas ao ar, a presença ou ausência de metais acompanhadas durante 70 dias, as quais simularam as condições reais, eles observaram que luz/ar foram os fatores preponderantes na oxidação desse biodiesel, o qual atingiu um tempo de indução de 0 dias.

O efeito da concentração (0-3000 ppm) dos antioxidantes sintéticos (BHA, BHT, TBHQ, GA e PY) foi investigado por (OBADIAH et al. 2012) na estocagem de amostras do biodiesel *Pongamia pinnata* (L). Os ensaios foram realizados sob condições aceleradas, utilizando o método ASTM D4625, durante 50 semanas, a 30 °C e 12 semanas a 43 °C. Em intervalos regulares alíquotas foram retiradas a fim de monitorar variações nos índices de acidez e viscosidade cinemática. Ao término do processo de estocagem, encontrou-se que os antioxidantes *Pirogalol* (PY) e *Terc-Butil-Hidroquinona* (TBHQ), na concentração de 3000 ppm foram eficazes em manter a viscosidade cinemática dentro dos limites estabelecidos. Da mesma forma, esta concentração teve efeito positivo no retardamento dos índices de acidez para todos os antioxidantes. Resultados similares foram encontrados por (DAS et al., 2009) na redução da viscosidade cinemática, com os antioxidantes BHT, BHA e PG, para uma concentração de 1000 ppm, durante a estocagem do biodiesel do óleo de Karanja.

(SERRANO et al., 2013) utilizaram diferentes antioxidantes comerciais a base de compostos fenólicos e aminados denominados (AO1-*fenólicos*), (AO2-*fenólicos + aminos*), (AO3-*propilgalato*) e um natural (AO4-*mistura de naturais*) em uma concentração de 1000 ppm para avaliar a estabilidade à estocagem de amostras de biodiesel de soja, canola e palma medidas, pelo tempo de indução via Rancimat. Após seis meses de estocagem os biodieseis de soja e de canola apresentam maior degradação com reduções significativas em sua estabilidade, acompanhados pelo seu tempo de indução, em torno de 17 % e 42 %, respectivamente. Em relação, aos antioxidantes testados, o que continha majoritariamente *propilgalato* (PG) foi o que apresentou melhor atividade antioxidante, elevando o tempo de indução de todas as amostras após o período de estocagem.

3.3 Estudos cinéticos realizados com biodiesel e óleos vegetais

Um estudo cinético realizado por (COSGROVE et al. 1987) avaliou a autooxidação do ácido linoleico (C18:2), linolênico (C18:3), eicosatetraenóico (C20:4) e do docosaexaenóico (C22:6) em uma solução homogênea de clorobenzeno na temperatura de 37 °C. Sua cinética pôde ser determinada pela taxa de consumo de oxigênio. Em confirmação aos resultados experimentais, eles concluíram que o número de ligações duplas (bis-alílicas posições) presentes nestas moléculas apresentaram linearmente dependentes ao grau de autooxidação, seguindo uma ordem decrescente de estabilidade C18: 2 > C18: 3 > C20: 4 > C20: 5.

(LITWINNIENKO 2001) desenvolveu um modelo cinético para os triglicerídeos dos óleos de milho e linhaça, e dos ácidos oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3) e seus respectivos ésteres, utilizando a técnica DSC não-isotérmica. A cinética pôde ser descrita em dois estágios reacionais, com um início auto-catalítico que foi influenciado pela concentração inicial de peróxido. Eles observaram, também, que a energia de ativação aumentava com a diminuição do grau de insaturação, bem como uma menor estabilidade dos ácidos graxos em relação a seus ésteres foi encontrada.

(DOS SANTOS et al., 2011) utilizaram a ferramenta computacional DFT (*Teoria da Densidade Funcional*), que se baseia no cálculo dos diferentes níveis de energia existentes entre as ligações C-H, C-C, em uma dada molécula ou composto, por meio de diferentes parâmetros de entrada (C, H, O), para avaliar as principais propriedades termoquímicas que ocorrem durante a oxidação de metil/etil ésteres. Os estudos experimentais foram realizados com as moléculas padrões (*puro*) presentes na maioria dos biodieseis. A ordem de estabilidade, que foi relacionada à energia de ligação total ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) a partir da formação dos radicais peróxidos gerados com diferentes padrões foi: ricinoleato > oleato > linoleato > γ -linolênato > α -linolênato. Em se tratando, de estabilidade termoquímica pouca diferença foi encontrada entre metil/etil ésteres. Porém etil > metil ésteres na ordem: α - linolênato < γ -linolênato < α -linoleato < oleato < ricinoleato.

Os pesquisadores (BOSTYN et al., 2008) utilizaram um modelo matemático proposto por Taguchi para acompanhar a velocidade de degradação do antioxidante natural α -tocoferol (α -T) em biodiesel do óleo de canola. Os efeitos dos parâmetros

contínuos (temperatura) e descontínuos (exposição à luz e ao oxigênio atmosférico) proposto em seus experimentos foram avaliados. Os resultados mostraram que para as faixas de temperaturas estudadas (50 °C, 100 °C e 150 °C) a degradação do α -tocoferol foi maior quando comparada às variáveis descontínuas, principalmente em temperaturas superiores a 100 °C, em que chegou a ser 35 vezes maior na temperatura de 150° C em relação à de 50 °C. Já, a presença de O₂ em sua degradação foi 1,8 vezes maior do que em sua ausência. A presença da luz foi o fator de menor importância. Interações entre as mesmas também foi verificada (temperatura versus presença de O₂, temperatura versus presença de luz, luz versus presença de O₂) onde a deterioração do α -tocoferol foi mais evidente na interação existente entre a temperatura versus presença de O₂, permitindo de fato “comprovar” que o processo de autooxidação é responsável pelo princípio da degradação oxidativa.

Um modelo cinético de oxidação foi desenvolvido por (XIN et al., 2009) utilizando o método Rancimat para avaliar a estabilidade do biodiesel derivado do óleo de cártamo. O estudo foi realizado nas faixas de temperaturas de (100-120 °C) e concentrações de (0-5000 ppm) do antioxidante propil galato. A cinética de oxidação foi descrita como sendo de primeira ordem e se deu através do consumo do antioxidante. Entalpia de ativação obtida encontrou-se em conformidade aos reportados na literatura.

Um modelo experimental proposto por (LAPUERTA et al., 2012) foi desenvolvido com a finalidade de avaliar o efeito do grau de insaturação da matéria-prima e da temperatura (110-130 °C) nas amostras de biodiesel dos óleos de soja, gordura animal e fritura realizado com o Rancimat método, em diferentes faixas de concentração (0-30.000) do antioxidante *Butil-Hidroxi-Tolueno* (BHT). O aumento da temperatura foi considerado como sendo negativo na avaliação da estabilidade das amostras, diminuindo os seus tempos de indução com o aumento da concentração. Em relação ao grau de insaturação, não se pôde ter nenhuma conclusão, neste estudo, uma vez que fatores externos, tais como: a presença de umidade, perda de antioxidantes naturais, dentre outros, também foram relevantes na medida de sua estabilidade.

Capítulo 4: Metodología Experimental

4 Metodologia Experimental

Neste capítulo, serão abordados os materiais, os reagentes e os principais métodos de análises utilizados para a realização desta tese, bem como serão descritas e definidas as principais técnicas de caracterização empregadas.

4.1 Materiais e reagentes

- **Materiais:**

Ácido oleico estocado por seis e dezoito meses (Synth, 99 %), óleo de maracujá (Extrair óleos naturais, Brasil), óleo de moringa (UFSE, Brasil), óleos refinados de soja (Soya, Brasil) e girassol (Liza, Brasil) ambos utilizados na síntese das amostras de biodiesel de soja e girassol, respectivamente.

- **Aditivos antioxidantes:**

Ionol BF 200 (2,6-Di-terc-butilfenol > 50%; 1% Fenol; 2-terc-butilfenol < 2%; 4-terc-butilfenol < 10%; 2,4-Di-terc-butilfenol < 2%; 2,4,6-tri-terc-butilfenol < 20%; Degussa Sant Celone, Espanha) e BHA (2-terc-butil-4-hidroxianisol > 98.5%; Merck, Alemanha).

- **Reagentes:**

A **Tabela 4** mostra os principais reagentes utilizados na caracterização das amostras de biodiesel, óleo vegetal e ácido oleico estocado por seis e dezoito meses.

Tabela 4 - Soluções utilizadas na caracterização das amostras de biodiesel, óleos vegetais e ácido oleico estocado por seis e dezoito meses.

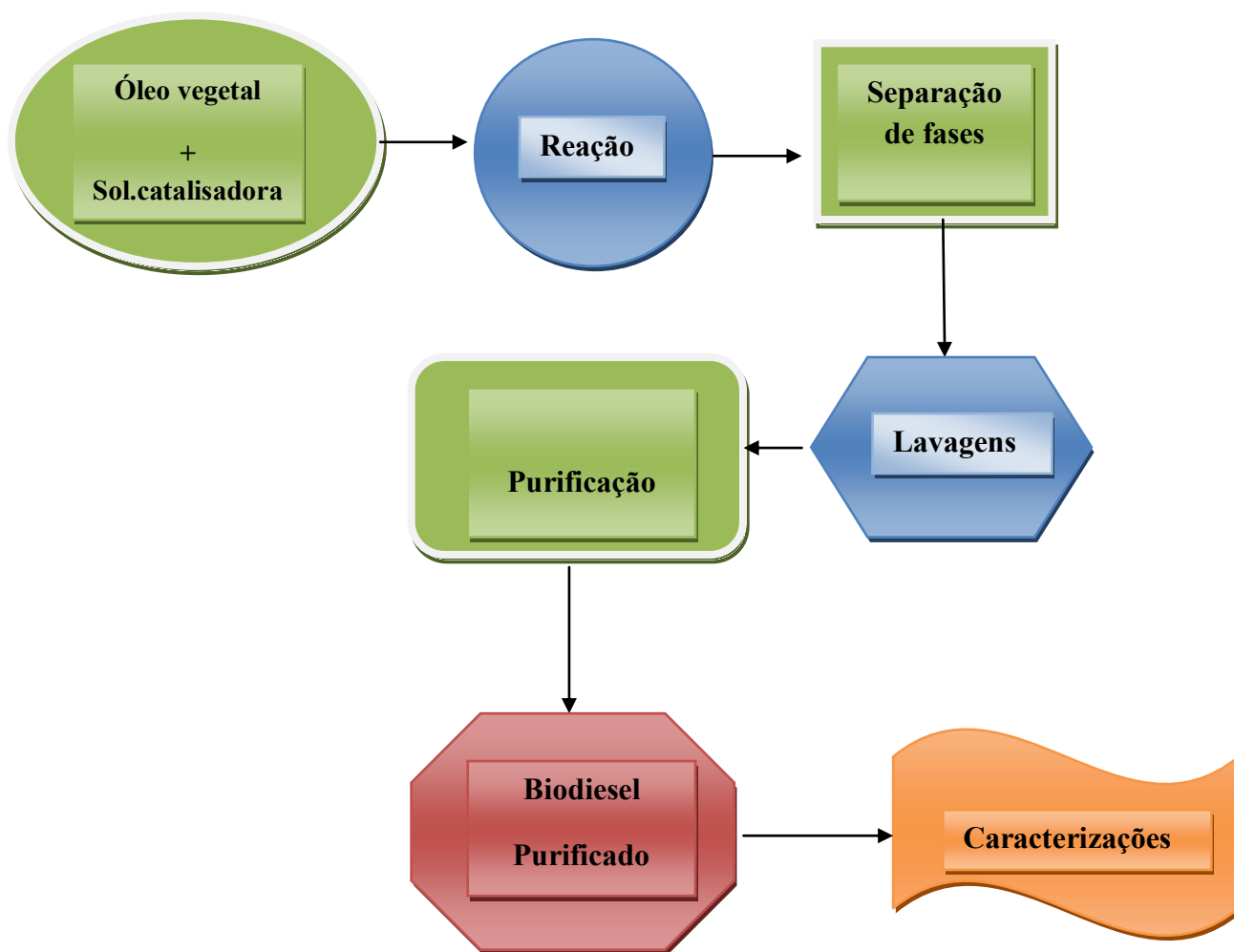
| Reagentes | Pureza | Fabricante |
|--|--------|------------|
| Álcool metílico | 99,5 | Synth |
| Álcool etílico | P.A | Vetec |
| Ciclohexano | 99,5 | Synth |
| Solução de Hidróxido de sódio 0,1N e 0,25N | P.A | Vetec |
| Solução de iodeto de potássio a 15 % (p/v) | 99 | Impex |
| Solução de tiosulfato de sódio 0,1M | 99 | Impex |
| Solução indicadora de amido a 1 % (p/v) | 99,5 | Synth |
| Solução de indicadora de fenolftaleína a 1 % (p/v) | P.A | Vetec |
| Solução de iodo cloro segundo wijs | - | Impex |
| Sulfato de sódio anidro | P.A | Synth |

Fonte: Autor

4.2 Síntese das amostras de biodiesel

As amostras de biodiesel utilizadas, neste estudo, foram sintetizadas via rota metílica. A razão molar utilizada entre o triglicerídeo e o álcool foi (1:6). O catalisador utilizado foi hidróxido de sódio a 0,6 %. A reação foi realizada na temperatura de 60 °C, por uma hora, sob agitação contínua e sob refluxo. Ao final da reação o produto foi transferido para um funil de decantação. Passados alguns minutos observou-se o aparecimento de duas fases: a superior e menos densa (fase éster) e a fase inferior e mais pesada (fase glicerínica). A fase éster foi então separada e conduzida ao processo de lavagem. Foram realizadas um total de três lavagens com água destilada: sendo as duas primeiras com (10 % em relação à massa da fase éster) e a última com água aquecida a 90 °C a 10 % em massa da fase éster a fim de remover traços de catalisador, sabões, metanol e glicerina. A purificação final foi realizada com sulfato de sódio anidro com a finalidade de eliminar a umidade. A **Figura 13** mostra o fluxograma esquematizando a síntese das amostras de biodiesel empregadas neste estudo.

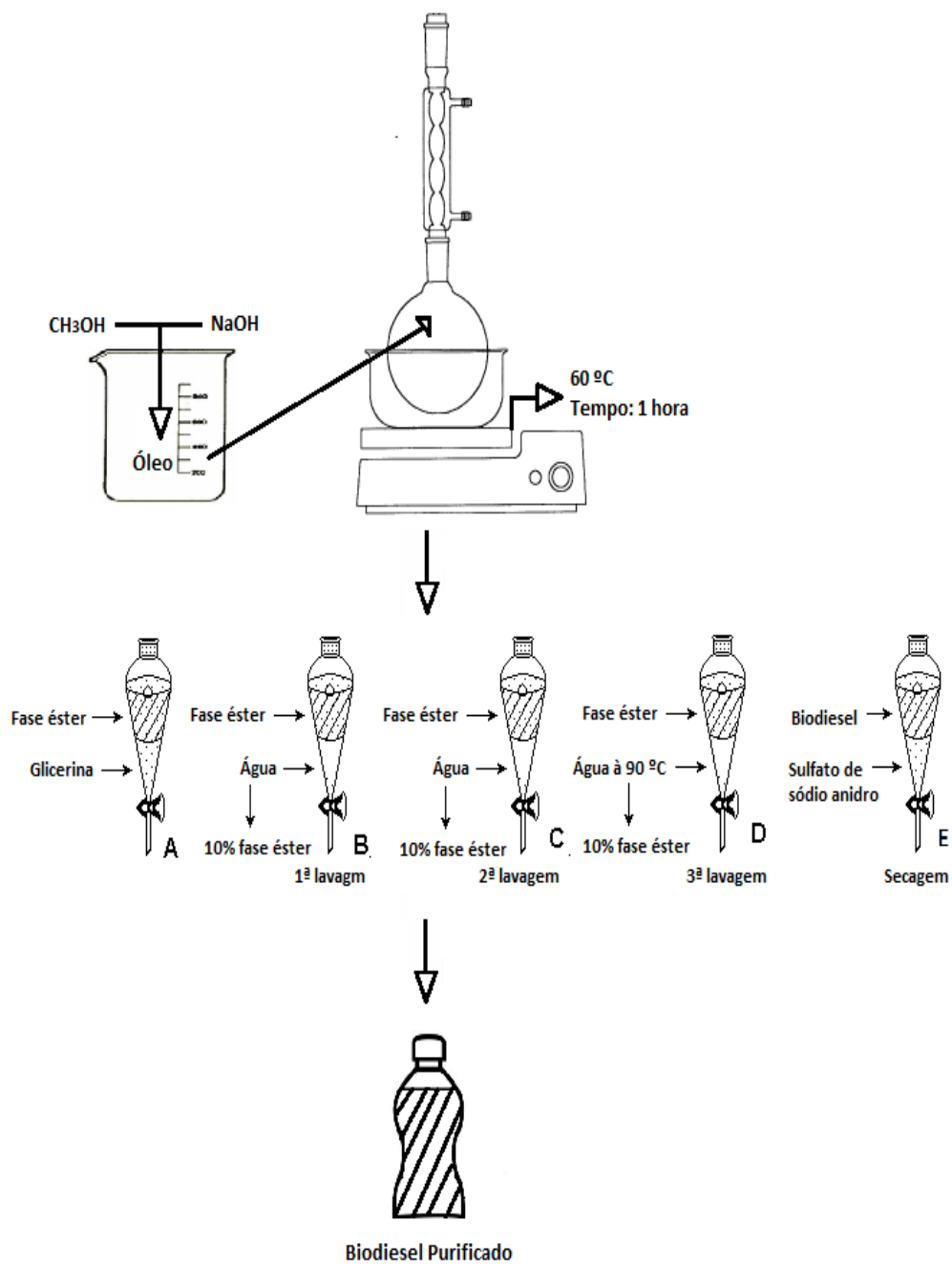
Figura 13 - Fluxograma do processo de síntese e purificação para as amostras de biodiesel.



Fonte: Autor

A **Figura 14** representa a seqüência reação e purificação das amostras de biodiesel utilizadas neste estudo.

Figura 14 - Fluxograma experimental para a síntese das amostras de biodiesel.



Fonte: Autor

4.3 Métodos de análises

4.3.1 Caracterização das amostras de biodiesel

4.3.1.1 Índice de acidez (IA- mgKOH/g)

O índice de acidez é uma análise que representa a quantificação dos ácidos presentes por grama de amostra, neutralizados utilizando uma solução de hidróxido de potássio (0,1M). Esta análise é um parâmetro de qualidade e estocagem do biodiesel, devendo ser monitorada em intervalos regulares.

Procedimento:

Pesou-se, em uma balança analítica, aproximadamente 20 g da amostra do biodiesel em um béquer de 250 mL. Adicionou-se à amostra um volume de 125 mL do solvente de titulação, que consistia em uma mistura de éter e álcool etílico 2:1 (neutralizada previamente com uma solução de hidróxido de sódio 0,1M) e colocou-se o béquer sob agitação, imergindo na amostra o eletrodo, onde foi iniciada a titulação com a solução de KOH 0,1M. O término da análise se deu através do visor do equipamento. A **Figura 15** ilustra o equipamento utilizado para a determinação do índice de acidez, conforme a norma técnica (NBR14448 2009).

Figura 15 - Equipamento utilizado para a determinação do índice de acidez (Titrino plus 848 METROHM).



Fonte: Autor

4.3.1.2 Massa específica a 20 °C (ρ - Kg/m³ ou g/cm³)

A massa específica de biodiesel encontra-se na faixa de 0,85 a 0,90 Kg/m³, a 20 °C.

Utilizou-se o equipamento densímetro digital modelo Anton Paar DMA 4500, mostrado na **Figura 16**, com precisão de $1,0 \times 10^{-5}$ g/cm³ para a determinação da massa específica das amostras, conforme o método (NBR14065 2009.). Esta análise foi também extensiva aos óleos de moringa e maracujá.

Procedimento:

Injetou-se no equipamento um volume de amostra de 1 mL, com auxílio de uma seringa. Deixou-se em repouso até que a temperatura de 20 °C da análise estabilizasse. Posteriormente a estabilização da amostra na temperatura desejada, o final da análise foi dado diretamente no visor do equipamento.

Figura 16 - Equipamento utilizado para análise da massa específica (densímetro digital Anton Paar DMA 4500).



Fonte: Autor

4.3.1.3 Viscosidade cinemática a 40 °C (ν - mm²/s)

Define-se viscosidade cinemática como um parâmetro de resistência apresentada por uma porção de um determinado material que escoar sobre outra porção deste mesmo material (KNOTHE et al. 2006). Expressa a resistência oferecida pelo biodiesel ao escoamento.

Procedimento:

Adicionou-se um volume de 20 mL da amostra de biodiesel a um capilar de vidro e o imergiu em um banho a uma temperatura constante de 40 °C. Posteriormente, succionou a amostra até a primeira marca superior do menisco do capilar, e, em seguida marcou o tempo de escoamento até que o mesmo atingisse a segunda marca inferior do menisco.

A determinação da viscosidade foi feita com a média de três tempos, em segundos, multiplicado pelo constante do capilar (mm^2/s)/s de acordo com o método (ASTMD445 2001), conforme mostrado na **Figura 17**.

Figura 17- Equipamento utilizado para determinação da viscosidade cinemática a 40°C.



Fonte: Autor

4.3.1.4 Ponto de fulgor

É um parâmetro onde a amostra tem uma tendência para formar com o ar uma mistura capaz de inflamarem-se, momentaneamente, quando se aplica uma centelha sobre a mesma. A determinação do ponto de fulgor foi realizada utilizando um equipamento de ponto de fulgor automático fechado Pensky-Martens modelo FP93 5G2 segundo (NBR14598 2007) de precisão de ± 2 °C, conforme ilustrado na **Figura 18**.

Procedimento:

Adicionou-se aproximadamente 80 mL da amostra de biodiesel num recipiente metálico (cuba), o qual em seguida foi instalado ao equipamento. Após a programação da temperatura, uma chama-piloto passou pela amostra variando 2 °C do valor inicial. O término da análise se deu quando ocorreu o aparecimento da primeira faísca de fogo na amostra.

Figura 18 - Equipamento utilizado na determinação do ponto de fulgor automático (Pensky-Martens FP93 5G2).



Fonte: Autor

4.3.1.5 Karl-Fisher

A hidrólise é uma reação susceptível em biodiesel quando nele estão presentes teores de água. Esta reação aumenta a formação de ácidos graxos livres no biodiesel, aumentando, assim, a sua acidez, diminuindo a estabilidade e promovendo a corrosão em tanques de estocagem.

A análise foi realizada conforme o método (ASTMD6304 2009) onde foi utilizado o equipamento Karl-Fischer coloumétrico ilustrado na **Figura 19**, com a capacidade de detectar umidade na ordem de ppm com precisão de $\pm 0,03\%$. A quantidade máxima aceitável de água em biodiesel é 500 ppm. Esta análise mede o teor de água/umidade em biodiesel de acordo com a **equação 4.1**:



Procedimento:

Pesou-se em uma seringa aproximadamente 1g da amostra de biodiesel. Após um período de tempo determinado pelo método escolhido no aparelho, a curva de titulação e o teor de umidade foram fornecidos pelo equipamento mostrado na **Figura 19**. O resultado da análise foi automaticamente determinado pelo software, fornecendo, assim o valor da análise em % (m/m).

Figura 19 - Equipamento utilizado na análise para determinação do teor umidade por Karl Fischer colouométrico.



Fonte: Autor

4.3.1.6 Teor de éster

O teor de éster das amostras foi determinado segundo a norma europeia (EN14103 2003). O procedimento para a realização das análises foi o seguinte:

Procedimento:

Pesou-se uma massa de 50 mg de amostra e adicionou-se 1mL do padrão interno. Após a sua preparação, injetou-se no cromatógrafo a gás um volume de 1µL da mesma. Para a realização desta análise utilizou-se um cromatógrafo a gás com um detector de ionização de chama e uma coluna capilar (30m de comprimento x 0,25 mm

de diâmetro interno x 0,25 mm em espessura). As condições do cromatógrafo para a realização da análise estão listadas na **Tabela 5**.

Tabela 5 - Condições do cromatógrafo a gás para a determinação do teor de metil éster no biodiesel.

| Parâmetros | Valores |
|------------------------------------|----------|
| Temperatura inicial da coluna (°C) | 135 |
| Temperatura final da coluna (°C) | 150 |
| Temperatura do injetor (°C) | 250 |
| Temperatura do detector (°C) | 250 |
| Vazão de gás (Hélio) | 1 mL/min |

Fonte: Autor

A quantificação dos ésteres metílicos (biodiesel) foi determinada conforme equação 4.2 abaixo.

$$\text{Teor de éster} = \left(\frac{A_{me} C V f_{pi}}{A_{pi} m} \right) P_{pi} \quad (4.2)$$

Onde: A_{me} área do pico metil éster; C, V concentração e volume da solução padrão; f_{pi} fator do padrão interno; A_{pi} área do pico do padrão interno; m massa da amostra; P_{pi} pureza do padrão interno.

4.3.2 Caracterização das amostras de óleos de maracujá e moringa

4.3.2.1 Índice de acidez

A caracterização das amostras dos óleos vegetais “fresh” e após a sua oxidação sem a presença o antioxidante BHA se deu através do método titulométrico. O procedimento segue descrito abaixo.

Procedimento:

Pesou-se 1 g da amostra em um erlenmeyer de 125 mL. Adicionou-se 25 mL de álcool etílico (P.A) (previamente neutralizado com a solução de NaOH 0,1 N com o indicador fenolftaleína, de solução alcoólica a (1 % p/v). Adicionou-se duas gotas do indicador fenolftaleína homogeneizando a mistura. Posteriormente, a mesma foi titulada com a solução de hidróxido de sódio (NaOH 0,1 N) até o aparecimento da coloração rosa, a qual permaneceu por pelo menos 30 segundos. Para as amostras aditivadas com o antioxidante BHA para as faixas de concentração (100-500 ppm) antes e após a estocagem, foi utilizada uma solução de NaOH 0,25 N. A **Equação 4.3** mostra como foram calculados os índices de acidez.

$$I.A(mgKOH / g) = \frac{56,11 * f * N * V}{m} \quad (4.3)$$

Onde: f é o fator da solução do hidróxido de sódio, N a normalidade da solução de hidróxido de sódio, V o volume gasto na titulação e m a massa da amostra.

4.3.2.2 Índice de iodo

Este parâmetro está diretamente relacionado com o grau de insaturação total da molécula e depende do tipo de matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel.

Procedimento:

Pesou-se uma massa de 0,25g da amostra em frascos erlenmeyer, os quais foram, posteriormente, conduzidos à capela para adição de 10 mL de ciclohexano. Adicionou-se 25 mL de uma solução de Wijs, e, após leve agitação, as amostras permaneceram em ambiente livre da ação da luz direta por um período de 30 minutos. Após este intervalo de tempo, adicionou-se 10 mL de solução de iodeto de potássio (15% m/v) e 100 mL de água destilada previamente fervida. A mistura foi então titulada com a solução de tiosulfato de sódio 0,1M até o surgimento de uma coloração amarelada, onde foram

adicionados 5 gotas de solução indicadora de amido (1% m/v) e continuou-se a titulação até incolor.

Os ensaios em branco seguiram o mesmo procedimento. O índice de iodo foi calculado conforme mostra a **Equação 4.4**.

$$I.I.(gI_2 / 100_g amostra) = \frac{(V_b - V_a) * M * 12,69}{m} \quad (4.4)$$

Onde: V_b é o volume da solução de tiosulfato de sódio gasto no teste em branco, V_a o volume gasto no teste com a adição da amostra e M a molaridade da solução de tiosulfato. Esta análise também foi realizada para a caracterização das amostras de biodiesel e ácido oleico sem a adição dos antioxidantes.

4.3.3 Ensaios de estabilidade oxidativa

4.3.3.1 Preparação das amostras aditivadas com os antioxidantes

Para o antioxidante BHA foram preparadas cinco amostras com diferentes concentrações (100, 200, 300, 400 e 500 ppm) tanto para os óleos vegetais (moringa e maracujá) quanto para o ácido oleico estocado (AO) por seis e dezoito meses. Uma amostra de concentração (500 ppm) de antioxidante foi preparada de forma que, posteriormente, a partir da mesma foi realizada uma diluição quantitativa para a obtenção das demais amostras com concentrações inferiores. Para as amostras de biodiesel de soja e de girassol, procedimentos semelhantes foram realizados. Contudo, foram preparadas sete concentrações distintas (100, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 ppm) com a utilização do antioxidante IONOL BF 200.

4.3.3.2 Ensaios cinéticos

Foram realizados os ensaios para a determinação da cinética de oxidação dos óleos de moringa, óleo de maracujá, ácido oleico estocado por (seis e dezoito meses) e biodiesel de soja e girassol.

As temperaturas utilizadas nos ensaios realizados com as amostras tanto de óleos vegetais quanto para as de ácido oleico estocado por seis e dezoito meses foram 110 °C a 140 °C com uma variação de ($\Delta T = 10^\circ\text{C}$), a qual se levou, em consideração, como critério de escolha, estudos realizados na literatura. Para as amostras de biodiesel as temperaturas escolhidas foram 130 °C a 145 °C com ($\Delta T = 5^\circ\text{C}$), onde se levou em consideração o critério de escolha, neste caso, testes experimentais preliminares.

4.3.3.3 Descrição dos métodos de estabilidade oxidativa

4.3.3.3.1 Método ASTM D7545

Este método (ASTMD7545 2009 a) avalia a estabilidade oxidativa por meio do equipamento modelo PetroOxy da Petroteste Instruments GmbH & Co.KG ilustrado na **Figura 20**.

Figura 20 - Equipamento utilizado nos ensaios oxidativos segundo ASTM D7545 (PetroOXY).



Fonte: Autor

Procedimento:

Um volume de 5 mL de amostra foi inserido no equipamento, o qual foi pressurizado com oxigênio puro a 700 kPa, a temperatura ambiente (25 °C). Após a estabilização da pressão, a temperatura foi elevada a 140 °C, onde ocorreu a absorção de oxigênio pela amostra. Passados um determinado tempo de experimento, atingiu-se a pressão máxima, e a partir, deste momento, o consumo de oxigênio era avaliado, indiretamente, através da queda de pressão na célula. O término da análise se dava quando uma queda de pressão $\Delta P = 10\%$ equivalente à pressão máxima era atingida pelo sistema obtendo-se o tempo de indução.

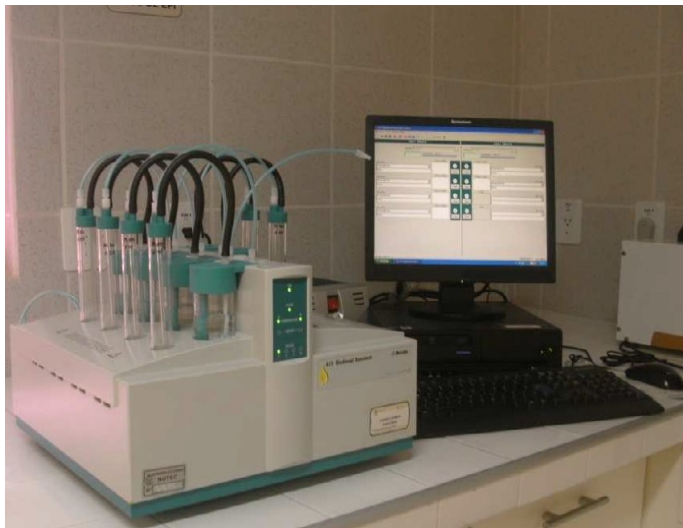
4.3.3.3.2 Método EN 14112

Para as análises de estabilidade oxidativa, segundo o método (EN14112 2003) foi utilizado um equipamento modelo 873 da Metrohm que foi operado através do auxílio do software Biodiesel Rancimat 873 Control ilustrado na **Figura 21**.

Procedimento:

Pesou-se uma massa de 3 g de amostra de biodiesel em um tubo de ensaio. A amostra foi exposta a uma temperatura de ensaio de 110 °C sob um fluxo de ar de 10 L/h. Sob esta condição, a formação de compostos oxidados foi intensificada e os gases levados para uma célula contendo água destilada, onde sua condutividade foi monitorada continuamente. O término da análise se dava quando um súbito aumento da condutividade era observado, correspondendo ao início do processo de propagação da reação de oxidação das amostras.

Figura 21- Equipamento utilizado nos ensaios oxidativos segundo EN 14112 (Rancimat 873 Metrohm).



Fonte: Autor

Capítulo 5: Resultados e Discussão

Antes de iniciar esta primeira parte referente ao Capítulo 5 desta TESE, far-se-á uma breve exposição sobre os principais fatores que motivaram a realização deste estudo.

Em se tratando de estudos de oxidação, diferentes fatores devem ser considerados como relevantes, tais como: a escolha da matéria-prima, a escolha da técnica adequada e dos parâmetros avaliados (temperatura, pressão, etc.), concentração do antioxidante e as técnicas de caracterização.

- *A escolha da matéria-prima se deu, primeiramente, devido à riqueza dos seus constituintes (ácidos graxos mono/poliinsaturados), ínfimos estudos oxidativos, principalmente com a técnica empregada, e a possibilidade de utilizá-las como possíveis fontes para a produção de biodiesel.*

- *A técnica rápida, que permitiu obter resultados em menores tempos de análise quando comparada à convencional, bem como a vantagem de se poder variar os parâmetros operacionais;*

- *A utilização do IA (índice de acidez) como técnica de caracterização das amostras tanto antes quanto após a oxidação foi pela sua confiabilidade e por ser uma das mais empregadas na quantificação dos produtos gerados dos processos degradativos.*

Primeira parte: Avaliação da estabilidade oxidativa e determinação da cinética oxidativa dos óleos de maracujá e moringa baseada no consumo do antioxidante Butil-Hidroxi-Anisol (BHA)

5 Resultados e Discussão

5.1 Avaliação da estabilidade oxidativa para as amostras de óleos de maracujá e moringa “*fresh*”

5.1.1 Efeito da temperatura na oxidação das amostras dos óleos de maracujá e moringa

Primeiramente, visando determinar o efeito da temperatura nos testes oxidativos para as amostras de óleos, os ensaios foram realizados sem a adição do antioxidante. A **Tabela 6** mostra os resultados dos tempos de indução efetivos (Δt_i) para duas corridas experimentais com as amostras de óleos vegetais empregadas nesse estudo. Observa-se que para todas as temperaturas apresentaram erros percentuais inferiores a 10 % para ambas as amostras de óleos. Da mínima temperatura (110 °C) para a máxima (140 °C) houve uma redução em seus tempos de indução efetivos de 71,76 % e 90,91 % para os óleos de maracujá e moringa, respectivamente. A menor estabilidade oxidativa para o óleo de maracujá quando comparado ao óleo de moringa representada pelos menores tempos de indução efetivos pode estar associada com a sua composição química, principalmente, a presença do ácido linoleico em torno de 69,46 % (**Tabela 9**) o que pode ter acelerado as reações de oxidação pelo aumento de sua taxa com a elevação da temperatura nos ensaios oxidativos.

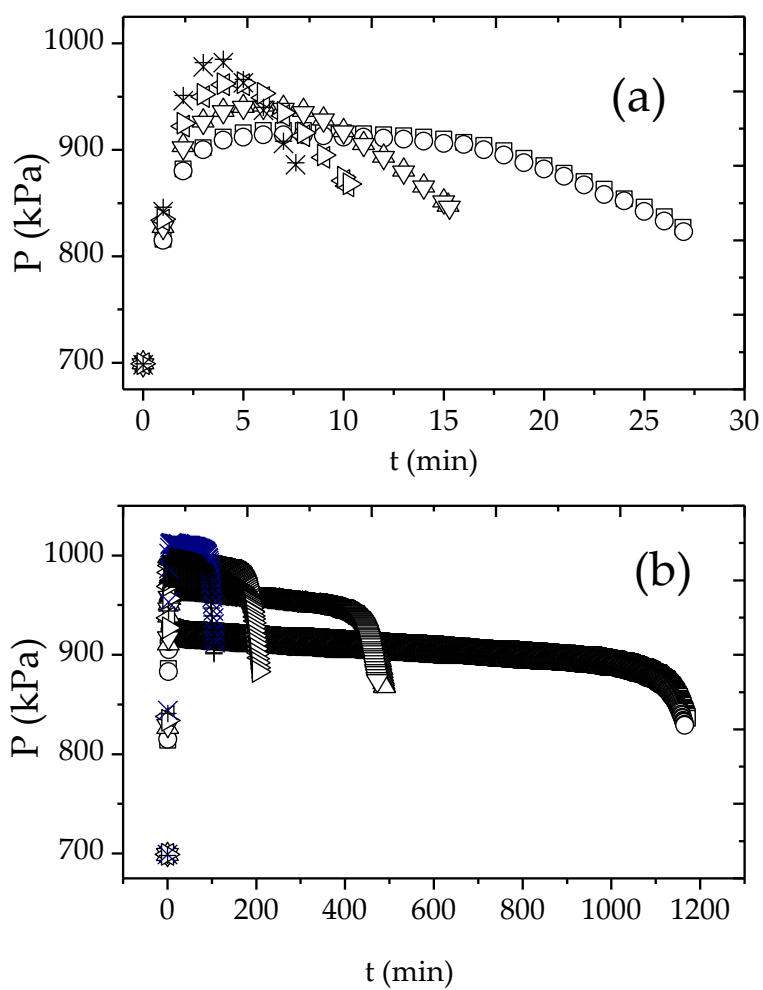
Tabela 6 - Tempo de indução efetivo, Δt_i ($\langle \Delta t_i \rangle$ valor médio para duas corridas experimentais), como função da temperatura para as amostras de óleos vegetais utilizados nesse estudo.

| | Óleo de maracujá | | | | Óleo de moringa | | | |
|--|------------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|-------------|-------------|-------------|
| T (°C) | 110 | 120 | 130 | 140 | 110 | 120 | 130 | 140 |
| Δt_i (min) | 26,93 | 15,28 | 10,20 | 7,62 | 1161,00 | 489,00 | 206,90 | 107,35 |
| | 26,97 | 15,22 | 10,28 | 7,60 | 1175,00 | 472,00 | 204,65 | 105,00 |
| $\langle \Delta t_i \rangle$ (min) | 26,95 | 15,25 | 10,24 | 7,61 | 1168,00 | 480,50 | 205,78 | 106,18 |
| Erro máximo para o tempo de indução efetivo (%) | 0,07 | 0,20 | 0,78 | 0,13 | 0,60 | 1,76 | 0,55 | 1,11 |

Fonte: Autor

A **Figura 22 (a-b)** mostra os perfis de pressão para os ensaios realizados em duas corridas experimentais. Pôde-se observar uma pressão máxima em torno de 900 kPa e 1000 kPa nas temperaturas de 110 °C e 140 °C, respectivamente, para ambos os óleos.

Figura 22 (a-b) - Perfis de pressão realizadas para duas corridas nos ensaios oxidativos a 700 kPa: (a) Óleo de maracujá; (b) Óleo de moringa. 110 ° C: corrida 1 (\square), corrida 2 (\circ). 120 ° C: corrida 1 (Δ), corrida 2 (∇). 130 ° C: corrida 1 (\triangleleft), corrida 2 (\triangleright). 140 ° C: corrida 1 ($+$), corrida 2 (\times).



Fonte: Autor

A **Tabela 7** mostra os parâmetros específicos para os óleos de moringa e maracujá utilizados neste estudo.

Tabela 7 - Parâmetros específicos para as amostras de óleo de moringa e maracujá.

| Parâmetros | Óleo de Moringa | Óleo de Maracujá |
|---|-----------------|------------------|
| Índice de acidez (mgKOH/g) | 3,61 | 11,35 |
| Densidade a 20 ° C (g cm ⁻³) | 0,90 | 0,92 |
| Índice de iodo (g I ₂ / 100g) | 75,00 | 135,13 |

Fonte: Autor

O maior valor do índice de acidez e índice de iodo apresentados na **Tabela 7** para a amostra de óleo de maracujá pode resultar em uma menor estabilidade deste óleo em relação ao de moringa. A maior acidez do óleo de maracujá quando comparado ao óleo de moringa pode representar uma susceptibilidade do mesmo as reações de oxidação, possivelmente, levando uma degradação das suas propriedades físico-químicas quando submetidos a longos períodos de estocagem.

5.1.2 Descrição da cinética oxidativa dos óleos de moringa e maracujá

De acordo com (WILLMS et al., 1987) o processo oxidativo pode ser realizado com o oxigênio em excesso, e, considerando que o mesmo está presente a uma concentração constante, então uma cinética de primeira ordem pode ser descrita em relação ao consumo do antioxidante, de acordo com as **Equações** (5.1.1) e (5.1.2).

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 C \quad (5.1.1)$$

Onde: C é a concentração do antioxidante no tempo t

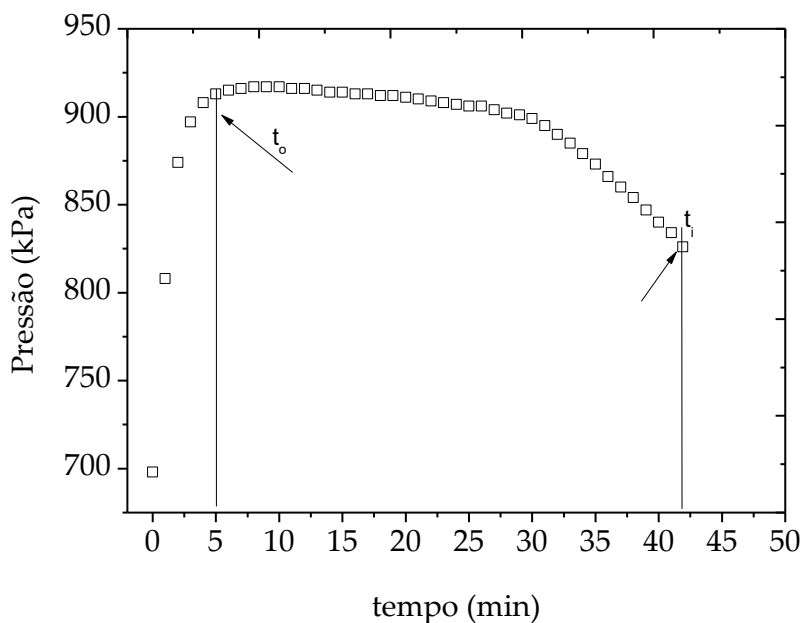
$$k_1 = k_{0_2} C_{0_2} \quad (5.1.2)$$

k_1 é a velocidade específica (k_{0_2} é a velocidade específica para cinética de segunda ordem e C_{0_2} é a concentração de oxigênio considerada constante).

Antes de analisar a influência do teor do antioxidante, nesse estudo, na extensão do tempo de indução efetivo, foi importante desenvolver as relações quantitativas referentes à sua cinética oxidativa por meio de equações matemáticas.

Nos experimentos, um fato importante está relacionado à atividade do antioxidante em relação a cada matéria-prima específica. Sabe-se que a função dos antioxidantes é de retardar o processo oxidativo, por meio da captura dos radicais livres formados durante as etapas de iniciação e propagação (FRANKEL 1984). Segundo (DE GUZMAN et al., 2009) os grupos hidroxilas presentes nesses antioxidantes têm como principal função doar prótons (H) aos radicais livres provenientes do processo oxidativo, de forma que desacelerem a sua taxa de oxidação. A **Figura 23** mostra o perfil característico de pressão para uma corrida experimental para o óleo de maracujá aditivado na concentração de 500 ppm na temperatura de 140 °C.

Figura 23 - Perfil característico de pressão durante os experimentos realizados no equipamento PetroOXY (método ASTM D7545) para a amostra de óleo de maracujá na concentração de 500 ppm na temperatura de 140 °C. $\Delta t_i = t_i - t_0$: tempo de indução efetivo.



Fonte: Autor

De acordo com a **Figura 23**, integrando a **Equação (5.1.1)** entre $t=t_0$ e $t=t_i$, tem-se a **Equação (5.1.3)**:

$$\int_{C_0+C_{0,I}}^{C_c} \frac{dC}{C} = -k_1 \int_{t_0}^{t_i} dt \quad (5.1.3)$$

$C_0 + C_{0,I}$ (concentração do antioxidante adicionado ao óleo e sua concentração de antioxidante natural inerente, respectivamente) e $C = C_c$ (concentração crítica na qual se dá o início da oxidação do óleo). Rearranjando a **Equação (5.1.3)**, tem-se que:

$$\ln \frac{C_C}{C_0 + C_{0,I}} = -k_1 \Delta t_i \quad (5.1.4)$$

Logo, a **Equação** (5.1.4) pode ser expressa na forma:

$$\Delta t_i = \frac{1}{k_1} \ln \left(\frac{C_0 + C_{0,I}}{C_C} \right) \quad (5.1.5)$$

Dados obtidos a partir da **Equação** (5.1.5) descrevem o comportamento para o óleo de moringa, como mostrado na **Figura 24a** (a regressão não-linear dos dados experimentais foi realizada utilizando o Software Origin 8.5). Alguns estudos mostram uma relação não-linear do tempo de indução em função da concentração de antioxidante (ARAUJO et al., 2009; DOMINGOS et al., 2007; DUNN 2005; LOH et al. 2005).

No entanto, para o óleo de maracujá observou-se uma relação linear entre C_0 e Δt_i . Considerando a alta reatividade do óleo de forma que C_C foi alcançado em pequenos intervalos de tempo, pode-se rearranjar a **Equação** (5.1.4) e reescrevê-la da seguinte forma:

$$\frac{C_C}{C_0 + C_{0,I}} = e^{-k_1 \Delta t_i} \quad (5.1.6)$$

Considerando que o termo $e^{-k_1 \Delta t_i}$ pode ser escrito na forma de uma série de MacLaurin, e assumindo que o produto $k_1 \Delta t_i$ é muito pequeno, foram considerados, somente os dois primeiros termos desta série, reescrevendo-a conforme mostra a **Equação** (5.1.7):

$$\frac{C_C}{C_0 + C_{0,I}} = e^{-k_1 \Delta t_i} = \sum_{i=0}^{\infty} (-1)^i \frac{(k_1 \Delta t_i)^i}{i!} \cong 1 - k_1 \Delta t_i \quad (5.1.7)$$

Rearranjando a **Equação** (5.1.7) tem-se que o tempo de indução efetivo obtido para este óleo pode ser descrito pela **Equação** (5.1.8):

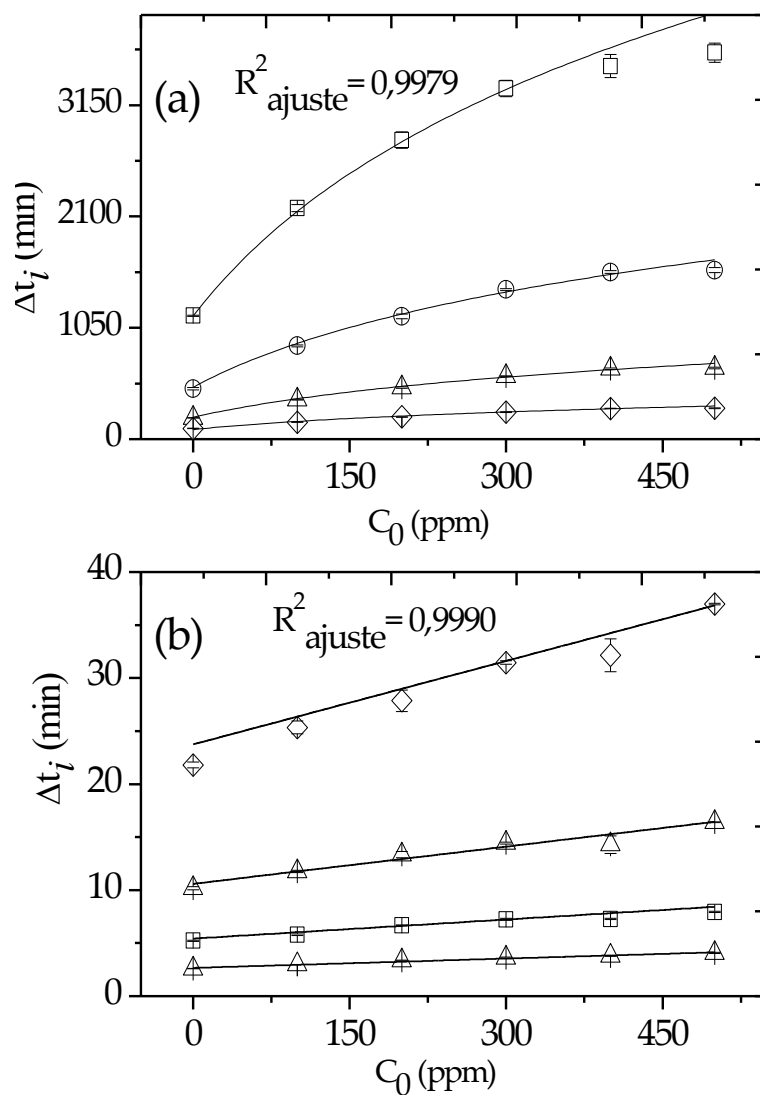
$$\Delta t_i = \frac{1}{k_0} (C_0 + \Delta C_C) \quad (5.1.8)$$

Onde : $k_0 = k_1(C_0 + C_{0,I})$ e $\Delta C_C = C_{0,I} - C_C$

Os pesquisadores (LABUZAeBERGQUIST 1983; PRIVETTEBLANK 1962) apontam que os radicais livres gerados durante a etapa de iniciação podem reagir com o oxigênio formando radicais peróxidos e hidroperóxidos, resultando em um processo de ordem zero, de forma que a concentração C_0 exerça uma relação linear com o tempo de indução efetivo Δt_i . Para o óleo de maracujá, pode ter ocorrido que nas faixas de concentrações aqui utilizadas, o antioxidante tenha sido consumido a altas taxas levando a menores tempos de indução efetivos. De fato, possivelmente devido à presença do oxigênio a uma concentração constante e em excesso, ocorra, rapidamente, o consumo do antioxidante a uma taxa, que seja independente, da sua concentração, de forma que quanto maior a concentração do antioxidante mais tempo seria necessário para que o mesmo fosse consumido.

A **Figura 24 (a-b)** mostra o gráfico do tempo de indução efetivo, Δt_i , em função da concentração do antioxidante, C_0 , para os óleos de maracujá e moringa, nas diferentes temperaturas utilizadas nos ensaios oxidativos. Observa-se que os dados experimentais ajustaram-se ao modelo proposto para ambas as amostras de óleos onde apresentaram fatores de correlação acima de $R^2 > 0,99$.

Figura 24 (a-b) - Tempo de indução efetivo, Δt_i , como função da concentração de antioxidante BHA, C_0 , em diferentes temperaturas. (a) óleo de moringa; (b) óleo de maracujá. (\square), $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$; (\circ), $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$; (Δ), $T = 130\text{ }^\circ\text{C}$; (\diamond), $T = 140\text{ }^\circ\text{C}$; linhas contínuas, equação (5.1.5) / óleo de moringa; equação (5.1.8) / óleo de maracujá.



Fonte: Autor

Os parâmetros obtidos a partir dos ajustes não-lineares das equações (5.1.5) e (5.1.8) para os óleos de maracujá e de moringa estão descritos na **Tabela 8**.

Tabela 8 - Parâmetros obtidos a partir da equação (5.1.5) (obtidos a partir da regressão não-linear dos dados experimentais da Figura 24 a) e equação (5.1.8) (obtidos a partir da regressão não-linear dos dados experimentais da Figura 24 b).

| Óleo | Parâmetros | | | |
|----------|------------------------|------------------------|------------------------------------|-----------------------|
| | Equação (5.1.5) | | Equação (5.1.8) | |
| | $C_{0,I}$ (ppm) | C_C (ppm) | $\Delta C_C = C_{0,I} - C_C$ (ppm) | ΔH_A (kJ/mol) |
| Maracujá | - | - | $(9 \pm 0,5) * 10^2$ | 95 ± 2 |
| Moringa | $(1,6 \pm 0,3) * 10^2$ | $(0,9 \pm 0,2) * 10^2$ | $(0,7) * 10^2$ | 112 ± 1 |

Fonte: Autor

- : não determinado pelo modelo

O valor de ΔC_C obtido para o óleo de maracujá pode está relacionado à formação de espécies mais reativas ocasionando o rápido consumo do antioxidante e levando a menores tempos de indução efetivos, quando comparado ao óleo de moringa. No entanto, de forma a satisfazer as condições necessárias para gerar a **Equação** (5.1.8), para este óleo, pode-se afirmar que $k_1 \Delta t_i \ll 1$ na **Equação** (5.1.5), então, $C_C \ll C_0$. Isto significa dizer que para este óleo o antioxidante foi consumido a altas taxas de reação às quais foram independentes da concentração do antioxidante adicionado obtendo assim uma relação linear do tempo de indução efetivo com a concentração.

A concentração de antioxidante natural inerente a amostra de óleo de moringa pode ser determinada e teve um valor $C_{0,I} = 1,6 * 10^2$. Elevadas concentrações de vitamina E foram encontradas, neste óleo, em estudos realizados por (ROSSELL 1991) o que pode lhe conferir uma boa resistência a degradação. Outros compostos que também apresentam função antioxidante, tais como flavonóides e polifenólicos foram encontrados tanto nas folhas, frutos, como também nas suas sementes (ANWAR et al. 2005; DASEPEREIRA 1990) podem retardar a sua oxidação.

Alguns estudos apontam que a maior estabilidade do óleo de moringa seja, principalmente, devido à presença do ácido oleico acima de 70 % (DA SILVA et al., 2010; RAHMAN et al., 2009). Para o óleo de maracujá há uma maior presença do ácido linoleico, em torno de 69,46 %, de acordo com a **Tabela 9** o que, possivelmente, tenha acelerado à sua oxidação e o consumo mais intenso do antioxidante. A **Tabela 9** mostra a composição dos principais ácidos graxos das amostras de óleos utilizadas neste estudo experimental.

Tabela 9 - Composição dos ácidos graxos para os óleos vegetais utilizados neste estudo.

| <i>Composição dos ácidos graxos (%)</i> | | | |
|---|-----------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Ácidos graxos | Nome | Óleo de maracujá ^b | Óleo de moringa ^c |
| C 14:0 | Ác. Mirístico | 0,07 | - |
| C 16:0 | Ác. Palmítico | 10,85 | 7 |
| C 16:1 | Ác. Palmitoleico | 0,18 | 2 |
| C 17:0 | Ác. Margárico | 0,07 | - |
| C 18:0 | Ác. Esteárico | 2,93 | 4 |
| C 18:1 | Ác. Oleico | 15,85 | 78 |
| C 18:2 | Ác. Linoleico | 69,46 | 1 |
| C 18:3 | Ác. Linolênico | 0,38 | - |
| C 20:0 | Ác. Araquídico | 0,15 | 4 |
| C 22:0 | Ácido Behênico | 0,06 | 4 |

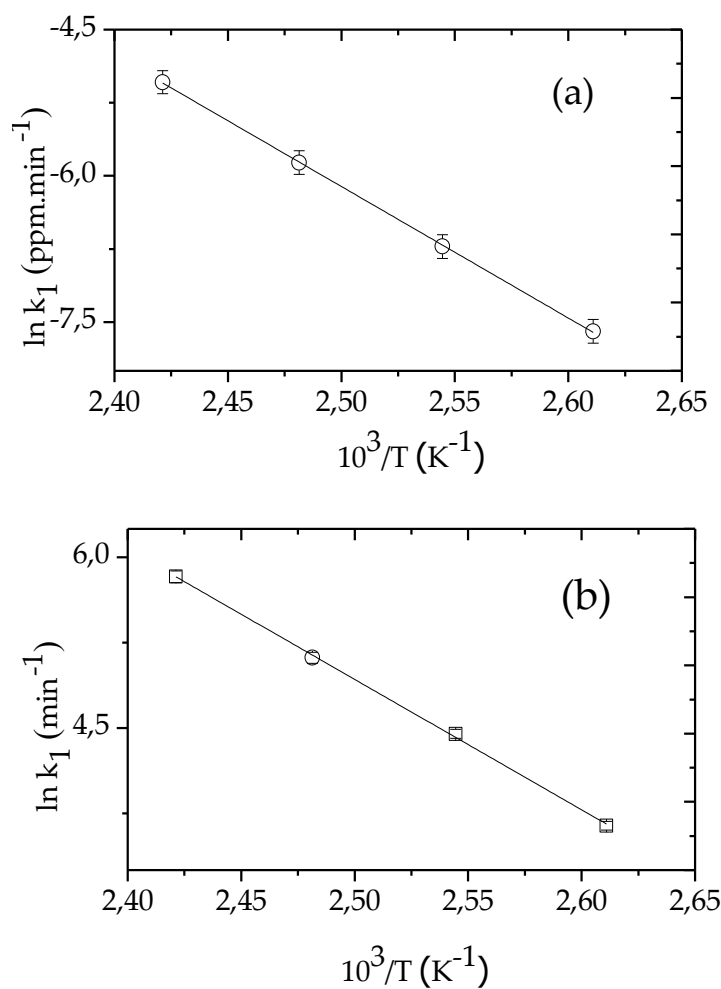
Fonte: (Extrair- óleos vegetais) ^b
(DA SILVA et al. 2010) ^c

-: ausente

5.1.3 Velocidades específicas versus temperatura absoluta recíproca (1/T)

As velocidades específicas foram determinadas utilizando as **Equações** (5.1.5) e (5.1.8) para os óleos de moringa e maracujá, respectivamente. A partir dos dados experimentais pode-se construir o gráfico $\ln k$ versus $(1/T)$ conforme mostra a **Figura 25 (a-b)**.

Figura 25 (a-b) - Logaritmo da velocidade específica como função da temperatura absoluta, $1/T$. (a) Óleo de moringa (\square); (b) Óleo de maracujá (\circ) /linha contínua equação (5.1.10).



Fonte: Autor

Uma dependência entre velocidades específicas k e temperatura absoluta ($1/T$) foi encontrada para ambas as amostras de óleos, de forma que a entalpia de ativação pode ser calculada pela **Equação** de Arrhenius (5.1.10).

$$\ln k_1 = \ln A_0 - \frac{\Delta G_A}{RT}$$

(5.1.9)

Onde: R é a constante universal dos gases; A_0 é o fator pré-exponencial; ΔG_A é a energia livre de ativação de Gibbs. Sabe-se que $\Delta G_A = \Delta H_A - T\Delta S_A$, onde ΔH_A é a entalpia de ativação e ΔS_A é a entropia de ativação.

$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{\Delta H_A}{RT}$$

(5.1.10)

De forma que:

$$\ln k_0 = \ln A_0 + \frac{\Delta S_A}{R}$$

(5.1.11)

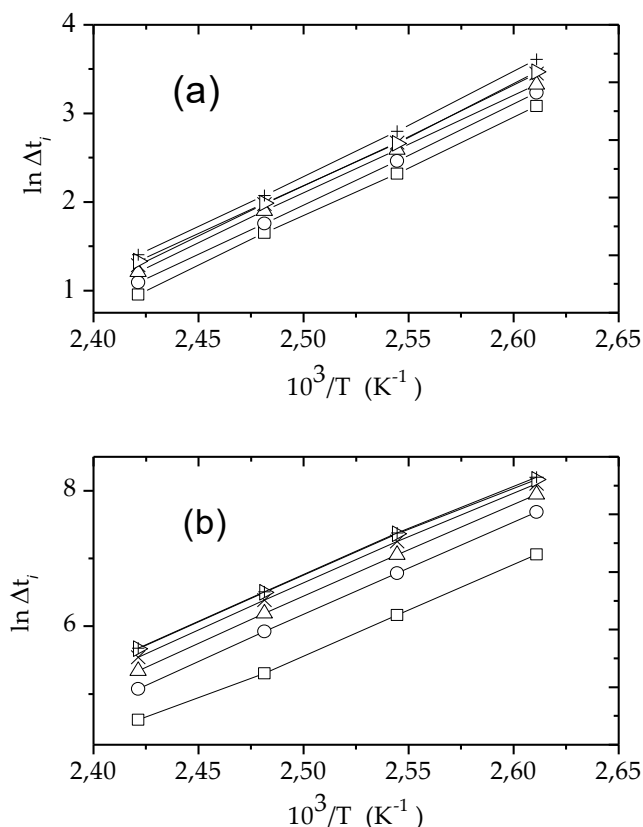
A partir da regressão linear para os dados experimentais obtidos para ambos os óleos vegetais, conforme mostra a **Figura 25 (a-b)** foram calculadas as entalpias de ativação a partir da **Equação** (5.1.10).

Os valores das entalpias de ativação ΔH_A para as amostras aditivadas com o antioxidante BHA foram calculados e estão listados na **Tabela 8**. O óleo de moringa apresentou maior entalpia de ativação, em relação ao de maracujá. Fato este que confirma a melhor resistência deste óleo à oxidação. Segundo (RASHID et al. 2008) este óleo é bem mais resistente aos processos degradativos. Dados reportados da literatura por (ADHVARYU et al., 2000) mostram que as energias de ativação aparente de diferentes óleos encontram-se na faixa de 60-90 kJ/mol. Sem dúvida, as entalpias de ativação encontradas, neste estudo, superiores às citadas anteriormente (> 90 kJ/mol) foram devido à atuação do antioxidante BHA, o qual atuou como inibidor das reações de oxidação.

5.1.4 Dependência entre logaritmo do tempo de indução efetivo (Δt_i) e temperatura absoluta ($1/T$)

Uma dependência entre o logaritmo do tempo de indução efetivo, (Δt_i) versus temperatura absoluta recíproca ($1/T$) pode ser observada nos experimentos realizados, neste estudo como mostra a **Figura 26 (a-b)**. Experiências similares realizadas por (HASENHUETTEVAN 1992) utilizando o método Rancimat também foram observadas, confirmando a aplicabilidade do método utilizado nesta tese.

Figura 26 (a-b) - Logaritmo do tempo de indução efetivo, Δt_i , em função da temperatura absoluta, $1/T$, para diferentes concentrações do antioxidante (a) Óleo de maracujá; (b) Óleo de moringa. Concentrações (ppm): 0 (\square); 100 (o); 200 (Δ); 300 (\times); 400 (\triangleright); 500 (+).



Fonte: Autor

De acordo com a **Figura 26 (a-b)** foi observada uma dependência linear entre $\ln \Delta t_i$ e temperatura absoluta ($1/T$) para todas as concentrações de antioxidante utilizadas para ambas as amostras de óleos sugerindo que o tempo de indução possa ser um parâmetro utilizado para avaliar a oxidação de óleos vegetais.

5.1.5 Fatores de estabilização (F_s) das amostras de óleo de maracujá e moringa

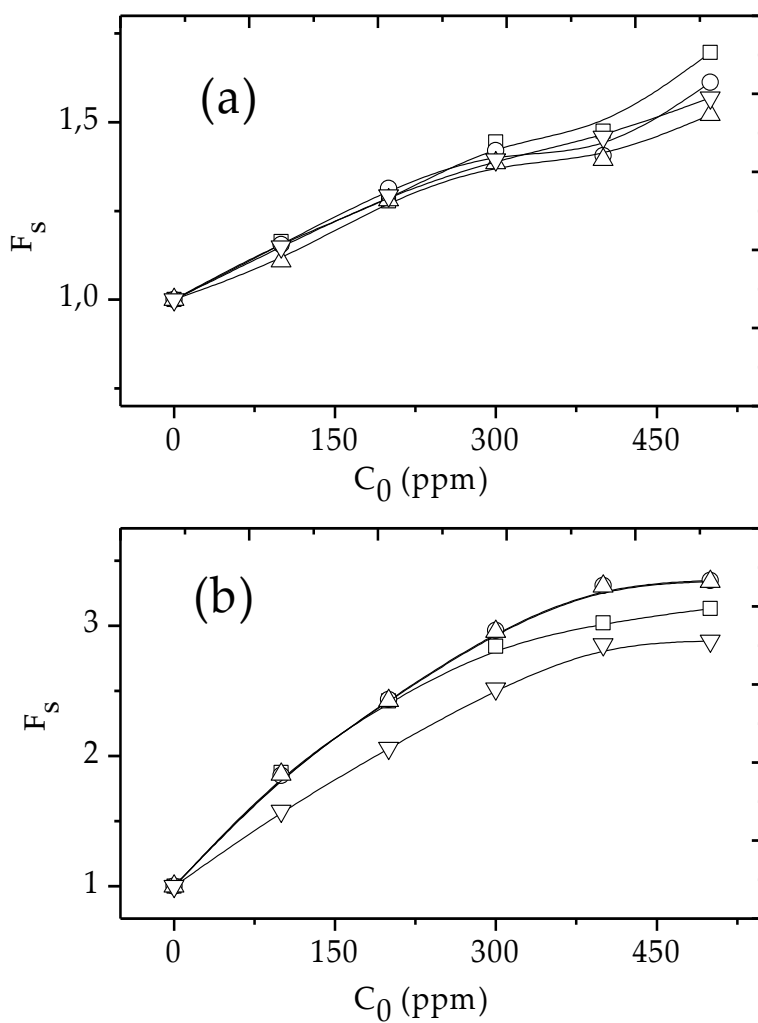
A atividade antioxidante pode ser quantificada ou avaliada pelo seu fator de estabilização (DE GUZMAN et al. 2009; LOH et al. 2005), conforme **Equação (5.12)**.

$$F_s = \frac{\Delta t_i}{\Delta t_{i,0}} \quad (5.12)$$

Onde: $\Delta t_{i,0}$ é o tempo de indução efetivo da amostra sem a adição do antioxidante.

A **Figura 27 (a-b)** mostra a dependência entre o fator de estabilização e a concentração do antioxidante. O óleo de moringa apresentou fatores de estabilização superiores em relação ao óleo de maracujá para todas as temperaturas de ensaios. No entanto, para todas as temperaturas testadas, os fatores de estabilização para o óleo de maracujá foram crescentes com o aumento da concentração, enquanto para o óleo de moringa sua estabilização é perceptível para concentrações acima de 300 ppm em todas as temperaturas.

Figura 27 (a-b) - Fatores de estabilização para os óleos aditivados com o antioxidante BHA, como função da concentração, C_0 , nos testes oxidativos sob atmosfera de oxigênio puro e pressão de 700 kPa. (a) Óleo de maracujá; (b) Óleo de moringa. (\square), 110 °C; (\circ), 120 °C; (Δ), 130 °C; (∇), 140 °C.

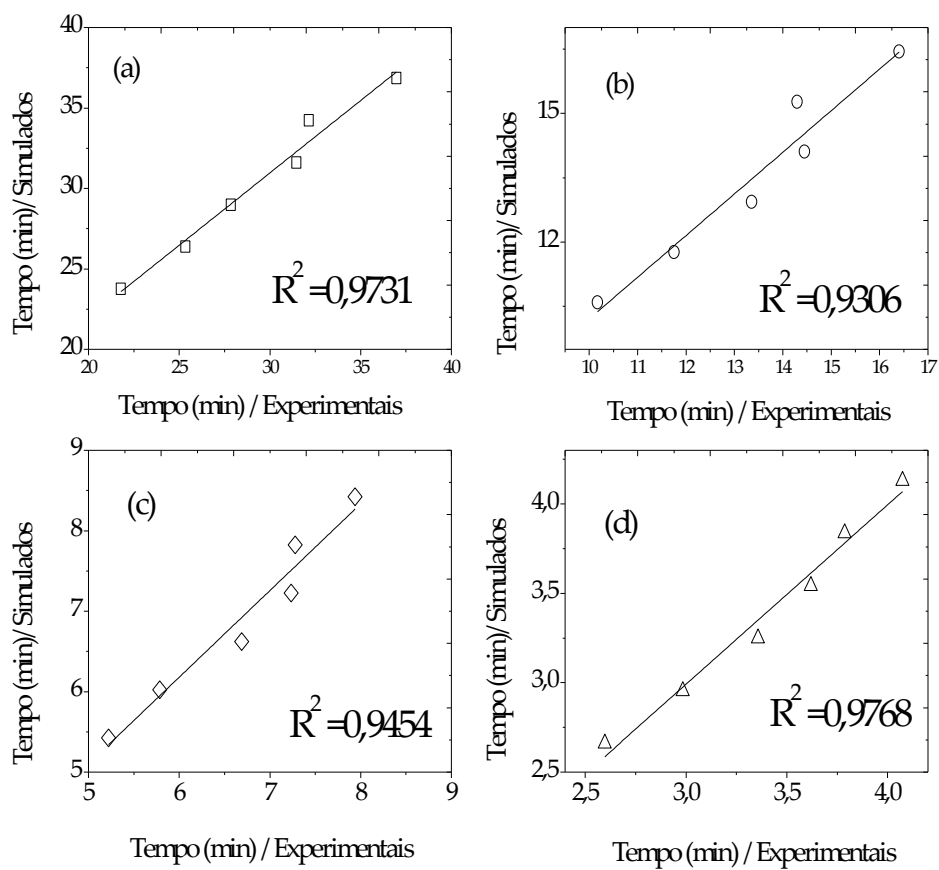


Fonte: Autor

5.1.6 Relação entre dados experimentais versus simulados

A **Figura 28** mostra o gráfico dos resultados experimentais versus simulados para o óleo de maracujá. Correlações acima de $R^2 > 0,97$ foram encontradas nas temperaturas de 110 °C e 140 °C, enquanto nas de 120 °C e 130 °C obteve-se $R^2 > 0,93$.

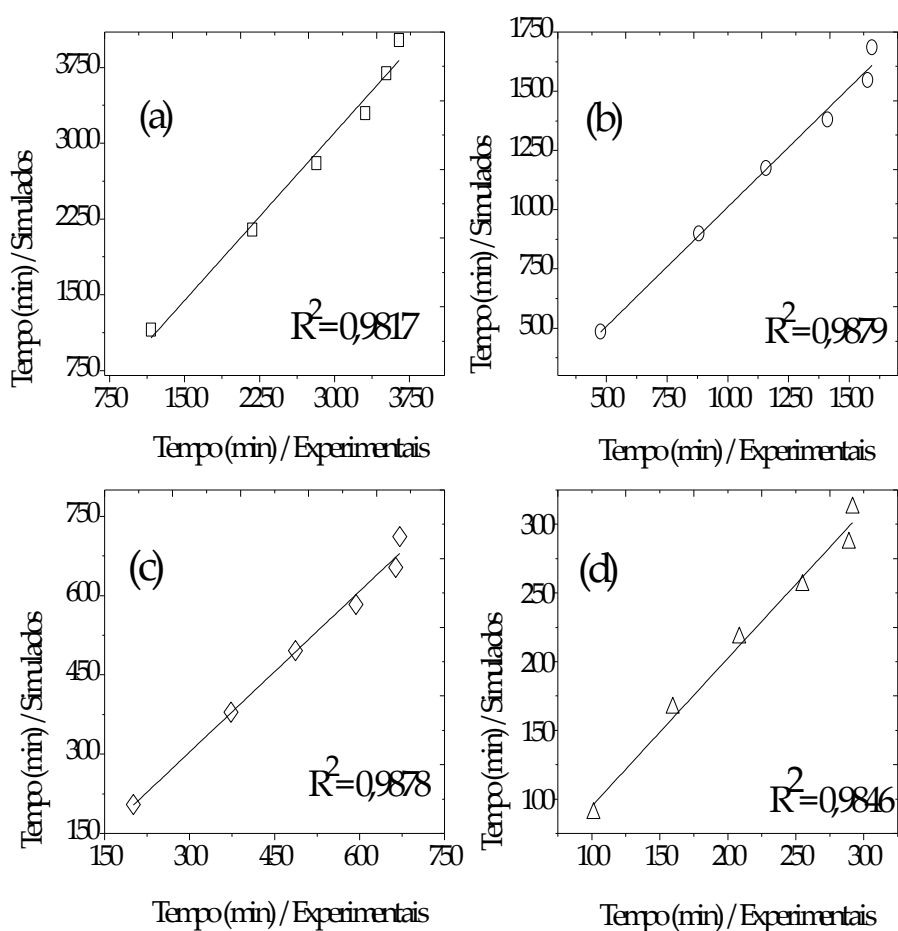
Figura 28 - Resultados experimentais versus simulados para o óleo de maracujá segundo cinética aparente de ordem zero nos ensaios oxidativos realizados na pressão 700 kPa e temperaturas (a-110 °C), (b-120 °C), (c-130 °C) e (d-140 °C).



Fonte: Autor

Na **Figura 29** observa-se que com o óleo de moringa foram obtidos, em todas as temperaturas, fatores de correlações superiores a $R^2 > 0,98$.

Figura 29 - Resultados experimentais versus simulados para o óleo de moringa segundo cinética de primeira ordem nos ensaios oxidativos realizados na pressão 700 kPa e temperaturas (a-110 °C), (b-120 °C), (c-130 °C) e (d-140 °C).

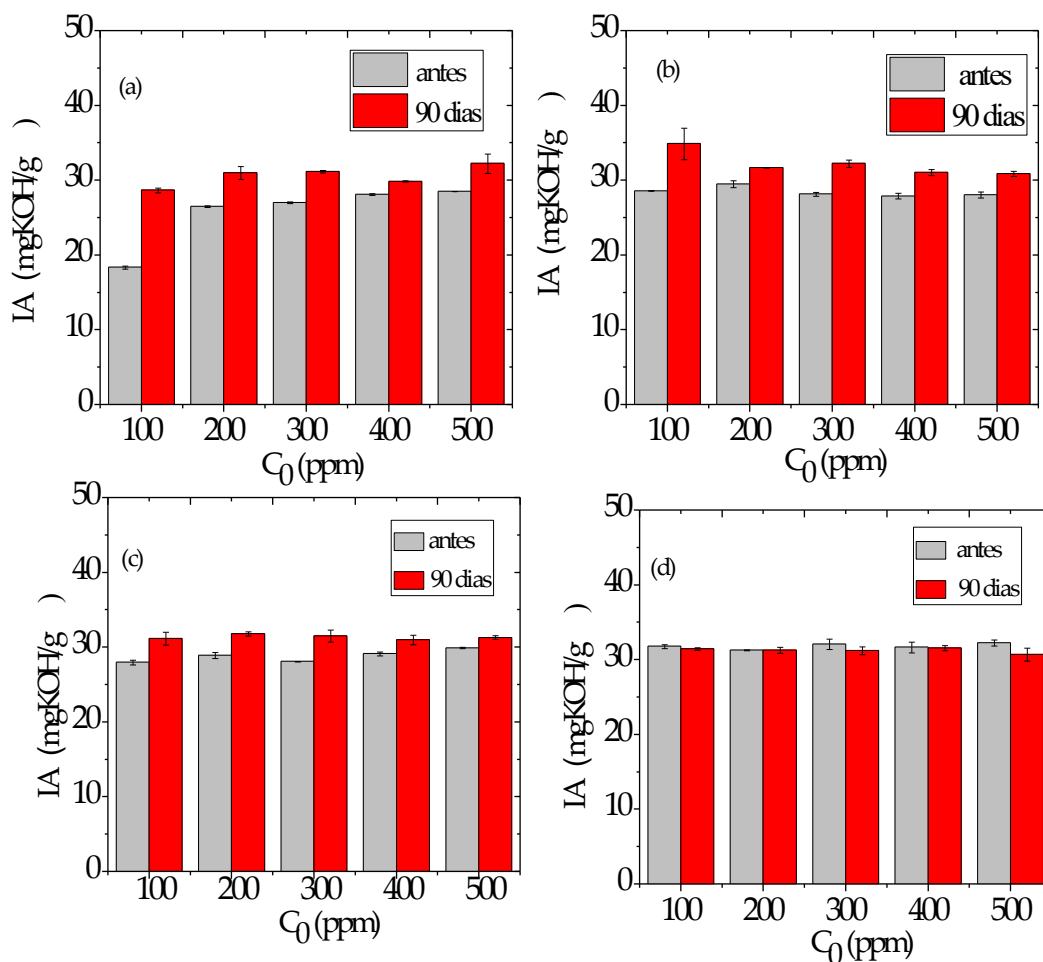


Fonte: Autor

5.1.7 Efeito da concentração do antioxidante e da temperatura na estabilidade oxidativa das amostras de óleos aditivadas com o antioxidante BHA após a estocagem

A **Figura 30** mostra os resultados dos índices de acidez para as amostras de óleo de maracujá aditivadas em diferentes concentrações do antioxidante BHA, antes e após a estocagem.

Figura 30 - Índices de acidez para amostras de óleo de **maracujá** oxidadas em diferentes concentrações do antioxidante **BHA** nas temperaturas (a-110 °C), (b-120 °C), (c-130 °C) e (d-140 °C) na pressão 700 kPa antes e após 90 dias de estocagem.



Fonte: Autor

Para uma melhor análise do efeito da concentração, como também da temperatura no processo de estocagem, a **Tabela 10** mostra os percentuais de redução ou aumento dos índices de acidez calculados após a estocagem para as amostras aditivadas. Pode-se observar que para as temperaturas 110 °C, 120 °C e 130 °C ocorreu um aumento nos índices de acidez em todas as concentrações, enquanto a 140 °C houve uma redução com exceção da amostra aditivada a 200 ppm. Em relação à influência da concentração nos valores do índice de acidez após a estocagem, maiores percentuais foram encontrados nas concentrações 100 ppm, 200 ppm e 300 ppm nas temperaturas 110 °C, 120 °C e 130 °C, respectivamente, enquanto um pequeno aumento de (0,09 %) foi observado na temperatura de 140 °C.

Tabela 10 - Percentual de **redução** ou **aumento** dos índices de acidez para o óleo de **maracujá** após 90 dias de estocagem em diferentes concentrações do antioxidante BHA oxidadas na pressão 700 kPa e temperaturas (110 °C,120 °C,130 °C e 140 °C).

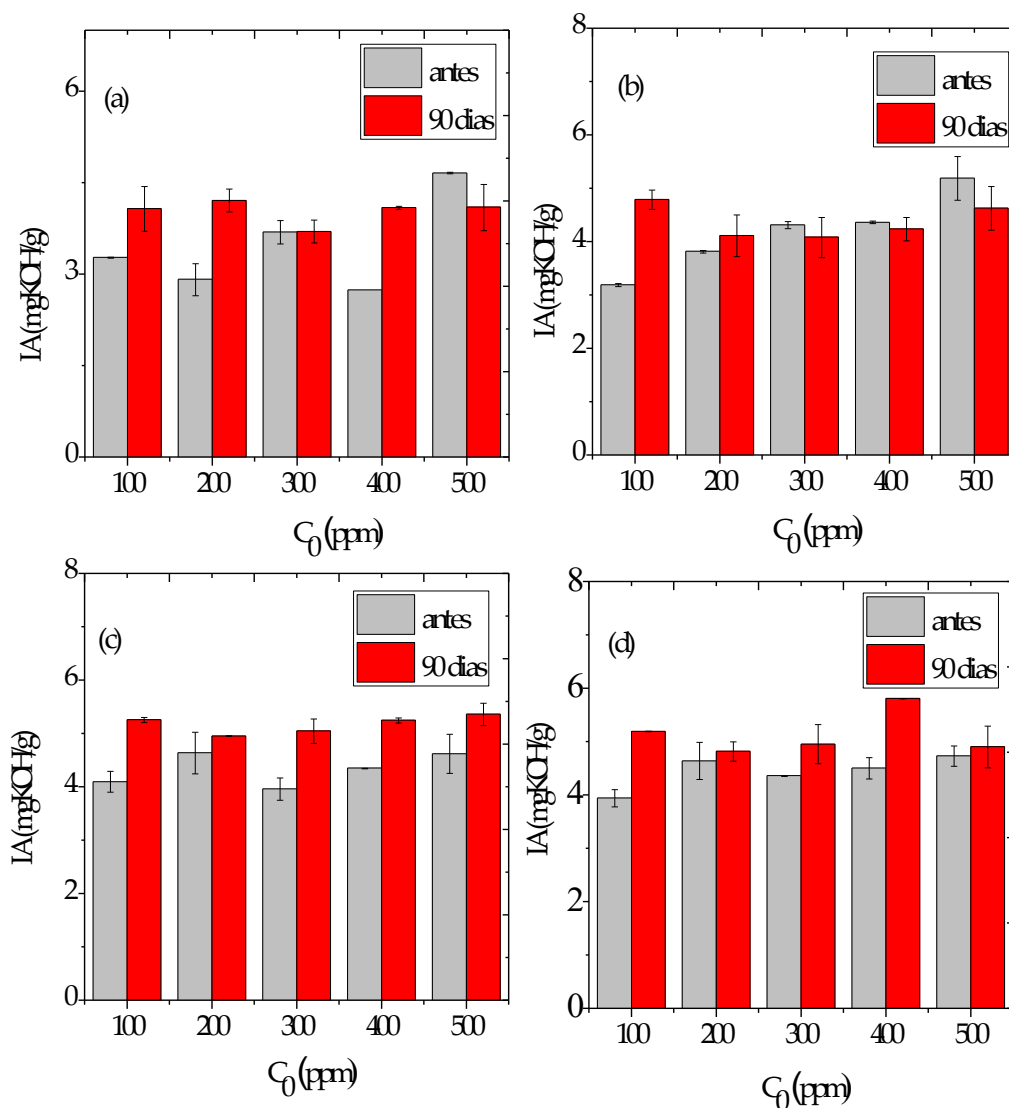
| <i>(%) de mudança do IA após 90 dias de estocagem</i> | | | | |
|---|--------------------------|--------------|--------------|-------------|
| <i>Concentração (ppm)</i> | Temperatura (° C) | | | |
| | 110 | 120 | 130 | 140 |
| 100 | 56,25 | 22,05 | 11,45 | - 1,03 |
| 200 | 16,99 | 7,44 | 10 | 0,09 |
| 300 | 15,21 | 14,50 | 12,20 | - 2,7 |
| 400 | 6,26 | 11,23 | 6,37 | - 0,25 |
| 500 | 12,99 | 10,00 | 4,63 | - 4,7 |

Fonte: Autor

Sinal negativo (-): Percentual de redução do índice de acidez (IA).

A **Figura 31** mostra os resultados dos índices de acidez para as amostras de óleo de moringa aditivadas em diferentes concentrações com o mesmo antioxidante BHA, antes e após a estocagem.

Figura 31 - Índices de acidez para amostras de óleo de **moringa** oxidadas em diferentes concentrações do antioxidante **BHA** nas temperaturas (a-110 °C), (b-120 °C), (c-130 °C) e (d-140 °C) na pressão 700 kPa antes e após 90 dias de estocagem.



Fonte: Autor

Na **Tabela 11** considerando o efeito da temperatura na evolução dos índices de acidez, a temperatura de 120 °C foi a que exerceu um melhor efeito em sua redução para as concentrações acima de 300 ppm. Porém, levando agora em consideração o efeito da concentração, maiores percentuais de evolução foram encontradas nas concentrações de 400 ppm a (110 °C) e 100 ppm a (120 °C, 130 °C e 140 °C).

Tabela 11- Percentual de **redução** ou **aumento** dos índices de acidez para o óleo de **moringa** após 90 dias de estocagem em diferentes concentrações do antioxidante BHA oxidadas na pressão 700 kPa e temperaturas (110 °C, 120 °C, 130 °C e 140 °C).

| <i>(%) de mudança do IA após 90 dias de estocagem</i> | | | | |
|---|--------------------------|--------------|--------------|--------------|
| <i>Concentração (ppm)</i> | <i>Temperatura (° C)</i> | | | |
| | 110 | 120 | 130 | 140 |
| 100 | 24,39 | 50,05 | 28,25 | 31,81 |
| 200 | 44,49 | 4,39 | 20,91 | 3,82 |
| 300 | 0,2 | - 5,41 | 27,45 | 13,7 |
| 400 | 49,39 | - 2,90 | 20,67 | 28,89 |
| 500 | - 12,09 | - 10,84 | 15,99 | 3,53 |

Fonte: Autor

Sinal negativo (-): Percentual de redução do índice de acidez (IA).

Em geral, após o processo de estocagem foi observado uma evolução dos índices de acidez para ambas as amostras de óleos. No entanto, pode-se observar que o efeito da temperatura e da concentração do antioxidante influenciou distintamente no valor desta propriedade, possivelmente devido à natureza de cada matéria-prima, como por exemplo: variação composicional, presença de metais, antioxidantes naturais, etc.

Para ambas as amostras de óleos a degradação das mesmas foi mais evidente a baixas concentrações. Com o óleo de maracujá observou-se uma maior degradação após a estocagem a 100 ppm nas temperaturas de 110 °C e 120 °C, enquanto para o óleo de moringa para a mesma concentração (100 ppm) foi evidenciada uma evolução nas temperaturas de 120 °C, 130 °C e 140 °C.

*Segunda parte: Avaliação da estabilidade oxidativa e determinação da cinética oxidativa de amostras de ácido oleico submetidas a diferentes períodos de estocagem baseada no consumo do antioxidante **Butil-Hidroxi-Anisol (BHA)***

Antes de iniciar esta segunda parte referente ao capítulo 5 desta TESE far-se-á uma breve exposição sobre os principais objetivos que levaram a realização deste estudo.

- *Avaliar a cinética oxidativa de amostras de ácido oleico, um dos principais ácidos graxos, presentes em diversos óleos vegetais, os quais foram submetidos a diferentes períodos de estocagem, através do consumo do antioxidante Butil-Hidroxi-Anisol (BHA) aditivado em distintas concentrações.*
- *Caracterizar as amostras oxidadas pelo seu índice de acidez verificando a influência do tempo de estocagem das mesmas nos valores desta propriedade.*

5.2 Avaliação da estabilidade oxidativa para as amostras “fresh” de ácido oleico estocado durante seis e dezoito meses

5.2.1 Efeito da temperatura na oxidação das amostras de ácido oleico “fresh” após seis e dezoito meses de estocagem

A **Tabela 12** mostra os tempos de indução efetivos para as amostras de ácido oleico (AO) sem a adição do antioxidante **BHA**, as quais foram estocadas por um período de seis e dezoito meses. Observou-se uma redução em seus tempos de indução efetivos (63,22 %) e (73,95 %) da mínima para máxima temperatura com as amostras estocadas por seis e dezoito meses, respectivamente. Estes resultados confirmam o efeito do aumento da temperatura na degradação das amostras pela redução dos seus tempos de indução efetivos.

Tabela 12 - Tempo de indução efetivo, Δt_i ($\langle \Delta t_i \rangle$ valor médio para duas corridas experimentais) como função da temperatura para as amostras de ácido oleico após seis e dezoito meses de estocagem sem a adição do antioxidante BHA.

| | Ácido oleico (6 meses) | | | | Ácido oleico (18 meses) | | | |
|--|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------------------|-------------|-------------|-------------|
| T (°C) | 110 | 120 | 130 | 140 | 110 | 120 | 130 | 140 |
| Δt_i (min) | 13,07 | 8,48 | 8,00 | 4,90 | 13,30 | 6,87 | 4,52 | 3,23 |
| $\langle \Delta t_i \rangle$ (min) | 14,23 | 8,63 | 8,42 | 5,13 | 11,47 | 6,82 | 4,68 | 3,23 |
| Erro máximo para o tempo de indução efetivo (%) | 4,25 | 0,94 | 2,68 | 2,19 | 7,26 | 0,44 | 1,74 | 0,00 |

Fonte: Autor

A **Tabela 13** ilustra as principais propriedades físico-químicas para o ácido oleico utilizado neste estudo.

Tabela 13 - Propriedades físico-químicas do ácido oleico utilizado nos ensaios de oxidação.

| Ácido Oleico (AO) | |
|--|----------------|
| <i>Propriedades</i> | <i>Limites</i> |
| Densidade a 25 ° C (g/cm ³) | 0, 889-0, 895 |
| Índice de acidez (mgKOH/g) | 196-207 |
| Índice de iodo (g Iodo/100 g de amostra) | 83-95 |

Fonte: LabSynth

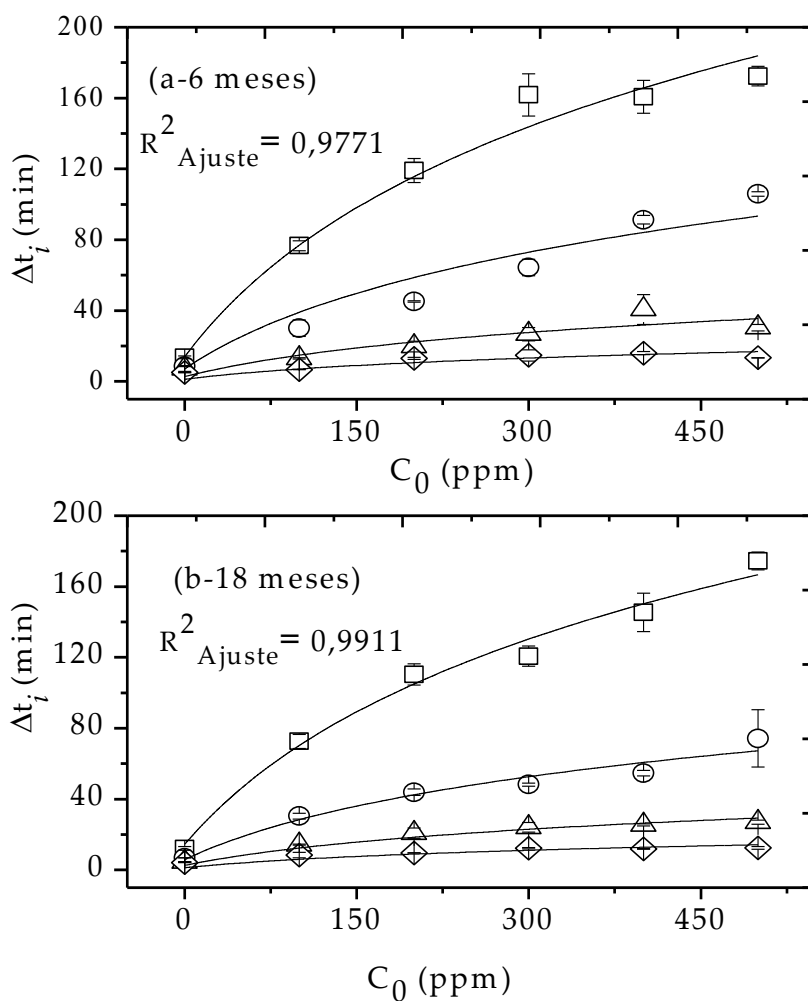
Os índices de acidez e índice de iodo determinados para as amostras foram (196,15 mgKOH/g e 82,71 gI₂/100 g de amostra) e (196,24 mgKOH/g e 69,50 gI₂/100 g de amostra), após um período de estocagem de seis e dezoito meses, respectivamente. Observa-se que após a estocagem, o índice de acidez para ambas as amostras permaneceu dentro dos limites estabelecidos pelo fabricante **Tabela 13**, enquanto para o índice de iodo uma pequena redução de (0,35 %) pode ser observada com a amostra estocada por seis meses e uma maior redução de (16,26 %) para amostra estocada por dezoito meses levando a concluir que para a amostra estocada por mais tempo os componentes que continham as duplas ligações reagiram ocasionando essa redução.

5.2.2 Descrição da cinética oxidativa para as amostras de ácido oleico estocadas por seis e dezoito meses em relação ao consumo do antioxidante Butil-Hidroxi-Anisol (BHA)

Como já foi descrita na seção anterior (5.1.2) não se faz necessário explicitar, aqui, as equações finais provenientes da cinética oxidativa. Para as amostras de ácido oleico estocadas, sua cinética pôde ser descrita de forma similar a do óleo de moringa, onde foi admitido um modelo cinético de primeira ordem em relação ao consumo do antioxidante.

Na **Figura 32 (a-b)** são mostrados os resultados dos ajustes não-lineares aos dados experimentais para todas as curvas para o modelo cinético proposto de acordo com a **Equação (5.1.5)**. Obteve-se fatores de correlação acima de $R^2_{\text{Ajuste}} > 0,97$ tanto para as amostras estocadas por seis meses e dezoito meses confirmando que o modelo proposto representa, adequadamente, a cinética de consumo do antioxidante BHA.

Figura 32 (a-b) - Tempo de indução efetivo, Δt_i , como função da concentração do antioxidante BHA, C_0 , em diferentes temperaturas para as amostras de ácido estocadas. (a) Seis meses; (b) Dezoito meses. (\square) $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$; (\circ) $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$; (Δ) $T = 130\text{ }^\circ\text{C}$; (\diamond) $T = 140\text{ }^\circ\text{C}$; linhas contínuas, equação (5.1.5) descrita para a cinética do óleo de moringa.



Fonte: Autor

A **Tabela 14** mostra os parâmetros obtidos pela regressão não-linear dos dados experimentais da **Figura 32 (a-b)** a partir da **Equação (5.1.5)**. Os resultados mostraram uma proximidade entre ($C_C \cong C_{0,I}$), neste caso, considerou-se ($C_{0,I}$) a concentração do ácido graxo a qual pôde desencadear, a princípio, a oxidação da amostra, pois apresenta em sua molécula um sítio ativo (uma insaturação) tornando-o susceptível ao processo oxidativo. Alguns estudos mostram que este ácido graxo é menos susceptível a degradação quando comparado aos demais ácidos graxos poliinsaturados, tais como: o ácido linoleico e linolênico. De fato pesquisas realizadas por (LITWINNIENKO 2001) mostraram que o ácido oleico apresenta uma maior estabilidade quando comparada ao ácido linoleico e linolênico o qual foi evidenciada pela sua maior entalpia de ativação.

A proximidade entre as concentrações críticas (C_C) obtidas pode ser resultado de uma menor degradação das amostras após o processo de estocagem, ou, simplesmente, atingiram o mesmo início da oxidação para as faixas de concentrações de antioxidantes adicionados. Isto significa dizer que apesar de serem submetidas a diferentes tempos de armazenamento e sob as mesmas condições, ambas as amostras apresentaram o mesmo nível de oxidação, representado aqui pelo valor de (C_C), após a adição do antioxidante nos ensaios cinéticos. Em geral, a estabilidade dos ácidos graxos é influenciada pelo número de insaturações, de forma que as taxas de reação possam ser mais rápidas quanto maior for o grau de insaturações existentes na molécula.

Tabela 14 - Parâmetros obtidos a partir da equação (5.1.5) (obtidos a partir da regressão não-linear dos dados experimentais da **Figura 32 (a-b)**).

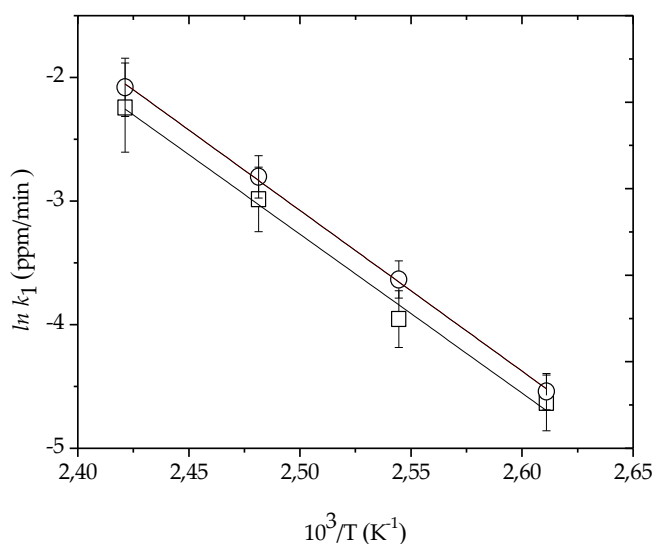
| Ácido oleico (Estocado) | Equação (5.1.5) | | |
|----------------------------|-----------------|-------------|-----------------------|
| | $C_{0,I}$ (ppm) | C_C (ppm) | ΔH_A (kJ/mol) |
| Seis meses | 119 ± 54 | 103 ± 46 | 107 |
| Dezoito meses | 123 ± 36 | 105 ± 31 | 108 |

Fonte: Autor

5.2.3 Velocidades específicas versus temperatura absoluta (1/T)

As velocidades específicas para as amostras foram determinadas utilizando a **Equação (5.1.5)**. A partir dos dados experimentais pode-se construir o gráfico $\ln k$ versus $(1/T)$ conforme mostra a **Figura 33**. Uma dependência entre velocidades específicas k e temperatura absoluta $(1/T)$ foi encontrada para ambas as amostras de ácido oleico, de forma que a entalpia de ativação pode ser calculada pela **Equação de Arrhenius (5.1.10)** descrita na seção anterior para as amostras de óleos vegetais.

Figura 33 - Logaritmo da velocidade específica como função da temperatura absoluta, $1/T$. (\square) ácido oleico estocado por 6 meses; (\circ) ácido oleico estocado por 18 meses /linha contínua equação (5.1.10).



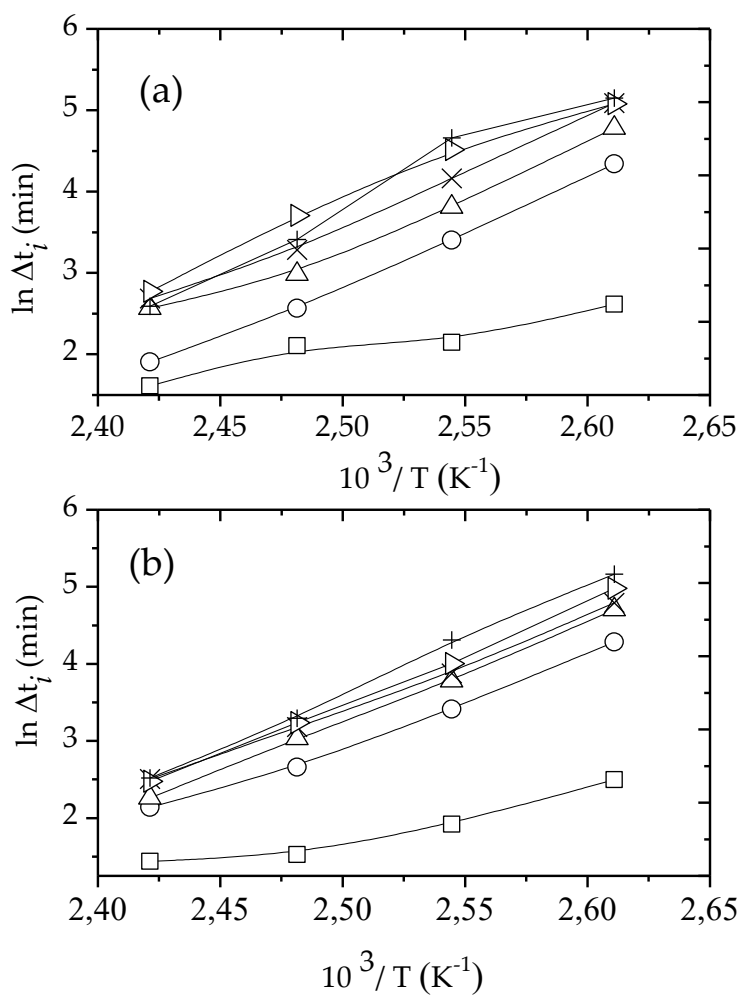
Fonte: Autor

As amostras aditivadas com o antioxidante BHA apresentaram, praticamente, a mesma entalpia de ativação (ΔH_A), conforme ilustra a **Tabela 14**. Isto pode ser explicitado pela baixa susceptibilidade das mesmas ao processo oxidativo e, possivelmente, a sua resistência à degradação após o período de estocagem. Entalpias de ativação na ordem de 90 kJ/mol para amostra de ácido oleico foi encontrada por (LITWINNIENKO 2001) utilizando DSC isotérmica. A ação do antioxidante foi evidente no aumento de sua entalpia de ativação.

5.2.4 Dependência entre logaritmo do tempo de indução efetivo (Δt_i) e temperatura absoluta ($1/T$)

Uma dependência linear, novamente, entre $\ln \Delta t_i$ e a temperatura absoluta ($1/T$) para ambas as amostras de ácido oleico estocadas foi encontrada, neste estudo, em todas as concentrações utilizadas como mostra a **Figura 34 (a-b)**. Isto, possivelmente, possa sugerir que quando estocadas a baixas temperaturas as mesmas tenham uma longa estabilidade à estocagem sem que haja, possivelmente, uma brusca alteração ao seu processo degradativo. Esta dependência linear pode sugerir que o tempo de indução pode ser considerado um parâmetro quantitativo para a determinação da estabilidade oxidativa, bem como na estabilidade à estocagem, além deste se encontrar, de fato, dependente dos efeitos da temperatura.

Figura 34 (a-b) - Logaritmo do tempo de indução efetivo, Δt_i , em função da temperatura absoluta, $1/T$, para diferentes concentrações do antioxidante BHA. (a) Ácido oleico estocado por 6 meses; (b) Ácido oleico estocado por 18 meses. Concentrações (ppm): 0 (\square); 100 (o); 200 (Δ); 300 (\times); 400 (\triangleright); 500 (+).

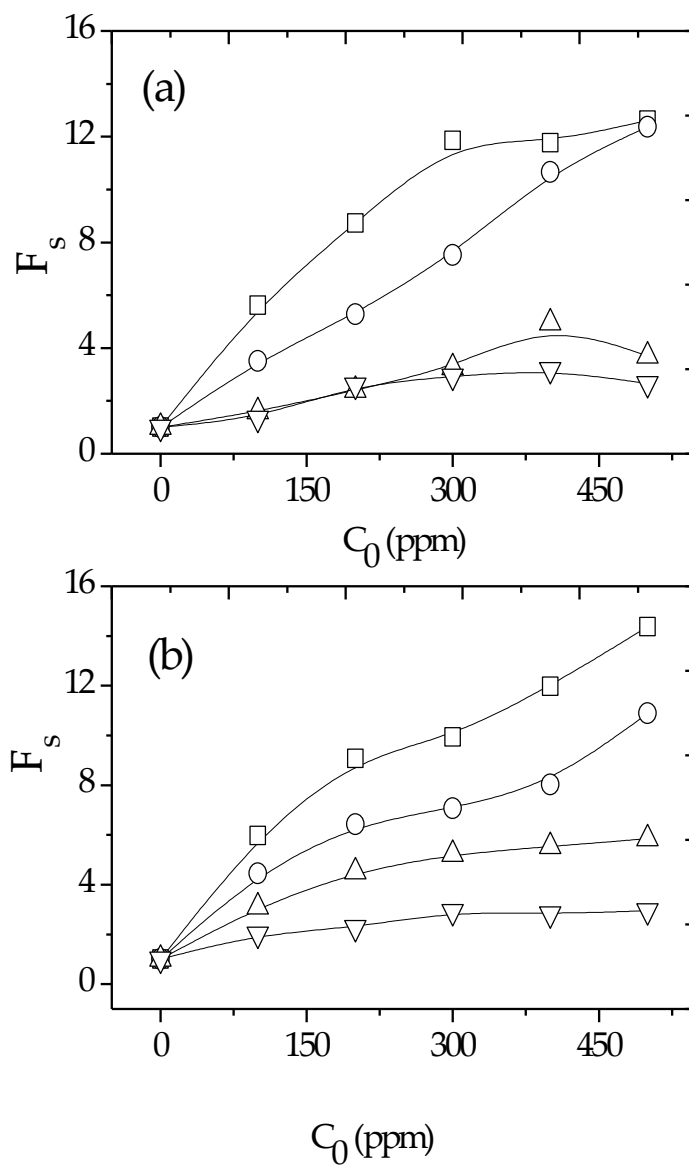


Fonte: Autor

5.2.5 Fatores de estabilização (F_s) para as amostras de ácido oleico estocadas por seis e dezoito meses aditivadas com o antioxidante Butil-Hidroxi-Anisol (BHA)

A **Figura 35 (a-b)** mostra os fatores de estabilização para ambas as amostras de ácido oleico estocadas por seis e dezoito meses aditivadas com o antioxidante BHA, calculadas conforme a **Equação (5.12)**, descrita para as amostras de óleos vegetais na seção anterior deste capítulo. Pode-se observar que ambas as amostras estocadas apresentaram fatores de estabilização próximos em todas as temperaturas. No entanto, para a amostra estocada por seis meses aditivadas com o antioxidante BHA nas faixas (100-500 ppm), nas maiores temperaturas, 130 ° C e 140 ° C, apresentaram fatores de estabilização equivalentes nas faixas de concentração 100 a 300 ppm.

Figura 35 (a-b) - Fatores de estabilização para as amostras de ácido oleico aditivadas com o antioxidante BHA, como função da concentração, C_0 , nos testes oxidativos sob atmosfera de oxigênio puro e pressão de 700 kPa. (a) estocado por 6 meses; (b) estocado por 18 meses. (\square), 110 ° C; (o), 120° C; (Δ), 130 ° C; (∇), 140 ° C.

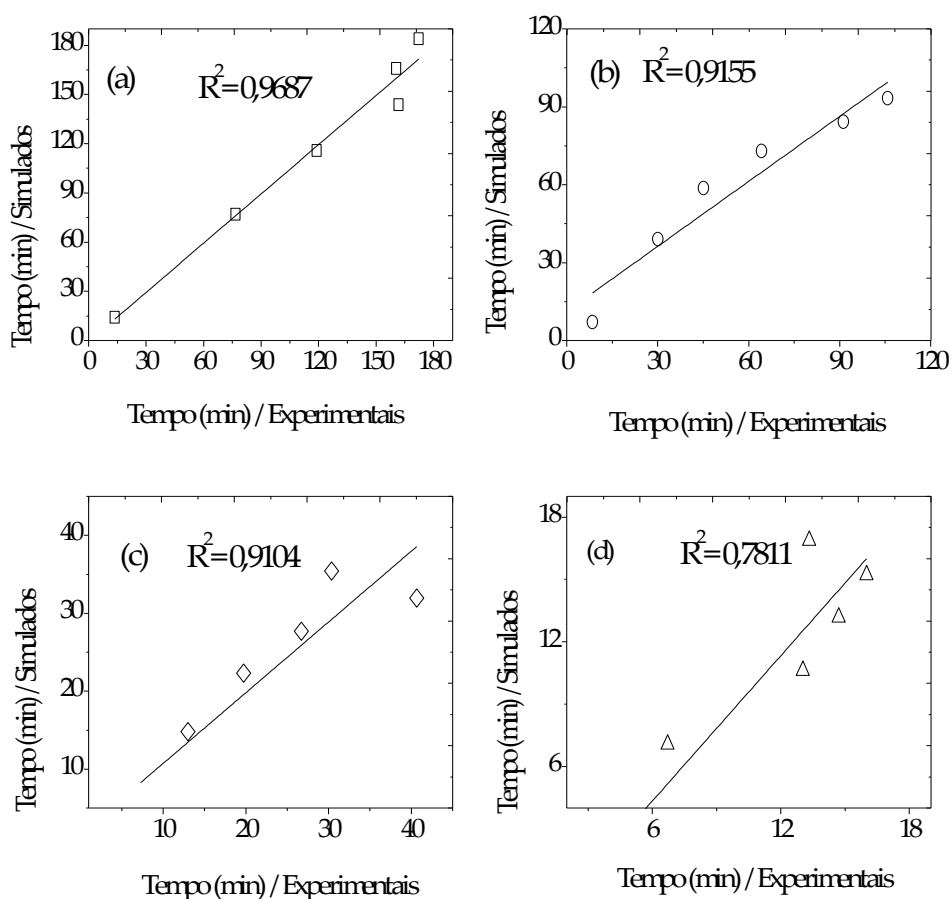


Fonte: Autor

5.2.6 Relação entre dados experimentais versus simulados

A **Figura 36** ilustra os resultados dos dados experimentais versus simulados para o ácido oleico estocado por seis meses. Maiores fatores de correlação $R^2 = 0,9887$ e $R^2 = 0,9155$ foram obtidos para as temperaturas (110 °C e 120 °C), respectivamente. Enquanto, para as maiores temperaturas (130 °C e 140 °C) fatores de correlação inferiores a ($R^2 < 0,78$) foram encontrados.

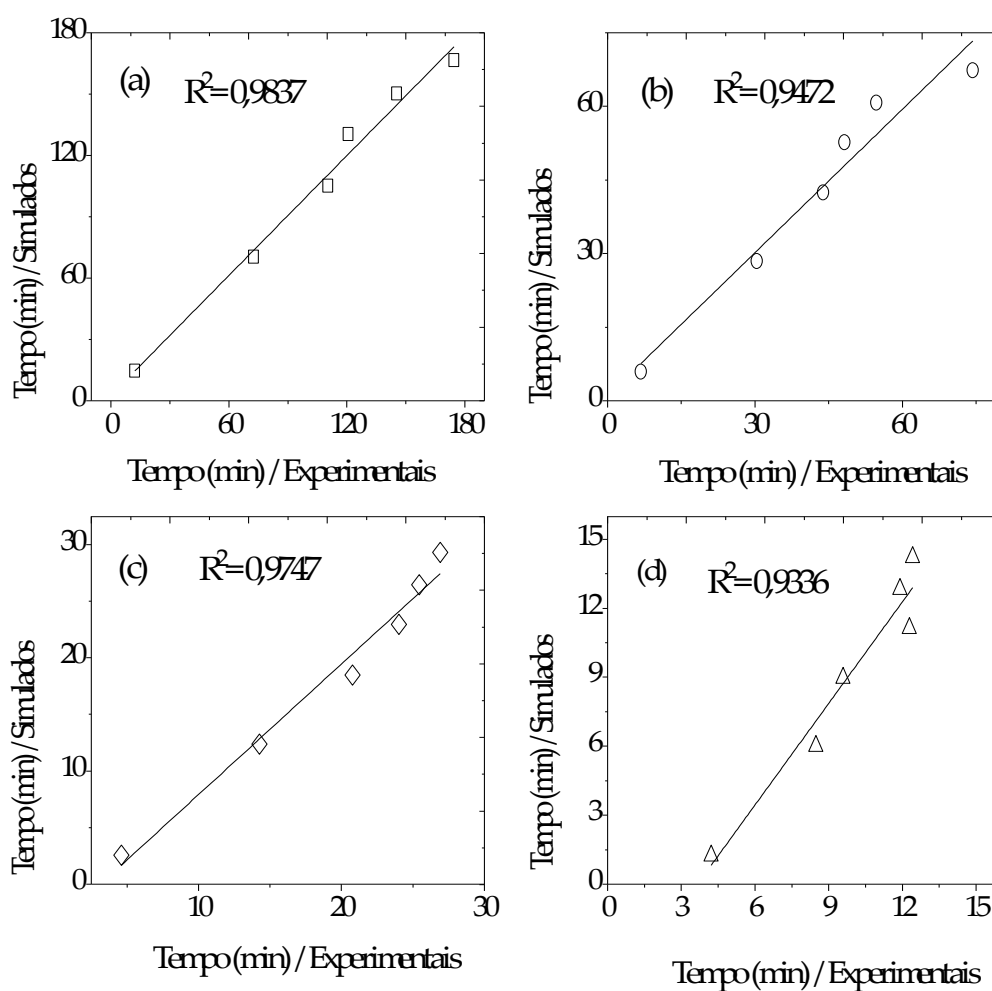
Figura 36 - Resultados experimentais versus simulados para o ácido oleico estocado por seis meses aditivado com o antioxidante BHA segundo cinética de primeira ordem nos ensaios oxidativos realizados na pressão 700 kPa e temperaturas (a-110 °C), (b-120 °C), (c-130 °C) e (d-140 °C).



Fonte: Autor

Para a amostra estocada por dezoito meses, de acordo com a **Figura 37**, fatores de correlação superiores a ($R^2 > 0,93$) foram encontrados para todas as temperaturas, com maiores valores de $R^2 = 0,9837$ e $R^2 = 0,9747$ nas temperaturas de 110 °C e 130 °C, respectivamente.

Figura 37 - Resultados experimentais versus simulados para o ácido oleico estocado por dezoito meses segundo cinética de primeira ordem nos ensaios oxidativos realizados na pressão 700 kPa e temperaturas (a-110 °C), (b-120 °C), (c-130 °C) e (d-140 °C).

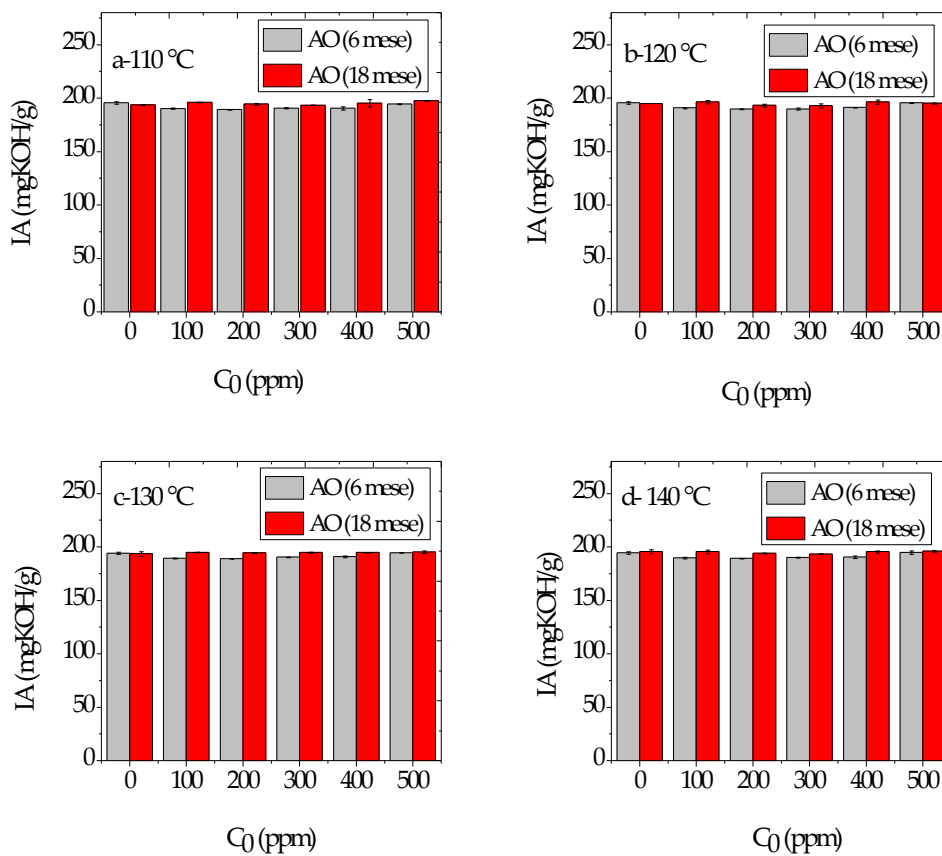


Fonte: Autor

5.2.7 Efeito da concentração de antioxidante e da temperatura na estabilidade oxidativa para as amostras de ácido oleico estocadas por seis e dezoito meses

Analisando os resultados obtidos para os índices de acidez após os ensaios de oxidação nas diferentes temperaturas, com as amostras de ácido oleico estocadas por seis e dezoito meses, conforme a **Figura 38** pode-se observar que para a amostra de ácido oleico estocada por seis meses para uma temperatura constante a ação do antioxidante BHA influenciou positivamente reduzindo a acidez das amostras em relação a não aditivada, em exceção a aditivada na concentração de 500 ppm onde ocorreu um pequeno aumento de 2 % e 0,2 % nas temperaturas de 130 °C e 140 °C, respectivamente. Para a amostra estocada por dezoito meses considerando também, a temperatura constante o mesmo antioxidante atuou negativamente na temperatura de 110 °C e 130 °C aumentando a acidez de todas as amostras, enquanto na temperatura de 120 °C aumentos foram observados nas concentrações de 100 ppm, 400 ppm e 500 ppm. Na temperatura de 140 °C observou-se um aumento do índice de acidez somente para a concentração de 500 ppm.

Figura 38 - Índices de acidez para as amostras de ácido oleico estocadas por seis e dezoito meses oxidadas em diferentes concentrações do antioxidante **BHA** nas temperaturas (a-110 °C), (b-120 °C), (c-130 °C) e (d-140 °C) sob pressão 700 kPa.



Fonte: Autor

*Terceira parte: Avaliação da estabilidade oxidativa e determinação da cinética oxidativa do biodiesel de soja e girassol acompanhados pelo consumo do antioxidante **IONOL BF 200***

Antes de iniciar esta terceira parte referente ao Capítulo 5 desta TESE, far-se-á uma breve exposição sobre os principais objetivos que levaram a realização deste estudo.

Para realização da cinética de oxidação das amostras de biodiesel foram escolhidas duas diferentes matérias-primas (óleo de soja e óleo de girassol), onde se levou em consideração três aspectos importantes para a sua escolha:

- Primeiramente, devido ao seu elevado grau de insaturação acima de 80 % para ambas as amostras, que as tornam mais susceptíveis à oxidação;*

- O elevado teor de óleo presente em suas sementes, tornando-as comercialmente viáveis;*

- E por serem fontes potenciais para produção de biodiesel em nosso país.*

5.3 Cinética oxidativa do biodiesel de soja e girassol acompanhados pelo consumo do antioxidante IONOL BF 200

5.3.1 Caracterização das amostras de biodiesel de soja e girassol

A **Tabela 15** mostra os resultados das principais caracterizações físico-químicas das amostras de biodiesel utilizadas neste estudo. Todas as análises foram realizadas conforme os principais métodos regulamentados e aceitáveis para a indústria de biodiesel. Como se pode observar, todas as propriedades encontraram-se nas faixas dos limites aceitáveis pelas especificações internacionais (ASTM D6751-11b e EN 14214) e a nacional regulamentada pela *Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis* (ANP). Em exceção, a estabilidade oxidativa de ambas as amostras que não atenderam a estes limites, com o biodiesel de girassol apresentando um tempo de indução inferior ao biodiesel de soja.

Tabela 15 - Caracterizações das amostras de biodiesel de soja e girassol.

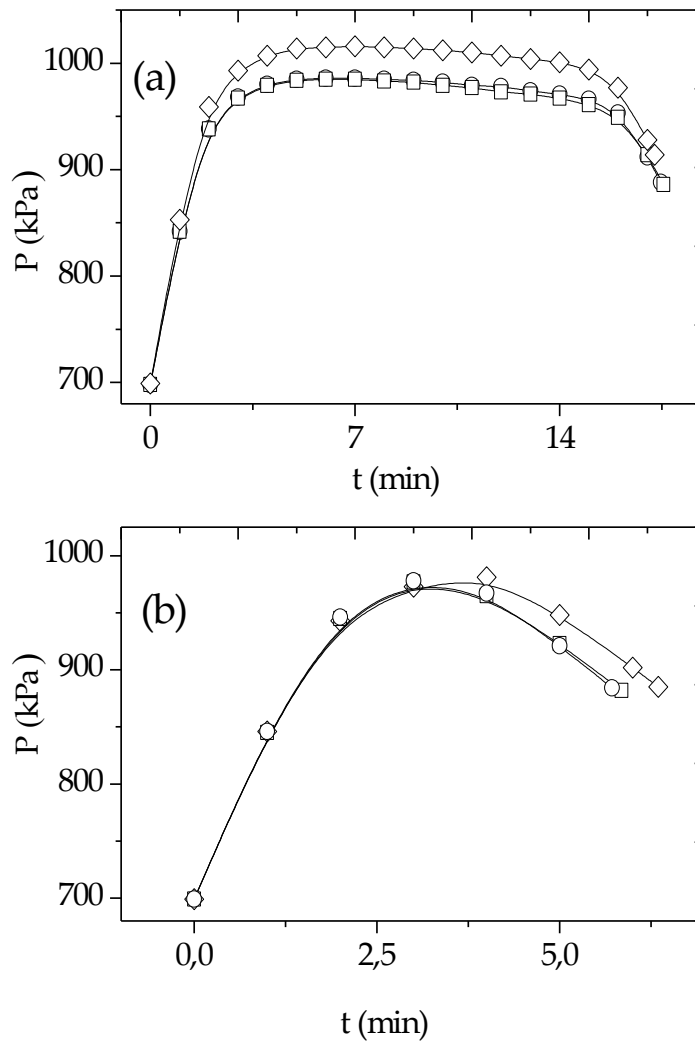
| Parâmetros (unidade) | Biodiesel | | Valores requeridos | | |
|---|-------------|-------------|--------------------|----------------|----------|
| | SOJA | GIRASSOL | ANP14/2012 | ASTM D6751-11b | EN 14214 |
| Índice de acidez (mgKOH g ⁻¹) | 0,21 | 0,21 | < 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Viscosidade cinemática (mm ² s ⁻¹) | 4,1 | 4,5 | 3,0-6,0 | 1,9-6,0 | 3,5-6,0 |
| Densidade a 20 °C (kg m ⁻³) | 880,0 | 880,0 | 850-900 | - | 860-900 |
| Teor de éster (%) | 96,8 | 96,9 | > 96,5 | - | > 96,5 |
| Quantidade de água (mg kg ⁻¹) | <0,05 | < 0,05 | < 500 | - | < 500 |
| Índice de iodo (gI ₂ /100g de amostra) | 115 | 117 | - | - | < 120 |
| Ponto de fulgor (°C) | 175 | 183 | > 100,0 | > 130,0 | > 100 |
| Estabilidade oxidativa (h) | 3,28 | 1,54 | > 6 | > 3 | > 6 |

Fonte: Autor

5.3.2 Avaliação da estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel de soja e girassol sem a presença do antioxidante IONOL BF 200

A **Figura 39 (a-b)** mostra os perfis de pressão para as análises realizadas via PetroOXY método, na temperatura padrão 140 °C, com as amostras de biodiesel de soja e girassol, respectivamente, inicialmente, sem a adição do antioxidante **Ionol BF 200**. Observa-se que o biodiesel de soja apresentou um tempo de indução três vezes maior que o de girassol para este método. Enquanto, utilizando o método Rancimat a 110 °C (**Gráfico-Apêndice**) apresentou-se duas vezes superior. Tempos de indução semelhantes aos desse estudo foram encontrados por (SARIN et al., 2007), com o biodiesel de soja apresentando um tempo de indução de 3,78 h e o de girassol de 1,73 h utilizando Rancimat a 110 °C.

Figura 39 (a-b) - Perfis de pressão para três corridas na temperatura padrão 140 °C para o biodiesel de soja (a) e girassol (b), sem a adição do antioxidante IONOL BF200, respectivamente: corrida 1 (◇); corrida 2 (□) e corrida 3 (○).



Fonte: Autor

5.3.2.1 Efeito da temperatura na oxidação das amostras de biodiesel “fresh”

A **Tabela 16** mostra os resultados dos ensaios de oxidação realizados com as amostras de biodiesel sem a adição do antioxidante. Observou-se que com o aumento da temperatura houve uma redução no tempo de indução efetivo para todas as amostras. O biodiesel de soja apresentou uma redução no tempo de indução de (59 %), enquanto que para o de girassol (35 %) da menor (130 °C) para maior (145 °C) temperatura.

Tabela 16 - Tempos de indução efetivos para as amostras de biodiesel de soja e girassol sem a adição do antioxidante em função da temperatura.

| <i>Temperatura (°C)</i> | Biodiesel de soja | | | | Biodiesel de girassol | | | |
|--|-------------------|------------|------------|------------|-----------------------|------------|------------|------------|
| | 130 | 135 | 140 | 145 | 130 | 135 | 140 | 145 |
| | 31,43 | 23,71 | 17,55 | 13,70 | 8,76 | 7,53 | 6,35 | 5,38 |
| <i>Tempo (min)</i> | 31,25 | 21,72 | 17,46 | 12,66 | 7,71 | 6,33 | 5,85 | 5,15 |
| | 31,21 | 21,12 | 17,15 | 11,70 | 7,45 | 6,28 | 5,71 | 5,00 |
| <i>Média (min)</i> | 31,29 | 22,18 | 17,39 | 12,92 | 7,97 | 6,71 | 5,97 | 5,17 |
| Erro máximo para o tempo de indução efetivo (%) | 0,45 | 6,9 | 1,4 | 9,4 | 9,9 | 12 | 6,4 | 3,9 |

Fonte: Autor

Como se pode observar, ainda na **Tabela 16**, para uma temperatura constante (T_{cte}), o biodiesel de girassol apresentou uma menor estabilidade oxidativa quando comparado ao de soja, apresentando menores tempos de indução efetivos. Uma possível explicação para esta menor estabilidade está relacionada com a sua matéria-prima, a qual apresenta um maior percentual de ácidos graxos insaturados, em torno de (90,79 %), em relação ao de soja com (83,05 %), de acordo com a **Tabela 17**, os quais se conservam em seus ésteres metílicos, ficando mais susceptíveis as reações de oxidação. Este maior percentual de ácidos graxos insaturados acelera as reações de oxidação pela elevação de sua taxa e, conseqüentemente, reduz a estabilidade oxidativa da amostra observada pelos menores tempos de indução efetivos para o biodiesel de girassol. Segundo (GUNSTONE 2004) as taxas relativas de autooxidação para os ácidos graxos oleico, linoleico e linolênico são: 1, 27 e 77, respectivamente.

Tabela 17 - Composição dos ácidos graxos do óleo de soja e girassol.

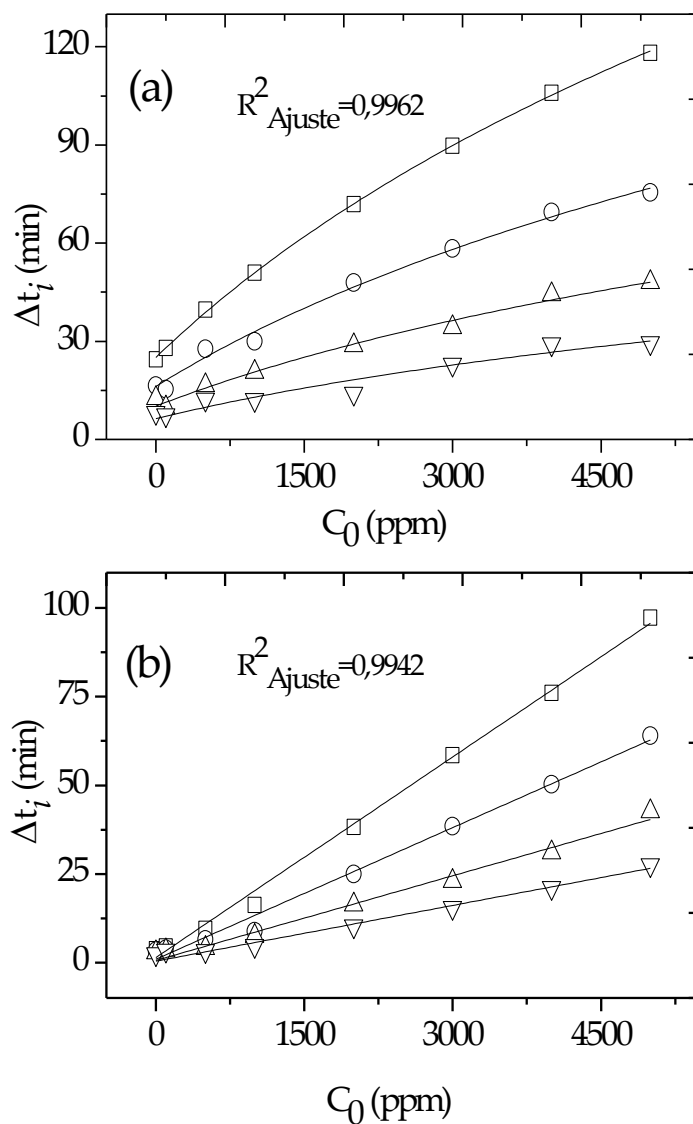
| Composição dos ácidos graxos (%) | | |
|---|--------------|------------------|
| | Óleo de soja | Óleo de girassol |
| C16:0 (Palmítico) | 10,58 | 6,08 |
| C18:0 (Estearico) | 4,76 | 3,26 |
| C18:1 (Oleico) | 22,52 | 16,93 |
| C18:2 (Linoleico) | 52,34 | 73,73 |
| C18:3 (Linolênico) | 8,19 | 0,13 |
| Σ (Saturados) | 15,34 | 9,34 |
| Σ (Insaturados) | 83,05 | 90,79 |

Fonte: (CANAKCIeGERPEN 2001)

5.3.3 Cinética de oxidação do biodiesel baseado no consumo do antioxidante Ionol BF 200

A **Figura 40 (a-b)** mostra o gráfico do tempo de indução efetivo, Δt_i , em função da concentração do antioxidante, C_0 , para o biodiesel de soja e girassol, nas diferentes temperaturas utilizadas nos ensaios oxidativos, respectivamente. Obteve-se fatores de correlação acima de $R^2_{ajuste} > 0,99$ tanto para as amostras de biodiesel de soja e de girassol confirmando que o modelo proposto representou, adequadamente, a cinética de consumo do antioxidante IONOL BF200. Parâmetros obtidos pelo ajuste das equações são mostrados na **Tabela 18**.

Figura 40 (a-b) - Tempo de indução efetivo, Δt_i , como função da concentração do antioxidante IONOL BF200, C_0 , em diferentes temperaturas. (a) biodiesel de soja; (b) biodiesel de girassol. (\square), $T = 130\text{ }^\circ\text{C}$; (\circ), $T = 135\text{ }^\circ\text{C}$; (Δ), $T = 140\text{ }^\circ\text{C}$; (∇), $T = 145\text{ }^\circ\text{C}$; linhas contínuas, equação (5.1.5)/ biodiesel de soja; equação (5.1.8)/ biodiesel de girassol.



Fonte: Autor

Ainda analisando a **Figura 40 (a-b)** observa-se a evolução do tempo de indução efetivo para as faixas de concentrações utilizadas (0-5000 ppm). Pode-se observar a efetividade deste antioxidante em baixas concentrações até, **(1000 ppm)**, principalmente, na menor temperatura (130 °C). Os pesquisadores (DUNN 2005; ROMAN et al., 2013) mostraram que diferentes antioxidantes apresentam melhores desempenhos para concentrações até 1000 ppm. No entanto, a natureza do substrato e o tipo de método utilizado para avaliar a estabilidade oxidativa possam influenciar nessa atividade. Em experimentos realizados por (CHENeLUO 2011) com o biodiesel do óleo de cártamo com diferentes antioxidantes, nas faixas de concentrações 100 e 1000 ppm, melhores desempenhos para os antioxidantes foram encontrados, avaliados pelo tempo de indução, para concentrações até 1000 ppm. Experimentos similares realizados por (XIN et al. 2009) com amostras de biodiesel mostraram melhor atividade do antioxidante propilgalato (PG) em concentrações até 1000 ppm.

Observa-se na **Figura 40 (a-b)** que para os ensaios cinéticos realizados com o biodiesel de soja (**a**), obteve-se um comportamento não-linear do tempo de indução efetivo (Δt_i) em função da concentração (C_0). Resultados similares foram encontrados por (ARAUJO et al. 2009; LOH et al. 2005). Para biodiesel de girassol (**b**) diferente comportamento pode ser observado, com um aumento linear do tempo de indução efetivo (Δt_i) em função da concentração (C_0). Logo, pode-se descrever uma cinética de *primeira ordem* para o biodiesel de soja, enquanto para o de girassol uma cinética de *ordem zero*, ambas relacionadas ao consumo do antioxidante. Ainda para biodiesel de girassol, de forma a satisfazer as condições necessárias para as aproximações utilizadas

na **Equação (5.1.8)** descrita para a cinética do óleo de maracujá, tem-se que: $\frac{C_C}{C_0 + C_{0,I}}$

$\ll 1$, então $C_C \ll C_0$ que implicou no consumo do antioxidante mais intensamente.

A **Tabela 18** mostra os resultados dos parâmetros obtidos após o ajuste não-linear dos dados experimentais. Com o biodiesel de soja utilizou-se a **Equação (5.1.5)** e para o de girassol a **Equação (5.1.8)** descrita para as amostras de óleos de moringa e maracujá, respectivamente. A proximidade entre os valores de $C_{0,I}$ (concentração de antioxidante natural inerente ao óleo) e C_C (concentração máxima onde se dá início à oxidação das amostras) para a amostra de biodiesel de soja mostra que a presença de

antioxidantes naturais existentes no óleo de origem não lhes oferece uma proteção ao processo oxidativo, a não ser inicialmente, ou simplesmente, são consumidos rapidamente tendo pouco efeito no tempo de indução da amostra. De fato, pesquisas realizadas por (JIRARATANANONeCHANACHAI 1996) relatam que o antioxidante natural α -tocoferol, presente na maioria dos óleos vegetais, possui atividade reduzida, o que faz com que os óleos, quando expostos a condições de temperaturas elevadas, degradem-se rapidamente (ROMAN et al. 2013). O valor de $\Delta C_C = C_{0,I} - C_C = (7 \pm 4) * 10$ implica que o antioxidante para o biodiesel de girassol foi consumido rapidamente levando a menores tempos de indução efetivos podendo está relacionado a maior concentração de duplas ligações presentes nesta amostra.

Tabela 18 - Parâmetros obtidos a partir da equação (5.1.5) (obtidos a partir da regressão não-linear dos dados experimentais da Figura 40 a) e equação (5.1.8) (obtidos a partir da regressão não-linear dos dados experimentais da Figura 40 b).

| Biodiesel | Parâmetros | | | |
|-----------|------------------------|------------------------|------------------------------------|-----------------------|
| | Equação (5.1.5) | | Equação (5.1.8) | |
| | $C_{0,I}$ (ppm) | C_C (ppm) | $\Delta C_C = C_{0,I} - C_C$ (ppm) | ΔH_A (kJ/mol) |
| Soja | $(3.9 \pm 0.7) * 10^3$ | $(3.2 \pm 0.8) * 10^3$ | $(0,7) * 10^3$ | 128 ± 3 |
| Girassol | - | - | $(7 \pm 4) * 10$ | 119 ± 2 |

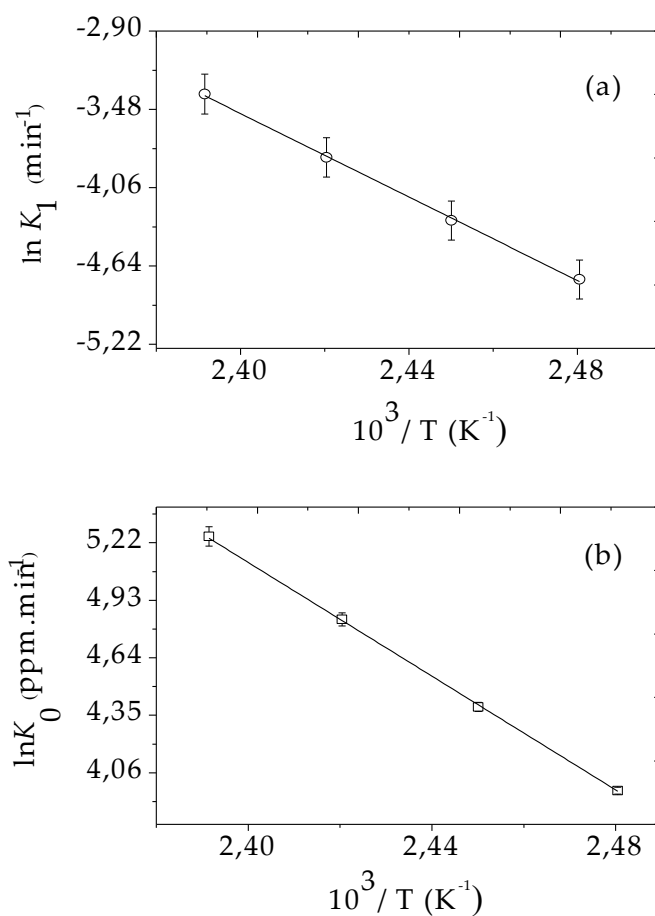
Fonte: Autor

-: não determinado pelo modelo

5.3.4 Velocidades específicas versus temperatura absoluta recíproca (1/T)

As velocidades específicas foram determinadas utilizando as **Equações** (5.1.5) e (5.1.8) para o biodiesel de soja e girassol, respectivamente. A partir dos dados experimentais pode-se construir o gráfico $\ln k$ versus $(1/T)$ conforme mostra a **Figura 41 (a-b)**. Uma dependência entre velocidades específicas k e temperatura absoluta $(1/T)$ foi encontrada para ambas as amostras de biodiesel, de forma que a entalpia de ativação pode ser calculada utilizando a **Equação** de Arrhenius (5.1.10).

Figura 41 (a-b) - Logaritmo da velocidade específica como função da temperatura absoluta, $1/T$: (a) biodiesel de soja (o); (b) biodiesel de girassol (\square); linha contínua equação (5.1.10).



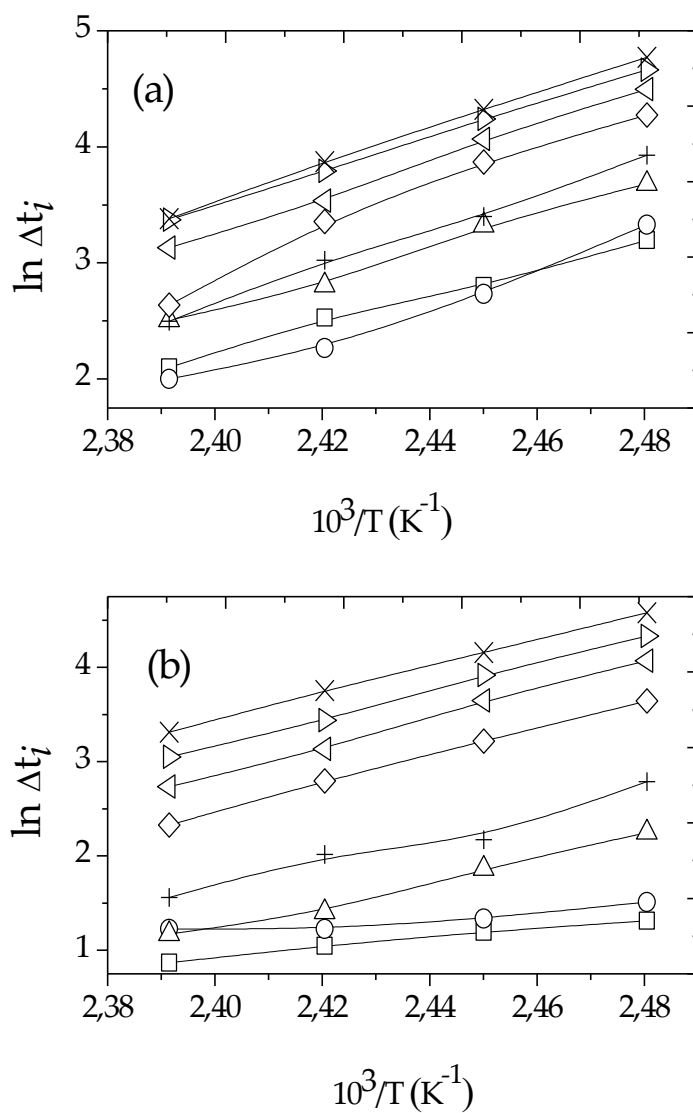
Fonte: Autor

Os valores das entalpias de ativação ΔH_A para as amostras de biodiesel aditivadas com o antioxidante IONOL BF200 foram calculados e estão listados na **Tabela 18**. O biodiesel de soja apresentou maior entalpia de ativação, em relação ao de girassol, confirmando a melhor resistência deste biodiesel à oxidação. Energias de ativação aparente foram encontradas por (CHENE LUO 2011; XIN et al. 2009) de 85,7 kJ/mol e 97 kJ/mol, em cinéticas de oxidação em relação ao consumo do antioxidante propilgalato e Ethanox 4760E com amostras de biodiesel do óleo de cártamo e de biodiesel com elevado teor de ácidos graxos, respectivamente. Os resultados, deste estudo, estão coerentes com os da literatura, no que se reporta aos limites das energias de ativação aparente de diversos compostos orgânicos, que se encontram na faixa de 40-400 kJ/mol (LEVENSPIEL 1999).

5.3.5 Dependência entre logaritmo do tempo de indução efetivo (Δt_i) e temperatura absoluta ($1/T$) para as amostras de biodiesel de soja e girassol

A **Figura 42 (a-b)** mostra uma dependência linear entre o logaritmo do tempo de indução efetivo para as faixas de concentrações (0-5000 ppm) utilizadas nos experimentos e temperatura absoluta ($1/T$). Esta dependência, novamente, observada entre o logaritmo do tempo de indução efetivo (Δt_i) e temperatura absoluta ($1/T$) para ambas as amostras, pode sugerir que o tempo de indução efetivo possa ser um parâmetro adequado para avaliar a degradação de diferentes amostras de biodiesel.

Figura 42 (a-b) - Logaritmo do tempo de indução efetivo, Δt_i , em função da temperatura absoluta, $1/T$, para diferentes concentrações do antioxidante IONOL BF200. (a) biodiesel de soja; (b) biodiesel de girassol. Concentrações (ppm): 0 (\square); 100 (o); 500 (Δ); 1000 (+); 2000 (\diamond); 3000 (\triangleleft); 4000 (\triangleright); 5000 (\times).

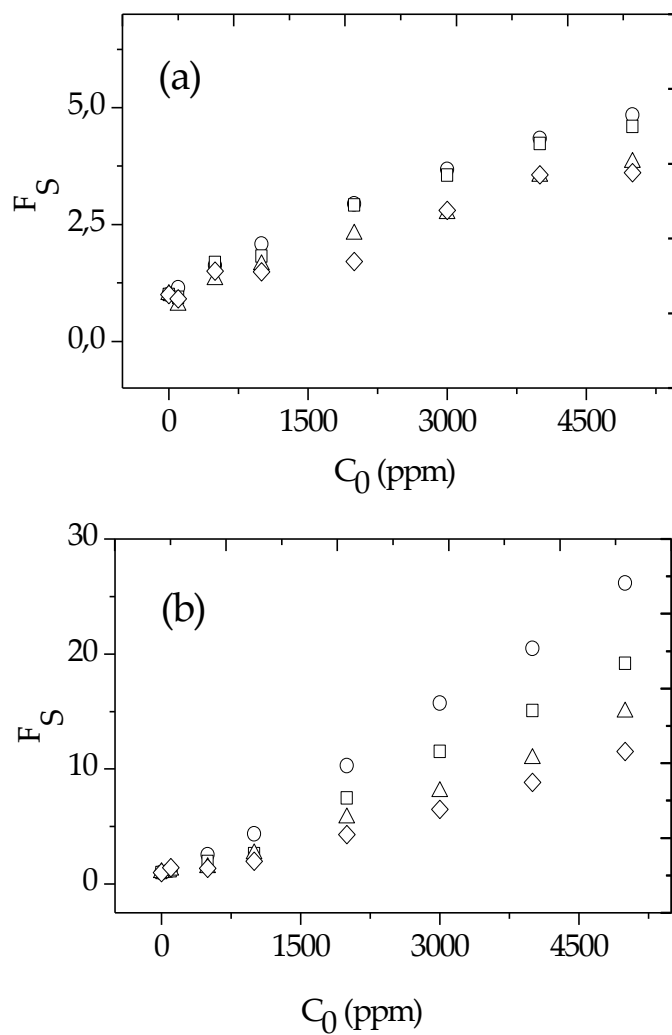


Fonte: Autor

5.3.6 Fatores de estabilização (Fs) das amostras de biodiesel de soja e girassol

Na **Figura 43 (a-b)** tem-se os resultados dos fatores de estabilização (F_S) que foram calculados utilizando a **Equação (5.12)** para as amostras de biodiesel de soja (a) e girassol (b), nas faixas de concentração (0-5000 ppm) nos ensaios cinéticos realizados com o método PetroOXY. Para o biodiesel de soja (a), sua estabilização foi obtida a menores fatores (F_S) em relação ao biodiesel de girassol (b). Isto se deu, possivelmente, a uma melhor atividade do antioxidante gerando substâncias estáveis, como também o seu consumo a pequenas taxas, estabilizando o sistema mais rapidamente, enquanto com o biodiesel de girassol seria necessária uma quantidade maior deste antioxidante para estabilizá-lo.

Figura 43 (a-b) - Fatores de estabilização para as amostras de biodiesel aditivados com o antioxidante IONOL BF200 como função da concentração nos testes oxidativos sob atmosfera de oxigênio puro e pressão de 700 kPa. (a) biodiesel de soja; (b) biodiesel de girassol. (o), 110 °C; (□), 120 °C; (Δ), 130 °C; (◇), 140 °C.

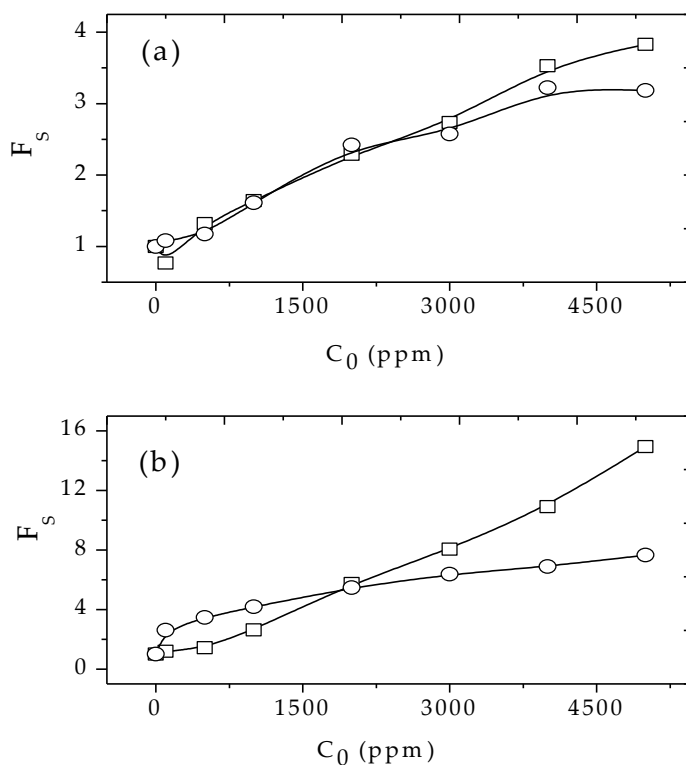


Fonte: Autor

Na **Figura 44 (a-b)** tem-se uma comparação entre os resultados dos fatores de estabilização (F_s) utilizados para as amostras de biodiesel de soja e girassol somente para as condições padrões para ambos os métodos. Para o PetroOXY método os fatores de estabilização foram calculados na temperatura de 140 °C a 700 kPa, enquanto para o Rancimat a temperatura de ensaio foi 110 °C.

Os fatores de estabilização para o biodiesel de soja (a) em ambos os métodos, como se pode ver foram similares para todas as faixas de concentração (0-5000 ppm), enquanto com o biodiesel de girassol (b) fatores de estabilização para as faixas de concentração avaliadas calculados apresentaram comportamentos distintos.

Figura 44 (a-b) - Fatores de estabilização para as amostras de biodiesel aditivadas com o antioxidante IONOL BF200 como função da concentração, C_0 . (a) biodiesel de soja; (b) biodiesel de girassol. (□) PetroOXY método; T:140 °C; (o) Rancimat método; T:110 °C.



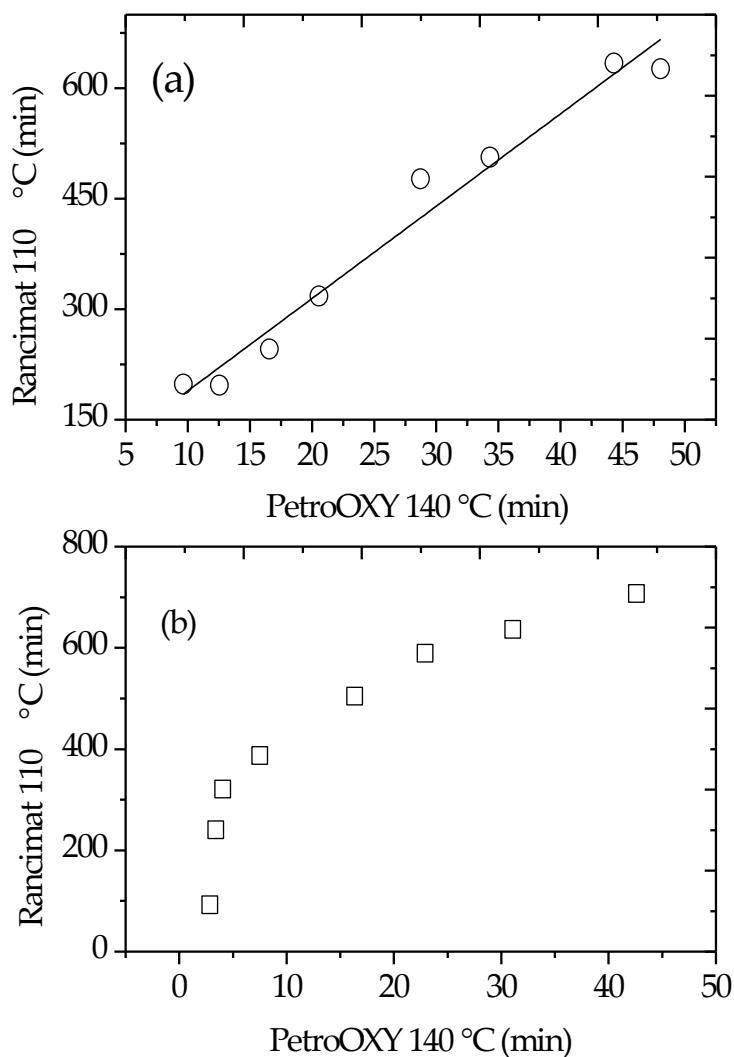
Fonte: Autor

5.3.7 Relação obtida para as amostras de biodiesel nos ensaios de oxidação acelerada utilizando os métodos EN 14112 (Rancimat método) e ASTM D7545 (PetroOXY método)

A **Figura 45 (a-b)** ilustra as relações obtidas para as amostras de biodiesel de soja e girassol utilizando os dois métodos. Uma correlação linear foi encontrada para o biodiesel de soja (**a**) em todas as faixas de concentração (0-5000 ppm) com um fator de correlação ($R^2 = 0,9693$), enquanto para o biodiesel de girassol (**b**) obteve-se um “baixo” fator de correlação ($R^2 = 0,8154$). Utilizando a correlação para o biodiesel de soja obteve-se um tempo de indução efetivo (23,63 min) e a partir do modelo encontrou-se uma concentração de antioxidante de 1428,60 ppm necessária, para mantê-lo dentro do limite estabelecido segundo a norma europeia EN14214, que exige um mínimo de 6 h. Já, com o biodiesel de girassol não se pôde aplicá-la devido a “baixa” correlação, encontrada entre os métodos de análise.

Ainda na mesma linha de raciocínio, com ambos os métodos utilizados para avaliar a estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel aditivadas, diferentes potencialidades para o antioxidante foram obtidas. Biodiesel de soja apresentou maior estabilidade via PetroOXY (700 kPa, 140 °C), enquanto melhor estabilidade para o biodiesel de girassol foi obtida utilizando Rancimat (110 °C) para as amostras aditivadas. Uma possível explicação para este comportamento com ambas as amostras aditivadas tenha sido, possivelmente, devido às diferentes condições de ensaios, para cada método. Para o método PetroOXY tem-se uma variável, a mais a pressão enquanto com o Rancimat as condições de ensaio são realizados a pressão atmosférica. A potencialidade do antioxidante pode ser distinta a depender do substrato (matéria-prima), concentração, temperatura, método de análise utilizado, etc (DAMASCENO et al., 2013).

Figura 45 (a-b) - Correlação linear obtida após testes de oxidação acelerada nas condições padrões para ambos os métodos e nas diferentes concentrações (0-5000 ppm) com as amostras de biodiesel de soja (a): ($y= 12,5468x + 63,5480/ R^2= 0,9693$) e girassol (b): ($y= 13,14x + 219,86/ R^2= 0,8154$).

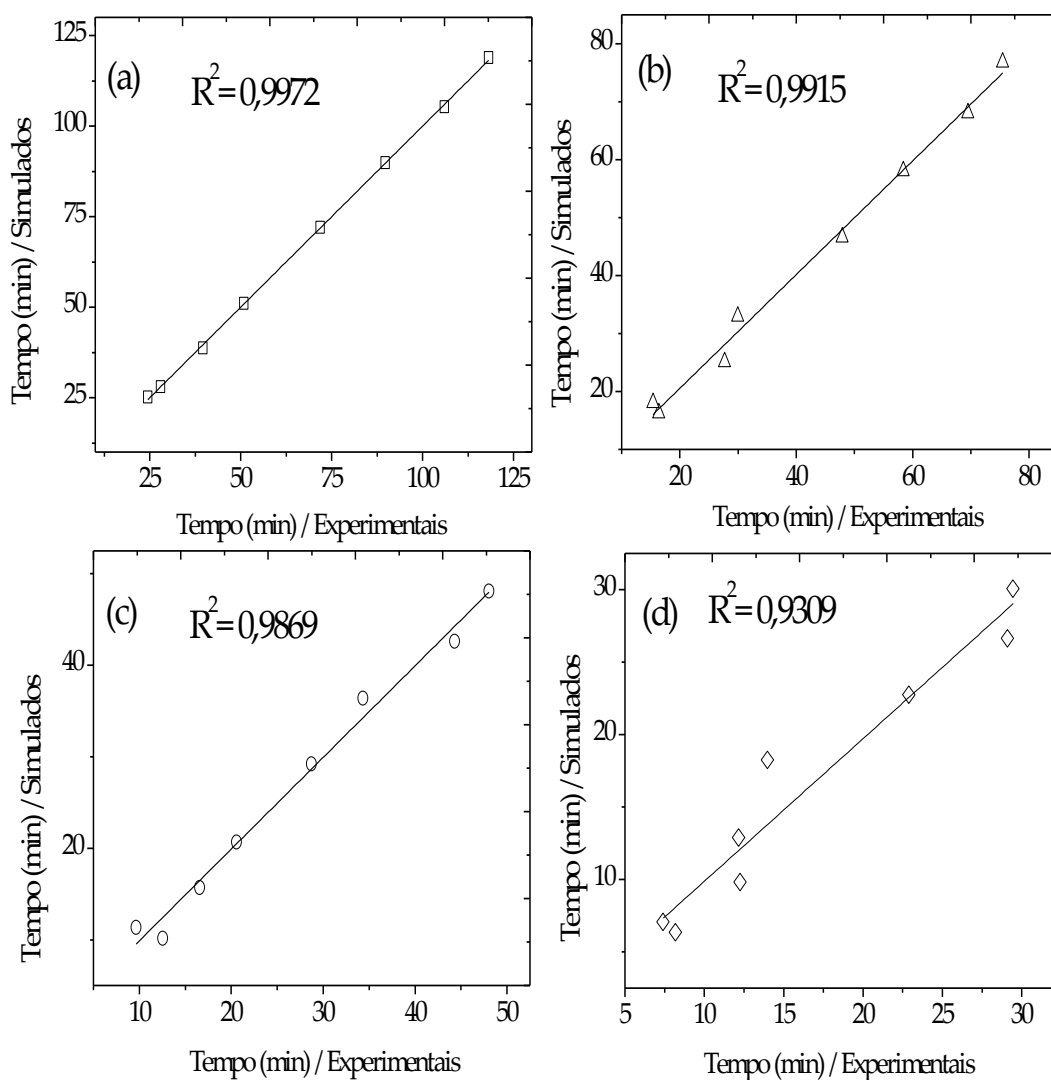


Fonte: Autor

5.3.8 Relação entre dados experimentais versus simulados

A **Figura 46** mostra os resultados experimentais e simulados para a amostra de biodiesel de soja. Resultados experimentais versus simulados apresentaram fatores de correlação acima de $R^2 > 0,98$ para as temperaturas 130 °C, 135 °C e 140 °C, enquanto na maior temperatura 145 °C um menor fator de correlação foi encontrado. Possivelmente, isto tenha ocorrido devido à perda da atividade do antioxidante.

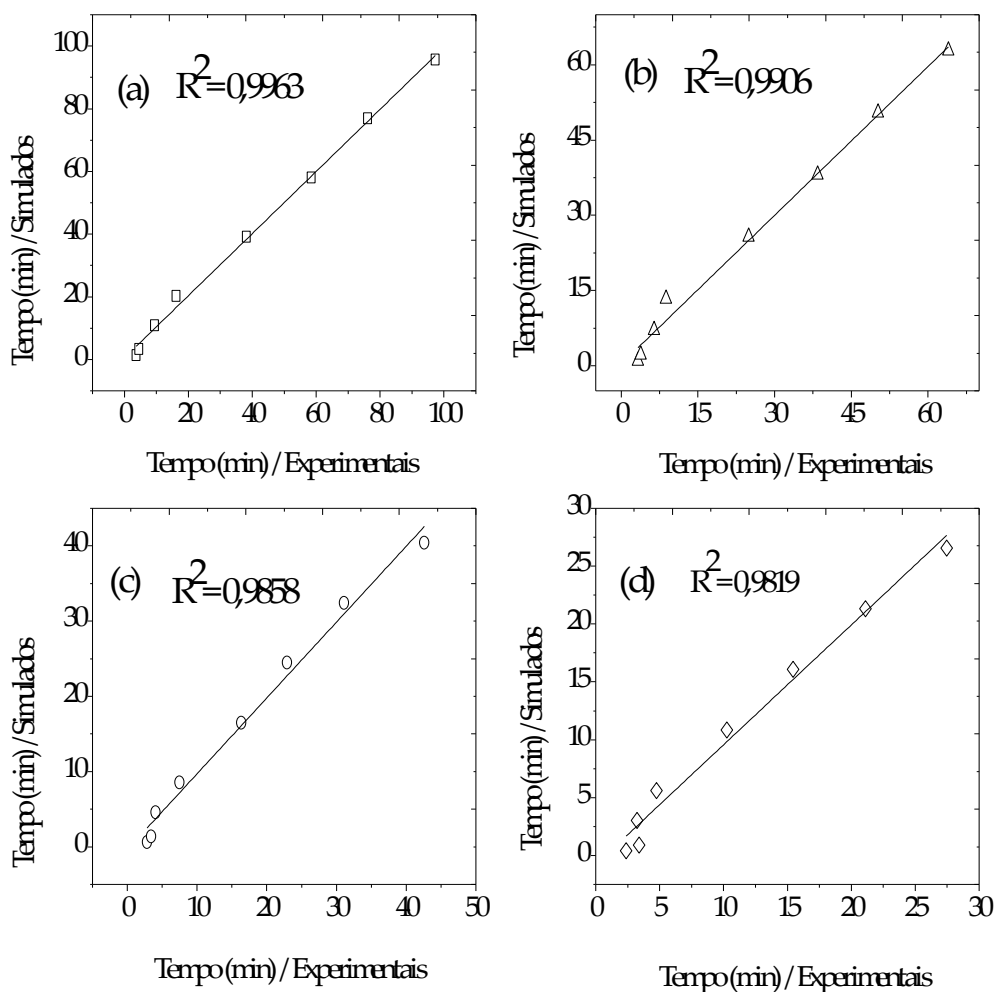
Figura 46 - Resultados experimentais versus simulados para o biodiesel de soja segundo cinética de primeira ordem nos ensaios oxidativos realizados na pressão 700 kPa e temperaturas (a-130 °C), (b-135 °C), (c-140 °C) e (d-145 °C).



Fonte: Autor

Na **Figura 47** são mostrados os resultados experimentais e simulados para a amostra de biodiesel de girassol onde para todas foram obtidos para todas as temperaturas fatores de correlação acima de $R^2 > 0,98$.

Figura 47 - Resultados experimentais versus simulados para o biodiesel de girassol segundo cinética aparente de ordem zero nos ensaios oxidativos realizados na pressão 700 kPa e temperaturas (a-130 °C), (b-135 °C), (c-140 °C) e (d-145 °C).



Fonte: Autor

Capítulo 6: Conclusões

6 Conclusões

Neste capítulo, serão apresentadas as principais conclusões referentes aos estudos experimentais realizados nesta tese.

Óleos vegetais: moringa e maracujá

- Um modelo cinético de oxidação de primeira ordem pode ser descrito para o óleo de moringa, enquanto para o óleo de maracujá obteve-se uma cinética aparente de ordem zero, de forma que ambos representaram, adequadamente, os dados experimentais.
- A maior entalpia de ativação para o óleo de moringa aditivado com o antioxidante Butil-Hidroxi-Anisol (BHA) obtida nos ensaios cinéticos pode confirmar a melhor estabilidade deste óleo em relação ao de maracujá.
- A estabilização das amostras de óleo de moringa aditivadas, representadas pelos fatores de estabilização pode ser observadas para concentrações acima de 300 ppm em todas as temperaturas de ensaios. Enquanto, para amostra de óleo de maracujá devido a maior reatividade deste óleo seriam necessários maiores quantidades de antioxidante para estabilizá-lo.
- Após o processo de estocagem com ambas as amostras de óleos aditivadas foram observadas maiores elevações para os índices de acidez das amostras de óleo de maracujá para as temperaturas 110 °C, 120 °C e 130 °C, em exceção a temperatura de 140 °C onde se manteve inalterada. Para o óleo de moringa, um comportamento mais irregular nos valores dos índices de acidez foi observado com o tempo de estocagem para todas as temperaturas, exceto na menor concentração de 100 ppm onde ocorreu uma elevação de seus índices de acidez em todas as temperaturas de ensaios.

Ácido oleico

- A cinética de oxidação das amostras de ácido oléico estocadas por seis e dezoito meses pode ser descrita por um modelo de primeira ordem baseado no consumo do antioxidante Butil-Hidroxi-Anisol (BHA). O modelo descrito pode representar adequadamente os dados experimentais com fatores de correlação acima de $R^2_{\text{Ajuste}} > 0,97$.
- A proximidade da entalpia de ativação obtida para ambas as amostras aditivadas pode sugerir a mesma estabilidade oxidativa para ambas as amostras submetidas a diferentes períodos de estocagem.
- A formação de produtos provenientes do processo oxidativo pode ser determinada pelos índices de acidez das amostras aditivadas. Tanto para as amostra estocada por seis meses quanto para a estocada por dezoito meses, maiores índices de acidez foram encontrados para as amostras aditivadas na concentração de 500 ppm em todas as temperaturas de ensaios, em exceção a estocada por dezoito meses a 100 ppm e 400 ppm onde tiveram maiores valores para a temperatura de 120 °C.

Biodiesel: Soja e Girassol

- Cinética de oxidação de primeira ordem foi descrita para o biodiesel de soja, enquanto devido à alta reatividade do biodiesel de girassol frente a curtos intervalos de tempos uma cinética aparente de ordem zero foi considerada;
- A maior entalpia de ativação para o biodiesel de soja aditivado para os ensaios cinéticos pode confirmar a melhor estabilidade oxidativa deste biodiesel frente ao de girassol;
- Os fatores de estabilização para a amostra de biodiesel de girassol confirmam baixa estabilidade e a maior reatividade deste óleo frente ao de soja, de forma que seriam necessários maiores quantidades de antioxidantes para estabilizá-lo.

Conclusão geral

A cinética realizada com as diferentes amostras mostrou ser, fortemente, influenciada pelo tipo de matéria-prima, bem como fatores intrínsecos as mesmas, tais como: variação composicional, presença de antioxidantes naturais, tempo de estocagem, dentre outros. Os modelos cinéticos descritos para todas as matérias-primas pode ser representado, de forma adequada aos dados experimentais obtidos com a utilização do método PetroOXY.

A atividade do antioxidante avaliada pelos fatores de estabilização pode estar fortemente associada à natureza da matéria-prima, neste estudo. Para o biodiesel de soja e óleo de moringa uma melhor atividade dos antioxidantes utilizados pode ser evidenciada pela maior estabilidade dessas amostras o que aumentava o seu tempo de indução efetivo, enquanto devido à reatividade dos óleos de maracujá e de girassol uma inferior atividade do antioxidante testado foi evidenciado devido aos curtos intervalos de tempos efetivos.

O tempo de estocagem de ambas as amostras de ácido oleico não exerceu influência na estabilidade oxidativa das amostras aditivadas o que pode ser confirmado pela proximidade entre as entalpias de ativação, sugerindo que óleos vegetais ou biodieseis que apresentem maiores quantidades deste ácido graxo (monoinsaturado) possam apresentar uma melhor estabilidade.

Dentre as amostras de biodiesel estudadas, a melhor estabilidade confirmada nos ensaios cinéticos foi obtida para o biodiesel do óleo de soja, o qual, hoje, é o principal biodiesel utilizado no Brasil. Entre as técnicas utilizadas Rancimat e PetroOXY a melhor correlação foi observada para o biodiesel de soja, enquanto uma “baixa” correlação foi obtida nos ensaios com o biodiesel do óleo de girassol. Com a correlação obtida para o mesmo pelo confronto dos métodos ASTM D7545 (PetroOXY) representou uma economia de **5,6 h** quando comparada a metodologia convencional EN14112 (Rancimat).

O efeito da degradação para as amostras de óleos vegetais após o processo de estocagem foi mais evidente para o óleo de maracujá onde ocorreu o aumento dos índices de acidez para todas as temperaturas, exceto para a temperatura de 140 °C comprovando a maior reatividade desse óleo frente ao de moringa. Levando em consideração a melhor estabilidade oxidativa do óleo de moringa, este pode ser utilizado como uma fonte potencial de produção de biodiesel, possivelmente, não em sua forma pura, mas, sim como um “blend” com o óleo diesel.

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

ADHVARYU, A.;ERHAN, S. Z.;LIU, Z. S. ;PEREZ, J. M. Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Thermochimica Acta**, v. 364, p. 87-97, 2000.

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

AKTINS, P. W. **Physical Chemistry**. 3 ed. Oxford University Press, 1986.

ALBUQUERQUE, A. R. **Autoxidação de ésteres metílicos de ácidos graxos : estudo teórico-experimental** . 2010. 120 f. (Dissertação de Mestrado.). Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba., João Pessoa- PB.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis., 2012. Disponível em: < www. ANP.gov.br >. Acesso em: ago. de 2012.

ANWAR, F.;ASHRAF, M. ;BHANGER, M. I. Interprovenance variation in the composition of Moringa oleifera oilseeds from Pakistan. **Journal of the American Oil Chemists' Society.**, v. 82, p. 45-51, 2005.

ARANDA, D.;SANTOS, R. ;TAPANES, N. Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. . **Catal Lett**, n. 122, p. 20-25, 2008.

ARAUJO, S. V.;LUNA, F. M. T.;ROLA JR, E. M.;AZEVEDO, D. C. S. ;CAVALCANTE JR, C. L. A rapid method for evaluation of the oxidation stability of castor oil FAME: influence of antioxidant type and concentration. **Fuel Processing Technology.**, v. 90, n. 10, p. 1272-1277, 2009.

ASTMD445. Kinematic viscosity of transparent and opaque liquids and the calculation of dynamic viscosity., 2001.

ASTMD6304. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for, Determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fischer titration. . 2009.

ASTMD6751. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle 309 distillate fuels. West Conshohocken (PA): ASTM., 2011.

ASTMD7545. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard Test Method for Oxidation Stability of Middle Distillation Fuels – Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT). ASTM D7545-09. West Conshohocken, PA, USA., 2009 a.

ATADASHI, I. M.;AROUA, M. K. ;AZIZ, A. A. High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 7, p. 1999-2008, 2010.

AZEVEDO, D. M. P.eLIMA, E. F. **O agronegócio da mamona no Brasil: Embrapa Informação Tecnológica**. 1 ed. 2001.

BAILEY, A. E. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 5 ed. John Wiley: New York: 1996.

BERCHMANS, H. J.eHIRATA, S. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. **Bioresource Technology**., v. 99, p. 1717-1721, 2008.

BONDIOLI, P. G.;GASPAROLI, A.;BELLA, A.;TAGHLIABUE, L. D. ;TOSO, G. Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year. **European Journal of Lipid Science and Technology**., v. 105, p. 735-741, 2003.

BOSTYN, S.;DUVAL-ONEN, F.;PORTE, C.;COIC, J. P. ;FAUDUET, H. Kinetic modelling of the degradation of the α -tocopherol in biodiesel-rape methyl ester. **Bioresource Technology**., v. 99, p. 6439–6445, 2008.

BOUAID, A.;MARTINEZ, M. ;ARACIL, J. Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. **Fuel** v. 86 p. 2596–2602, 2007.

CANAKCI, M.eGERPEN, J. V. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **T Asae** v. 44, p. 1429-1436., 2001.

CHEN, Y. H.eLUO, Y. M. Oxidation stability of biodiesel derived from free fatty acids associated with kinetics of antioxidants. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 7, p. 1387-1393, 2011.

CHOE, E.eMIN, D. B. Chemistry of deep-fat frying oils. **Journal of food Science.**, v. 72 n. 5, p. 77-86, 2007.

COSGROVE, J. P.;CHURCH, D. F. ;PRYOR, W. A. The Kinetics of the Autoxidation of Polyunsaturated Fatty Acids. **Lipids**, v. 22, n. 5, 1987.

DA SILVA, J. P. V.;SERRA, T. M.;GOSSMANN, M.;WOLF, C. R.;MENEGHETTI, M. R. ;MENEGHETTI, S. M. P. Moringa oleifera oil: Studies of characterization and biodiesel production. **Biomass and bioenergy.**, v. 34, p. 1527-1530, 2010.

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, n. 3, p. 776-792, 2009a.

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, n. 3, p. 776-792, 2009b.

DAMASCENO, S. S.;SANTOS, N. A.;SANTOS, I. M. G.;SOUZA, A. L. ;SOUZA, A. G. Caffeic and ferulic acids: An investigation of the effect of antioxidants on the stability biodiesel during storage. **Fuel**, v. 107, p. 641-646, 2013.

DAS, L. M.;BORA, D. K.;PRADHAN, S.;NAIK, M. K. ;NAIK, S. N. Long-term Storage Stability of Biodiesel produced from Karanja oil. **Fuel**, v. 88, p. 2315-2318, 2009.

DAS, N. P.ePEREIRA, T. A. Effects of flavonoids on thermal and autoxidation of palm oil: Structure-activity relationships. . **Journal of the American Oil Chemists' Society.**, v. 67, p. 255-258, 1990.

DE GUZMAN, R.;TANG, H.;SALLEY, S. ;SIMON, N. K. Synergistic effect of antioxidants on the oxidative stability of soybean oil and poultry fat-based biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists' Society.**, v. 86, p. 459-467, 2009.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and noncatalytic supercritical methanol transesterification methods. . **Progress in Energy and Combustion Science.**, v. 31, n. 5, p. 466-487, 2005.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management.**, v. 50, p. 14-34, 2009.

DEMIRBAS, A. Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels. **Fuel**, v. 87, p. 1743-1748, 2008.

DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. **Energy Policy**, v. 35, n. 9, p. 4661-4670, 2007.

DINKOV, R.;HRISTOV, G.;STRATIEV, D. ;ALDAYRI, V. B. Effect of commercially available antioxidants over biodiesel/diesel blends stability. **Fuel**, v. 88, n. 4, p. 732-737, 2009.

DOMINGOS, A. K.;SAAD, E. B.;VECHIATTO, W. W. D.;WILHELM, H. M. ;RAMOS, L. P. The influence of BHA, BHT and TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (biodiesel). **J. Braz. Chem. Soc.** , v. 18, p. 416–423., 2007.

DOS SANTOS, V. M. L.;DA SILVA, J. A. B.;STRAGEVITCH, L. ;LONGO, R. L. Thermochemistry of biodiesel oxidation reactions: A DFT study. **Fuel** v. 90, p. 811-817, 2011.

DUKE, J. A. **Assorted crop information sheets from Handbook of Energy Crops, unpublished.** 1983. Disponível em: < <http://www.hort.purdue.edu/newcrop/> >. Acesso em: ago. de 2013.

DUNN, R. O. Effect of Antioxidants on the Oxidative Stability of Methyl Soyate (biodiesel). **Fuel Processing Technology.**, v. 86, p. 1071-1085, 2005.

DUNN, R. O. Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate (biodiesel). . **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 79, p. 915-920, 2002.

EJIM, C. E.;FLECK, B. A. ;AMIRFAZLI, A. Analytical study for atomization of biodiesels and their blends in a typical injector: surface tension and viscosity effects. **Fuel**, v. 86, n. 10-11, p. 1534-1544, 2007.

EN14103. Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents., 2003.

EN14112. Fat and Oil Derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of Stability (Accelerated Oxidation Test). 2003.

EN14214. Automotive fuels. Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines. Requirements and test methods., 2003.

ENWEREMADU, C. C.eMBARAWA, M. M. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil : A review. **Renewable and Sustainable Energy.**, v. 13, p. 2205-2224, 2009.

EXTRAIRLTDA. Óleos Naturais. Disponível em: < [http:// www. extrair.com.br](http://www.extrair.com.br) >. Acesso em: out. de 2012.

FERNANDES, D. M.;SERQUEIRA, D. S.;PORTELA, F. M.;ASUNÇÃO, R. M. N.;MUNOZ, R. A. ;TERRONES, M. G. H. Preparation and characterization of methylic and ethylic biodiesel from cottonseed oil and effect of tert-butylhydroquinone on its oxidative stability. **Fuel.** , v. 97, 2012.

FERRARI, R. A.;OLIVEIRA, V. S. ;SCABIO, A. Biodiesel de Soja-Taxa de Conversão em Ésteres Etilícos, Caracterização Físico-química e Consumo em Gerador de Energia. **Química Nova.**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FOX, N. J.eSTACHOWIAK, G. W. Vegetable oil-based lubricant: A review of oxidation. **Tribology International**, v. 40, p. 1035-1046, 2007.

FRANKEL, E. N. Lipid oxidation. **Prog. Lip. Res.**, v. 19, p. 1-22, 1980.

FRANKEL, E. N. Lipid oxidation: Mechanisms, products and biological significance. **Journal of the American Oil Chemists' Society.**, v. 61, n. 12, p. 1908-1917 1984. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/BF02540830> >.

FREEDMAN, B.eBAGBY, M. O. Heats of Combustion of Fatty Esters and Triglycerides. **Journal of the American Oil Chemist's Society.**, v. 66, p. 1601-1605, 1989.

GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology.**, v. 86, p. 1097-1107, 2005.

GHADGE, S. V.eRAHEMAN, H. Biodiesel production from mahua (Madhuca Indica) oil having high free fatty acids. **Biomass and Bioenergy.**, v. 28, p. 601-605, 2005.

GRABOSKI, M. S.eMCCORMICK, R. L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. . **Prog Energ Combust Sci.**, v. 24, p. 126-128, 1998.

GUNSTONE, F. D. **Oxidation through reaction with oxygen, in The Chemistry of Fats and Oils by Gunstone, F.D.** Blackwell Publishing, CRC Press., 2004.

HASENHUETT, G. L.eVAN, P. J. Temperature effects on the determination of oxidation stability with the Metrohm Rancimat. **Journal of the American Oil Chemists' Society.** , v. 69, p. 525-527, 1992.

IMAHARA, H.;MINAMI, E. ;SAKA, S. Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition. . **Fuel**, v. 85, n. 1666-1670, 2006.

ISLAM, M. N.;ISLAM, M. N. ;BEG, M. R. A. The fuel properties of pyrolysis liquid derived from urban solid wastes in Bangladesh. . **Bioresour Technol**, v. 92, p. 181-186, 2004.

JAIN, S.eSHARMA, M. P. Correlation development for the effect of metal contaminants on the thermal stability of Jatropha curcas biodiesel. **Energy Fuels.**, v. 25 n. 3, p. 1276-1283., 2011.

JAIN, S.eSHARMA, M. P. Prospects of biodiesel from biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.**, v. 14, p. 763-771, 2010.

JIRARATANANON, R.eCHANACHAI, A. A study of fouling in the ultrafiltration of passion fruit juice. **Journal of membrane science**, v. 111, p. 38-46, 1996.

KARMAKAR, A.;KARMAKAR, S. ;MUKHERJEE, S. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. **Bioresource Technology.**, v. 101, p. 7201-7210, 2010.

KIVEVELE, T. T.;MBARAWA, M. M.;BERECZKY, A.;LAZA, T. ;MADARASZ, J. Impact of antioxidant additives on the oxidation stability of biodiesel produced from Croton Megalocarpus oil. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 6, p. 1244-1248, 2011.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86 n. 10, p. 1059–1070, 2005.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. . **Fuel Processing and Technology.**, v. 88, p. 669-677, 2007.

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

KNOTHE, G. Structure indices in FA chemistry: How relevant is the iodine value ? . **Journal of the American Oil Chemist's Society.**, v. 97, n. 9, p. 847-853, 2002.

KNOTHE, G.eDUNN, R. O. Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. **Journal of the American Oil Chemists' Society.**, v. 80, p. 1021-1026, 2003.

KNOTHE, G.;GERPEN, J. V.;KRAHL, J. ;RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. 1 ed. 2006.

KNOTHE, G.;MATHEAUS, A. C. ;RYANIII, T. W. Cetane numbers of branched and straight chain fatty esters determined in an ignition quality tester. . **Fuel**, v. 82, n. 8, p. 971-975, 2003.

KOH, M. Y.eGHAZI, T. I. M. A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 5, p. 2240-2251, 2011.

KULKARNI, M. G.eSAWANT, S. B. Some physical properties of castor oil esters and hydrogenated castor oil esters. . **European Journal of Lipid Science Technology.**, v. 105, p. 214-218, 2003.

LABUZA, T. P.; BERGQUIST, S. Kinetics of oxidation of potato-chips under constant temperature and sine wave temperature conditions. **J. Food Sci.**, v. 48, p. 712, 1983.

LAPUERTA, M.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J.; RAMOS, Á. ;ÁLVAREZ, B. Effect of the test temperature and anti-oxidant addition on the oxidation stability of commercial biodiesel fuels. **Fuel**, v. 93, n. 0, p. 391-396, 2012.

LEUNG, D., Y. C.; WU, X. ;LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy.**, v. 87, n. 4, p. 1083-1095, 2010.

LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering.** 3 ed. New York: Wiley: 1999.

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, n. 5–6, p. 867-870, 2006.

LIN, L.; CUNSHAN, Z.; VITTAYAPADUNG, S.; XIANGQIAN, S. ;MINGDONG, D. Opportunities and challenges for biodiesel fuel. **Applied Energy**, v. 88, n. 4, p. 1020-1031, 2011.

LITWINNIENKO, G. Autooxidation of unsaturated fatty acids and their esters. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.**, v. 65, p. 639-646, 2001.

LIU , Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, J. G. ;MO, X. H. Transesterification of poultry fat with methanol using Mg–Al hydrotalcite derived catalysts. **Appl Catal A.**, v. 331, p. 138-148, 2007.

LOH, S. K.; CHEW, S. M. ;CHOO, Y. M. Oxidative Stability and Storage Behavior of Fatty Acid Methyl Esters Derived from Used Palm Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society.**, v. 83, p. 947-952, 2005.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ , D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A. ;GOODWIN, J. G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Ind Eng Chem Res.**, p. 5353-5363, 2005.

LÜ, Y.; LI, J. ;OUYANG, F. S. Effect of biodiesels blending on their low-temperature fluidity. **Journal of Fuel Chemistry and Technology.**, v. 39 n. 3, p. 189-193, 2011.

LUKIC', I.;KRSTIC', J.;JOVANOVIC', D. ;SKALA, D. Alumina/silica supported K₂CO₃ as a catalyst for biodiesel synthesis from sunflower oil. **Bioresource Technology.**, v. 100, p. 4690-4696, 2009.

MA, F.eHANNA, M. A. Biodiesel Production: a review. . **Bioresource Technology.**, v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999.

MCCORMICK, R. L.;RATCLIFF, M.;MOENS, L. ;LAWRENCE, R. Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. **Fuel Processing Technology.**, v. 88, n. 7, p. 651-657, 2007.

MITTELBAACH, M.eGANGL, S. Long storage stability of biodiesel made from rapeseed and used frying oil. . **J Am Oil Chem Soc**, v. 78, n. 6, p. 573-577, 2001.

MITTELBAACH, M.eSCHOBBER, S. The Influence of Antioxidants on the Oxidation Stability of Biodiesel. **Jounal American Oil Chemistry Society.**, v. 80, p. 817-823, 2003.

MONYEM, A.;CANAKCI, M. ;VAN GERPEN, J. H. Investigation of Biodiesel Thermal Stability simulated in Use-Conditions. **Appl Eng Agric.**, v. 16, n. 4, p. 373-378, 2000.

MORETTO, E.eFETT, R. **Óleos e Gorduras vegetais: Processamento e análises.** 2 ed. 1989.

MOSER, B. R. Efficacy of gossypol as an antioxidant additive in biodiesel. **Renewable Energy.**, v. 40, p. 65-70, 2012.

NAKPONG, P.eWOOTTHIKANOKKHAN, S. High free fatty acid coconut oil as a potential feedstock for biodiesel production in Thailand. **Renewable Energy**, v. 35, p. 1682–1687, 2010.

NBR14065. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Destilado de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital. . 2009.

NBR14448. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Óleos lubrificantes e fluidos hidráulicos –Determinação do número de acidez pelo método de titulação potenciométrica. 2009.

NBR14598. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens. . 2007.

OBADIAH, A.;KANNAN, R.;RAMASUBBU, A. ;KUMAR, S. V. Studies on the effect of antioxidants on the long-term storage and oxidation stability of Pongamia pinnata (L.) Pierre biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 99, p. 56-63, 2012.

PORTER, N. A.;CALDWELL, S. E. ;MILLS, K. A. Mechanisms of free radical oxidation of unsaturated lipids. **Lipids.**, v. 30, p. 277-290, 1995.

PRIVETT, O. S.eBLANK, M. L. Initial stages of auto oxidation. . **J Am Oil Chem Soc.**, v. 39, p. 465, 1962.

PULLEN, J.eSAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 5924-5950, 2012.

PUTNAM, D. H.;OPLINGER, E. S.;TEYNOR, T. M.;OELKE, E. A.;KELLING, K. A. ;DOLL, J. D. Peanut from: Alternative Field Crops Manual. . University of Wisconsin-Extension, Cooperative Extension, University of Minnesota Center for Alternative Plant and Animal Products, and the Minnesota Extension Service., 1992. Disponível em: < <http://www.hort.purdue.edu/newcrop/afcm/peanut.html>. >.

RABELO NETO, R. C. **Estudo e Avaliação da Oxidação em Óleo Mineral Isolante Naftênico**. 2004. 104 f (Dissertação de Mestrado). Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE.

RAHMAN, I. M. M.;BARUA, S.;NAZIMUDDIN, M.;BEGUM, Z. A.;RAHMAN, A. M. ;HASEGAWA, H. Physicochemical properties of moringa oleifera Lam. seed oil of the indigenous-cultivar of Bangladesh. **Journal of Food Lipids**, v. 16, p. 540-553, 2009.

RAMOS, M.;FERNÁNDEZ, C.;CASAS, A.;RODRÍGUEZ, L. ;PÉREZ, Á. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. . **Bioresource Technology.**, v. 100, p. 261-268, 2009.

RANBY, B. E.eRABEK, J. F. **Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers.** . New York : John Willey & Sons.: 1975.

RASHID, U.;ANWAR, F.;MOSER, B. R. ;KNOTHE, G. Moringa oleifera oil: A possible source of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 8175-8179, 2008.

ROMAN, O.;HEYD, B.;BROYART, B.;CASTILLO, R. ;MAILLARD, M. N. Oxidative reactivity of unsaturated fatty acids from sunflower, higholeic sunflower and rapeseed oils subjected to heat treatment, under controlled conditions. **Food Science and Technology.**, v. 52, p. 49-59, 2013.

ROSSELL, J. B. **Vegetable oils and fats. In: Analysis of oilseeds, fats, and fatty foods.** Elsevier, Applied Science, London: 1991.

SARIN, R.;SHARMA, M.;SINHARAY, S. ;MALHOTRA, R. K. Jatropha–Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia. **Fuel**, v. 86, n. 10–11, p. 1365-1371, 2007.

SCHOBBER, S.eMITTELBACH, M. Iodine value and biodiesel:is limitation still appropriate ? **Lipid Technology.**, v. 19, n. 12, p. 281-284, 20007.

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

SENDZIKIENE, E.;MAKAREVICIENE, V. ;JANULIS, J. Oxidation Stability of Biodiesel Fuel Produced from Fatty Wastes. **Polish Journal of Environmental Studies.**, v. 14, n. 3, p. 335-339, 2005.

SEPPANEN, C. M.eCSALLANY, A. S. Formation of 4-hydroxynonenal, a toxic aldehyde, in soybean oil at frying temperature. **Journal of the American Oil Chemists' Society.** , v. 79 n. 10, p. 1033-1038., 2002.

SERRANO, M.;MARTÍNEZ, M. ;ARACIL, J. Long term storage stability of biodiesel: Influence of feedstock, commercial additives and purification step. **Fuel Processing Technology.**, v. 116, n. 0, p. 135-141, 2013.

SHAHABUDDIN, M.;KALAM, M. A.;MASJUKI, H. H.;BHUIYA, M. M. K. ;MOFIJUR, M. An experimental investigation into biodiesel stability by means of oxidation and property determination. **Energy**, v. 44, n. 1, p. 616-622, 2012.

SHRINIVASA, A. A viable substitute for diesel in rural India. A report of the discussion meeting on 'The Potential of Honge Oil as diesel substitute in rural areas' on 9th Feb 2001 at, IISc Bangalore. **Current Science.**, v. 80, n. 12, p. 1483-1484, 2001.

SPEIDEL, H. K.;LIGHTNER, R. L. ;I., A. Biodegradability of new engineered fuels compared to conventional petroleum fuels and alternative fuels in current use. **Appl Biochem Biotechnol.**, v. 84-86, p. 879-897, 2000.

VARGAS, R. M.;SERCHELI, R. ;SCHUCHARDT, U. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

VICENTE, G.;MARTINEZ, M. ;ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. . **Bioresource Technology.**, v. 92, p. 297-305, 2004.

WAZILEWSKI, W. T.;BARICCATTI, R. A.;MARTINS, G. I.;SECCO, D.;DE SOUZA, S. N. M.;ROSA, H. A. ;CHAVES, L. I. Study of the methyl crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) and soybean biodiesel oxidative stability. **Industrial Crops and Products.**, v. 43, p. 207-212, 2013.

WILLMS, R. S.;BALINSKY, A. M.;REIBLE, D. D.;WETZEL, D. M. ;HARRISO, D. P. Aqueous-phase oxidations: the intrinsic kinetics of single organic compounds. **Industrial Engineering Chemical Research.**, v. 26, p. 148-154, 1987.

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

YAN, J.;ALVFORS, P.;EIDENSTEN, L. ;SVEDBERG, G. A future for biomass. **Mech Eng.**, v. 119, p. 94-96, 1997.

YANG, Z.;HOLLEBONE, B. P. ;WANG, Z. Factors affecting oxidation stability of commercially available biodiesel products. **Fuel Processing Technology.**, v. 106, p. 366-375, 2013.

ZHANG, Y.;DUB, M. A.;MCLEAN DD ;M., K. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. **Bioresource Technology.**, v. 90, p. 229-240, 2003.

ZULLAIKAH, S.;LAI, C.;VALI, S. ;JU, Y. A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil. **Bioresource Technology.**, v. 96, p. 1889-1896, 2005.

Anexo

Anexo

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 4/2012

Tabela I: Especificação do Biodiesel

| CARACTERÍSTICA (Continua) | UNIDADE (Continua) | LIMITE (Continua) | MÉTODO (Continua) | | |
|--|-----------------------|----------------------|----------------------------------|----------------------|----------------------------------|
| | | | ABNT NBR (Continua) | ASTM D (Continua) | EN/ISO (Continua) |
| Aspecto | - | LII (1) | - | - | - |
| Massa específica a 20° C | kg/m ³ | 850 a 900 | 7148 14065 | 1298 4052 | EN ISO 3675 - EN ISO 12185 |
| Viscosidade Cinemática a 40°C | mm ² /s | 3,0 a 6,0 | 10441 | 445 | EN ISO 3104 |
| Teor de água, máx. | mg/kg | (2) | - | 6304 | EN ISO 12937 |
| Contaminação Total, máx. | mg/kg | 24 | - | - | EN ISO 12662 NBR 15995 |
| Ponto de fulgor, mín. (3) | °C | 100,0 | 14598 | 93 | EN ISO 3679 |
| Teor de éster, mín | % massa | 96,5 | 15764 | - | EN 14103 |
| Resíduo de carbono, máx. (4) | % massa | 0,050 | 15586 | 4530 | - |
| Cinzas sulfatadas, máx. | % massa | 0,020 | 6294 | 874 | EN ISO 3987 |
| Enxofre total, máx. | mg/kg | 10 | 15867 | 5453 | EN ISO 20846 EN ISO 20884 |
| Sódio + Potássio, máx. | mg/kg | 5 | 15554 15555 15553 15556 | - | EN 14108 EN 14109 EN 14538 |
| Cálcio + Magnésio, máx. | mg/kg | 5 | 15553 15556 | - | EN 14538 |
| Fósforo, máx. | mg/kg | 10 | 15553 | 4951 | EN 14107 |
| Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx. | - | 1 | 14359 | 130 | EN ISO 2160 |
| Número Cetano (5) | - | Anotar | - | 613 6890 (6) | EN ISO 5165 |

| CARACTERÍSTICA (Conclusão) | UNIDADE (Conclusão) | LIMITE (Conclusão) | MÉTODO (Conclusão) | | |
|---|------------------------|-----------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------|
| | | | ABNT NBR (Conclusão) | ASTM D (Conclusão) | EN/ISO (Conclusão) |
| Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. | °C | (7) | 14747 | 6371 | EN 116 |
| Índice de acidez, máx. | mg KOH/g | 0,50 | 14448 - | 664 - | EN 14104 (8) |
| Glicerol livre, máx. | % massa | 0,02 | 15341 (8) 15771 - - | 6584 (8) - | EN 14105 (8) EN 14106 (8) |
| Glicerol total, máx. (9) | % massa | 0,25 | 15344 15908 | 6584 (8) - | EN 14105 (8) |
| Monoacilglicerol, máx. | % massa | 0,80 | 15342 (8) 15344 15908 | 6584 (8) | EN 14105 (8) |
| Diacilglicerol, máx. | % massa | 0,20 | 15342 (8) 15344 15908 | 6584 (8) | EN 14105 (8) |
| Triacilglicerol, máx. | % massa | 0,20 | 15342 (8) 15344 15908 | 6584 (8) | EN 14105 (8) |
| Metanol e/ou Etanol, máx. | % massa | 0,20 | 15343 | - | EN 14110 (8) |
| Índice de Iodo | g/100g | Anotar | - | - | EN 14111 (8) |
| Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (10) | h | 6 | - | - | EN 14112 EN 15751 (8) |

Nota:

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

(2) Será admitido o limite de 380 mg/kg 60 dias após a publicação da Resolução.

A partir de 1º de janeiro de 2013 até 31 de dezembro de 2013 será admitido o limite máximo de 350 mg/kg e a partir de 1º de janeiro de 2014, o limite máximo será de 200 mg/kg.

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

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

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

(6) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.

(7) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.

(8) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

(9) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

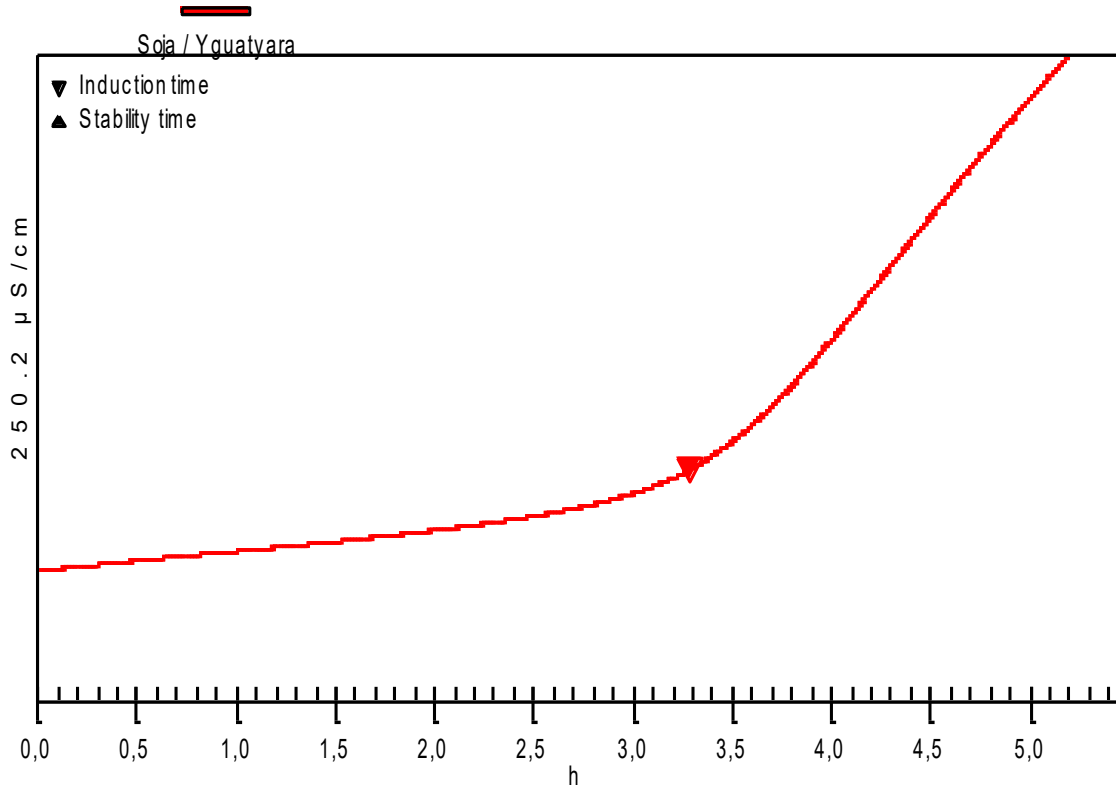
(10) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

Tabela II: Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

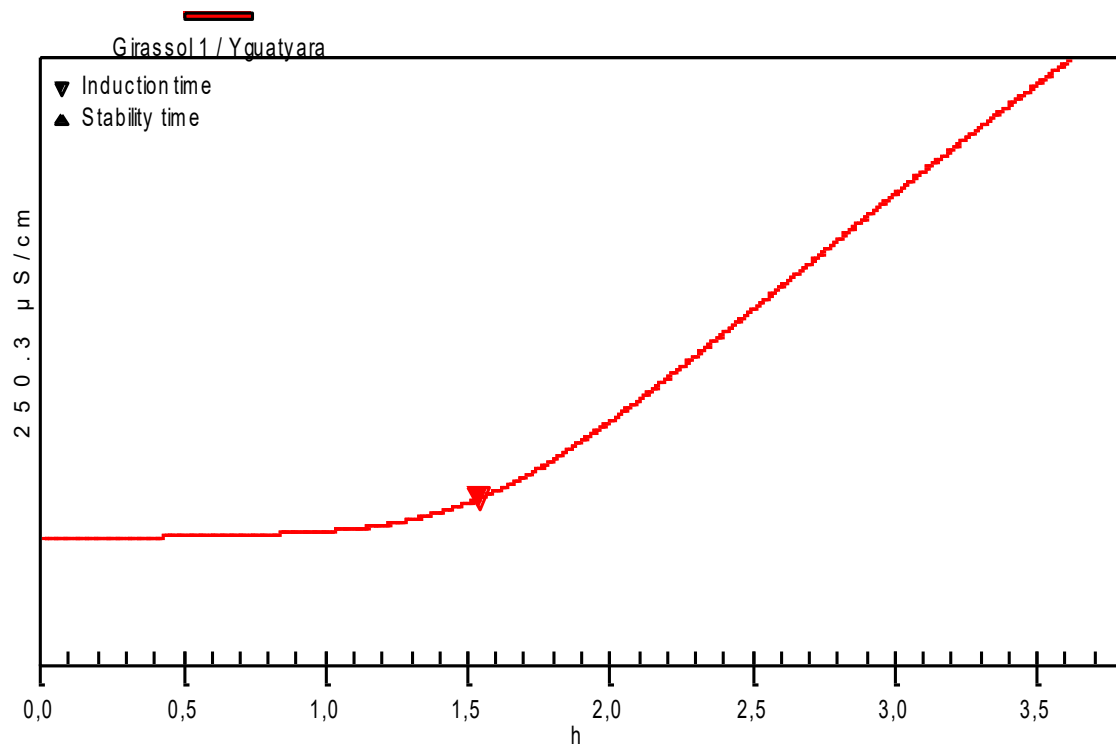
| UNIDADES DA FEDERAÇÃO | LIMITE MÁXIMO, °C | | | | | | | | | | | |
|-----------------------|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | JAN | FEV | MAR | ABR | MAI | JUN | JUL | AGO | SET | OUT | NOV | DEZ |
| SP - MG - MS | 14 | 14 | 14 | 12 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 12 | 14 | 14 |
| GO/DF - MT - ES - RJ | 14 | 14 | 14 | 14 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 14 | 14 | 14 |
| PR - SC - RS | 14 | 14 | 14 | 10 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 10 | 14 | 14 |

Apêndice

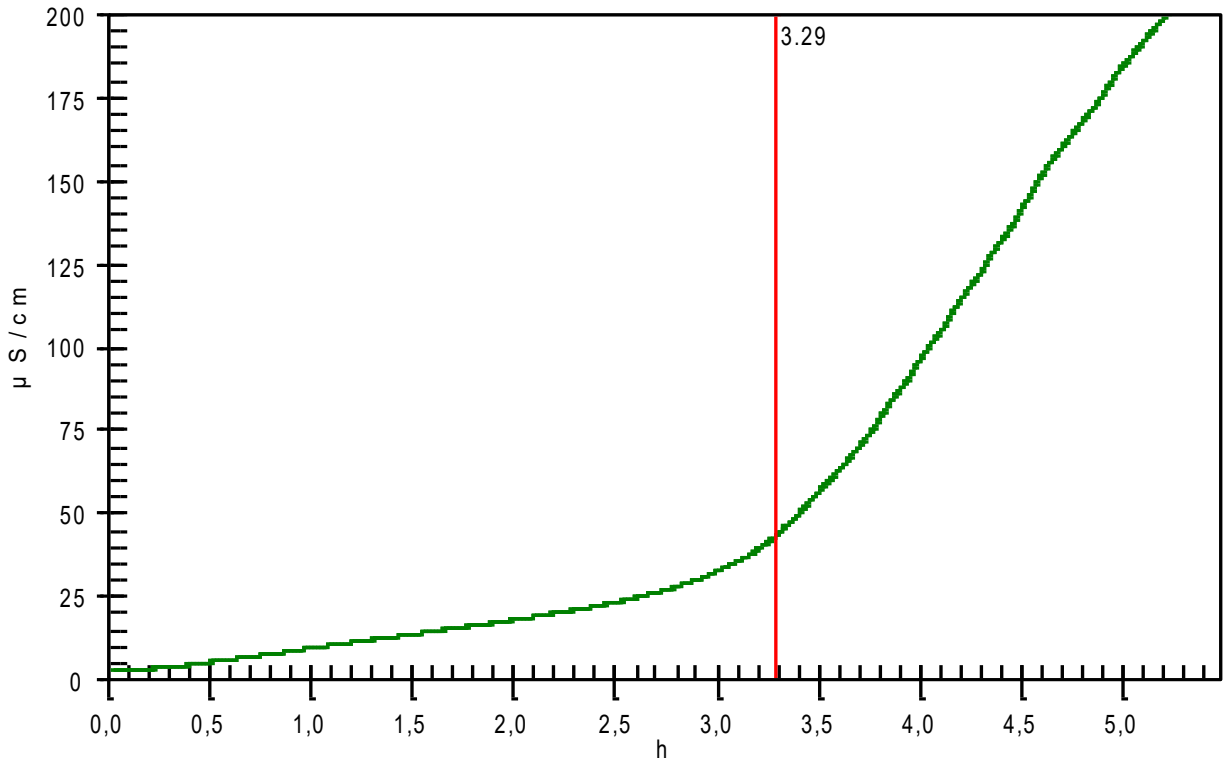
Tempo de indução: Biodiesel de soja 0 ppm



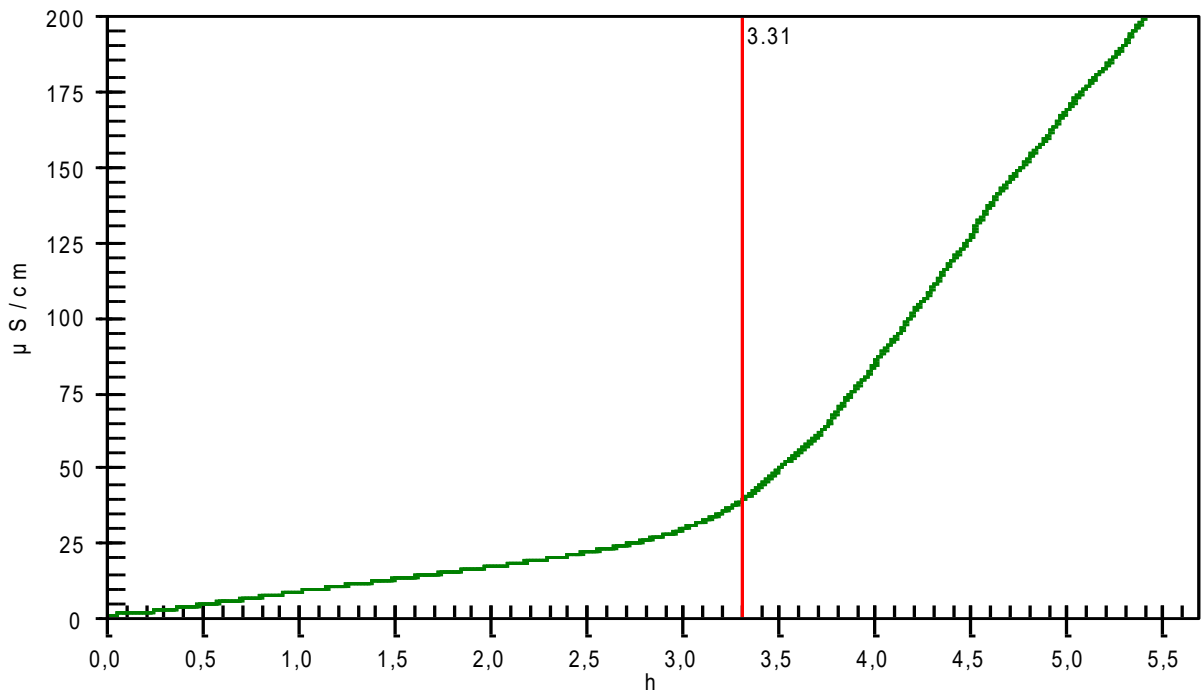
Tempo de indução: Biodiesel de girassol 0 ppm



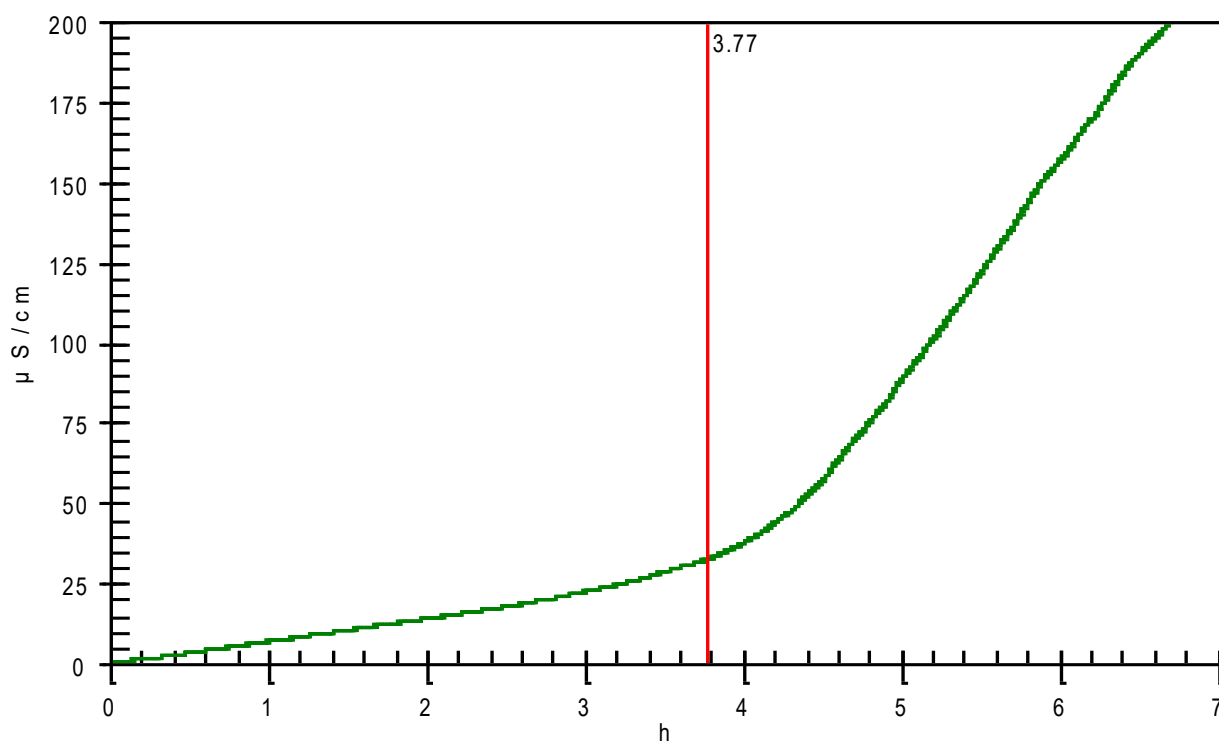
Biodiesel de soja: 100 ppm (1)



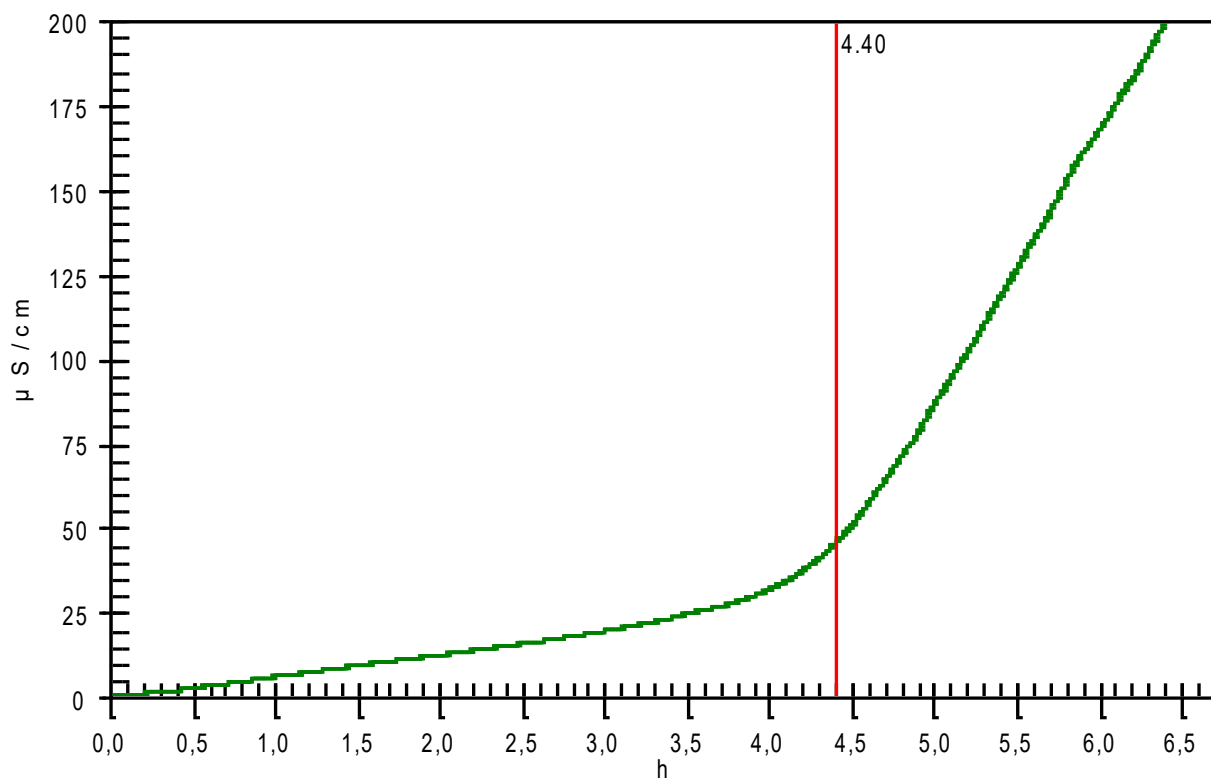
Biodiesel de soja: 100 ppm (2)



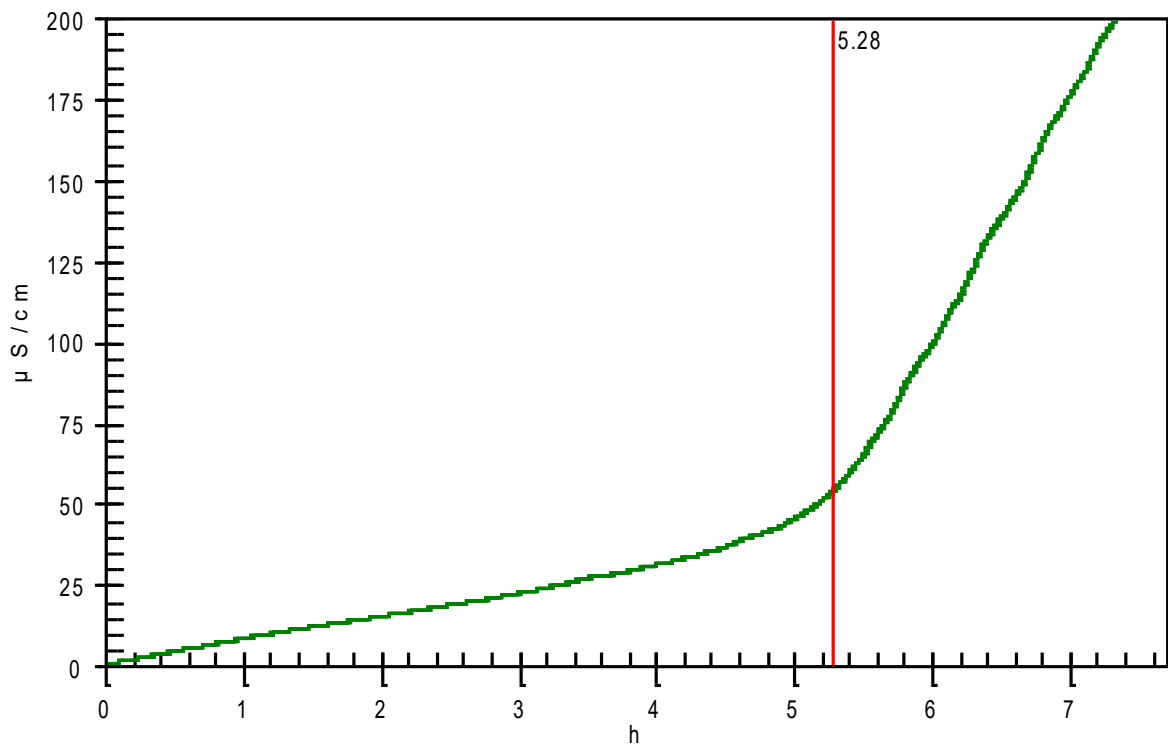
Biodiesel de soja: 500 ppm (1)



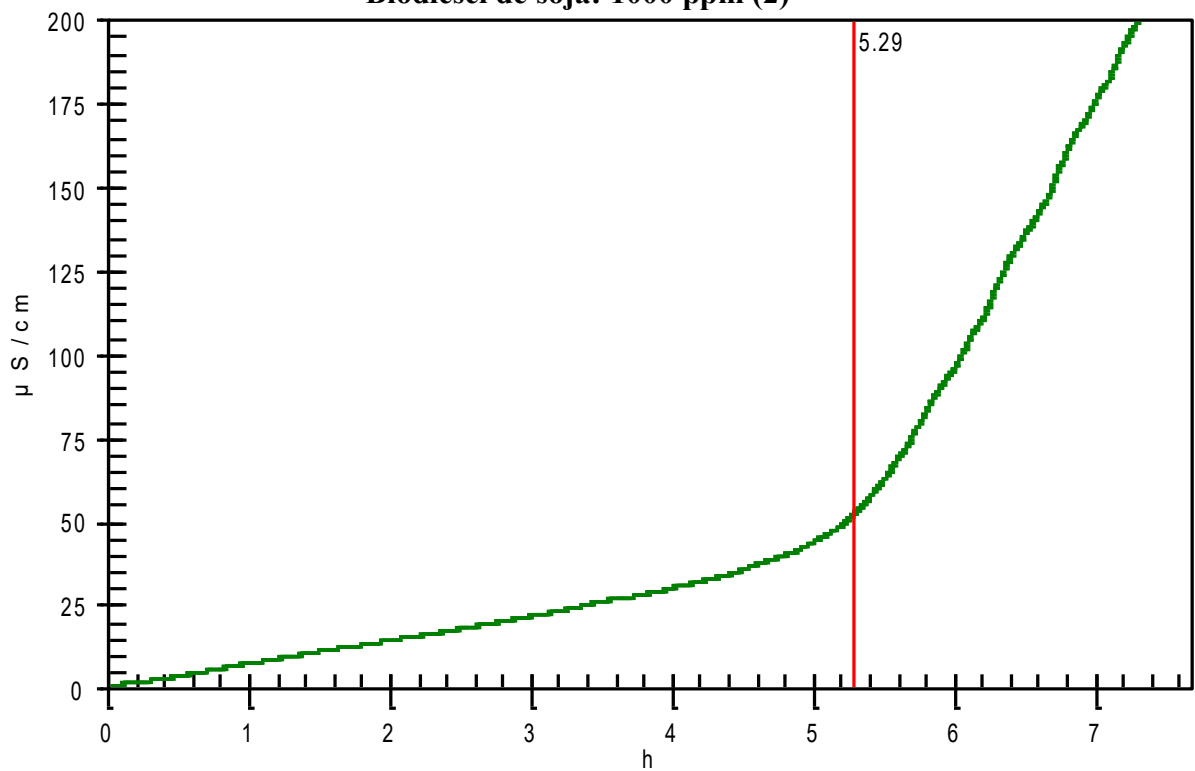
Biodiesel de soja: 500 ppm (2)



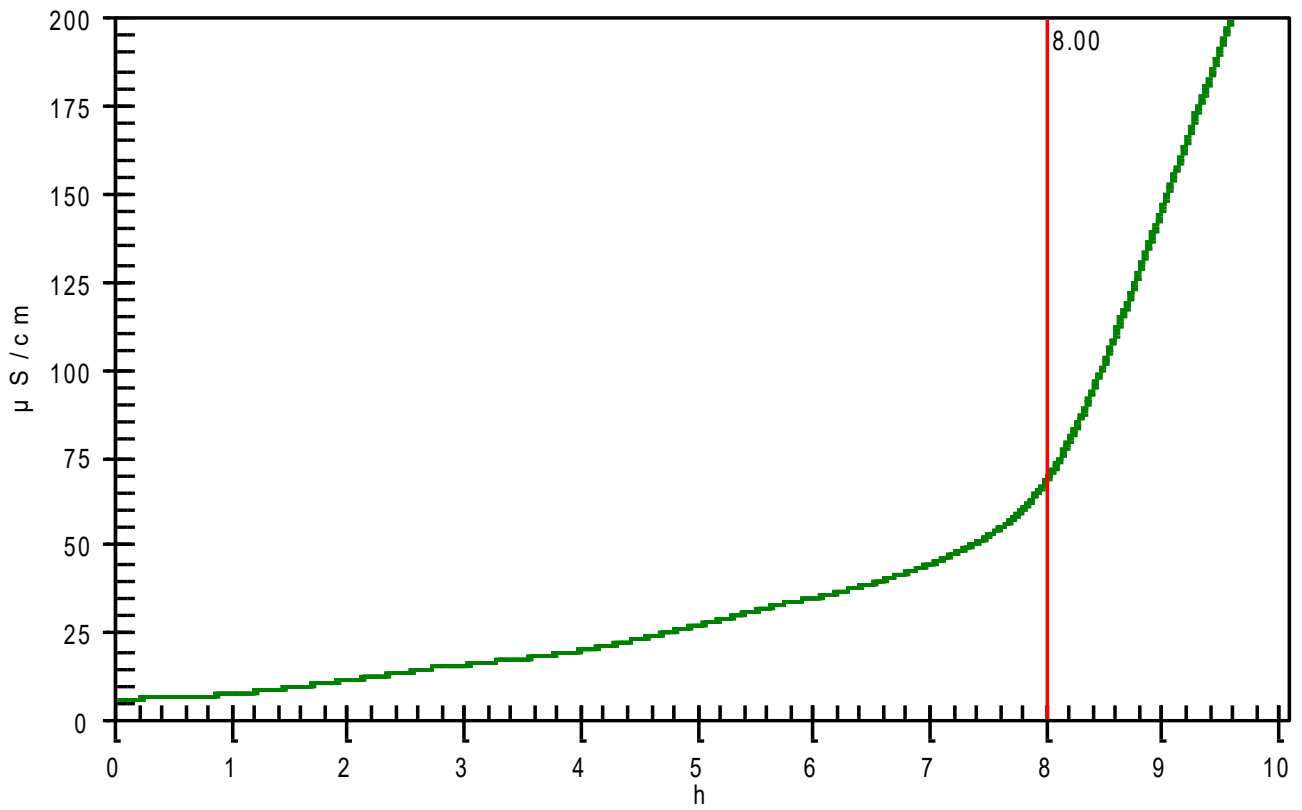
Biodiesel de soja: 1000 ppm (1)



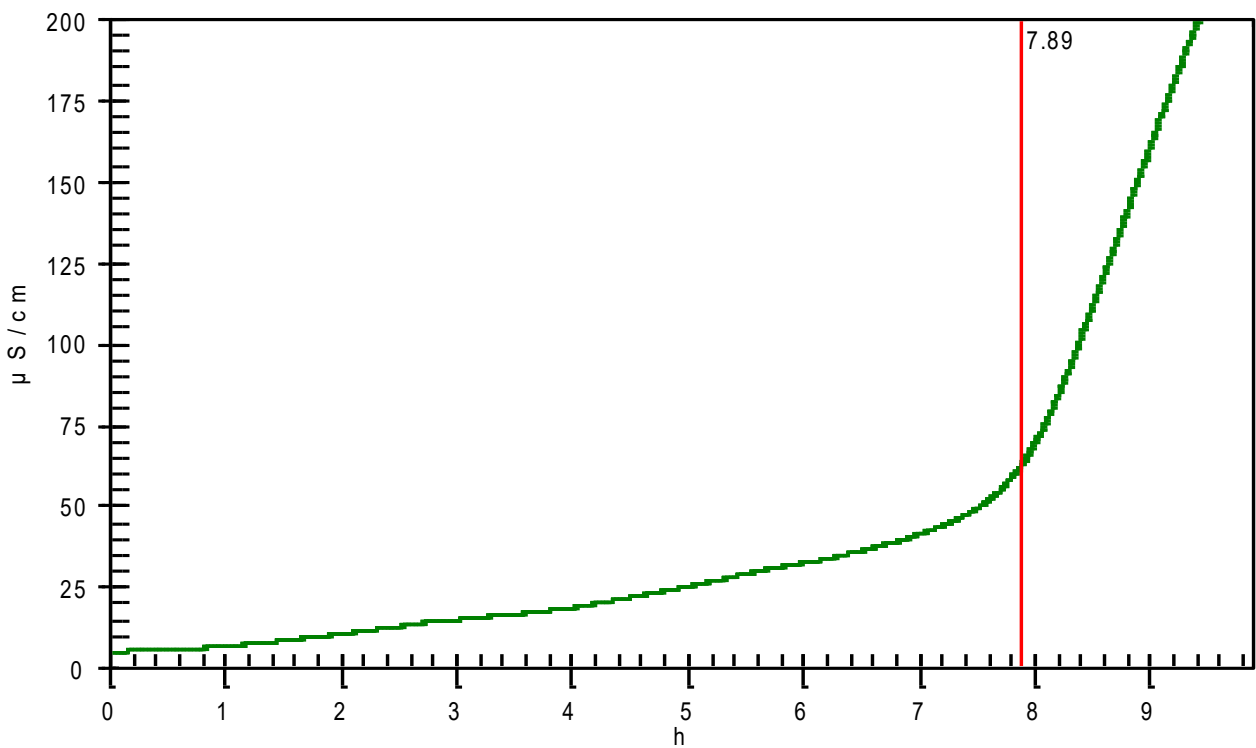
Biodiesel de soja: 1000 ppm (2)



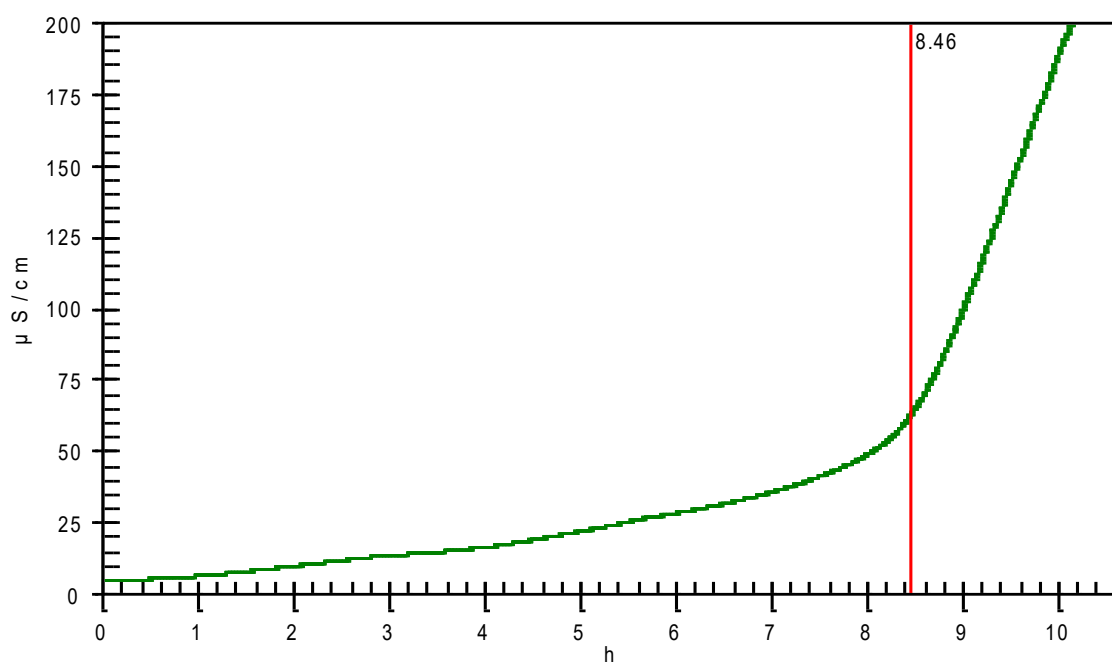
Biodiesel de soja: 2000 ppm (1)



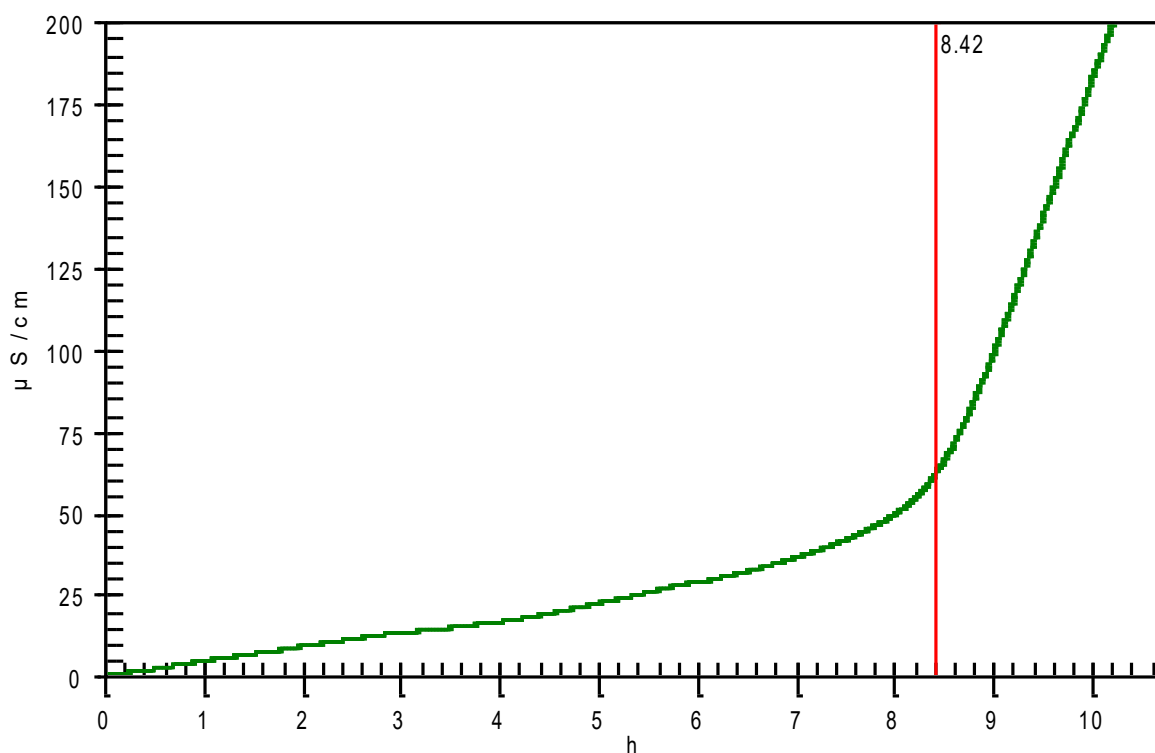
Biodiesel de soja: 2000 ppm (2)



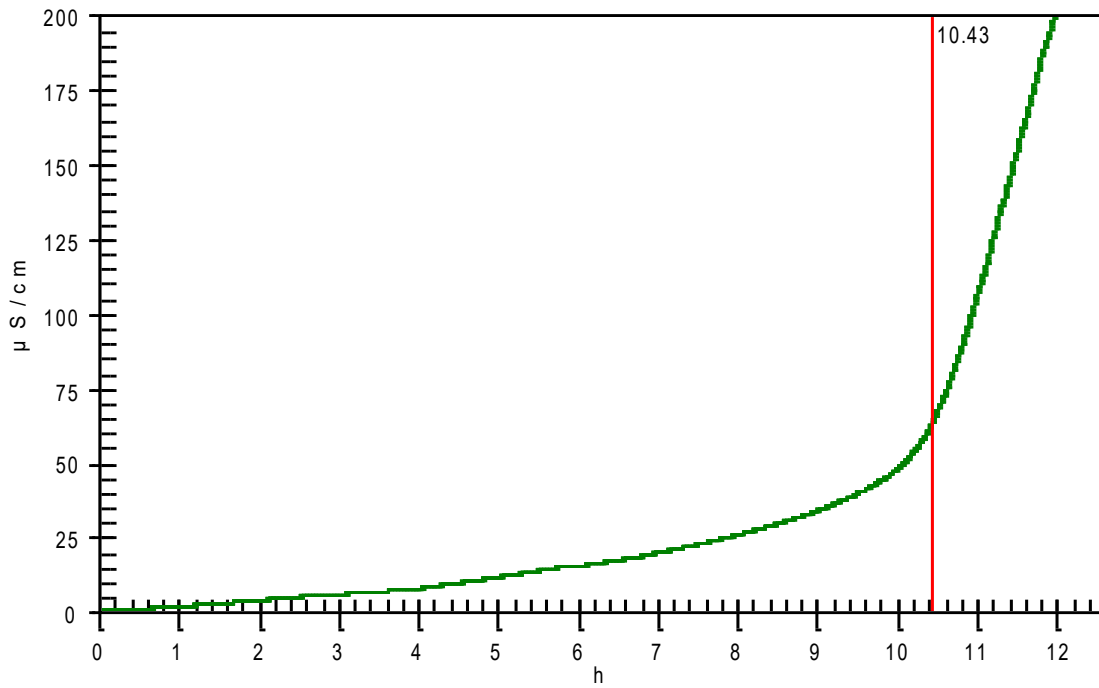
Biodiesel de soja: 3000 ppm (1)



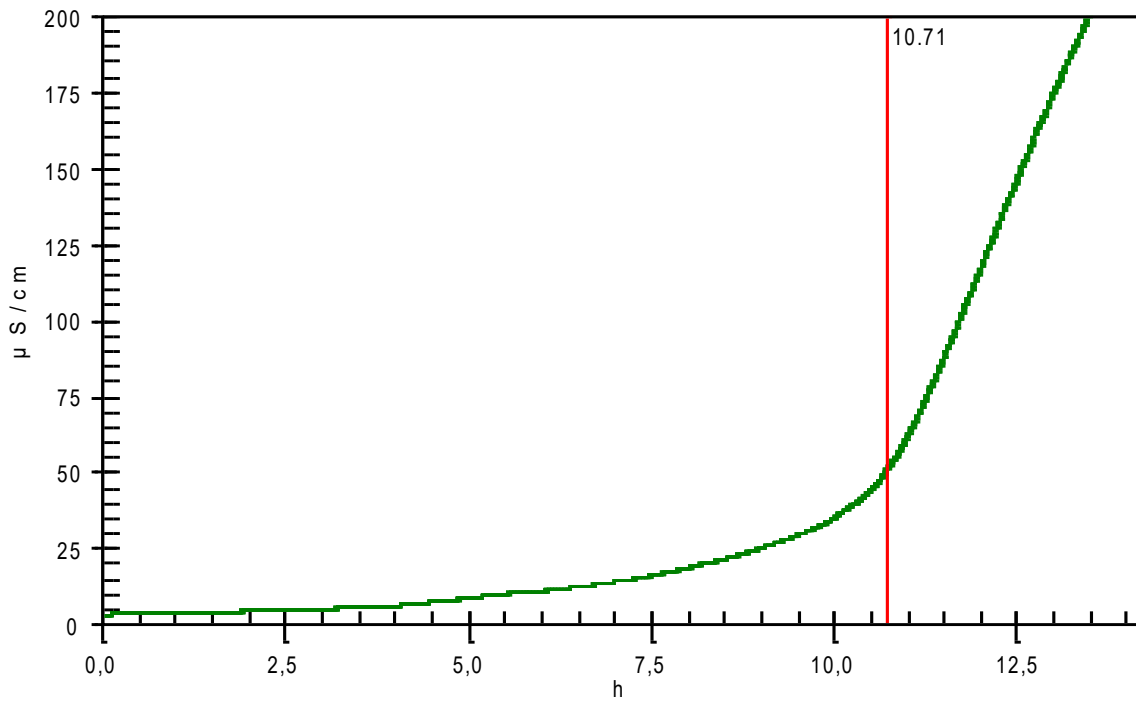
Biodiesel de soja: 3000 ppm (2)



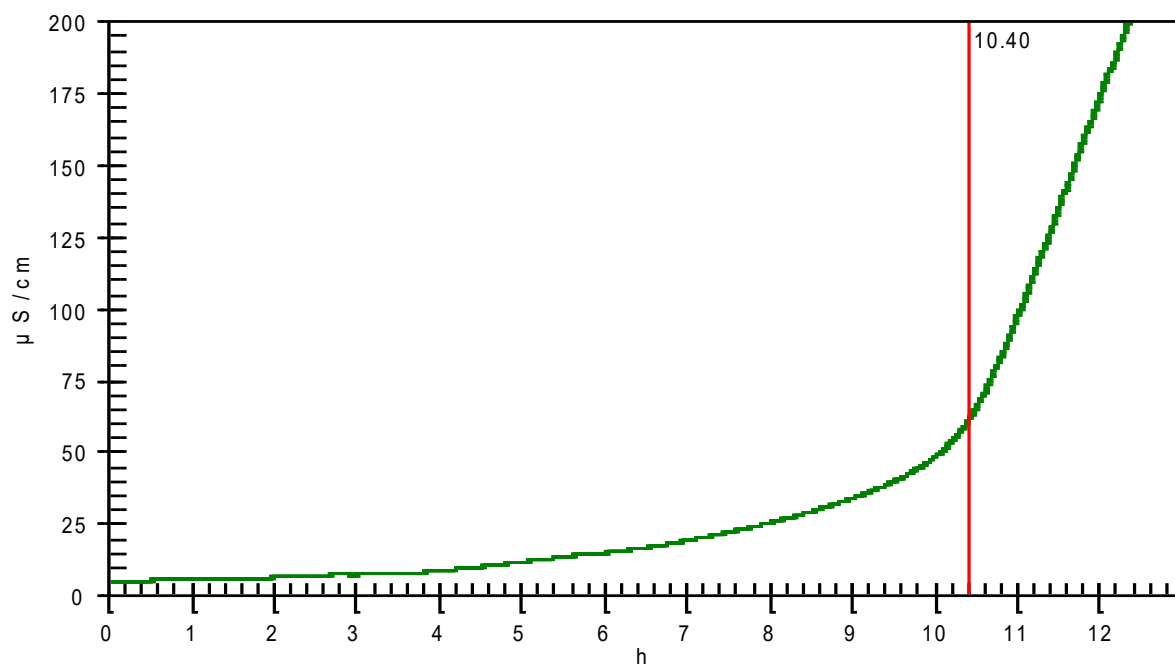
Biodiesel de soja: 4000 ppm (1)



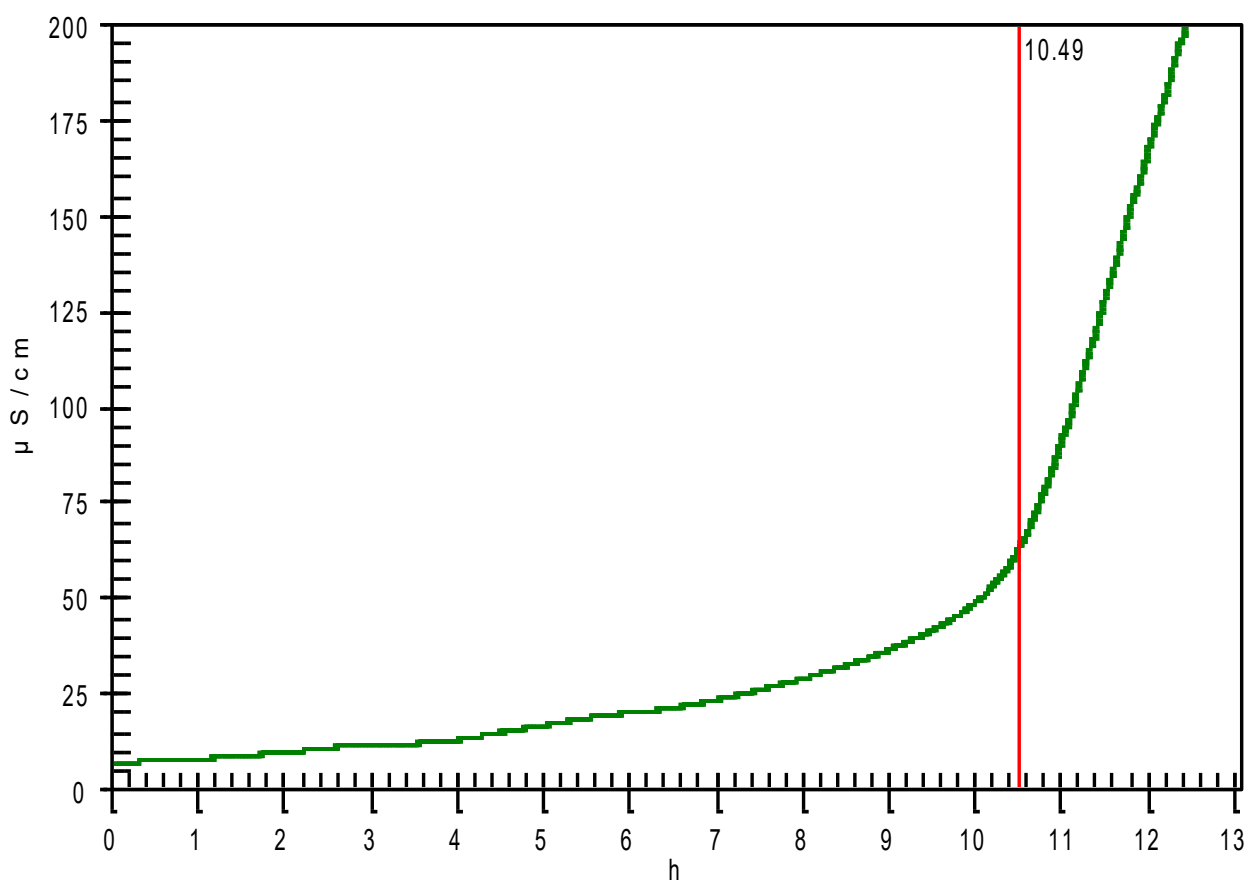
Biodiesel de soja: 4000 ppm (2)



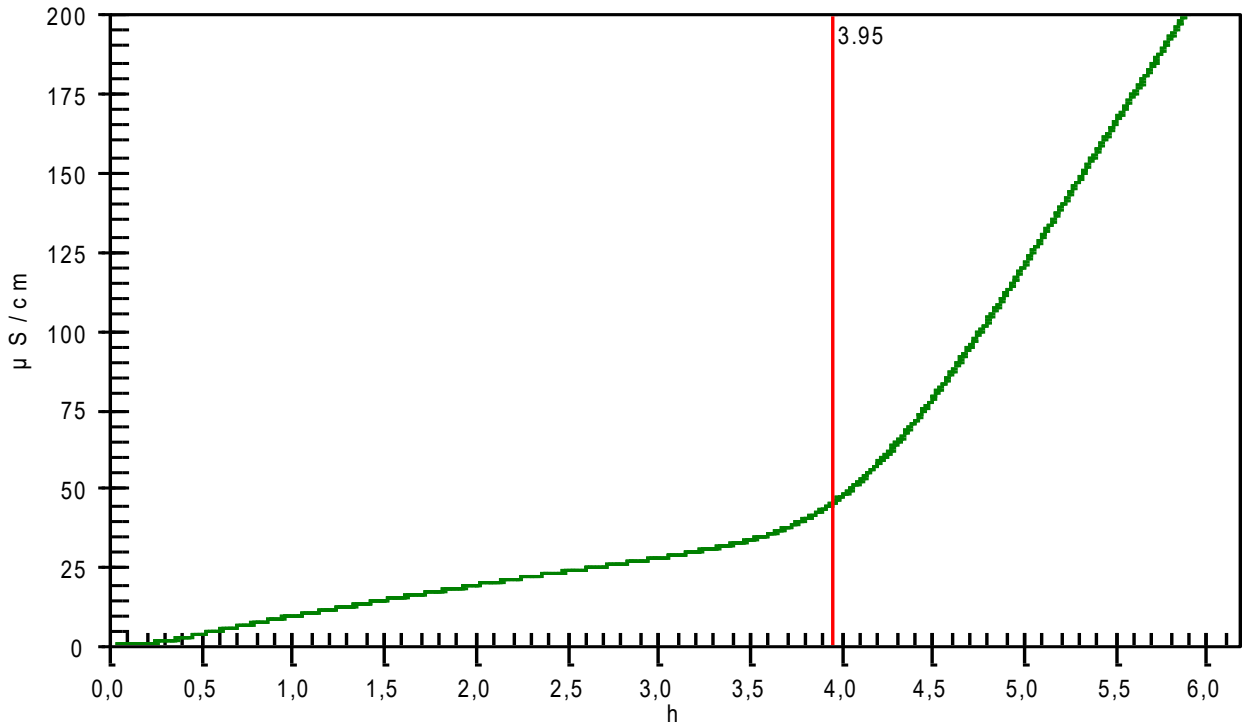
Biodiesel de soja: 5000 ppm (1)



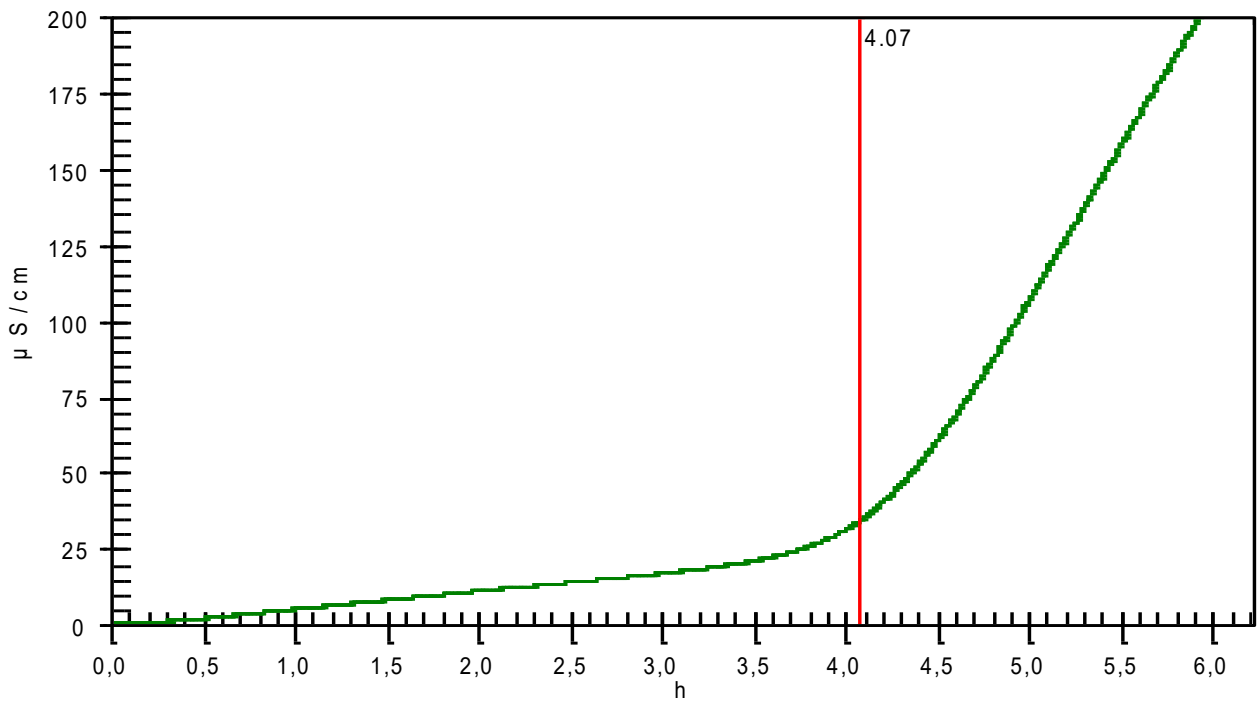
Biodiesel de soja: 5000 ppm (2)



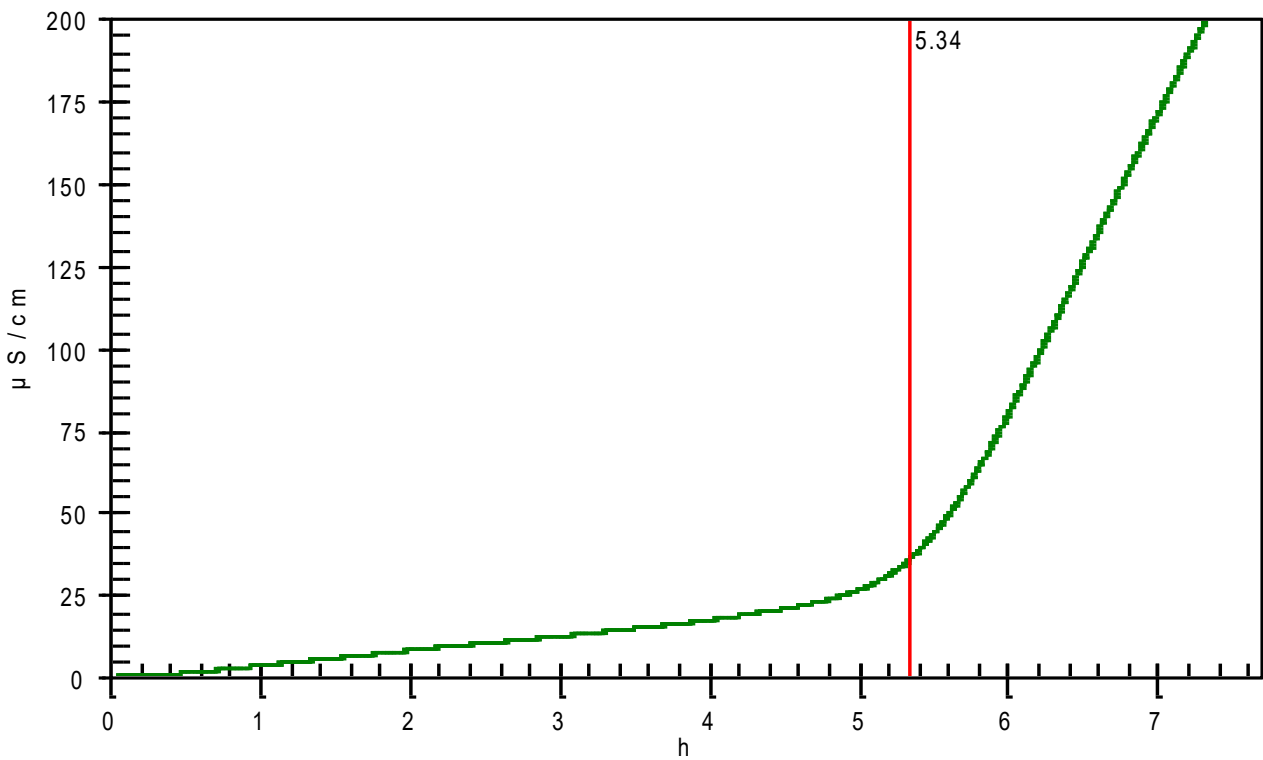
Biodiesel de Girassol: 100 ppm (1)



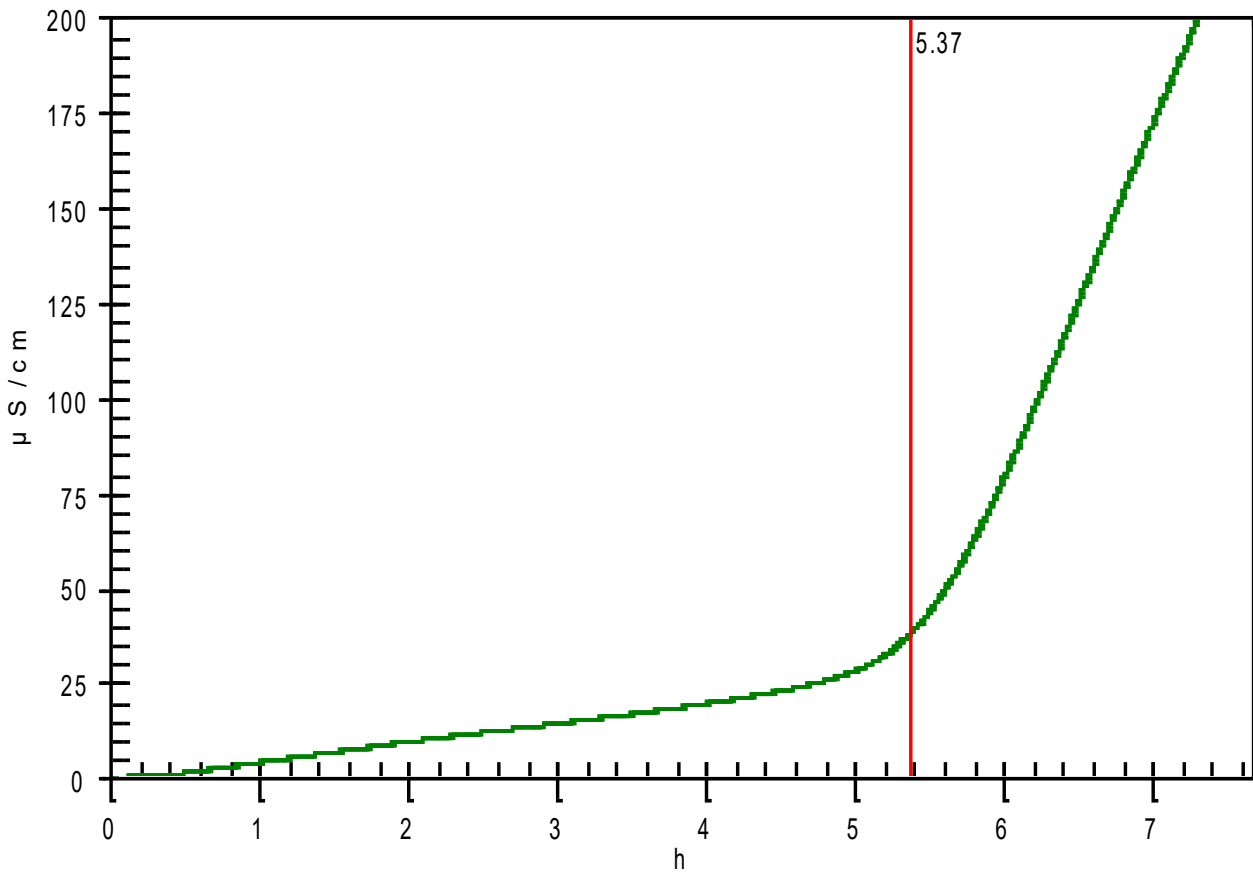
Biodiesel de Girassol: 100 ppm (2)



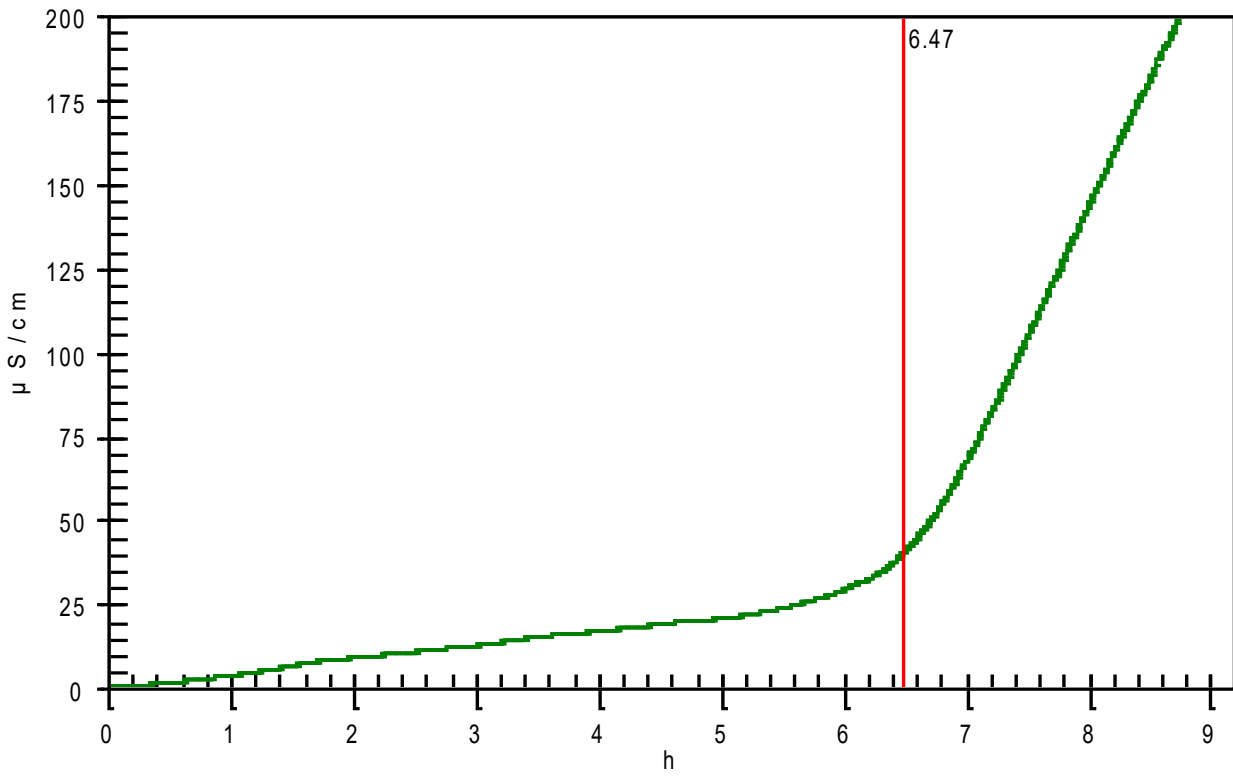
Biodiesel de Girassol: 500 ppm (1)



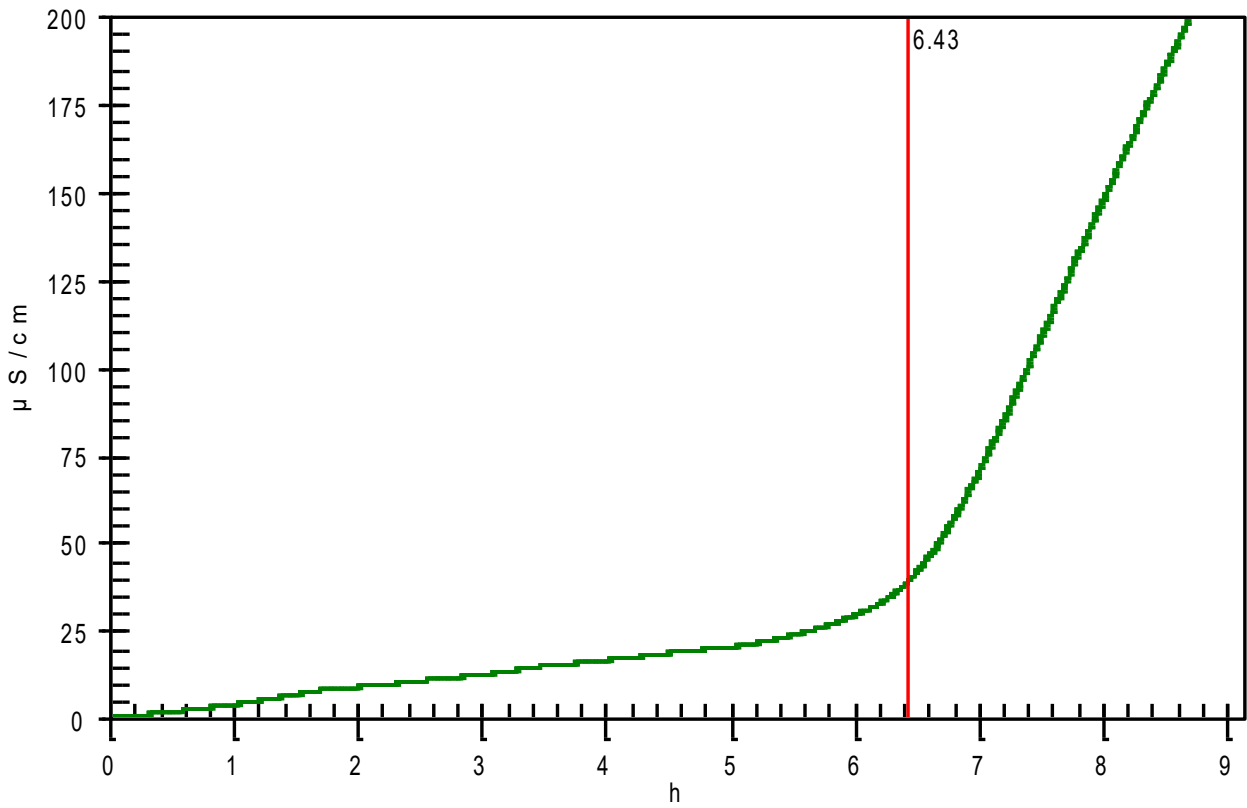
Biodiesel de Girassol: 500 ppm (2)



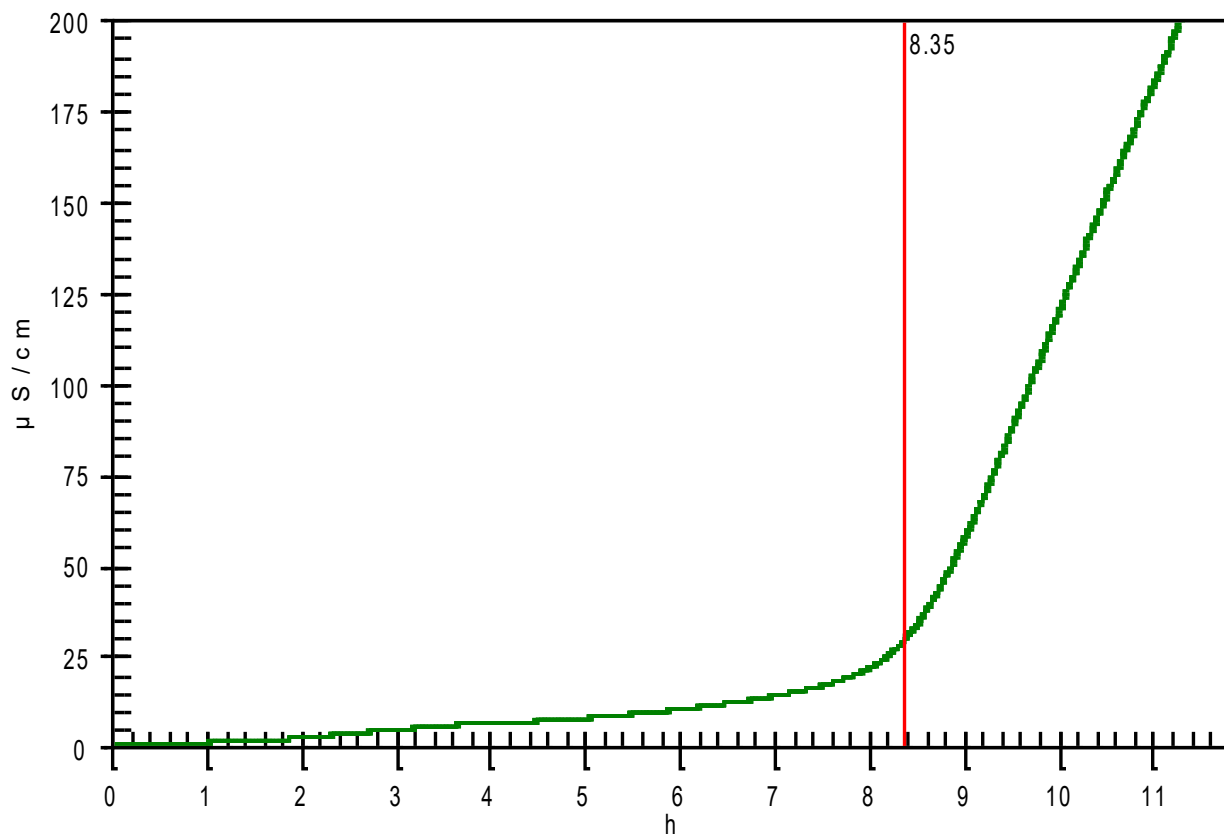
Biodiesel de Girassol: 1000 ppm (1)



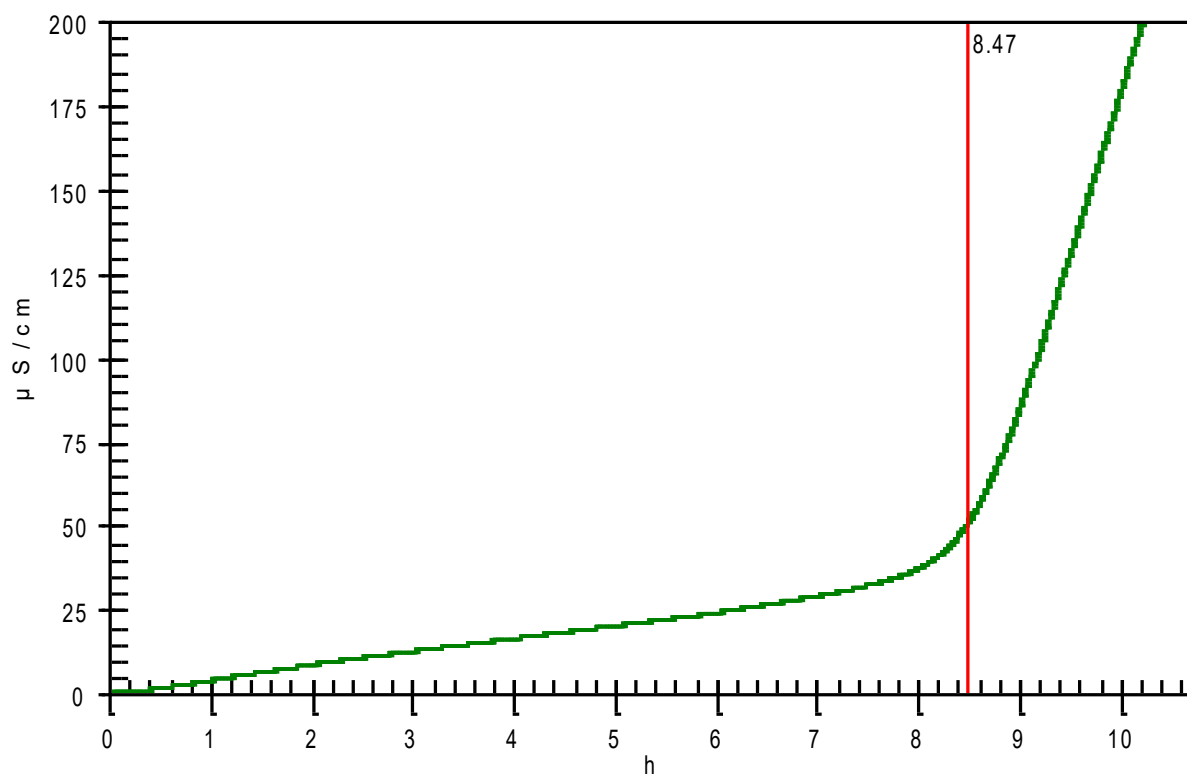
Biodiesel de Girassol: 1000 ppm (2)



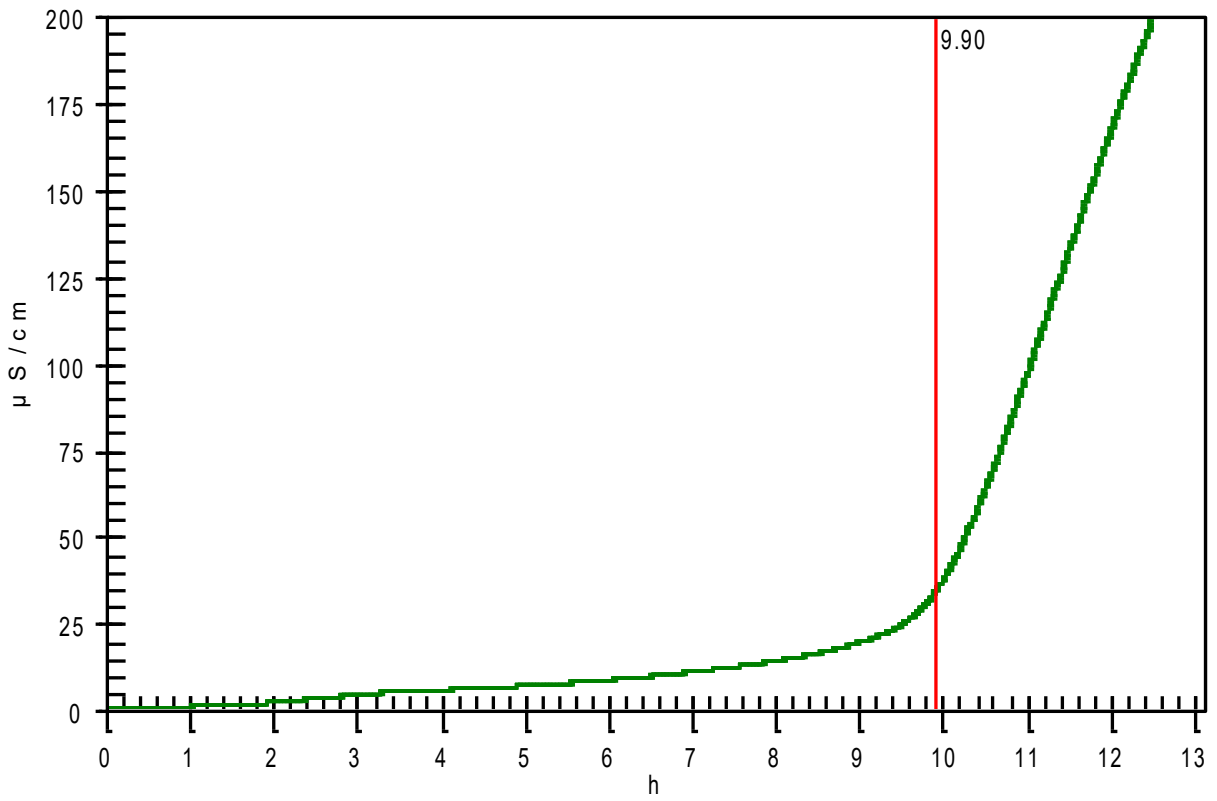
Biodiesel de Girassol: 2000 ppm (1)



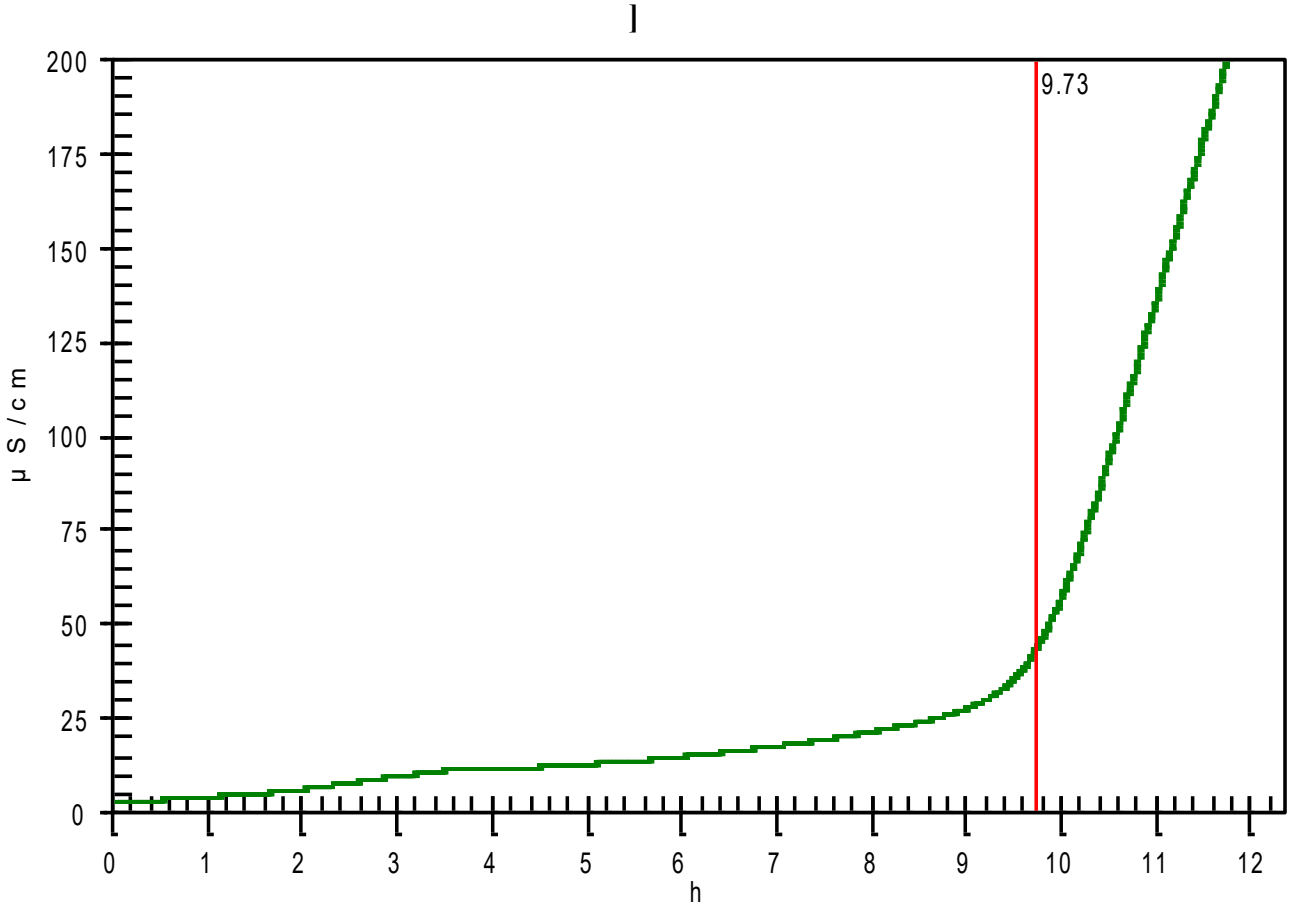
Biodiesel de Girassol: 2000 ppm (2)



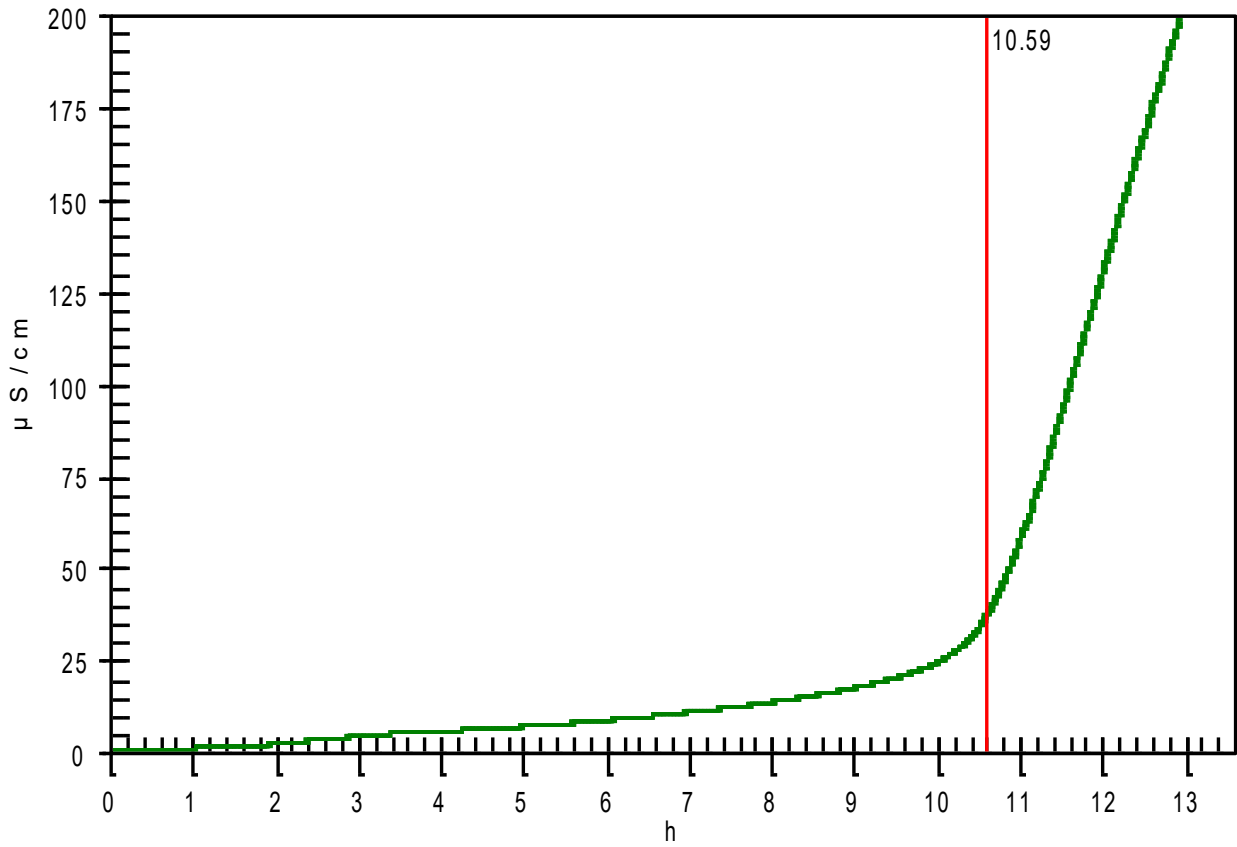
Biodiesel de Girassol: 3000 ppm (1)



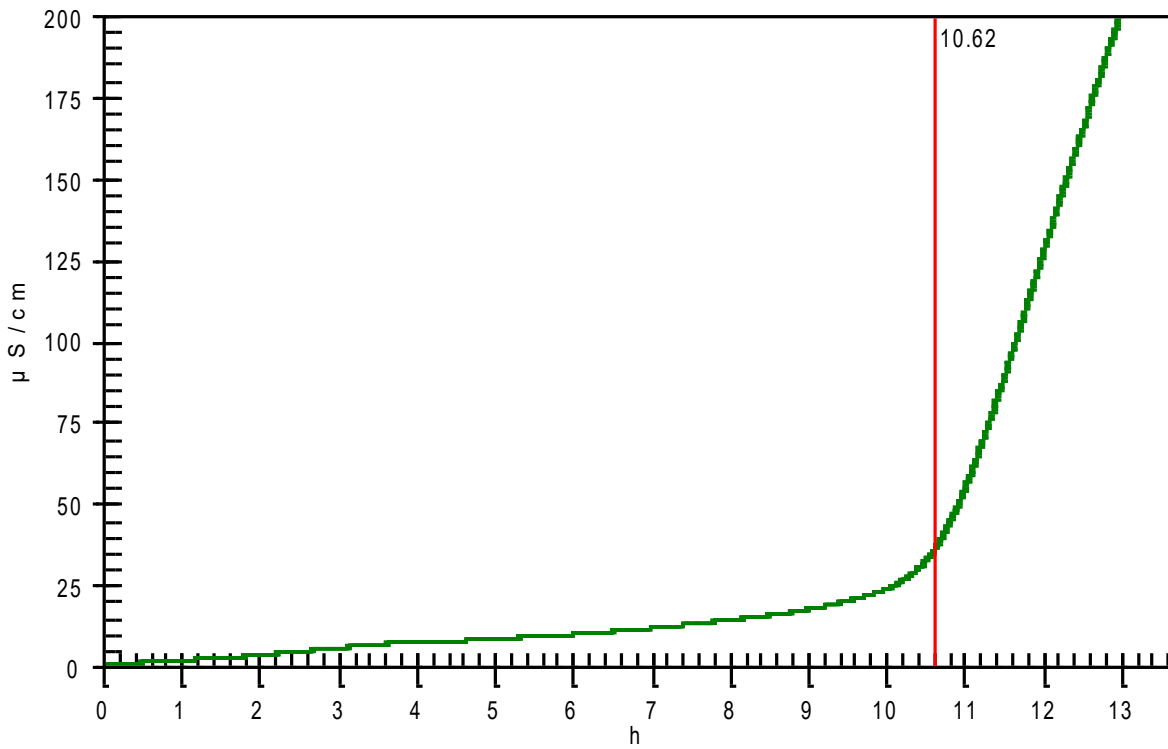
Biodiesel de Girassol: 3000 ppm (2)



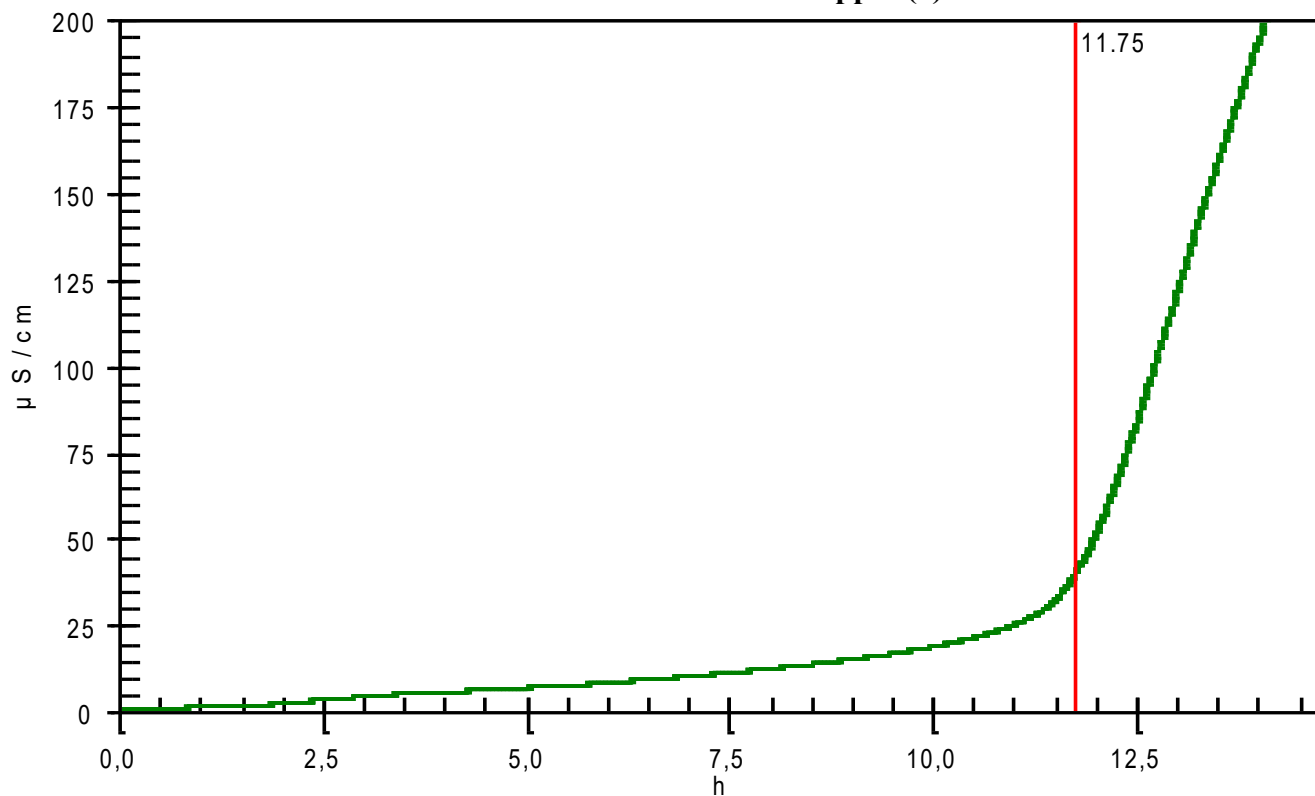
Biodiesel de Girassol: 4000 ppm (1)



Biodiesel de Girassol: 4000 ppm (2)



Biodiesel de Girassol:5000 ppm (1)



Biodiesel de Girassol: 5000 ppm (2)

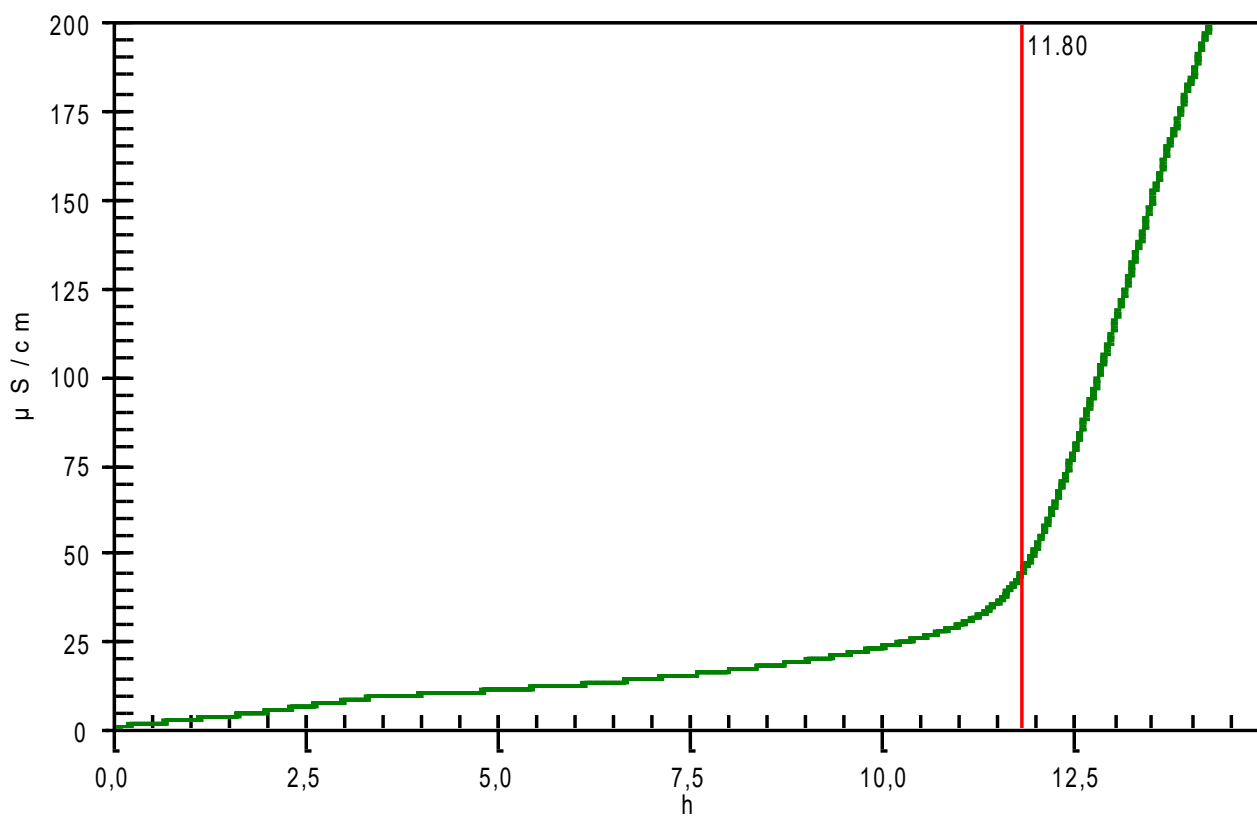


TABELA A1: Índice de acidez para as amostras de óleo de moringa aditivadas com o antioxidante BHA antes do processo de estocagem.

| 100 ppm | | | | | |
|-----------------|---------|-------------|-------------|----------------|-------------|
| | Corrida | 110 °C | 120 °C | 130 °C | 140 °C |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 3,27 | 3,21 | 4,38 | 4,05 |
| | 2 | 3,28 | 3,17 | 3,82 | 3,82 |
| | Média | 3,28±0,007 | 3,19±0,028 | 4,01±0,392 | 3,94±0,162 |
| 200 ppm | | | | | |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 2,73 | 3,8 | 4,36 | 4,39 |
| | 2 | 3,1 | 3,83 | 4,91 | 4,89 |
| | Média | 2,92 ±0,262 | 3,82 ±0,021 | 4,64 ±0,392 | 4,64 ±0,348 |
| 300 ppm | | | | | |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 3,56 | 4,36 | 4,11 | 4,36 |
| | 2 | 3,83 | 4,27 | 3,81 | 4,36 |
| | Média | 3,70±0,191 | 4,32±0,064 | 3,70±0,212 | 4,36±0,0028 |
| 400 ppm | | | | | |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 2,74 | 4,38 | 4,35 | 4,36 |
| | 2 | 2,74 | 4,35 | 4,34 | 4,65 |
| | Média | 2,74 | 4,36±0,021 | 4,34835±0,0061 | 4,50±0,199 |
| 500 ppm | | | | | |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 4,67 | 4,9 | 4,88 | 4,60 |
| | 2 | 4,65 | 5,48 | 4,36 | 4,87 |
| | Média | 4,66±0,014 | 5,19±0,410 | 4,63±0,366 | 4,74±0,191 |

Fonte: Autor

TABELA A2: Índice de acidez para as amostras de óleo de moringa aditivadas com o antioxidante BHA após noventa dias de estocagem.

| 100 ppm | | | | | |
|--------------|---------|-----------|-----------|------------|------------|
| | Corrida | 110 °C | 120 °C | 130 °C | 140 °C |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 4,33 | 4,91 | 5,29 | 5,19 |
| | 2 | 3,81 | 4,66 | 5,22 | 5,19 |
| | Média | 4,07±0,37 | 4,79±0,18 | 5,26±0,05 | 5,19±0,006 |
| 200 ppm | | | | | |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 4,35 | 3,84 | 4,95 | 4,69 |
| | 2 | 4,08 | 4,39 | 4,96 | 4,94 |
| | Média | 4,21±0,19 | 4,12±0,39 | 4,96±0,004 | 4,82±0,18 |
| 300 ppm | | | | | |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 3,83 | 3,81 | 5,21 | 5,21 |
| | 2 | 3,57 | 4,35 | 4,88 | 4,7 |
| | Média | 3,70±0,19 | 4,08±0,38 | 5,05±0,23 | 4,96±0,36 |
| 400 ppm | | | | | |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 4,07 | 4,09 | 5,21 | 5,8 |
| | 2 | 4,11 | 4,39 | 5,28 | 5,81 |
| | Média | 4,09±0,03 | 4,24±0,21 | 5,2803 | 5,81±0,002 |
| 500 ppm | | | | | |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 4,36 | 4,92 | 5,51 | 4,63 |
| | 2 | 3,83 | 4,34 | 5,21 | 5,18 |
| | Média | 4,01±0,40 | 4,63±0,41 | 5,36±0,21 | 4,90±0,39 |

Fonte: Autor

TABELA A3: Índice de acidez para as amostras de óleo de maracujá aditivadas com o antioxidante BHA antes do processo de estocagem.

| 100 ppm | | | | | |
|-----------------|---------|------------|------------|------------|------------|
| | Corrida | 110 °C | 120 °C | 130 °C | 140 °C |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 18,5 | 28,6 | 28,18 | 31,58 |
| | 2 | 18,18 | 28,57 | 27,75 | 31,97 |
| | Média | 18,34±0,23 | 28,58±0,21 | 27,96±0,30 | 31,78±0,28 |
| 200 ppm | | | | | |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 25,57 | 29,81 | 29,19 | 31,3 |
| | 2 | 26,39 | 29,18 | 28,63 | 31,23 |
| | Média | 26,48±0,13 | 29,5±0,44 | 28,91±0,40 | 31,26±0,05 |
| 300 ppm | | | | | |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 26,96 | 28,34 | 28,06 | 31,56 |
| | 2 | 27,12 | 27,96 | 28,12 | 31,62 |
| | Média | 27,04±0,11 | 28,15±0,27 | 28,09±0,04 | 31,59±0,05 |
| 400 ppm | | | | | |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 28,18 | 28,16 | 29,33 | 31,17 |
| | 2 | 28,02 | 27,64 | 28,94 | 32,16 |
| | Média | 28,1±0,11 | 27,9±0,37 | 29,14±0,28 | 31,66±0,70 |
| 500 ppm | | | | | |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 28,53 | 28,14 | 29,98 | 31,95 |
| | 2 | 28,54 | 27,96 | 29,86 | 32,52 |
| | Média | 28,54±0,01 | 28,05±0,13 | 29,92±0,08 | 32,24±0,4 |

Fonte: Autor

TABELA A4: Índice de acidez para as amostras de óleo de maracujá aditivadas com o antioxidante BHA após noventa dias de estocagem.

| 100 ppm | | | | | |
|-----------------|---------|------------|------------|------------|------------|
| | Corrida | 110 °C | 120 °C | 130 °C | 140 °C |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 28,91 | 36,38 | 30,55 | 31,57 |
| | 2 | 28,47 | 33,42 | 31,79 | 31,33 |
| | Média | 28,69±0,31 | 34,9±2,09 | 31,17±0,88 | 31,45±0,17 |
| 200 ppm | | | | | |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 30,38 | 31,7 | 31,59 | 31 |
| | 2 | 31,58 | 31,67 | 32,01 | 31,58 |
| | Média | 30,98±0,85 | 31,68±0,02 | 31,8±0,30 | 31,29±0,40 |
| 300 ppm | | | | | |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 31,28 | 32,62 | 32,1 | 31,6 |
| | 2 | 31,02 | 31,89 | 30,93 | 30,85 |
| | Média | 31,15±0,18 | 32,26±0,51 | 31,52±0,83 | 31,22±0,53 |
| 400 ppm | | | | | |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 29,78 | 30,75 | 30,54 | 31,82 |
| | 2 | 29,93 | 31,32 | 31,43 | 31,34 |
| | Média | 29,86±0,11 | 31,04±0,40 | 30,98±0,63 | 31,58±0,34 |
| 500 ppm | | | | | |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 31,34 | 31,1 | 31,14 | 31,33 |
| | 2 | 33,15 | 30,62 | 31,47 | 30,11 |
| | Média | 32,24±1,28 | 30,86±0,34 | 31,30±0,23 | 30,72±0,86 |

Fonte: Autor

TABELA A5: Índice de acidez para as amostras de ácido oléico estocado por seis meses e aditivado com o antioxidante BHA.

| 0 ppm | | | | | |
|--------------|---------|---------------|----------------|---------------|----------------|
| | Corrida | 110 °C | 120 °C | 130 °C | 140 °C |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 196,38 | 196,54 | 194,86 | 193,81 |
| | 2 | 194,8 | 194,8 | 193,46 | 195,4 |
| | Média | 195,59 ± 1,11 | 195,67 ± 1,23 | 194,16 ± 0,99 | 194,605 ± 1,12 |
| 100 ppm | | | | | |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 190,67 | 190,32 | 189,81 | 189,27 |
| | 2 | 189,82 | 191,28 | 189,03 | 190,21 |
| | Média | 190,24 ± 0,60 | 190,8 ± 0,68 | 189,42 ± 0,55 | 189,74 ± 0,66 |
| 200 ppm | | | | | |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 189,19 | 189,53 | 189,12 | 189,07 |
| | 2 | 189,43 | 190,11 | 188,99 | 189,4 |
| | Média | 189,31 ± 0,17 | 189,82 ± 0,41 | 189,05 ± 0,09 | 189,23 ± 0,23 |
| 300 ppm | | | | | |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 191,09 | 190,69 | 190,45 | 189,83 |
| | 2 | 190,37 | 189,14 | 190,39 | 190,54 |
| | Média | 190,73 ± 0,51 | 189,915 ± 1,09 | 190,42 ± 0,04 | 190,18 ± 0,50 |
| 400 ppm | | | | | |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 191,79 | 191,48 | 191,44 | 189,84 |
| | 2 | 189,61 | 191,07 | 190,47 | 191,39 |
| | Média | 190,7 ± 1,54 | 191,275 ± 0,29 | 190,96 ± 0,68 | 190,615 ± 1,10 |
| 500 ppm | | | | | |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 194,35 | 195,42 | 194,58 | 193,9 |
| | 2 | 194,78 | 195,75 | 194,7 | 196,09 |
| | Média | 194,56 ± 0,30 | 195,57 ± 0,23 | 194,64 ± 0,08 | 194,99 ± 1,55 |

Fonte: Autor

TABELA A6: Índice de acidez para as amostras de ácido oléico estocado dezoito meses e aditivado com o antioxidante BHA.

| | | 0 ppm | | | |
|-----------------|---------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | Corrida | 110 °C | 120 °C | 130 °C | 140 °C |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 194,06 | 195 | 192,1 | 194,3 |
| | 2 | 193,55 | 195 | 195,17 | 197,15 |
| | Média | 193,81±0,36 | 195 | 193,64±2,17 | 195,72±2,01 |
| | | 100 ppm | | | |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 196,32 | 197,55 | 195,17 | 194,3 |
| | 2 | 195,88 | 195,38 | 194,54 | 196,82 |
| | Média | 196,1±0,31 | 196,46±1,53 | 194,86±0,44 | 195,56±1,78 |
| | | 200 ppm | | | |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 193,76 | 192,21 | 194,76 | 194,35 |
| | 2 | 195,05 | 194,09 | 194,11 | 193,79 |
| | Média | 194,40±0,91 | 193,15±1,33 | 194,44±0,46 | 194,07±0,39 |
| | | 300 ppm | | | |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 193,37 | 194,46 | 194,4 | 193,67 |
| | 2 | 193,65 | 191,72 | 195,02 | 193,38 |
| | Média | 193,51±0,20 | 193,09±1,94 | 194,71±0,44 | 193,52±0,20 |
| | | 400 ppm | | | |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 197,68 | 195,11 | 194,92 | 194,98 |
| | 2 | 192,94 | 197,74 | 194,66 | 196,3 |
| | Média | 195,31±3,35 | 196,42±1,86 | 194,79±0,18 | 195,64±0,93 |
| | | 500 ppm | | | |
| IA (mgKOH/g) | 1 | 197,38 | 195,63 | 194,52 | 195,58 |
| | 2 | 197,8 | 194,86 | 196,14 | 196,69 |
| | Média | 197,59±0,30 | 195,24±0,54 | 195,33±1,14 | 196,13±0,78 |

Fonte: Autor