



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**MAURICIO DORNELES LIMA**

**ANÁLISE DA AÇÃO DE ANTIOXIDANTES NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE  
BIODIESEL DE SOJA, BABAÇU E BLEND: UMA ANÁLISE VIA RANCIMAT, FTIR,  
UV-VIS E PARÂMETROS DE QUALIDADE**

**FORTALEZA**

**2025**

MAURICIO DORNELES LIMA

ANÁLISE DA AÇÃO DE ANTIOXIDANTES NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE  
BIODIESEL DE SOJA, BABAÇU E BLEND: UMA ANÁLISE VIA RANCIMAT, FTIR,  
UV-VIS E PARÂMETROS DE QUALIDADE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Alexandra de Sousa Rios.

FORTALEZA

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- L699a Lima, Mauricio Dorneles.  
Análise da ação de antioxidantes na estabilidade oxidativa de biodiesel de soja, babaçu e blend : uma análise via rancimat, FTIR, UV-Vis e parâmetros de qualidade / Mauricio Dorneles Lima. – 2025.  
116 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2025.  
Orientação: Profa. Dra. Maria Alexandra de Sousa Rios.
1. Armazenamento. 2. Oxidação. 3. Antioxidantes. 4. Biocombustíveis. 5. Protocolo. I. Título.  
CDD 660
-

MAURICIO DORNELES LIMA

ANÁLISE DA AÇÃO DE ANTIOXIDANTES NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE  
BIODIESEL DE SOJA, BABAÇU E BLEND: UMA ANÁLISE VIA RANCIMAT, FTIR,  
UV-VIS E PARÂMETROS DE QUALIDADE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 25/08/2025.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Alexandra de Sousa Rios (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Valderez Ponte Rocha  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Tassio Lessa do Nascimento  
Instituto Federal do Rio Grande do Norte (IFRN)

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Alessandra Ribeiro Freitas  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Ao invisível, ao visível.

Aos que estão aqui, aos que não estão aqui.

## AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço ao sagrado, a tudo e todos que me fizeram chegar até aqui, com fé, persistência (talvez até sorte) e muita ajuda é possível chegar longe.

Aos meus pais pelo apoio, compreensão, gentileza, afeto e inspiração, que mesmo a distância estiveram ao meu lado. E aos meus irmãos pelo companheirismo e ajuda, além dos demais familiares, dos mais próximos aos mais distantes.

À minha orientadora, Professora Dr.<sup>a</sup> Maria Alexsandra, sem a senhora este trabalho jamais teria se concretizado, agradeço por toda a sua ajuda e oportunidades ao longo dessa jornada que é um curso de mestrado.

Aos membros do GRINTEQUI, Emanuele, Enderson, Eva, Higor, Imilena, Jemima, Jennifer, João Paulo, Kennedy, Liz, Luana, Lucas, Nazareno, Paloma, Patrick, Simão, Vanderly e demais, foi um prazer participar desse grupo de pesquisa, me senti bem recebido e querido, obrigado por tudo.

Aos colegas da pós-graduação em Engenharia Química da UFC, em especial a Macileide, sem vocês essa jornada teria sido muito mais difícil. Também agradeço aos professores, e demais indivíduos desta instituição, que atuam para o bom funcionamento da universidade pública.

À duas pessoas importantes que na concretização deste trabalho e desta jornada. A Mariana, que sempre foi um apoio desde o início me abrigoando, ouvindo e ajuda no que fosse possível ao seu alcance, muito obrigado. A Gabriel por ter me auxiliando em aspectos que eu nem sabiam que fossem possíveis de serem auxiliados e solucionados, meu obrigado de coração.

Aos colegas do curso de Compreensão Leitora, em especial a Professora Lilian da Casa de Cultura Inglesa, vocês deixaram o fim dessa jornada mais divertida. Também agradeço aos demais colegas que tive a oportunidade de conhecer em Fortaleza, como Amélia, João Pedro, Allison, entre outros que por algum motivo não citei anteriormente, meu obrigado.

Aos professores participantes da banca examinadora, Professora Maria Valdez, Professor Dr. Tássio e a Professora Dr.<sup>a</sup> Alessandra pelo tempo e pelas valiosas contribuições para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Ao NPL, em especial ao Professor Dr. Murilo por toda ajuda e pela oportunidade de permitir a realização das análises deste trabalho. Também agradeço a Marliete, Jane e Aurélia nos auxílios prestados, foi um prazer trabalhar com vocês.

À Central Analítica-UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos CAPES pela realização das leituras de UV-Vis, em especial a Débora e a Nádia. Ao CENAUREMN/UFC pela realização dos RMN das amostras, em especial ao Professor Dr. Edilberto. Ao LEVM pelas análises de FTIR, em especial ao César. E ao Departamento de Química da UFPI pelas análises de Rancimat, em especial ao Professor Dr. João Sammy.

À Universidade Federal do Ceará por fornecer as condições necessárias para a realização deste trabalho.

À CAPES pelo incentivo através da bolsa, e ao CNPQ e a FUNCAP pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Por que alguns têm que trabalhar, têm que estudar, têm que ralar tanto para chegar nesse bendito lá, e alguns já nascem nesse lá?”  
(Conceição Evaristo).

## RESUMO

O biodiesel é suscetível à oxidação, agravada por luz, oxigênio e calor. Segundo a resolução nº 920/2023 da ANP, a adição de antioxidantes é obrigatória, cabendo à cadeia produtiva escolher compostos que garantam o período de indução (PI) mínimo de 13 h. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo analisar a ação dos antioxidantes butil-hidroxitolueno (BHT), tris(dimetilaminometil)fenol (DMP30) e o Líquido da Casca da Castanha do Caju (LCC) natural na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja (BS100), babaçu (BB100) e blend (BS50:BB50), via oxidação acelerada e não acelerada. Os antioxidantes foram adicionados a 1000 mg·kg<sup>-1</sup>. As amostras seguiram três caminhos distintos, sendo submetidas paralelamente ao Rancimat (oxidação acelerada), conforme a norma EN 14112, a equipamento de bancada (oxidação acelerada) por 14 h a 110 ± 5 °C, com borbulhamento de ar, e ao armazenamento por 180 dias (oxidação não acelerada). A ação dos antioxidantes foi avaliada por Rancimat, FTIR (1620 a 1860 cm<sup>-1</sup>), UV-Vis (200 a 500 nm) e pelos parâmetros de qualidade Índice de Acidez (EN 14104), Índice de Peróxido (AOCS Cd 8-53), Viscosidade Cinemática (ASTM D7042) e Massa Específica (ASTM D4052), por fim, foram realizadas Análises de Variância (ANOVA) e teste de Tukey com os dados obtidos. Os resultados via Rancimat indicaram que todas as amostras contendo DMP30 atenderam ao PI mínimo de 13 h exigido pela RANP nº 920/2023, sendo a ordem de eficiência DMP30 > BHT > LCC. O melhor PI foi observado para a amostra BB100 (26,93 h), seguida de BS100 (19,42 h) e BS50:BB50 (18,27 h). A análise de FTIR não mostrou um padrão de eficiência entre os antioxidantes que permita uma comparação direta com o Rancimat. Em relação às demais análises, o DMP30 superou o BHT, o LCC e as amostras controle, com eficiência igual ao Rancimat, tendo em vista que o DMP30 possui em sua estrutura, aminas aromáticas capazes de inibir produtos de oxidação secundária, apresentando maior eficiência do que antioxidantes fenólicos, como o BHT. Por outro lado, o LCC, composto majoritariamente por ácido anacárdico, pode gerar espécies reativas que favorecem a oxidação das amostras de biodiesel. Portanto, os resultados evidenciam a maior eficiência do DMP30 e a viabilidade de estabelecer protocolos que correlacionem os resultados obtidos pelo Rancimat com métodos alternativos, como UV-Vis, índice de acidez e índice de peróxido, entre outros, para orientar a seleção de novos antioxidantes por meio de protocolos que combinem técnicas acessíveis, reduzindo custos ao priorizar apenas antioxidantes com potencial para aprimorar a estabilidade oxidativa do biodiesel.

**Palavras-chave:** armazenamento; oxidação; antioxidantes; biocombustíveis; protocolo.

## ABSTRACT

Biodiesel is susceptible to oxidation, which is aggravated by light, oxygen, and heat. According to ANP Resolution n° 920/2023, the addition of antioxidants is mandatory, and the production chain is responsible for selecting compounds that ensure a minimum induction period (IP) of 13 h. In this context, this study aimed to evaluate the action of the antioxidants butylated hydroxytoluene (BHT), tris(dimethylaminomethyl)phenol (DMP30), and natural Cashew Nutshell Liquid (CNSL) on the oxidative stability of soybean biodiesel (SB100), babassu biodiesel (BB100), and their blend (SB50:BB50) through accelerated and non-accelerated oxidation. The antioxidants were added at 1000 mg·kg<sup>-1</sup>. The samples followed three distinct paths, simultaneous testing by Rancimat (accelerated oxidation) according to EN 14112, a bench-scale accelerated oxidation system for 14 h at 110 ± 5 °C with air bubbling, and long-term storage for 180 days (non-accelerated oxidation). The antioxidant action was assessed using Rancimat, FTIR (1620–1860 cm<sup>-1</sup>), UV-Vis (200–500 nm), and quality parameters including Acid Index (EN 14104), Peroxide Index (AOCS Cd 8-53), Kinematic Viscosity (ASTM D7042), and Density (ASTM D4052). Finally, Analysis of Variance (ANOVA) and Tukey's test were applied to the collected data. Rancimat results indicated that all samples containing DMP30 met the minimum IP of 13 h required by ANP Resolution n° 920/2023, with the efficiency order being DMP30 > BHT > CNSL. The highest IP was observed for the BB100 sample (26.93 h), followed by SB100 (19.42 h) and the SB50:BB50 blend (18.27 h). FTIR analysis did not reveal a consistent efficiency pattern among antioxidants to allow direct comparison with Rancimat data. Regarding the other analyses, DMP30 outperformed BHT, CNSL, and the control samples, showing efficiency consistent with Rancimat results. This can be attributed to the aromatic amine groups in DMP30, which inhibit secondary oxidation products more effectively than phenolic antioxidants such as BHT. In contrast, CNSL composed mainly of anacardic acid, can generate reactive species that promote biodiesel oxidation. Therefore, the results confirm the superior efficiency of DMP30 and support the feasibility of developing protocols that correlate Rancimat results with alternative methods such as UV-Vis, acid index, and peroxide index, among others. Such protocols would combine accessible techniques to guide the selection of new antioxidants, reducing costs by prioritizing only those with potential to enhance the oxidative stability of biodiesel.

**Keywords:** storage; oxidation; antioxidants; biofuels; protocol.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Reação de transesterificação alcalina dos triglicerídeos presentes em matérias-primas oleaginosas .....	24
Figura 2- Matérias-primas usadas na produção de biodiesel, com suas vantagens e desvantagens .....	26
Figura 3 – Representação esquemática do funcionamento do Rancimat .....	29
Figura 4 - Mecanismo de oxidação do biodiesel por ação de um radical R .....	30
Figura 5 – Representação esquemática da metodologia experimental adotada.....	34
Figura 6 – Representação esquemática da síntese do biodiesel.....	35
Figura 7 - Sistema de bancada para oxidação acelerada de amostras de biodiesel .....	39
Figura 8 - Amostras de biodiesel com e sem antioxidantes armazenadas por 180 dias .....	40
Figura 9 - Espectro de RMN <sup>1</sup> H do biodiesel de soja (BS100) com identificação dos principais sinais característicos (CDCl <sub>3</sub> , 500 MHz; Sinal: δ, ppm).....	47
Figura 10 - Espectro de RMN <sup>1</sup> H do biodiesel de babaçu (BB100) com identificação dos principais sinais característicos (CDCl <sub>3</sub> , 500 MHz; Sinal: δ, ppm).....	48
Figura 11 - Cromatograma do biodiesel de soja (BS100) com identificação dos seus ésteres metílicos (C19(em sol. de hexano), Coluna Polar; Sinal: μV, min).....	49
Figura 12 - Cromatograma do biodiesel de babaçu (BB100) com identificação dos seus ésteres metílicos (C19(em sol. de hexano), Coluna Polar; Sinal: μV, min).....	50
Figura 13- Cromatograma qualitativo do BS100 e BB100 com identificação dos seus ésteres metílicos de ácidos graxos (Coluna Apolar; Sinal: % abundância relativa, min)....	51
Figura 14 – Resultados do teste Rancimat para BS100 com e sem adição de antioxidantes ...	55
Figura 15 – Resultados do teste Rancimat para BB100 com e sem adição de antioxidantes...	56
Figura 16 – Resultados do teste Rancimat para BS50:BB50 com e sem adição de antioxidantes .....	57
Figura 17 – Absorbância máxima (200 – 500 nm) do biodiesel de soja (BS100) com e sem antioxidantes durante o armazenamento de 180 dias (oxidação não acelerada).....	65
Figura 18 – Absorbância máxima (200 – 500 nm) do biodiesel de babaçu (BB100) com e sem	

antioxidantes durante o armazenamento de 180 dias (oxidação não acelerada).....	66
Figura 19 – Absorbância máxima (200 – 500 nm) do blend de biodiesel de soja e babaçu (BS50:BB50) com e sem antioxidantes durante o armazenamento de 180 dias (oxidação não acelerada).....	67
Figura 20 – Absorbância máxima (200 – 500 nm) do biodiesel de soja (BS100) com e sem antioxidantes submetidas ao equipamento de bancada (oxidação acelerada).....	68
Figura 21 – Absorbância máxima (200 – 500 nm) do biodiesel de babaçu (BB100) com e sem antioxidantes submetidas ao equipamento de bancada (oxidação acelerada).....	69
Figura 22 – Absorbância máxima (200 – 500 nm) do blend de biodiesel de soja e babaçu (BS50:BB50) com e sem antioxidantes submetidas ao equipamento de bancada (oxidação acelerada) .....	70
Figura 23 – Resultados do índice de acidez (IA) para o biodiesel de soja (BS100) com e sem antioxidantes durante o armazenamento de 180 dias (oxidação não acelerada).....	73
Figura 24 – Resultados do índice de acidez (IA) para o biodiesel de babaçu (BB100) com e sem antioxidantes durante o armazenamento de 180 dias (oxidação não acelerada).....	74
Figura 25 – Resultados do índice de acidez (IA) para o blend de biodiesel de soja e babaçu (BS50:BB50) com e sem antioxidantes durante o armazenamento de 180 dias (oxidação não acelerada).....	75
Figura 26 – Resultados do índice de acidez (IA) para o biodiesel de soja (BS100) com e sem antioxidantes submetidas ao equipamento de bancada (oxidação acelerada por 14h) .....	76
Figura 27 – Resultados do índice de acidez (IA) para o biodiesel de babaçu (BB100) com e sem antioxidantes submetidas ao equipamento de bancada (oxidação acelerada por 14h) .....	77
Figura 28 – Resultados do índice de acidez (IA) para o blend de biodiesel de soja e biodiesel de babaçu (BS50:BB50) com e sem antioxidantes submetidas ao equipamento de bancada (oxidação acelerada por 14h) .....	78
Figura 29 – Resultados do índice de peróxido (IP) para os biodieseis com e sem antioxidantes (BHT, DMP30, LCC) armazenados (oxidação não acelerada) por 180 dias: a) biodiesel de soja (BS100); b) biodiesel de babaçu (BB100); e c) blend (BS50:BB50)	

.....	81
Figura 30 – Resultados do índice de peróxido (IP) para os biodieseis com e sem antioxidantes submetidos a 14 h de oxidação acelerada em equipamento de bancada: a) biodiesel de soja (BS100); b) biodiesel de babaçu (BB100); e c) blend (BS50:BB50).....	82
Figura 31 – Resultados de viscosidade cinemática dos biodieseis com e sem antioxidantes (BHT, DMP30 e LCC) sob condições de oxidação: (A) armazenamento (oxidação não acelerada): A1) biodiesel de soja (BS100), A2) biodiesel de babaçu (BB100) e A3) blend (BS50:BB50); (B) equipamento de bancada (oxidação acelerada): B1) biodiesel de soja (BS100), B2) biodiesel de babaçu (BB100) e B3) blend (BS50:BB50).....	85
Figura 32 – Resultados de massa específica dos biodieseis com e sem antioxidantes (BHT, DMP30 e LCC) sob condições de oxidação: (A) armazenamento (oxidação não acelerada): A1) biodiesel de soja (BS100), A2) biodiesel de babaçu (BB100) e A3) blend (BS50:BB50); (B) equipamento de bancada (oxidação acelerada): B1) biodiesel de soja (BS100), B2) biodiesel de babaçu (BB100) e B3) blend (BS50:BB50).....	87
Figura 33 – Resultados em conjunto do índice de acidez, índice de peróxido, viscosidade cinemática e massa específica para o biodiesel de babaçu (BB100+DMP30) armazenado (oxidação não acelerada) por 180 dias.....	90
Figura 34 – Resultados em conjunto do índice de acidez, índice de peróxido, viscosidade cinemática e massa específica para o biodiesel de soja (BS100+LCC) armazenado (oxidação não acelerada) por 180 dias.....	91
Figura 35 – Proposta de protocolo de seleção de antioxidantes para estabilidade oxidativa de biodiesel .....	92

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Evolução do teor obrigatório de biodiesel no diesel comercial no Brasil .....	23
Tabela 2- Principais parâmetros de qualidade do biodiesel conforme resolução ANP nº 920/2023 .....	27
Tabela 3 – Antioxidantes, estrutura química e suas propriedades .....	32
Tabela 4 – Nomenclatura das amostras utilizadas na pesquisa .....	37
Tabela 5 – Resultado das caracterizações das amostras de óleo e biodiesel .....	46
Tabela 6 – Resultado das cromatografias gasosas quantitativa e qualitativa das amostras de biodiesel de soja e babaçu .....	52
Tabela 7 – Tempo de indução (PI) e variação na estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel obtidos no teste Rancimat .....	58
Tabela 8 – Tempo de indução (PI) e variação na estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel com e sem PDA obtidos no teste Rancimat .....	61
Tabela 9 – Transmitância mínima na região de $1620 - 1860 \text{ cm}^{-1}$ das amostras de biodiesel, com e sem antioxidante, submetidas ao equipamento de bancada (oxidação acelerada) por 14 h e armazenadas (oxidação não acelerada) por 180 dias .....	63
Tabela 10 – Variações das absorbâncias máximas (200 - 500 nm) das amostras de biodiesel com e sem antioxidantes após 14 h (oxidação acelerada em equipamento de bancada) e 180 dias de armazenamento (oxidação não acelerada) .....	71
Tabela 11 – Mudança do índice de acidez (IA) das amostras de biodiesel de soja (BS100), biodiesel de babaçu (B100) e o blend (BS50:BB50) com e sem antioxidantes (DMP30, BHT, LCC) com 14 h de oxidação acelerada (equipamento de bancada) e após 180 dias de armazenamento (oxidação não acelerada).....	79
Tabela 12 – Mudança do índice de peróxido (IP) das amostras de biodiesel soja (BS100), biodiesel de babaçu (BB100) e blend (BS50:BB50) com e sem antioxidantes (BHT, DMP30 e LCC) submetidas a oxidação acelerada por 14 h em equipamento de bancada e armazenadas por 180 dias (oxidação não acelerada) .....	83

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais
BB100	Biodiesel de babaçu 100% puro
BHT	Butil hidroxitolueno
BS100	Biodiesel de soja 100% puro
BS50:BB50	Blend com 50% de biodiesel de soja e 50% de biodiesel de babaçu
CG	Cromatografia Gasosa
DMP30	Tris(dimetilaminometil)fenol
EN	Norma Europeia
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
IA	Índice de Acidez
IP	índice de Peróxido
LCC	Líquido da castanha de caju
PI	Período de indução
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
RANP	Resolução ANP
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>21</b>
2.1 Objetivo geral.....	21
2.1 Objetivos específicos.....	21
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>22</b>
3.1 Biodiesel na matriz energética brasileira .....	22
3.2 Produção, matérias-primas e caracterização do biodiesel.....	23
3.3 Parâmetros de qualidade e regulamentação do biodiesel no Brasil.....	27
3.4 Estabilidade oxidativa do biodiesel.....	28
3.5 Mecanismos de oxidação do biodiesel.....	30
3.6 Antioxidantes e a qualidade do biodiesel.....	31
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>34</b>
4.1 Produção de Biodiesel .....	35
4.1.1 Síntese dos biodieseis.....	35
4.1.2 Formulação do blend.....	37
4.2 Aditivação dos biodieseis.....	37
4.3 Oxidações.....	38
4.3.1 Oxidação por Rancimat.....	38
4.3.2 Oxidação por equipamento de bancada.....	38
4.3.3 Oxidação por armazenamento .....	40
4.4 Análises .....	41
4.4.1 Índice de acidez (IA).....	41
4.4.2 Índice de peróxido (IP).....	41
4.4.3 Viscosidade cinemática e massa específica.....	42
4.4.4 Teor de ésteres.....	42
4.4.4.1 Cromatografia gasosa (C.G) .....	42
4.4.4.2 Ressonância magnética nuclear de próton (RMN <sup>1</sup> H).....	43
4.4.5 Análise por FTIR.....	44
4.4.6 Análise por UV-Vis.....	44
4.4.7 Análise estatística .....	44
4.5 Ferramentas adicionais .....	45
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>46</b>
5.1 Caracterizações das amostras de óleo e biodiesel.....	46
5.2 Estabilidade oxidativa por Rancimat .....	54
5.3 Estabilidade oxidativa por FTIR.....	62

5.4 Estabilidade oxidativa por UV-Vis.....	64
5.4.1 <i>Análise da oxidação durante o armazenamento por UV-Vis</i> .....	65
5.4.2 <i>Análise da oxidação em equipamento de bancada por UV-Vis</i> .....	67
5.4.3 <i>Avaliação da eficiência dos antioxidantes por UV-Vis</i> .....	70
5.5 Estabilidade oxidativa por índice de acidez (IA) .....	72
5.5.1 <i>Análise da oxidação durante o armazenamento por índice de acidez</i> .....	72
5.5.2 <i>Análise da oxidação em equipamento de bancada por índice de acidez</i> .....	75
5.5.3 <i>Avaliação da eficiência dos antioxidantes por índice de acidez</i> .....	78
5.6 Estabilidade oxidativa por índice de peróxido (IP) .....	80
5.6.1 <i>Análise da oxidação durante o armazenamento por índice de peróxido</i> .....	81
5.6.2 <i>Análise da oxidação em equipamento de bancada por índice de peróxido</i> .....	82
5.6.3 <i>Avaliação da eficiência dos antioxidantes por índice de peróxido</i> .....	83
5.7 Estabilidade oxidativa por viscosidade cinemática e massa específica.....	84
5.7.1 <i>Análise da oxidação em equipamento de bancada e durante o armazenamento por viscosidade cinemática</i> .....	85
5.7.2 <i>Análise da oxidação em equipamento de bancada e durante o armazenamento por massa específica</i> .....	86
5.7.3 <i>Avaliação da eficiência dos antioxidantes por viscosidade cinemática e massa específica</i> .....	88
5.8 <i>Análise estatística das estabilidades oxidativas por parâmetros de qualidade</i> .....	88
5.9 <i>Protocolo para análise da eficiência de antioxidantes</i> .....	90
6 CONCLUSÃO.....	94
7 PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS .....	95
REFERÊNCIAS .....	96
APÊNDICE A – REAGENTES E MATÉRIAS-PRIMAS.....	106
APÊNDICE B – EQUIPAMENTOS .....	107
APÊNDICE C – INDICE DE ACIDEZ (IA).....	108
APÊNDICE D – INDICE DE PERÓXIDO (IP) .....	109
APÊNDICE E – VISCOSIDADE CINEMÁTICA .....	110
APÊNDICE F – MASSA ESPECÍFICA .....	111
APÊNDICE G – UV-Vis .....	112
APÊNDICE H – FTIR.....	113
APÊNDICE I – CONJUNTOS DE DADOS DOS GRUPOS QUE NÃO APRESENTARAM DIFERENÇAS SIGNIFICATIVAS ENTRE SUAS MÉDIAS .....	114

## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca na produção de biocombustíveis, ocupando a segunda posição mundial em biodiesel e registrando, em 2024, uma produção de 9,07 milhões de metros cúbicos (EPE, 2024). Em 2025, a adição obrigatória de biodiesel ao diesel é de 14%, com previsão de aumento para 20% até 2030 (BiodieselBR, 2025; EPE, 2024). O Brasil é um dos países que melhor implementaram políticas regulatórias, solidificaram sua indústria local e com boa resposta à concorrência estrangeira, obtendo resultados positivos no programa de biocombustíveis, enquanto outros países ainda possuem desafios com fornecimento insuficiente de biocombustíveis e políticas inadequadas (Li *et al.*, 2023; Souza, de *et al.*, 2022).

O biodiesel é produzido a partir de óleos e gorduras, originado de fontes renováveis de biomassa, sendo o substituto ideal do óleo diesel, pois pode ser aplicado direta ou indiretamente em motores de ignição por compressão (Kaisan *et al.*, 2020; Kipkoech *et al.*, 2024). O uso de biodiesel no motor diesel reduz a emissão de óxidos de enxofre, monóxido de carbono, hidrocarbonetos totais, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e material particulado, o que contribui para a sustentabilidade ao reduzir poluentes atmosféricos (Abdul Hakim Shaah *et al.*, 2021; Kipkoech *et al.*, 2024).

As propriedades físicas e químicas do biodiesel, como o poder calorífico, o número de cetano e o ponto de fulgor, tem efeitos diretos sobre os parâmetros de atomização e combustão no desempenho dos motores e as suas emissões, pois podem reduzir a relação custo-benefício do combustível (Xiao *et al.*, 2023). O poder calorífico é uma propriedade fundamental dos combustíveis utilizados em motores, pois está diretamente relacionado à quantidade de energia liberada durante a combustão e, conseqüentemente, à potência gerada pelo motor (Kaisan *et al.*, 2020). O diesel convencional apresenta um poder calorífico de cerca de 43000 kJ/kg, enquanto o biodiesel, dependendo da matéria-prima apresenta valores aproximadamente 7% a 10% menores (Patil *et al.*, 2025). Porém, os valores de cetano e ponto de fulgor são maiores do que o diesel convencional, o que reduz o atraso de ignição e melhora a combustão, além de que proporciona maior segurança no manuseio, transporte e armazenamento (Kaisan *et al.*, 2020).

No entanto, o biodiesel é quimicamente suscetível à oxidação, e fatores como exposição ao ar, luz e altas temperaturas, podem acelerar esse processo, comprometendo sua qualidade. Essa susceptibilidade à degradação oxidativa é um dos obstáculos na comercialização do biodiesel, dificultando a capacidade desse combustível de manter as suas propriedades nos padrões de qualidade, durante um longo tempo de armazenamento.

A oxidação do biodiesel altera sua composição química, formando compostos oxidados que comprometem o desempenho e a durabilidade do motor, enquanto a corrosão ocorre devido à reação do biodiesel com superfícies metálicas acelerando o desgaste dos componentes, torna-se necessário o uso de aditivos específicos. Entre estes aditivos, destacam-se os antioxidantes e anticorrosivos, como a terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e o hidroxitolueno butilado (BHT), que são adicionados ao biodiesel para minimizar esses efeitos (Rangel *et al.*, 2021).

A adição de antioxidantes é essencial para melhorar sua estabilidade oxidativa. Outra estratégia para obter combustíveis de maior qualidade e, conseqüentemente, maior estabilidade oxidativa é a mistura de biodieséis provenientes de diferentes matérias-primas. Essa abordagem promove uma maior diversidade no perfil dos ácidos graxos, como no caso do biodiesel de soja, rico em ácidos graxos de cadeia longa, e do biodiesel de babaçu, predominante em ácidos graxos de cadeia curta. Assim, os blends (misturas) resultantes tendem a apresentar maior estabilidade oxidativa em comparação com as amostras puras, como o biodiesel de soja (Ai, Cho e Mahmud, 2024; Chellappa *et al.*, 2023).

A Resolução nº 920/2023 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) torna obrigatória a adição de antioxidantes ao biodiesel para inibir ou retardar a perda da estabilidade oxidativa ao longo da cadeia produtiva. No entanto, não há exigência quanto aos tipos de antioxidantes usar, apenas uma recomendação de consultar a lista de aditivos da *Association Quality Management Biodiesel* (AGQM) e realizar testes individuais para avaliar o cumprimento dos requisitos de estabilidade oxidativa.

A estabilidade oxidativa do biodiesel é avaliada por meio de testes de oxidação acelerada, que, de acordo com a RANP nº 920/2023, devem ser realizados utilizando o equipamento Rancimat. Embora seja a técnica oficial, apresenta limitações, como a incapacidade de caracterizar ou considerar os materiais insolúveis gerados durante a degradação das amostras, além de seu longo tempo experimental, geralmente superior a 16 horas, e os altos custos de manutenção do equipamento (Longanesi *et al.*, 2022). O método trabalha em uma faixa de temperatura alta e é destrutivo para a amostra. Em aplicações práticas, seria mais vantajoso empregar técnicas analíticas não destrutivas, capazes de fornecer determinações diretas e rápidas de diferentes propriedades do material. Nesse contexto, as técnicas alternativas podem despontar como uma alternativa promissora ou auxiliares (Bussler *et al.*, 2019).

As técnicas alternativas como ressonância magnética nuclear, UV-Vis, fluorescência e até propriedades físico-químicas, como índice de acidez, índice de peróxido, índice de iodo,

viscosidade cinemática e a massa específica, têm sido empregadas como métodos alternativos para avaliar a estabilidade oxidativa (Schaumlöffel *et al.*, 2021).

Na avaliação da estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel contendo antioxidantes, busca-se determinar sua eficácia desses compostos, tarefa que pode ser desafiadora, já que alguns antioxidantes são extremamente eficientes em um tipo de biodiesel, mas apresentam baixa performance em outro. Logo, um antioxidante ideal deve ser altamente eficaz na neutralização de radicais livres e, simultaneamente não desencadear reações adversas (Varatharajan e Pushparani, 2018).

Portanto, diante do exposto, este trabalho tem como propósito propor um protocolo para avaliar a eficiência de antioxidantes sintéticos e naturais na estabilidade oxidativa de diferentes biodieseis, usando as técnicas alternativas ao Rancimat, sendo estas o FTIR, UV-Vis e os parâmetros de qualidade índice de acidez, índice de peróxido, viscosidade cinemática e massa específica. Para contemplar o proposto deste trabalho utilizou-se os antioxidantes sintéticos butil-hidroxituleno (BHT) e tris(dimetilaminometil)fenol (DMP30), e o natural o Líquido da Casca da Castanha do Caju (LCC) em amostras de biodiesel de soja, biodiesel de babaçu e blend submetidas oxidações acelerada e não acelerada.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Analisar a ação dos antioxidantes sintéticos butil-hidroxitulueno (BHT) e tris(dimetilaminometil)fenol (DMP30), e o Líquido da Casca da Castanha do Caju (LCC) natural na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja, biodiesel de babaçu e blend por oxidação acelerada e não acelerada, através do Rancimat e as técnicas alternativas FTIR, UV-Vis e parâmetros de qualidade.

### 2.1 Objetivos específicos

- Sintetizar biodiesel de soja (BS100), biodiesel de babaçu (BB100) e elaborar seus respectivos blend (BS50:BB50);
- Elaborar formulações biodiesel + antioxidante (BHT, DMP30; LCC natural)
- Submeter os biodieseis a oxidação acelerada e não acelerada;
- Diagnosticar a estabilidade oxidativa das amostras via Rancimat, FTIR, UV-Vis e Parâmetros de Qualidade (índice de acidez, índice de peróxido, viscosidade cinemática e massa específica)
- Comparar a estabilidade oxidativa dos biodieseis em diferentes testes de oxidações com diferentes antioxidantes;
- Comparar as eficiências dos antioxidantes em Rancimat e técnicas alternativas;
- Relacionar a eficiência de diferentes antioxidantes no Rancimat, FTIR, UV-Vis e Parâmetros de Qualidade para a definição de protocolo de seleção.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Biodiesel na matriz energética brasileira

Em 2004 foi instituído o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) no Brasil, que criado com o intuito de inserir esse biocombustível, de forma estrategicamente sustentável, na matriz energética nacional. A estrutura do PNPB foi baseada nos pilares econômico, social e ambiental. (ANP, 2023; Knothe *et al.*, 2006).

O pilar econômico visava reduzir a dependência do mercado externo do óleo diesel, pois, embora o Brasil já houvesse alcançado autossuficiência na produção de petróleo, a capacidade de refino nacional não atendia integralmente à demanda interna, o que fazia com que o país importasse esse produto. Logo, o biodiesel obtido a partir de óleos vegetais e gorduras animais, apresentou-se como uma alternativa para mitigar essa dependência e reforçar a segurança energética do país (Ardenghy, 2013; Santos Alves, dos, Belarmino e Padula, 2017).

O pilar social foi centrado na criação do Selo Biocombustível Social, que garante a participação da agricultura familiar na cadeia produtiva do biodiesel no Brasil (MDA, 2023). O selo fomenta o desenvolvimento do mercado de biocombustíveis no país, ao mesmo tempo que garante a inserção de pequenos agricultores nesse processo. Projeções indicavam que cada 1% de substituição do diesel por biodiesel com participação da agricultura familiar poderia gerar cerca de 45 mil postos de trabalho rurais (Barros Ribeiro *et al.*, 2018; Mhetras e Gokhale, 2025).

O pilar ambiental visava alinhar o Brasil às metas globais de descarbonização, tendo em vista que o biodiesel por ser renovável e biodegradável, permite reduzir emissões de gases de efeito estufa, além de diminuir a emissão de enxofre e outros compostos poluentes. Portanto, o biodiesel contribui para aumentar a relevância do Brasil no cenário mundial em relação à produção de energia limpa e metas de descarbonização (Canabarro *et al.*, 2023; Tiburcio, Macêdo e Neto, 2023). Apesar do objetivo do PNPB em diversificar as oleaginosas para a produção de biodiesel, a cadeia produtiva da soja, que já se destacava no mercado nacional, tornou-se dominante, respondendo por mais de 90% da produção de biodiesel (Rodrigues, 2021). Esse predomínio do óleo de soja evidenciou o desafio de conciliar a lógica econômica da monocultura com a visão política de diversidade produtiva (Kunh *et al.*, 2022).

A principal estratégia para expandir o mercado de biodiesel no Brasil foi a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel. A Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, estabeleceu o marco legal dessa adição obrigatória, criando uma demanda de produção do biodiesel e incentivando investimentos no setor (EPE, 2024).

A Tabela 1 contém as mudanças ao longo dos anos e exibe a trajetória das obrigações quanto ao percentual de biodiesel na mistura com o diesel. Inicialmente a mistura era voluntária, com mistura 2% (B2) entre 2005 e 2007, tornando-se obrigatória em 2008. Atualmente, o teor é de 14% (B14), com meta de 15% (B15) prevista para agosto de 2025, segundo deliberação do Conselho Nacional de Política Energética (BiodieselBR, 2025; EPE, 2024).

Tabela 1 - Evolução do teor obrigatório de biodiesel no diesel comercial no Brasil

<b>Período</b>	<b>Resolução</b>	<b>Teor (%)</b>	<b>Observações</b>
2005/2007	Lei nº 11.097/2005	2% (voluntário)	Fase inicial de introdução e teste de mercado.
2008/2013	Lei nº 11.097/2005	2 a 5%	O teor de 2% (B2) tornou-se obrigatório em 2008, e o de 5% (B5) em 2013
2014/2019	Leis e Resoluções CNPE	6 a 11%	Aumento gradual da proporção, passando por B6, B7, B8, B10 e B11.
2020/Atual	Resoluções CNPE	10 a 14%	O teor foi temporariamente reduzido em alguns períodos devido a pressões de preço e oferta, porém foi retomada, chegando a B12, B13 e B14.

Fonte: adaptado de EPE (2024).

O Brasil consolidou-se entre os maiores produtores globais de biodiesel, alcançando, em 2024, uma produção superior a 9 bilhões de litros (BiodieselBR, 2025). Portanto, o biodiesel no Brasil ultrapassa a função de combustível, constituindo-se como instrumento de política pública que integra segurança energética, inclusão social e sustentabilidade ambiental.

### 3.2 Produção, matérias-primas e caracterização do biodiesel

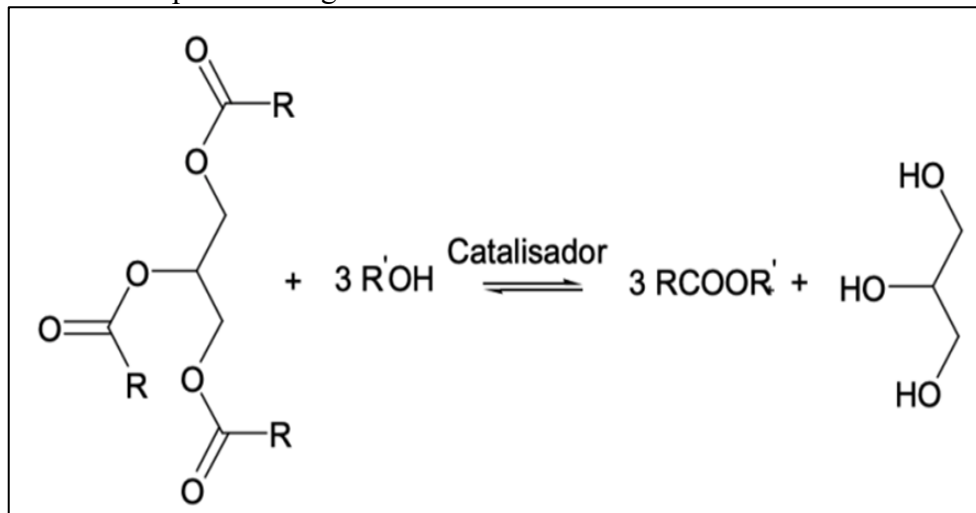
O biodiesel é quimicamente definido como uma mistura de ésteres de ácidos graxos, produzidos a partir de fontes renováveis, como óleos vegetais ou gorduras animais. Em sua forma natural, óleos e gorduras são compostos predominantemente por triglicerídeos, que são moléculas de elevada massa molar e alta viscosidade (Sales *et al.*, 2022).

Logo, o uso direto desses triglicerídeos dessas fontes em motores a diesel modernos é tecnicamente inviável, pois a elevada viscosidade compromete a atomização desse combustível, resultando em combustão incompleta e formação de depósitos, além de incrustações em injetores e câmaras de combustão (Wang *et al.*, 2023).

Para contornar essa limitação, a rota tecnológica predominante em escala industrial é a transesterificação dessas matérias-primas, processo químico que reduz a viscosidade, reduz o índice de acidez, permitindo com que as propriedades físico-químicas do produto fiquem mais próximas às do diesel fóssil (Knothe *et al.*, 2006).

A transesterificação consiste na reação de triglicerídeos com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, geralmente básico ou ácido, sendo que no Brasil, os álcoois mais utilizados são o metanol e o etanol (Ferreira e Furtado, 2025; Wang *et al.*, 2023). A reação de transesterificação está representada na Figura 1.

Figura 1- Reação de transesterificação alcalina dos triglicerídeos presentes em matérias-primas oleaginosas



Fonte: Circunvis e Souza (2022).

A catálise alcalina é a rota predominante na indústria de biodiesel no Brasil e no mundo, sendo baseado no uso de catalisadores como hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), ou metilato de sódio (CH<sub>3</sub>ONa). As principais vantagens dessa rota são a alta velocidade de reação e a elevada eficiência de conversão em condições de temperatura e pressão baixas. No entanto, seu principal inconveniente é a sensibilidade à presença de água e ácidos graxos livres na matéria-prima. Estes reagem com o catalisador alcalino em uma reação de saponificação, formando sabão, o que dificulta a separação do biodiesel e do glicerol, exigindo etapas de lavagem e purificação (Venkatesh *et al.*, 2023).

A catálise ácida utiliza catalisadores como o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), porém sendo mais lenta que a rota alcalina, o que limita seu uso industrial em larga escala (Asadi, Hooper e Lupton, 2016). Porém, não é afetada pela presença dos ácidos graxos livres, já que por essa rota, os catalisadores podem converter também estes em ésteres, geralmente sendo utilizada como etapa de pré-tratamento para matérias-primas de baixa qualidade com alto teor de acidez, como óleos residuais de fritura, antes de prosseguir com a catálise alcalina (Kim *et al.*, 2024; Kolet *et al.*, 2020).

Além catálise alcalina e ácida, outras rotas têm sido pesquisadas para produção de biodiesel, tais como a catálise heterogênea (com catalisadores sólidos), que facilita a separação do catalisador e permite seu reuso (Ahmed *et al.*, 2025).

A catálise enzimática usa enzimas com reações em condições mais suaves e gerando produtos mais específicos, aumentando a seletividade do processo, evitando a formação de produtos indesejados (Silva Sousa, *et al.*, 2025). Porém, embora promissoras, essas tecnologias ainda enfrentam desafios de custo e estabilidade do catalisador para competir com a rota alcalina, que já está consolidada industrialmente (Ao *et al.*, 2023; Cheruvathoor Poulouse *et al.*, 2025).

Quanto às matérias-primas para a produção do biodiesel, a biodiversidade do Brasil oferece várias opções de potenciais para esse fim. Logo, a escolha da matéria-prima é um fator importante nos âmbitos do processo, do custo e, também, das características do biodiesel, especialmente para sua estabilidade oxidativa (Sales *et al.*, 2022). As principais matérias-primas utilizadas no Brasil são o óleo de soja e o sebo bovino, além dos óleos e gorduras residuais (Oliveira, 2016).

O óleo de soja é a principal matéria-prima para o biodiesel no Brasil, tendo em vista que é um dos maiores produtores mundiais deste grão, com infraestrutura logística e industrial já existente para o esmagamento da soja, a extração do seu óleo tornou-se a opção mais econômica e de mais fácil acesso para as usinas de biodiesel, apesar dos esforços iniciais do PNPB para diversificar as fontes (Ferreira e Furtado, 2025; Julio *et al.*, 2022).

O sebo bovino é a segunda fonte lipídica mais utilizada no Brasil, com importante sinergia com a indústria frigorífica, transformando um subproduto de baixo valor em uma matéria-prima energética e agregando valor à cadeia produtiva. Em relação às características de qualidade, o biodiesel de sebo tende a ser mais saturado, o que lhe confere melhor estabilidade à oxidação, porém com propriedades a frio ruins (Kolobeng *et al.*, 2022; Schirmer *et al.*, 2016).

A Figura 2 exibe a diversidade de matérias-primas que podem ser utilizadas na produção do biodiesel.

Figura 2- Matérias-primas usadas na produção de biodiesel, com suas vantagens e desvantagens



Fonte: Oliveira (2016).

O uso de óleos de fritura usados e outras gorduras residuais são uma alternativa de reutilização, que se relacionam com as questões ambientais e econômicas, promovendo o uso desses resíduos poluentes, que poderiam contaminar o meio ambiente (Bakari *et al.*, 2024; Mohanty *et al.*, 2024).

No âmbito econômico, o custo de aquisição dessas matérias-primas é geralmente inferior ao dos óleos não residuais, porém, com o desafio técnico de geralmente conter ácidos graxos livres e outras impurezas, que exigem etapas de pré-tratamento mais robustas e tornam a rota alcalina direta inviável, aumentando o custo econômico do processo (Bakari *et al.*, 2024; López-Yerena *et al.*, 2022; Šánek *et al.*, 2016).

### 3.3 Parâmetros de qualidade e regulamentação do biodiesel no Brasil

Desde a criação do PNPB, a ANP tem emitido resoluções para estabelecer e atualizar os padrões de qualidade do biodiesel, como a Resolução ANP nº 42/2004 e a nº 07/2008, que foram baseadas em referências internacionais, como a ASTM D6751 e a EN 14214, e definiram os primeiros parâmetros obrigatórios para o produto. Ao longo do tempo, os parâmetros de qualidade tornaram-se progressivamente mais rigorosos, visando fortalecer o setor e assegurar a conformidade do biodiesel comercializado (EPE, 2024).

A resolução ANP nº 45/2014 foi principal marco regulatório, consolidando as especificações técnicas para o biodiesel B100 (100% puro) no Brasil. Entretanto, a elevação dos percentuais obrigatórios de mistura e os relatos recorrentes de falhas operacionais, como obstrução de filtros, motivaram uma revisão abrangente da norma. Essas problemáticas resultaram na RANP nº 798/2019, que teve efeitos regulatórios intermediários, tendo em vista que instituiu a obrigatoriedade da adição de antioxidantes ao biodiesel

A resolução ANP nº 920/2023, substituiu totalmente a RANP 45/2014 e estabeleceu padrões mais rigorosos, que abrange 24 parâmetros de qualidade (características físico-químicas), cada uma com um papel específico na garantia do desempenho, segurança e qualidade do biodiesel, preparando o mercado para teores maiores de mistura como o B15 e respondendo a demandas da indústria automotiva e dos distribuidores (Braga e Braga, 2012; EPE, 2024; Leite *et al.*, 2024).

A Tabela 2 resume os parâmetros mais relevantes da Resolução ANP nº 920/2023.

Tabela 2- Principais parâmetros de qualidade do biodiesel conforme resolução ANP nº 920/2023

Parâmetro	Unidade	Limite	Método
Estabilidade à oxidação a 110 °C	horas	mín. 13,0	EN 14112
Teor de Água	mg/kg	máx. 200	EN ISO 12937
Massa Específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	850,0 a 900,0	ASTM D4052
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 5,0	ASTM D445
Índice de Acidez	mg KOH/g	máx. 0,50	EN 14104
Teor de Éster	% massa	mín. 96,5	EN 14103

Fonte: Adaptado da resolução 920/2023 da ANP.

Dentre os parâmetros de qualidade, a estabilidade à oxidação é uma das propriedades mais importantes do biodiesel, pois implica na necessidade de usar aditivos antioxidantes, e que dependem da composição dos ésteres de ácidos graxos para serem eficientes (Bello *et al.*, 2025). Esta composição é gerada diretamente da sua matéria-prima de origem, que podem ser classificados como rica em ésteres de ácidos graxos saturados, ou seja, que não possuem duplas ligações carbono-carbono (C=C) em sua cadeia, como o ácido palmítico, ácido esteárico, e são quimicamente mais estáveis, enquanto os monoinsaturados que possuem uma única dupla ligação C=C como o ácido oleico, e os poli-insaturados que possuem duas ou mais duplas ligações C=C, tendo como exemplos o ácido linoleico com duas duplas ligações, e ácido linolênico com três, que são quimicamente mais instáveis (Bello *et al.*, 2025; Mohammed *et al.*, 2023).

Os problemas de instabilidade oxidativa do biodiesel derivam da insaturação e do número de ligações duplas presentes nas cadeias que os formam, já que as ligações químicas entre os hidrogênios e os carbonos presentes nas duplas ligações, das cadeias carbônicas, são mais fracas, tornando esse hidrogênio suscetível às interações com radicais livres, comprometendo a qualidade do biodiesel. Logo, quanto maior o número de duplas ligações em uma molécula de éster de ácido graxo, mais posições reativas ela possui e mais rapidamente esta molécula se degradará (David e Kopac, 2023; Mohammed *et al.*, 2023).

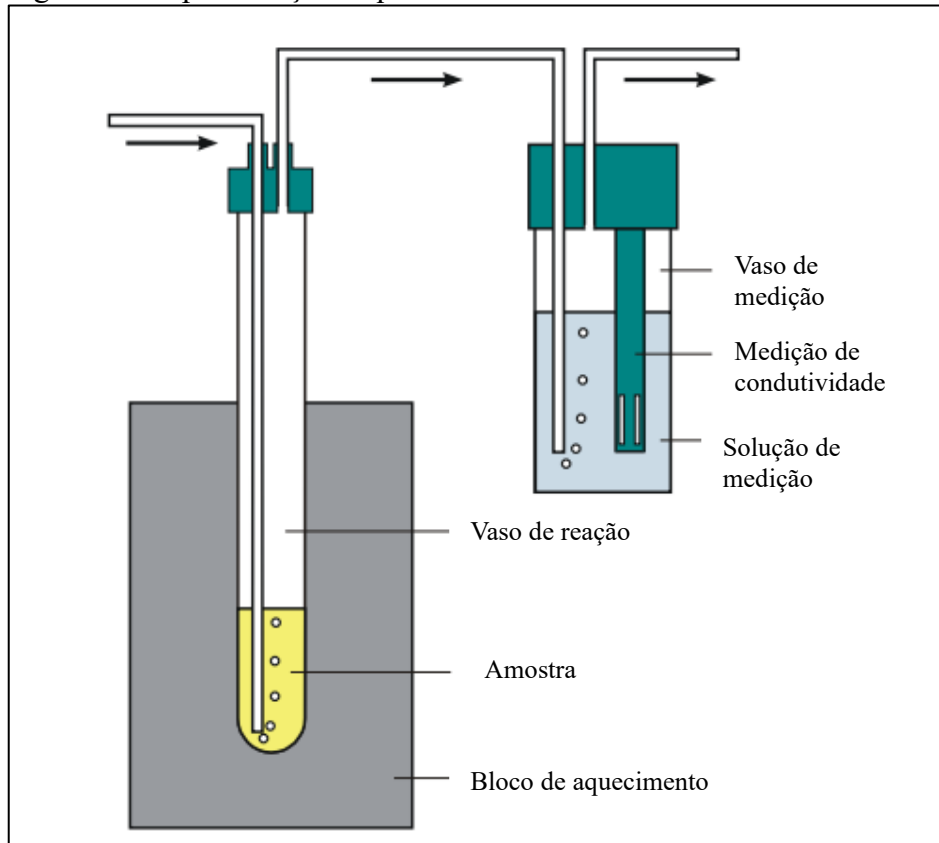
### **3.4 Estabilidade oxidativa do biodiesel**

A estabilidade oxidativa está relacionada com a resistência do biodiesel à degradação na presença de oxigênio e temperatura, sendo que uma baixa estabilidade leva à formação de produtos oxidados como polímeros, compostos ácidos entre outros, causando entupimento de filtros e corrosão nos motores dos veículos (Menezes, de *et al.*, 2022). De acordo com a RANP nº 920/2023, o limite mínimo de estabilidade oxidativa para biodiesel é 13 h pelo método Rancimat, aliado à obrigatoriedade de aditivação, este limite mínimo visa garantir que o combustível mantenha sua integridade durante o armazenamento e uso (David e Kopac, 2023; Valeriano *et al.*, 2024).

O método Rancimat é exemplificado pela Figura 3, sendo padronizado pela norma EN 14112, trata-se de um ensaio de oxidação acelerada, no qual uma amostra de biodiesel de aproximadamente 3 g é mantida a 110 °C em reator de vidro, sob fluxo constante de ar purificado (10 L/h) (Bär *et al.*, 2021). O oxigênio promove reações de oxidação que geram compostos voláteis, principalmente ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como o ácido

fórmico. Esses voláteis são conduzidos pelo fluxo de ar até uma célula contendo água deionizada, onde se dissolvem, aumentando a condutividade elétrica da solução (Bär *et al.*, 2021; Tamilalagan e Singaram, 2019).

Figura 3 – Representação esquemática do funcionamento do Rancimat



Fonte: Adaptado de Metrohm AG, (2009).

Inicialmente pela técnica do Rancimat a condutividade permanece estável, porém, após o fim da ação protetora dos antioxidantes naturais ou adicionados ao biodiesel, a oxidação em cadeia se intensifica, resultando em um aumento abrupto da condutividade. O intervalo entre o início do ensaio e esse ponto de inflexão corresponde ao período de indução, que é o indicador direto da estabilidade oxidativa do biodiesel (Bär *et al.*, 2021; Yahagi *et al.*, 2019).

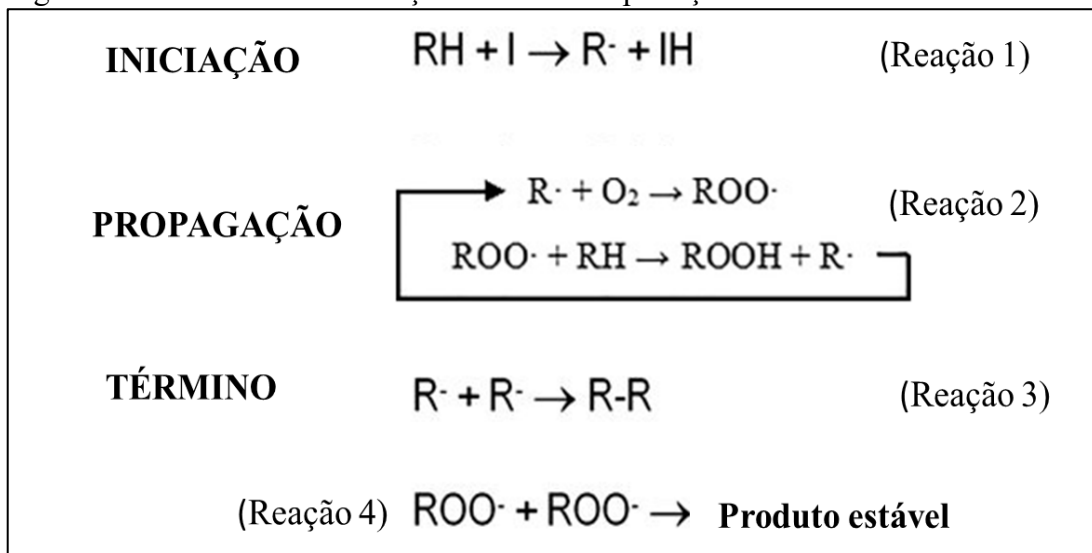
Além do Rancimat, as técnicas PDSC (ASTM D6186) e PetroOXY (ASTM D7545) são frequentemente usadas para avaliar a eficiência de antioxidante na estabilidade oxidativa do biodiesel (Zhou, Xiong e Xu, 2016). Outros métodos analíticos (técnicas alternativas) podem ajudar na análise da estabilidade oxidativa, como cromatografia gasosa para quantificação do teor de éster e de contaminantes e titulação Karl Fischer para determinação do teor de água, além de métodos como índice de acidez e índice de peróxido, UV-Vis, que quantificam produtos formados durante a oxidação do biodiesel (Jain e Sharma, 2010).

As técnicas alternativas podem ser classificadas se avaliam a composição inicial do éster de ácido graxo, os produtos primários e secundários de oxidação, as propriedades físico-química, podendo ser alternativas mais viáveis que o Rancimat para mensurar a estabilidade oxidativa, tendo em vista que esse método apresenta a desvantagem de ter a duração do teste muito longa, que dependerá do tipo de antioxidante e sua sinergia com os tipos de ésteres de ácidos graxos que compõem o biodiesel (Schaumlöffel *et al.*, 2021; Zhou, Xiong e Xu, 2016).

### 3.5 Mecanismos de oxidação do biodiesel

A deterioração do biodiesel ocorre por principalmente pela degradação oxidativa e por degradação hidrolítica, que embora seja relevante, a degradação oxidativa é o caminho que exerce maior impacto sobre a perda de qualidade do biodiesel (Hao *et al.*, 2023; Xin, Imahara e Saka, 2009). O principal mecanismo oxidativo é a autoxidação, sendo um processo espontâneo desencadeado pela exposição do biodiesel ao oxigênio atmosférico e calor (David e Kopac, 2023). O mecanismo de oxidação baseia-se em três etapas que estão esquematizadas na Figura 4.

Figura 4 - Mecanismo de oxidação do biodiesel por ação de um radical R



Fonte: Adaptado de David e Kopac (2023).

Durante a etapa de iniciação ocorre a formação de radicais alquil ( $R\cdot$ ) a partir da saída de hidrogênios alílicos presentes nos ésteres de ácidos graxos insaturados, sendo uma etapa geralmente lenta e induzida por calor, radiação UV ou íons metálicos catalíticos como  $Cu^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ . O radical formado apresenta estabilidade relativa devido à ressonância com a dupla ligação próximo ao radical formado (David e Kopac, 2023; Rangel *et al.*, 2021).

Durante a etapa de propagação o radical alquil ( $R\bullet$ ) formado na etapa de iniciação reage rapidamente com oxigênio molecular ( $O_2$ ) presente no ar, originando radicais peróxil ( $ROO\bullet$ ), que reagiram com hidrogênios de outras moléculas dos ésteres de ácidos graxos insaturado (RH) presente no biodiesel, formando hidroperóxidos ( $ROOH$ ) e gerando mais radicais alquil, mantendo o ciclo até a próxima etapa que é a terminação, quando estes radicais se combinam, formando produtos estáveis e interrompendo o processo oxidativo que estava ocorrendo em cadeia (David e Kopac, 2023; Rangel *et al.*, 2021).

Enquanto degradação hidrolítica (hidrólise), envolve a reação dos ésteres com água proveniente do próprio biodiesel resultante de processos ineficientes de purificação ou durante o seu armazenamento. A hidrólise pode reverter parcialmente a transesterificação e gerando ácidos graxos livres, elevando o índice de acidez, o que pode deixar o biodiesel corrosivo e alterar outros parâmetros de qualidade (Ai, Cho e Mahmud, 2024; David e Kopac, 2023; Sousa, Moura e Moura, 2021). Essas modificações podem levar o produto a ultrapassar os limites estabelecidos pela RANP n° 920/2023, comprometendo sua conformidade regulatória.

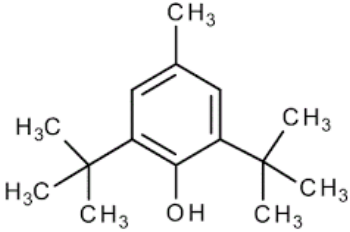
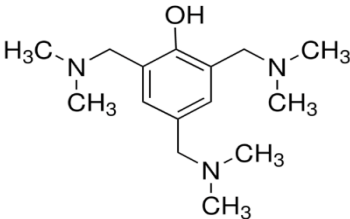
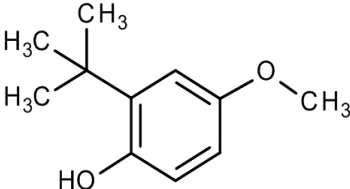
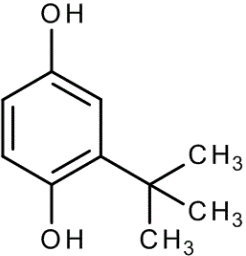
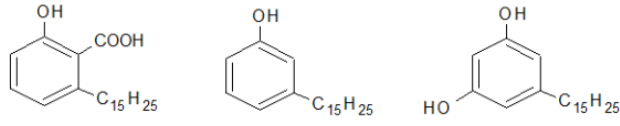
Diante disso, torna-se importante a garantia da estabilidade oxidativa do biodiesel para a sua utilização em larga escala. Nesse contexto, a aplicação de aditivos antioxidantes como o BHT, TBHQ, DMP30 entre outros surge como a estratégia central e obrigatória para mitigar os processos de degradação e manter a qualidade deste biocombustível (Cui *et al.*, 2024; Sousa, Moura e Moura, 2021).

### **3.6 Antioxidantes e a qualidade do biodiesel**

Os antioxidantes utilizados para aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel podem ser classificados como sintéticos ou naturais com base em sua origem (Jemima Romola *et al.*, 2021). Os antioxidantes sintéticos são produzidos industrialmente e caracterizam-se por sua alta eficiência, custo relativamente baixo e pureza controlada, sendo que os mais comuns são os fenólicos, pois aumentam a estabilidade e solubilidade em meios apolares, enquanto os antioxidantes naturais são aquelas substâncias que são encontradas principalmente em plantas, como óleos vegetais e folhas (Jaafar *et al.*, 2025; Zhong *et al.*, 2025).

O mecanismo de ação mais importante para os antioxidantes é o de “sequestro” de radicais livres. O antioxidante doa seu átomo de hidrogênio ao radical peróxil de forma muito mais rápida do que uma molécula de éster (Varatharajan e Pushparani, 2018). A Tabela 3 apresenta alguns antioxidantes, suas estruturas e propriedades.

Tabela 3 – Antioxidantes, estrutura química e suas propriedades

Antioxidante	Estrutura Química	Fórmula Molecular	Principais características
Butil-hidroxitolueno (BHT)		$C_{15}H_{24}O$	Amplamente utilizado, em produtos alimentícios. Os grupos terc-butil fornecem estabilidade ao radical fenoxil (Braga <i>et al.</i> , 2024; Domingos <i>et al.</i> , 2007).
2,4,6-Tris(dimetilaminometil)fenol (DMP-30)		$C_{15}H_{27}N_3O$	Aplicações químicas como cura de resinas epóxi e outras aplicações (Braga <i>et al.</i> , 2024; Severo <i>et al.</i> , 2022).
Butil-hidroxi-anisol (BHA)		$C_{11}H_{16}O_2$	Frequentemente usado em sinergia com BHT. O grupo metóxi influencia a reatividade do anel (Domingos <i>et al.</i> , 2007).
Terc-butil-hidroquinona (TBHQ)		$C_{10}H_{14}O_2$	Eficaz em altas concentrações. A presença de duas hidroxilas aumenta sua capacidade antioxidante (Squizzato, Richter e Munoz, 2019).
Líquido da Casca da Castanha do Caju (LCC)	 <p>Ác. anacárdico      Cardanol      Cardol</p>		Os cardanóis são os principais constituintes do LCC, com atividade antioxidante, sendo usado geralmente nas indústrias nutracêuticas e farmacêuticas (Andrade <i>et al.</i> , 2011).

Fonte: elaborada pelo autor.

Quanto aos antioxidantes naturais, muitas pesquisas são feitas visando encontrar compostos naturalmente, mas que tenham estruturas semelhantes à dos antioxidantes sintéticos (Dorosh *et al.*, 2023). Dentre esses compostos, pode-se citar os tocoferóis (vitamina E), que são os antioxidantes naturais mais conhecidos, presentes na maioria dos óleos vegetais, tem-se também Neem (*Azadirachta indica*,) uma planta conhecida por suas propriedades inseticidas, cujos extratos também apresentam potente ação antioxidante (Nina Patel, Knabel e Speiser, 2024; Ouerfelli *et al.*, 2019; Pereira *et al.*, 2022).

Os resíduos agroindustriais, como cascas e folhas resíduos de poda, têm sido investigados como fontes de baixo custo para a extração de antioxidantes, pois demonstram potencial para estabilizar biodiesel de óleo de soja, sebo bovino e de outras matérias-primas (Fierascu *et al.*, 2019; Yaashikaa, Senthil Kumar e Varjani, 2022).

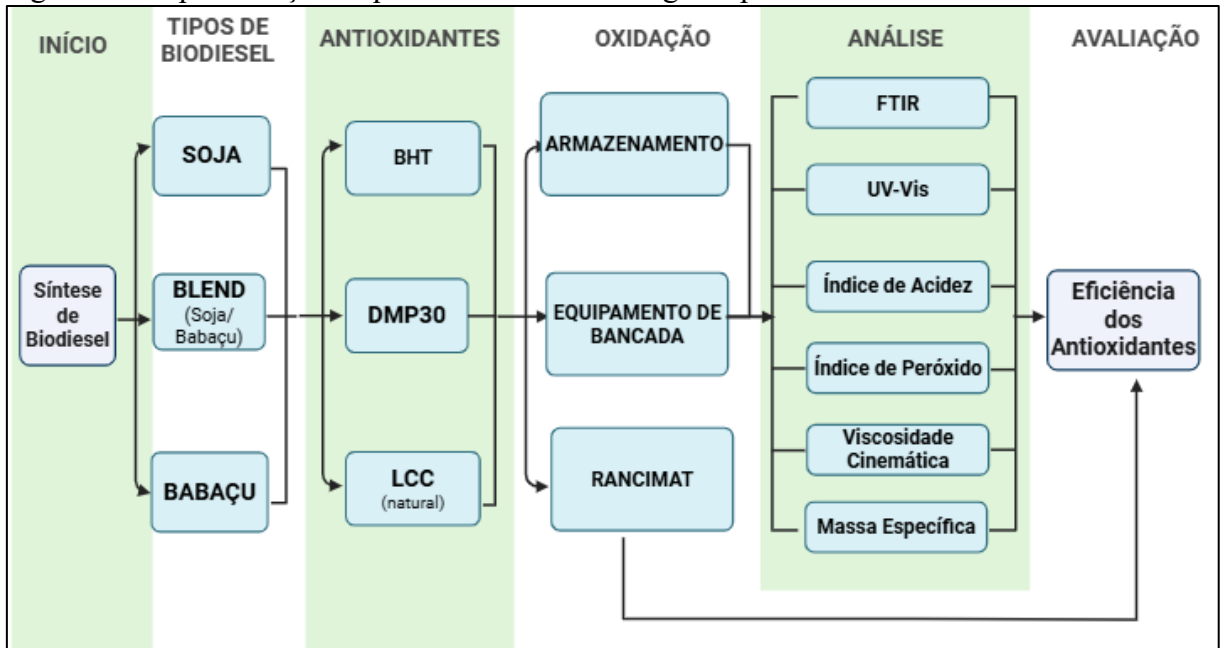
Uma estratégia para aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel é o uso de misturas de antioxidantes, onde o efeito combinado de dois ou mais aditivos é maior que seus efeitos individuais, (Hwang e Winkler-Moser, 2017; Sazhina *et al.*, 2018). Porém, o presente trabalho tem como foco testar a eficiência de três antioxidantes (BHT, DMP30, LCC) separadamente, que são de origens e classes químicas diferentes, que serão adicionados em biodieseis (soja e babaçu) distintos para investigar suas interações e efeitos sinérgicos (Braga *et al.*, 2024; Rangel *et al.*, 2021).

Portanto, a consolidação do biodiesel na matriz energética brasileira está diretamente associada ao controle de sua estabilidade oxidativa. A superação dos desafios relacionados à aditivação com antioxidantes é importante para assegurar a conformidade do biodiesel com os parâmetros de qualidade e desempenho, para garantir sua viabilidade como componente estável e sustentável na transição energética do país (Branco *et al.*, 2025).

## 4 METODOLOGIA

A metodologia adotada seguiu o fluxograma apresentado na Figura 5. Enquanto os reagentes e equipamentos utilizados neste trabalho estão descritos nos apêndices A e B.

Figura 5 – Representação esquemática da metodologia experimental adotada



Fonte: elaborada pelo autor.

Inicialmente, foram obtidas em comércio local amostras de óleo refinado de soja e de babaçu para a produção de biodiesel. Após a síntese dos dois tipos de biodiesel, estes foram combinados na proporção de 50% (m/m) para obtenção do blend. As amostras obtidas (biodiesel de soja, biodiesel de babaçu e blend de biodiesel de soja e babaçu) foram caracterizadas quanto ao teor de éster, índice de acidez, massa específica, viscosidade cinemática e estabilidade à oxidação, a fim de verificar se atendiam aos limites estabelecidos pela Resolução ANP nº 920/2023.

Após as caracterizações iniciais, as amostras de biodiesel foram aditivadas com os antioxidantes BHT, DPM30 e LCC. Posteriormente, foram submetidas aos processos de oxidação acelerada (Rancimat e equipamento de bancada) e de oxidação não acelerada (armazenamento). Em seguida, foram realizadas às análises de FTIR, UV-Vis, índice de acidez, índice de peróxido, viscosidade cinemática e massa específica para avaliar a eficiência dos antioxidantes. Por fim, os resultados obtidos foram comparados e propôs-se um protocolo para a seleção de antioxidantes.

## 4.1 Produção de Biodiesel

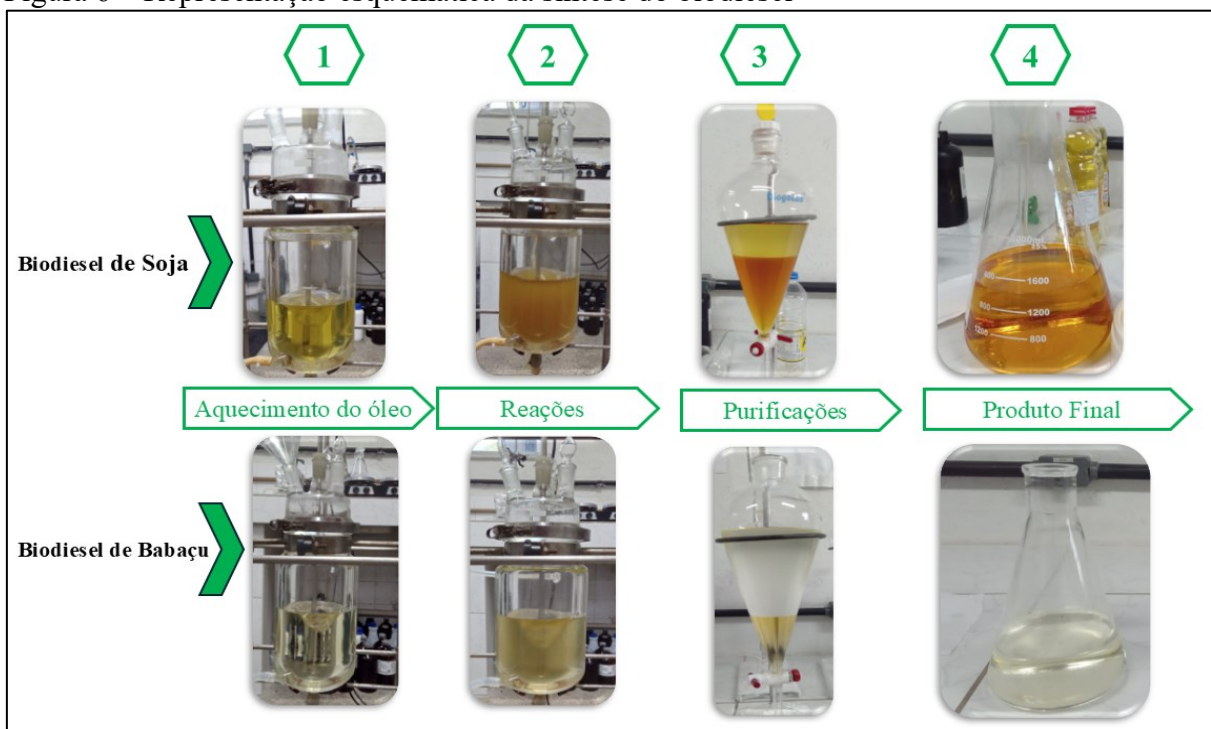
### 4.1.1 Síntese dos biodieseis

As amostras de óleo refinado de soja foram adquiridas em comércio local de Fortaleza – CE, enquanto as amostras de óleo refinado de babaçu foram adquiridas em comércios locais das cidades de São Luís – MA e Teresina – PI.

Antes da síntese do biodiesel (babaçu e soja) é necessário determinar o Índice de Saponificação e o Índice de Acidez das matérias-primas utilizadas, pois estes são importantes parâmetros para quantificar a formação de ácidos graxos na amostra, e são utilizados para calcular a massa de álcool utilizada no processo (Nascimento, 2023). As propriedades físico-químicas dos óleos de soja e babaçu foram analisadas de acordo com os métodos oficiais da AOCS (AOCS, 1998), sendo o Índice de Saponificação descrito pela norma AOCS Cd 3–35 e o Índice de Acidez descrito pela norma AOCS Cd 3d-63. As medidas foram realizadas em triplicata (L. de Souza *et al.*, 2024; Moges e Goud, 2023).

Para a síntese dos biodieseis, seguiu-se a representação esquemática da Figura 6, com metodologia descrita por Braga *et al.* (2024), nas quais os óleos vegetais foram submetidos à reação de transesterificação com álcool metílico em duas etapas, utilizando a rota alcalina em reator batelada, seguida de purificação aquosa.

Figura 6 – Representação esquemática da síntese do biodiesel



Fonte: elaborada pelo autor.

Para iniciar a síntese define-se a quantidade (expressa em gramas) de óleo a ser utilizada na reação. Em seguida, calcula-se, por meio da Equação 1, a massa de álcool metílico necessária. A quantidade de catalisador (hidróxido de potássio) é determinada pela Equação 2.

$$Metanol_{(g)} = 2 * \frac{(IS - IA) \left(\frac{mg}{g}\right) * \acute{O}leo_{(g)} * MM_{metanol} \left(\frac{g}{mol}\right)}{(MM_{KOH} \left(\frac{g}{mol}\right))} * \frac{1(g)}{1000 (mg)} \quad (1)$$

$$KOH_{(g)} = \frac{0,015 * \acute{O}leo (g)}{KOH_{Pureza} (\%)} \quad (2)$$

Onde o IS é índice de saponificação do óleo, IA é o índice de acidez do óleo, enquanto  $MM_{metanol}$  é usado para massa molar do metanol e  $MM_{KOH}$  é usado para massa molar do catalisador. O termo “2” advém da simplificação da razão molar (6:1) entre álcool e óleo e o termo “1g/1000 mg” mantém a análise dimensional consistente.

Concluídos os cálculos, inicia-se os procedimentos para a primeira etapa da síntese do biodiesel, com pré-aquecimento do óleo por 30 minutos sob temperatura de  $60 \pm 5$  °C e agitação de 450 rpm, procede-se o preparo da solução catalisadora (álcool mais catalisador), e após o pré-aquecimento, a solução é inserida no reator em agitação constante. Após 1 h de reação o biodiesel é transferido para funis de separação, culminando na separação dos ésteres e da glicerina.

Após a separação da glicerina é realizada a segunda síntese utilizando uma nova solução catalisadora, preparada com 15% (m/m) de metanol em relação a massa da primeira etapa e 0,5% (m/m) de KOH em relação a massa de óleo utilizada na primeira etapa. O experimento ocorreu da mesma forma que a primeira síntese, em reator de vidro encamisado, conectado a banho termostático e equipado com condensador de refluxo, sob temperatura de  $60 \pm 5$  °C durante 1 h.

Concluída a segunda etapa da síntese, o biodiesel é transferido para funil de separação, permanecendo em repouso por 1 h antes da lavagem (não há mais formação de glicerina). A purificação consistiu na adição de água correspondente a 15% (m/m) da massa inicial de óleo, seguida de agitação e repouso até a separação de fases, com descarte da fase inferior (água e impurezas). Esse procedimento foi repetido até que a água residual apresentasse pH neutro, indicado por fenolftaleína. Por fim, a fase superior foi transferida para balão e submetida a 90 °C, em rotaevaporador, por 30 min.

#### 4.1.2 Formulação do blend

O blend foi produzido utilizando biodiesel de soja (BS100) e biodiesel de babaçu (BB100), sendo considerada uma massa total de 100,0 g para cada mistura na proporção 50% (m/m) para cada tipo de biodiesel. As misturas (BS50:BB50) foram preparadas a temperatura 25 °C, sendo misturadas usando agitador magnético por 20 minutos em recipiente de vidro fechado (Mathiyazhagan, Meenakshi Sundaram e Bupesh, 2022).

#### 4.2 Aditivação dos biodieseis

Após a síntese do biodiesel de soja (BS100), biodiesel de babaçu (BB100) e do blend (BS50:BB50), as amostras foram aditivadas usando os antioxidantes BHT, DMP30 e LCC natural, na concentração de 1000 ppm (1000 mg/kg), tendo em vista que a RANP n° 920/2023 limita a adição a 1200 ppm (1200 mg/kg).

O procedimento consistiu na adição do antioxidante, seguida de agitação por 30 minutos até obter-se homogeneidade entre a amostra e o antioxidante. Ao final, foram obtidas 12 amostras de teste (Tabela 4), resultantes da combinação de três tipos de antioxidantes com três tipos de biodiesel, além das respectivas amostras-controle (sem adição de antioxidante).

Tabela 4 – Nomenclatura das amostras utilizadas na pesquisa

<b>Sigla</b>	<b>Tipo de Biodiesel</b>	<b>Antioxidante</b>
BS100		-
BS100+BHT	Biodiesel de Soja	BHT
BS100+DMP30		DMP30
BS100+LCC		LCC natural
BB100		-
BB100+BHT	Biodiesel de Babaçu	BHT
BB100+DMP30		DMP30
BB100+ LCC		LCC natural
BS50:BB50		
BS50:BB50+BHT	Blend de Biodiesel de Soja e Babaçu	BHT
BS50:BB50+DMP30		DMP30
BS50:BB50+ LCC		LCC natural

Fonte: elaborada pelo autor.

### 4.3 Oxidações

As doze amostras de biodiesel foram divididas em três lotes distintos, para serem submetidas a três condições de oxidação diferentes e posterior comparação da eficiência dos antioxidantes. O primeiro procedimento consistiu na oxidação acelerada tradicional, realizada pelo método Rancimat. O segundo tipo de oxidação também envolveu a oxidação acelerada, porém com a utilização de um equipamento de bancada alternativo, que promove estresse térmico às amostras. Por fim, o terceiro tipo de oxidação correspondeu à oxidação não acelerada, na qual as amostras foram armazenadas por um período de seis meses.

#### 4.3.1 Oxidação por Rancimat

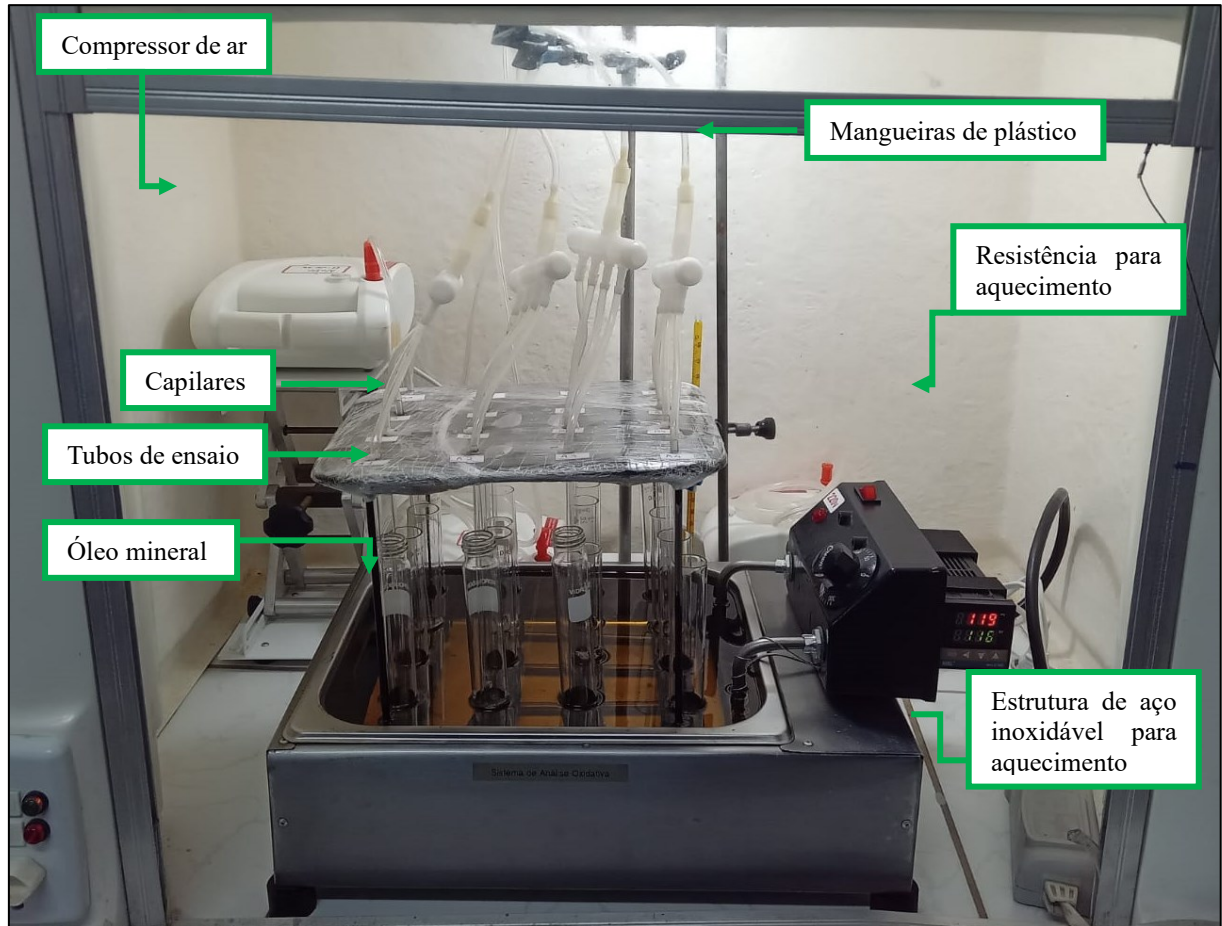
Os testes de estabilidade oxidativa foram realizados utilizando o aparelho Rancimat (893 Professional Biodiesel Rancimat, Metrohm), localizado no Departamento de Química da Universidade Federal do Piauí (UFPI) e no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL) da Universidade Federal do Ceará (UFC). O método segue a norma EN 14112, na qual a amostra é submetida a uma corrente contínua de ar (10 L/h) enquanto permanece aquecida a  $110 \pm 0,9$  °C.

Durante o ensaio, os produtos voláteis de degradação são arrastados pelo fluxo de ar e conduzidos a uma célula contendo água destilada, onde a formação de ácidos orgânicos é monitorada por meio da variação da condutividade elétrica. O tempo decorrido até a ocorrência do aumento acentuado de condutividade corresponde ao período de indução, parâmetro utilizado para expressar a estabilidade oxidativa do biodiesel.

#### 4.3.2 Oxidação por equipamento de bancada

As amostras (BS100, BS100+BHT, BS100+DMP30, BB100, BB100+BHT, BB100+DMP30, BB100+LCC; BS50:BS50, BS50:BS50+BHT, BS50:BS50+DMP30, BS50:BS50+LCC) foram degradadas termicamente em laboratório em um sistema de oxidação acelerado, o qual está representado na Figura 7, com controle de temperatura e banho de óleo mineral (CAS: 8042-47-5).

Figura 7 - Sistema de bancada para oxidação acelerada de amostras de biodiesel



Fonte: elaborada pelo autor.

A estrutura em aço inoxidável possui 16 cavidades para inserção de tubos de vidro, bem como, 16 furos superiores para encaixe das canaletas de vidro, para conectar os tubos ao compressor de ar para borbulhamento com vazão de 6 a 9 L/min.

Os processos de oxidação duraram 14h a temperatura de  $110 \pm 5$  °C e borbulhamento constante, sendo que foram recolhidas três alíquotas, nos tempos de 0h, 7h e 14h, para serem usadas na mensuração (em triplicata) das propriedades do índice de acidez, índice de peróxido, viscosidade cinemática e massa específica, além da análise por UV-Vis e FTIR.

### 4.3.3 Oxidação por armazenamento

As dozes amostras (BS100, BS100+BHT, BS100+DMP30, BB100, BB100+BHT, BB100+DMP30, BB100+LCC; BS50:BS50, BS50:BS50+BHT, BS50:BS50+DMP30, BS50:BS50+LCC) foram submetidas ao armazenamento (Figura 8) em frascos de plásticos âmbar fechados, em condições ambientais de luz e temperatura (25 °C) por 180 dias.

Figura 8 - Amostras de biodiesel com e sem antioxidantes armazenadas por 180 dias



Fonte: elaborado pelo autor.

Ao longo do armazenamento (0 dias; 30 dias; 60 dias; 120 dias; 180 dias) foram coletadas alíquotas das amostras para serem mensuradas as variáveis de índice de acidez, índice de peróxido, massa específica, viscosidade cinemática, além de análise por UV-Vis e FTIR.

## 4.4 Análises

### 4.4.1 Índice de acidez (IA)

O índice de acidez foi realizado em triplicata e calculado através da Equação 3, conforme descrito nas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz e na norma EN 14104. Inicialmente, pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer, ao qual foram adicionados 25 mL de uma solução de éter etílico-álcool etílico (2:1). Em seguida, acrescentaram-se duas gotas do indicador fenolftaleína, e a mistura foi titulada com solução de hidróxido de sódio (0,01 mol/L) padronizada até o surgimento de uma coloração rósea persistente por 30 segundos. Por fim, registrou-se o volume de titulante gasto.

$$\text{Índice de Acidez (mg de KOH/g)} = \frac{V_{(\text{NaOH})} * f * 0,561}{\text{Óleo}_{(g)}} \quad (3)$$

Na Equação 3, V representa o volume de NaOH consumido na titulação, enquanto  $f$  é o fator de correção referente à padronização da solução de NaOH. O valor 0,561 corresponde ao produto da massa molar do KOH (56,1 g/mol) pela concentração da solução de NaOH. Por fim, considera-se a massa de óleo utilizada no cálculo.

### 4.4.2 Índice de peróxido (IP)

O índice de peróxido foi realizado em triplicata e calculado através da Equação 4, conforme descrito pela norma AOCS Official Method Cd 8-53. Foram mensuradas 5 g da amostra em um frasco Erlenmeyer e adicionou-se 30 mL da solução ácido acético-clorofórmio (3:2), agitando até a completa dissolução da amostra. Em seguida, foram adicionados 5 mL de solução saturada de Iodeto de Potássio (KI), e a mistura foi deixada em repouso, protegida da luz, por exatamente um minuto. Após esse tempo, adicionou-se 30 mL de água e a titulação foi realizada com solução de tiosulfato de sódio (0,01 mol/L) até que a coloração amarela estivesse quase desaparecida. Então, adicionou-se 0,5 mL de solução indicadora de amido e a titulação prosseguiu até o completo desaparecimento da coloração azul.

$$\text{Índice de Peróxido (meq/kg de amostra)} = \frac{(A - B) * M * f}{m_{(g)}} \quad (4)$$

Na Equação 4, A representa o volume gasto de Tiosulfato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ); B é o volume gasto de Tiosulfato de Sódio na titulação do branco; M é a concentração da solução de Tiosulfato de Sódio; f é o fator de correção da padronização do Tiosulfato de Sódio; m é a massa de amostra usada.

Este índice quantifica, em miliequivalentes de peróxido (meq/kg de amostra), todas as substâncias como peróxidos ou outros produtos derivados da oxidação de óleos e gorduras, que oxidam o iodeto de potássio em 1000 g da amostra.

#### **4.4.3 Viscosidade cinemática e massa específica**

A massa específica ( $\text{kg/m}^3$ , a 20 °C) e a viscosidade cinemática ( $\text{mm}^2/\text{s}$ , a 40 °C) foram determinadas no Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes (NPL) da Universidade Federal do Ceará (UFC) utilizando o viscodensímetro digital Anton Paar, modelo SVM 3000 Stabinger, conforme a norma ASTM D7042, indicada pela RANP nº 920/2023. Para o procedimento, a amostra foi introduzida em tubo por sucção. As medidas foram realizadas em triplicata, com os resultados obtidos diretamente no visor do equipamento.

#### **4.4.4 Teor de ésteres**

O teor de ésteres permite avaliar a conversão da reação, isto é, a fração de ésteres metílicos formados a partir da transesterificação do óleo vegetal. A Resolução nº 920/2023 da ANP recomenda a aplicação da norma EN 14103, a qual estabelece o procedimento de quantificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) por cromatografia gasosa. Neste estudo, além da técnica convencional, empregou-se também a Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (RMN  $^1\text{H}$ ) como abordagem complementar para a determinação da conversão em ésteres metílicos (Braga *et al.*, 2024; Damasceno *et al.*, 2024).

##### **4.4.4.1 Cromatografia gasosa (C.G)**

A cromatografia foi realizada no Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes (NPL) utilizando um cromatógrafo a gás (CG-FID, modelo GC 450, Varian), equipado com uma coluna CP-Wax 52 CB, que é polar e apresenta fase estacionária de polietileno glicol. As condições experimentais estabelecidas incluíram: temperatura do injetor a 250 °C, temperatura do detector a 280 °C e programação do forno iniciando a 70 °C, com uma taxa de aquecimento

de 5 °C/min até alcançar 240 °C, mantendo essa temperatura por 10 minutos. O gás de arraste utilizado foi nitrogênio, com vazão de 1,0 ml/min.

O procedimento experimental teve início com a pesagem de cada amostra, variando entre 20 e 30 mg, em frascos específicos. Em seguida, 1 ml da solução padrão de heptadecanoato de metila em hexano, com concentração de 2 mg/ml, foi adicionado a cada amostra. Após essa etapa, 1,0 µl do volume das amostras foi injetado no equipamento, e os resultados foram calculados, expressando o percentual de ésteres totais presentes na amostra. O teor de ésteres por cromatografia gasosa foi determinado utilizando-se a Equação 5.

$$\text{Conversão por C. G. (\%)} = \left( \frac{m_p * A_p}{A_p * m_b} \right) * 100 \quad (5)$$

Onde:

$m_p$  é a massa do padrão heptadecanoato de metila;

$A_b$  é a soma das áreas dos picos correspondentes ao biodiesel;

$A_p$  é a área do pico do padrão interno;

$m_b$  é a massa do biodiesel.

#### 4.4.4.2 Ressonância magnética nuclear de próton (RMN <sup>1</sup>H)

Para as análises de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (RMN <sup>1</sup>H), foram dissolvidos cerca de 20 mg de amostra em 0,7 mL de clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>). Os experimentos foram realizados utilizando os espectrômetros Bruker, modelos avance DPX 300, disponíveis no Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN), vinculado à Universidade Federal do Ceará (UFC).

Para avaliação da conversão em ésteres metílicos, analisou-se os sinais correspondentes aos hidrogênios metoxílicos dos ésteres (-CO-O-CH<sub>3</sub>) identificados na região de 3,7 ppm e aos prótons metilênicos α-carbônicos (-CH<sub>2</sub>-CO-O-) entre 2,2 –2,4 ppm. O teor de ésteres por RMN <sup>1</sup>H foi determinado utilizando-se a Equação 6.

$$\text{Conversão por RMN de prótons (\%)} = 100 * \left( \frac{2A}{3B} \right) \quad (6)$$

Onde “A” é a integral da área correspondente aos hidrogênios metoxílicos dos ésteres e “B” é a integral da área dos prótons metilênicos α-carbônicos.

#### ***4.4.5 Análise por FTIR***

As análises por FTIR das amostras submetidas a oxidação acelerada e não acelerada foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC). Utilizou-se um espectrômetro de absorção infravermelho por transformada de Fourier FT-IR VERTEX 70V, da marca Bruker à vácuo. Uma fonte de Global é utilizado para região do infravermelho médio (MIR) munido de detectores piroelétricos DLaTGS para captação de sinais emitidos da amostra.

Este equipamento possui uma fonte de laser HeNe com 633nm de comprimento de onda que permite a calibração do caminho ótico do feixe infravermelho junto aos espelhos do espectrômetro. Este Espectrômetro opera com resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ , 128 scans e divisor de feixe (beam splitter) Wide-range composto por silício que permite sua utilização para medidas na região do médio.

#### ***4.4.6 Análise por UV-Vis***

As análises por UV-Vis das amostras submetidas a oxidação acelerada e não acelerada foram realizadas na Central Analítica do Programa de Pós-graduação em Química (PPGQUIM). As amostras foram diluídas em hexano na concentração de 1000 ppm (1000 mg/kg). Em seguida, foram realizadas varreduras (200 a 500nm) em um espectrofotômetro UV-Vis (modelo UV-2600, SHIMADZU), com velocidade de leitura de 0,2 nm/s.

#### ***4.4.7 Análise estatística***

A Análise de Variância (ANOVA) e o teste de Tukey foram empregados para avaliar a variação das medidas ao longo do tempo de oxidação acelerada e não acelerada para os parâmetros de qualidade (IA, IP, viscosidade cinemática e massa específica). A ANOVA foi feita visando determinar o fator F e o p-valor dos conjuntos de dados de cada análise, para nível de significância de 0,05. Assim, esses dois fatores foram usados para avaliar a hipótese nula ( $H^0$ ), que determina que não há diferença significativa entre as médias dos conjuntos de dados, para cada tempo.

Caso os valores do fator F e do p-valor indiquem a rejeição da hipótese nula, o teste de Tukey foi aplicado, conforme descrito por Tukey (1949). Esse teste possui o objetivo de avaliar quais grupos possuem diferenças significativas ou não. Para isso, os resultados na ANOVA foram usados para calcular a Diferença Mínima Significativa (DMS), de acordo com

a Equação 7. Assim, a diferença das médias de cada grupo foi comparada com o valor da DMS para verificar quais grupos se diferenciaram significativamente entre os dados.

$$DMS = q \cdot \sqrt{\frac{QMR}{n}} \quad (7)$$

Sendo que o valor crítico tabelado do Teste de Tukey, é função do número de réplicas (3, no presente trabalho) e dos graus de liberdade (GL), QMR o quadrado médio dos resíduos e n o número de réplicas. Essa análise foi feita utilizando a ferramenta “Análise de Dados” do Microsoft Excel.

#### **4.5 Ferramentas adicionais**

Durante a elaboração desse trabalho, foram usadas ferramentas de Inteligência Artificial generativa no processo de revisão textual. Esses recursos foram empregados apenas para auxiliar na correção gramatical e coesão, sem interferência no desenvolvimento teórico, na análise dos dados ou na condução da pesquisa. Todos os dados obtidos e suas respectivas interpretações e conclusões são de autoria própria.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados obtidos neste trabalho durante as análises estão detalhados nos apêndices de C a H após as referências.

### 5.1 Caracterizações das amostras de óleo e biodiesel

As caracterizações das amostras foram realizadas em triplicata e os resultados estão apresentados na Tabela 5. As amostras de óleo de soja (OS) e óleo de babaçu (OB) foram caracterizadas em relação ao índice de acidez, massa específica, viscosidade cinemática e estabilidade oxidativa. Enquanto as amostras de biodiesel de soja (BS100), biodiesel de babaçu (BB100) e blend (BS50:BB50) foram caracterizadas através do índice de acidez, massa específica, viscosidade cinemática, estabilidade oxidativa e teor de ésteres, de acordo com a Resolução nº 920 de 2023 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP.

Tabela 5 – Resultado das caracterizações das amostras de óleo e biodiesel

Parâmetros		OS	BS100	OB	BB100	Blend <sup>1</sup>	Limite <sup>2</sup>	Método
Teor de Éster (% massa), mín.	CG <sup>3</sup>	-	86,0	-	93,0	-	96,5	EN 14103
	RMN <sup>4</sup>		97,2	-	98,3			-
Índice de Acidez (mg KOH/g), máx.		0,64	0,37	1,03	0,31	0,47	0,50	EN 14104
Massa Específica (20°C, kg/m <sup>3</sup> )		919,8	881,5	921,6	871,0	876,1	850 a 900	ASTM D4052
Viscosidade Cinemática (40°C, mm <sup>2</sup> /s)		32,19	4,2	28,24	2,8	3,38	3,0 a 5,0	ASTM D7042
Estabilidade à oxidação (110°C, h), mín.		9,21	0,76	4,39	0,40	0,95	13,0	EN 14112

<sup>1</sup>Blend entre BS100 (biodiesel de soja) e BB100 (biodiesel de babaçu) na proporção 50% (m/m);

<sup>2</sup>Limites estabelecidos pela RANP nº 920/2023; <sup>3</sup>CG = Cromatografia Gasosa; <sup>4</sup>RMN = Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN <sup>1</sup>H).

Fonte: elaborada pelo autor.

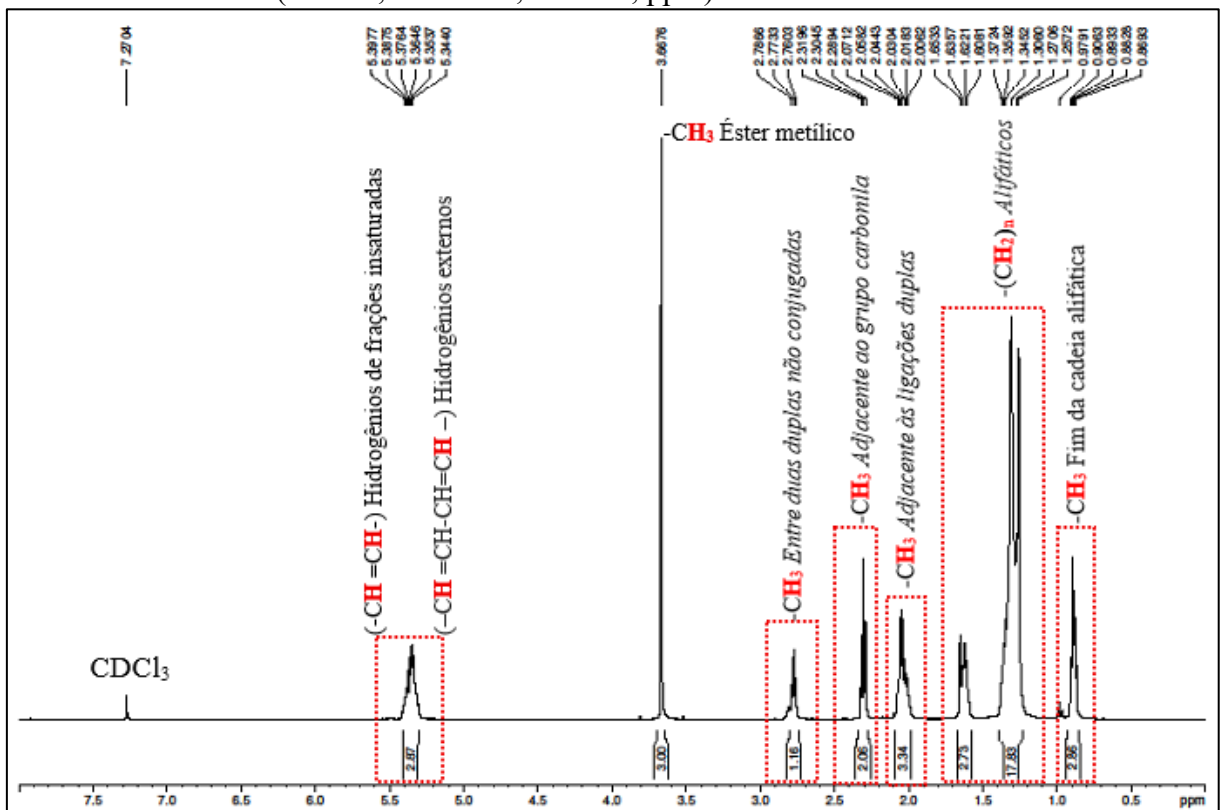
As caracterizações indicaram que as amostras de biodiesel estão em conformidade com os limites estabelecidos pela Resolução ANP nº 920/2023 quanto ao índice de acidez, massa específica. No entanto, o BB100 apresentou viscosidade cinemática abaixo do intervalo exigido

e, em relação à estabilidade à oxidação e teor de ésteres, nenhuma das amostras atingiu o limite mínimo estabelecido.

No entanto, na análise do teor de éster pelo método por RMN de  $^1\text{H}$ , os resultados indicaram conversões de 97,2% para o BS100 e 98,3% para o BB100, valores dentro dos limites estabelecidos, o que pode evidenciar uma alta eficiência da reação de transesterificação metílica. O principal ponto de atenção nesta técnica é a presença de deslocamentos químicos entre 3,6 - 3,7 ppm e 2,2 - 2,4 ppm, correspondentes, respectivamente, ao grupo metílico ( $-\text{CH}_3$ ) e aos prótons metilênicos  $\alpha$ -carbonílicos ( $\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$ ), além da ausência de sinal entre 4,0 e 4,4 ppm, faixa associada aos hidrogênios da glicerina (Braga *et al.*, 2024; Damasceno *et al.*, 2024; Doudin, 2021; Ferreira, Lima e Rial, 2024; Rosset *et al.*, 2011).

A Figura 9 apresenta o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o biodiesel de soja (BS100) usando neste trabalho, com seus respectivos sinais identificados. Além da presença dos deslocamentos químicos entre 3,6 - 3,7 ppm e 2,2 - 2,4 ppm, e da ausência de sinal entre 4,0 e 4,4 ppm, é possível observar se existem deslocamentos que correspondem a outros compostos, como água e ácidos graxos livres (Ferreira, Lima e Rial, 2024).

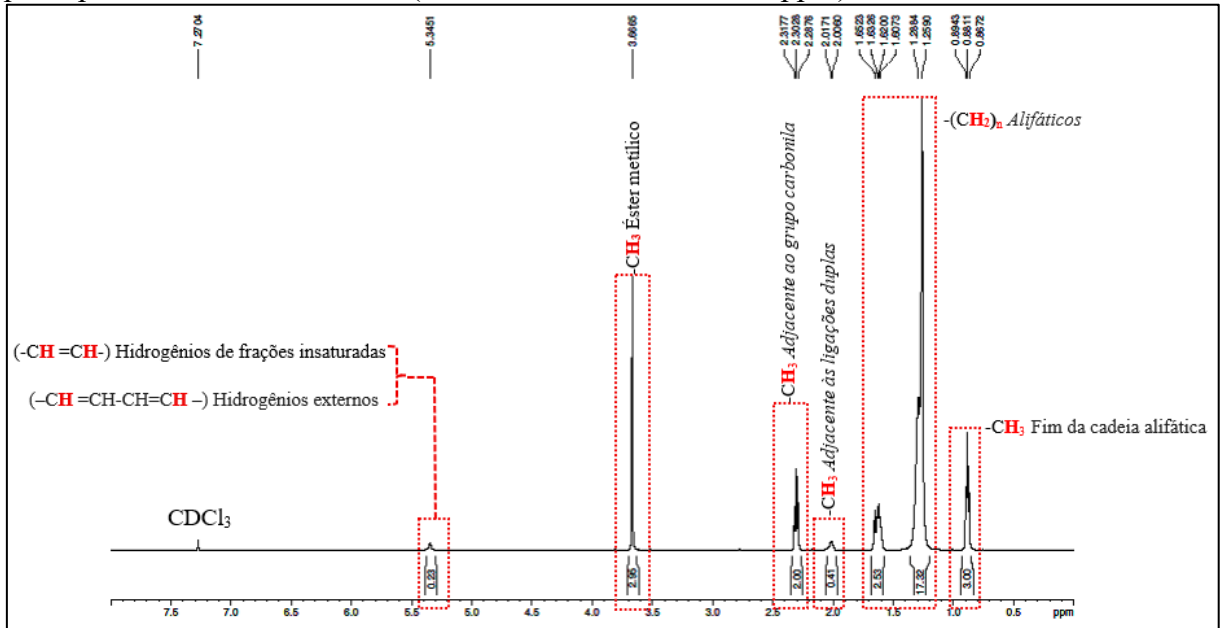
Figura 9 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel de soja (BS100) com identificação dos principais sinais característicos ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz; Sinal:  $\delta$ , ppm)



Fonte: elaborada pelo autor.

Na Figura 10, observa-se o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do biodiesel de babaçu (BB100) e, assim como na Figura 9, são identificados sinais em 3,6 - 3,7 ppm e 2,2 - 2,4 ppm, ausência entre 4,0 e 4,4 ppm.

Figura 10 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel de babaçu (BB100) com identificação dos principais sinais característicos ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz; Sinal:  $\delta$ , ppm)



Fonte: elaborada pelo autor.

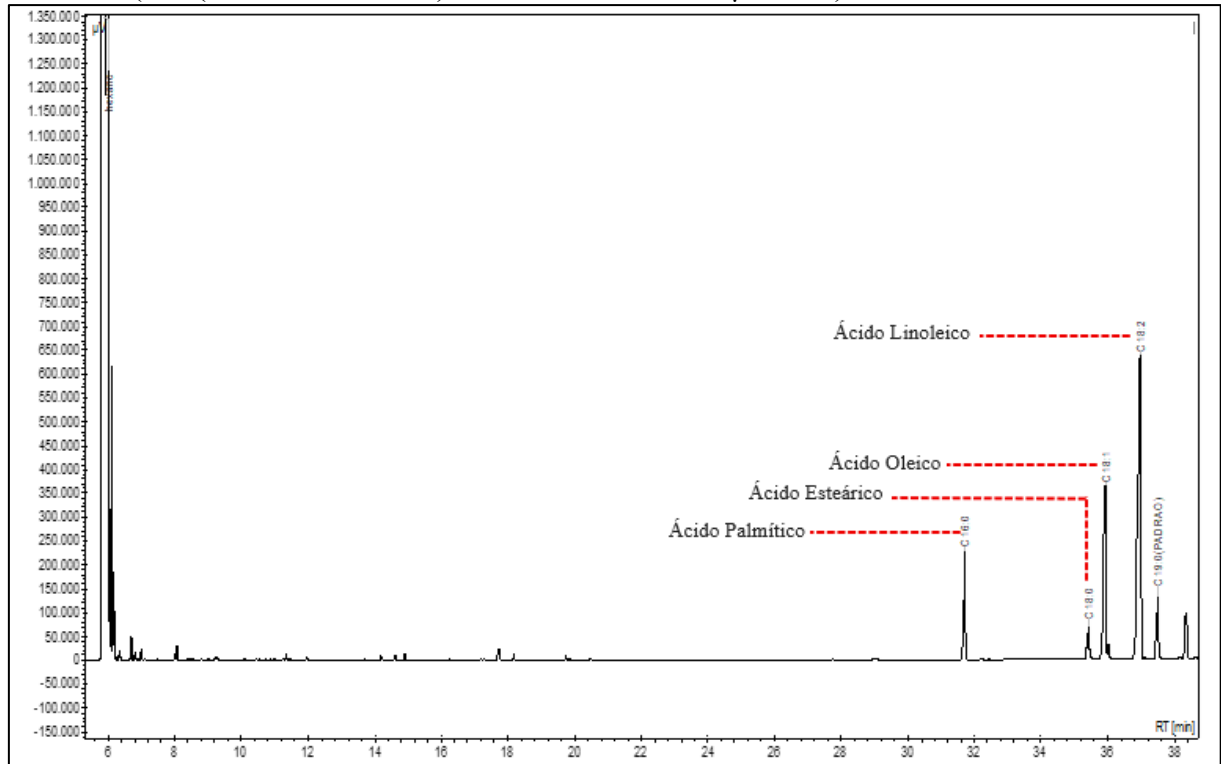
Com os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  obtidos após as reações de transesterificação, observou-se o aumento do sinal em 3,66 ppm ( $\delta = 3,00$  para BS100,  $\delta = 2,96$  para BB100), correspondente ao grupo metílico do éster, o que confirma a conversão dos ácidos graxos em ésteres metílicos. Observa-se também a ausência de deslocamento entre 4,0 - 4,4 ppm e 5,2 - 5,3 ppm, que indicam ausência de glicerina livre nas amostras, uma vez que o biodiesel deve estar com concentrações baixa desse subproduto (0,02% em massa), como recomenda a RANP 920/2023.

Também é possível observar a ausência de deslocamentos químicos entre 4,1 - 4,3 ppm, que correspondem a picos de prótons característicos de monoglicerídeos e diglicerídeos, ou seja, estes devem ter sido convertidos completamente em ésteres metílicos, e ausência de deslocamento em 4,7 ppm, que correspondem a prótons de água, indicando que o processo de purificação aquoso das amostras não deixou resíduo (Ferreira, Lima e Rial, 2024).

Na análise por Cromatografia Gasosa (C.G.), os teores de ésteres indicaram conversões de 86,0% para o BS100 e 93,0% para o BB100, valores abaixo do limite estabelecido ( $\geq 96,5\%$ ) pela RANP n° 920/2023.

A Figura 11 apresenta o cromatograma do biodiesel de soja (BS100), com os seus respectivos ésteres metílicos.

Figura 11 - Cromatograma do biodiesel de soja (BS100) com identificação dos seus ésteres metílicos (C19(em sol. de hexano), Coluna Polar; Sinal:  $\mu\text{V}$ , min)

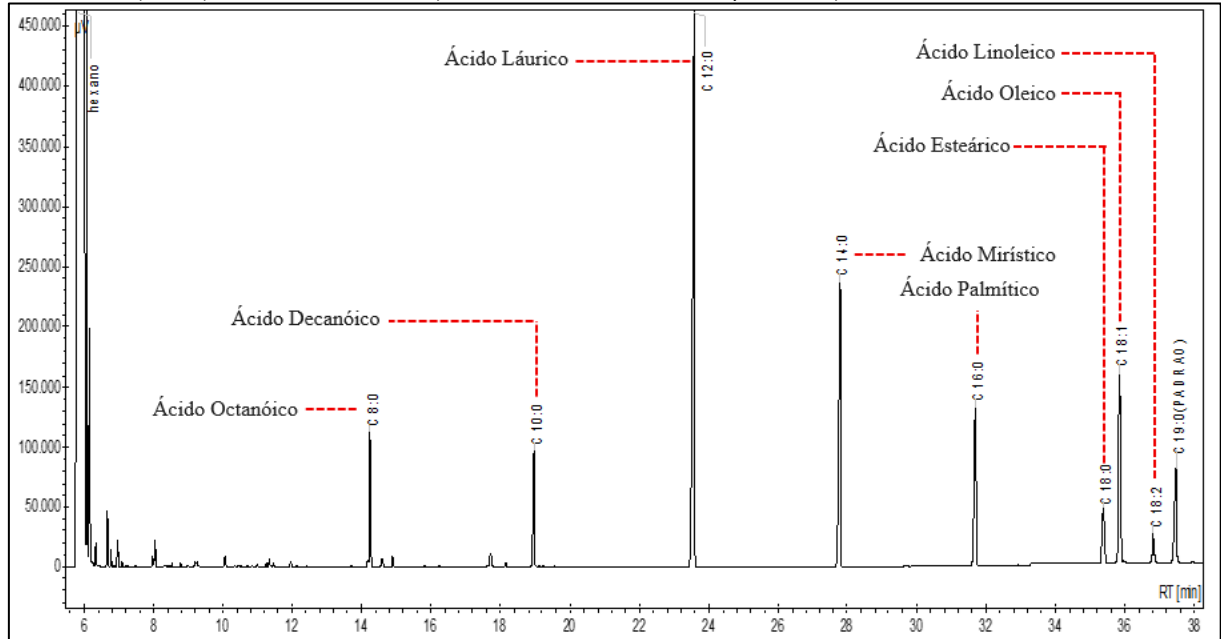


Fonte: elaborada pelo autor.

A partir do cromatograma do BS100 (Figura 11), observou-se os ésteres metílicos dos ácidos graxos C16:0 (Ácido Palmítico; ~11,95%), C18:0 (Ácido Esteárico; ~4,26%), C18:1 (Ácido Oleico; ~23,90%) e C18:2 (Ácido Linoleico; ~59,88%) formados durante a reação de transesterificação do óleo de soja. Na literatura sobre o biodiesel de soja (BS100), há estudos, como os de Nogueira *et al.* (2010) e Mesquita *et al.* (2011), que identificaram ésteres adicionais, além dos observados por este trabalho, utilizando a mesma coluna capilar. Esses autores encontraram os ésteres dos ácidos graxos C18:3 (Ácido Linolênico) e C22:0 (Ácido Docosanoico). Além disso, Mora *et al.* (2024) e McCormick *et al.* (2024) utilizando outras colunas também identificaram o éster C18:3, além dos já encontrados neste trabalho.

A Figura 12 apresenta o cromatograma do biodiesel de babaçu (BB100), com os seus respectivos ésteres metílicos.

Figura 12 - Cromatograma do biodiesel de babaçu (BB100) com identificação dos seus ésteres metílicos (C19(em sol. de hexano), Coluna Polar; Sinal:  $\mu\text{V}$ , min)



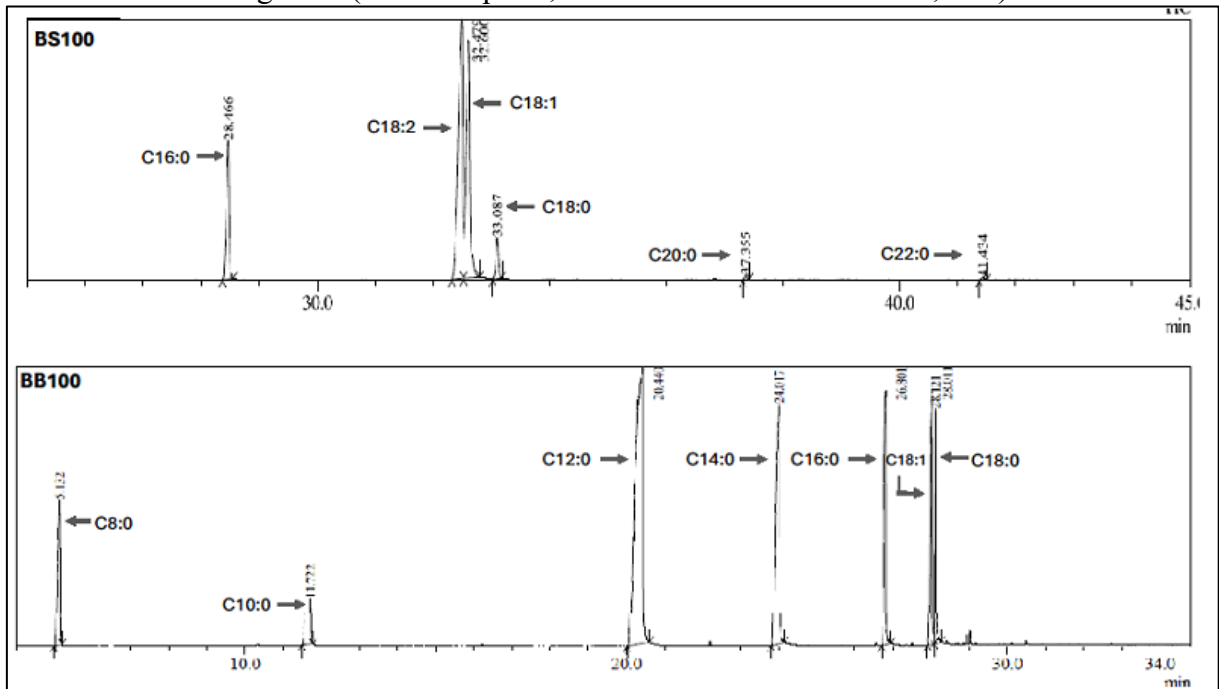
Fonte: elaborada pelo autor.

A partir do cromatograma do BB100 (Figura 12), observou-se os ésteres metílicos dos ácidos graxos C8:0 (Ácido Octanóico; ~5,72%), C10:0 (Ácido Decanóico; ~5,47%), C12:0 (Ácido Láurico; ~45,34%), C14:0 (Ácido Mirístico; ~16,25%), C16:0 (Ácido Palmítico; ~8,95%), C18:0 (Ácido Estearíco; ~3,61%), C18:1 (Ácido Oleico; ~12,64%) e C18:2 (Ácido Linoleico; ~2,01%) formados durante a reação de transesterificação do óleo de babaçu. Na literatura, Nogueira *et al.* (2010) não identificaram os ésteres de C8:0 (Ácido Octanóico) e C18:2 (Ácido Linoleico), enquanto os demais ésteres metílicos encontrados foram os mesmos observados neste estudo. Já Figueredo *et al.* (2020) sob as mesmas condições experimentais, identificou o éster de C6:0 (Ácido Capróico), que não foi encontrado neste trabalho.

Devido à divergência entre os ésteres metílicos identificados na literatura e neste estudo, além de uma conversão inferior ao limite estabelecido pela Resolução ANP nº 920/2023 e diferenças nos valores obtidos pela técnica de RMN  $^1\text{H}$  em relação a CG, foram realizadas novas cromatografias gasosas para identificar os componentes dos biodieseis.

As novas análises cromatográficas foram realizadas utilizando-se cromatógrafo gasoso da marca Shimadzu, modelo QP2010SE plus, empregando-se coluna capilar SH-Rtx-5 (Crossbond 5% diphenyl / 95% dimethyl polysiloxane), o gás de arraste utilizado foi o hélio, com vazão de 1,0 ml/min. Como resultado, foram identificados os picos que estão apresentados na Figura 13 para as duas (BS100 e BB100) amostra.

Figura 13- Cromatograma qualitativo do BS100 e BB100 com identificação dos seus ésteres metílicos de ácidos graxos (Coluna Apolar; Sinal: % abundância relativa, min)



Fonte: elaborada pelo autor.

Através das novas cromatografias (qualitativa), foi possível observar que, para o BS100, além dos ésteres previamente identificados (C16:0, C18:0, C18:1, C18:2), também foram encontrados os ésteres C20:0 (Ácido Eicosanóico) e C22:0 (Ácido Docosanoico). Já para o BB100, além dos ésteres previamente detectados (C8:0, C10:0, C12:0, C14:0, C16:0, C18:0, C18:1, C18:2), não foi identificado o C18:2, ao contrário do que ocorreu na análise anterior.

Observa-se uma divergência (Tabela 6) entre os resultados obtidos pelas cromatografias (quantitativa e qualitativa) gasosas realizadas para ambas as amostras, o que pode ser atribuído ao fato de terem sido conduzidas em equipamentos e condições experimentais distintas. Enquanto na quantitativa o gás de arraste foi nitrogênio, na qualitativa foi o gás hélio, o que impacta na qualidade da análise, além disso, com rampas de aquecimento de forno diferente, mais altas na qualitativa, em comparação com a quantitativa, reduzem o tempo de permanência da amostra na fase líquida, deslocando o equilíbrio para a fase gasosa e acelerando o processo de análise, o que podem contribuir para identificação de mais compostos na qualitativa (Cruz-Hernandez e Destailats, 2009; Silva *et al.*, 2024).

Tabela 6 – Resultado das cromatografias gasosas quantitativa e qualitativa das amostras de biodiesel de soja e babaçu

<b>BB100</b>		<b>BS100</b>	
Quantitativa	Qualitativa	Quantitativa	Qualitativa
-	-	C16:0	C16:0
C8:0	C8:0	C18:0	C18:0
C10:0	C10:0	C18:1	C18:1
C12:0	C12:0	C18:2	C18:2
C14:0	C14:0	-	-
C16:0	C16:0	-	C20:0
C18:0	C18:0	-	C22:0
C18:1	C18:1		
C18:2			

Fonte: elaborada pelo autor.

Ao comparar as condições cromatográficas com as exigidas pela EN 14103:2020, observa-se que, embora a análise quantitativa tenha condições de rampa de aquecimento semelhante a norma, utilizou-se nitrogênio como gás de arraste, solvente do padrão diferente (hexano em vez de tolueno) e sem constatação do teor de umidade abaixo de 0,02% (m/m) para este padrão. Já a análise qualitativa empregou hélio, conforme a norma, e não teve interferência de um padrão.

Considerando que o gás de arraste influencia diretamente o tempo de retenção, os resultados da qualitativa parecem estar mais próximos daqueles que seriam obtidos seguindo-se integralmente os critérios da norma, o que poderia explicar tanto a divergência entre os ésteres identificados nos dois tipos de cromatografia, quanto nos resultados de conversão obtidos via RMN <sup>1</sup>H e CG (Fidelis, 2011).

Ao analisar o que causaria baixas conversões de ácidos graxos em ésteres, fatores como proporção de álcool para óleo, tempo de reação, concentração do catalisador e temperatura da reação influenciam na conversão obtida, o que objetivou-se otimizar neste trabalho seguindo as metodologias de Rangel *et al.* (2021) e Braga *et al.* (2024) em que são realizadas reação com duas etapas reacionais para o aumento da conversão dos óleos em ésteres (Damasceno *et al.*, 2024; Tesfaye Tefera *et al.*, 2024).

Porém, outros fatores como alto índice de acidez e índice de saponificação das matérias primas, que indicam ácidos graxos livres e tendencia a produzir sabão nas amostras tem influência na eficiência da transesterificação, pois formam compostos menos reativos do que os triglicerídeos, como polímeros e dímeros, além de consumir o catalisador e formar emulsões que dificultam purificações (Bekele, Shibeshi e Reshad, 2023; Kumar e Deswal, 2019).

Quanto ao índice de acidez (0,64 mg KOH/g para OS e 1,03 mg KOH/g para OB) e ao índice de saponificação (185,95 mg KOH/g para OS e 250,92 mg KOH/g para OB) dos óleos

deste trabalho, observou-se que os valores são semelhantes aos encontrados na literatura. Além disso, como os óleos utilizados são de origem comercial (refinados), é esperado que contenham antioxidantes em sua composição, o que contribui para a menor degradação oxidativa (Costa *et al.*, 2015; Rovere, Rodrigues e Teleken, 2020; Tofanini, 2004).

Portanto, pode-se inferir que as divergências nos resultados de conversão dos ésteres entre a cromatografia gasosa (CG) e a ressonância magnética nuclear de prótons (RMN  $^1\text{H}$ ) não estão ligadas ao processo de transesterificação, mas às diferenças na sensibilidade e no limite de detecção das técnicas, pois ao comparar-se os resultados das caracterizações dos óleos e seus respectivos biodiesel, observa-se adequações destes a RANP 920/2023, como remoção dos ácidos graxos livres (redução da acidez) e diminuição dos valores de viscosidade e massa específica, o que indica eficiência na conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos (Santos, Vieira e Valentini, 2013).

Os trabalhos de Damasceno *et al.* (2024) e Braga *et al.* (2024), também observaram diferenças nos seus resultados para biodiesel de soja e babaçu ao utilizarem a RMN  $^1\text{H}$  como ferramenta analítica para a determinação da conversão em ésteres metílicos, essas divergências não ultrapassaram 5% em seus resultados, neste trabalho BS100 teve uma diferença de 13,02%, enquanto BB100 ficou com 5,70% de divergência.

Logo, apesar das diferenças em relação aos valores obtidos pela CG, a RMN  $^1\text{H}$  se destaca como uma técnica vantajosa. Seus espectros apresentam sinais intensos em regiões específicas, permitindo não apenas a identificação da conversão, mas também a caracterização do perfil dos ácidos graxos, discriminando entre ácidos saturados e insaturados, o que serve como um indicativo da estabilidade oxidativa. Além disso, a RMN de  $^1\text{H}$  é capaz de detectar a presença de glicerina livre, fornecendo informações sobre a eficiência dos processos de purificação dos biodieseis (Braga *et al.*, 2024; Damasceno *et al.*, 2024).

A viscosidade cinemática do biodiesel de babaçu ficou abaixo da faixa (3,0 a 5,0  $\text{mm}^2/\text{s}$ ) estabelecida pela RANP 920/2023, porém, com resultado (2,8  $\text{mm}^2/\text{s}$ ) igual ao reportado por Rangel *et al.* (2021) e Figueredo *et al.* (2020). Como a viscosidade aumenta com o comprimento da cadeia e o grau de saturação, o biodiesel de babaçu, com sua composição rica em ésteres de ácidos graxos saturados (~85,34%), os quais C8:0, C10:0, C12:0, C14:0, C16:0 e C18:0 foram identificados nas cromatografias, faz este apresentar viscosidade menor que o biodiesel de soja, que é rico em ésteres de ácidos graxos insaturados (~83,78%), os quais C18:1 e C18:2 foram identificados nas cromatografias.

A baixa viscosidade do biodiesel não representa uma grande desvantagem, pois ele geralmente é misturado ao diesel, o que contribui para melhorar esse parâmetro do

biocombustível. Além disso, é possível combinar biodiesel produzido a partir de diferentes matérias-primas com viscosidades distintas para ajustar o valor final.

Observa-se este fato no blend utilizado neste trabalho, pois enquanto o BS100 apresenta viscosidade cinemática de 4,2 mm<sup>2</sup>/s e o BB100 possui 2,8 mm<sup>2</sup>/s, a mistura BS50:BB50 resultou em uma viscosidade intermediária de 3,38 mm<sup>2</sup>/s, reduzindo a viscosidade do primeiro e aumentando a do segundo.

Por fim, em relação a estabilidade oxidativa, já era esperado que as amostras sem aditivos apresentassem baixa estabilidade à oxidação, pois amostras de biodiesel com ausência de aditivo reagem facilmente com o oxigênio, especialmente quando expostos ao calor e ao ar, condições encontradas na técnica Rancimat (Cui *et al.*, 2024).

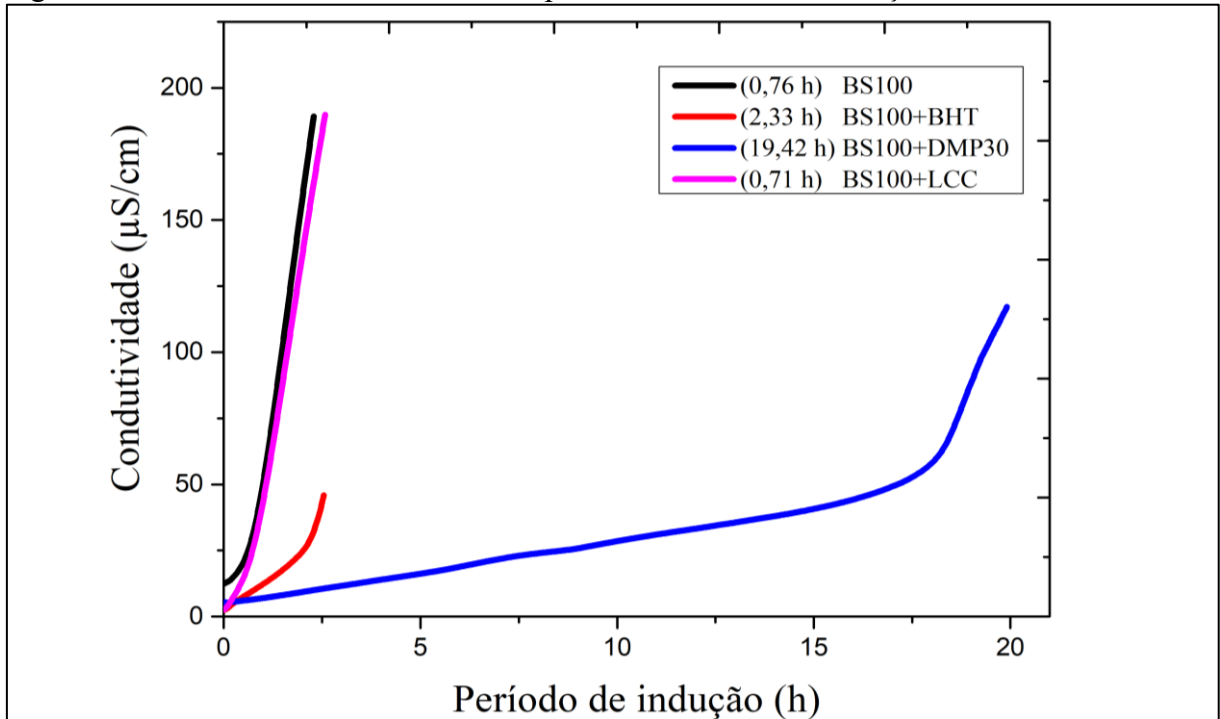
Observa-se também que as amostras de óleos (OS com 9,21 h e OB com 4,39 h) apresentam estabilidades maiores que aos biodiesel (BS100 com 0,76 h e BB100 com 0,40 h), indicando que houve remoção dos antioxidantes que são colocados em óleos comerciais, tendo em vista, que processo de transesterificação não altera a composição de ácidos graxos da matéria-prima. Além disso, também é possível misturar biodieseis insaturados com biodieseis altamente saturados, o que foi feito neste trabalho com blend BS50:BB50, que resultou em um período de indução de 0,95 h, significando uma melhora neste parâmetro (Viegas *et al.*, 2018).

## 5.2 Estabilidade oxidativa por Rancimat

A estabilidade oxidativa por Rancimat é indicada pelo Período de Indução (PI), que corresponde ao momento em que a segunda derivada da curva de condutividade em função do tempo atinge o valor máximo. Os resultados indicam a variação da estabilidade oxidativa das amostras em relação ao PI das amostras sem antioxidantes, apontando se houve aumento ou redução das estabilidades oxidativas.

A Figura 14 apresenta os resultados do Rancimat correspondentes as amostras contendo biodiesel de soja (BS100) com e sem antioxidantes (BHT, DMP30 e LCC natural) e os seus respectivos períodos de indução.

Figura 14 – Resultados do teste Rancimat para BS100 com e sem adição de antioxidantes



Fonte: elaborada pelo autor.

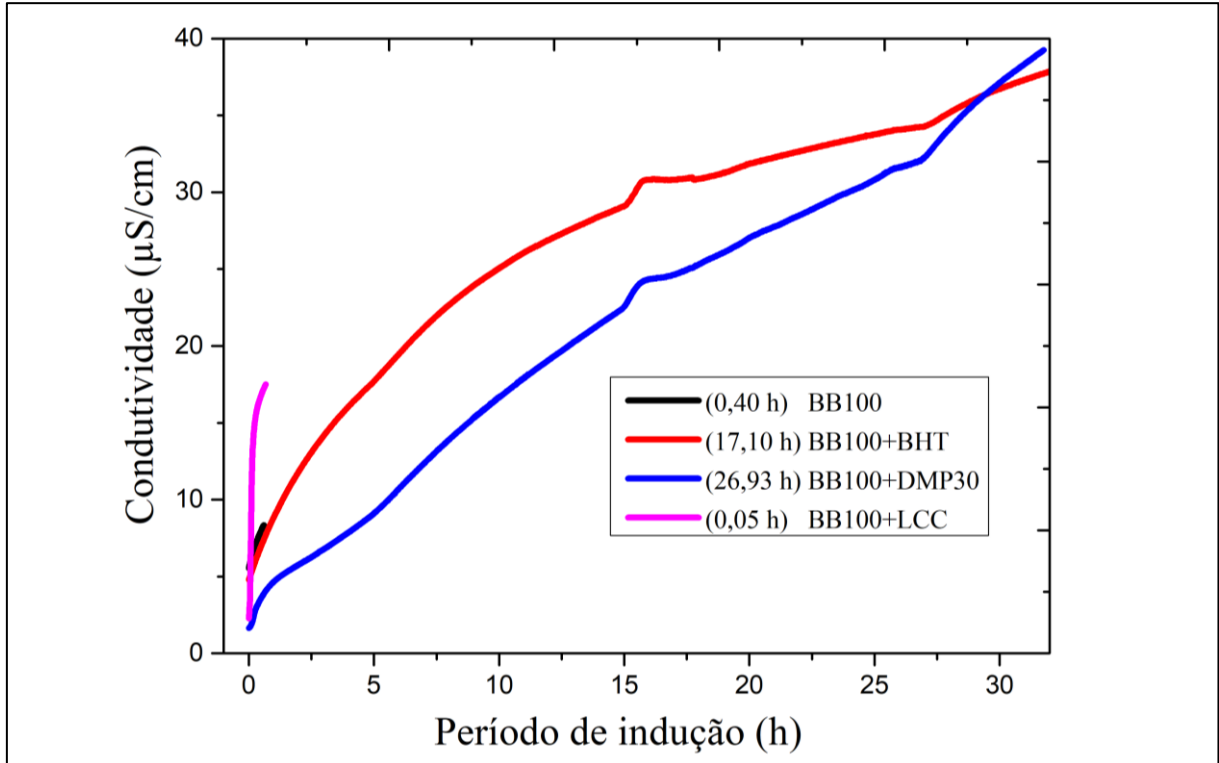
Os resultados apresentados na Figura 14 indicam que o BS100 (sem antioxidante) e as amostras contendo BHT e LCC natural não atingiram o tempo mínimo de indução de 13 horas, conforme estabelecido pela Resolução ANP nº 920/2023. Esses dados evidenciam a alta suscetibilidade do biodiesel à oxidação na ausência de aditivos antioxidantes, bem como a baixa eficiência do LCC como agente estabilizante. Em contraste, a amostra BS100+DMP30 superou (19,42 h) o limite mínimo exigido, demonstrando boa eficiência na melhoria (+2455,26%) da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja.

Em trabalhos como o de Silva *et al.* (2022), ao usar o LCC natural no biodiesel de soja, foi obtido um PI inferior a 5 h, enquanto Silva Araújo *et al.* (2017), também utilizando o LCC natural no biodiesel de soja, observaram que o período de indução aumenta gradativamente com o uso de altas concentrações de LCC, entretanto, as características físico-químicas do biodiesel podem ser comprometidas, mesmo quando este antioxidante é adicionado ao biodiesel em altas concentrações (5000 ppm), como relatado por Lau *et al.* (2022).

Em trabalhos como de Schirmann *et al.* (2019), a estabilidade de biodiesel de soja foi de 6,28 h para o BHT, enquanto Rial *et al.* (2019) relatam que o BHT apresenta maior eficácia na faixa de concentração entre 2000 e 7000 ppm, sendo valores superiores ao permitidos pela ANP, com dosagem máxima de 1200 mg/kg (1200 ppm) e que não foram utilizados neste trabalho.

A Figura 15 apresenta os resultados do Rancimat correspondentes as amostras contendo biodiesel de babaçu (BB100), com e sem antioxidantes (BHT, DMP30 e LCC natural) e os seus respectivos períodos de indução.

Figura 15 – Resultados do teste Rancimat para BB100 com e sem adição de antioxidantes



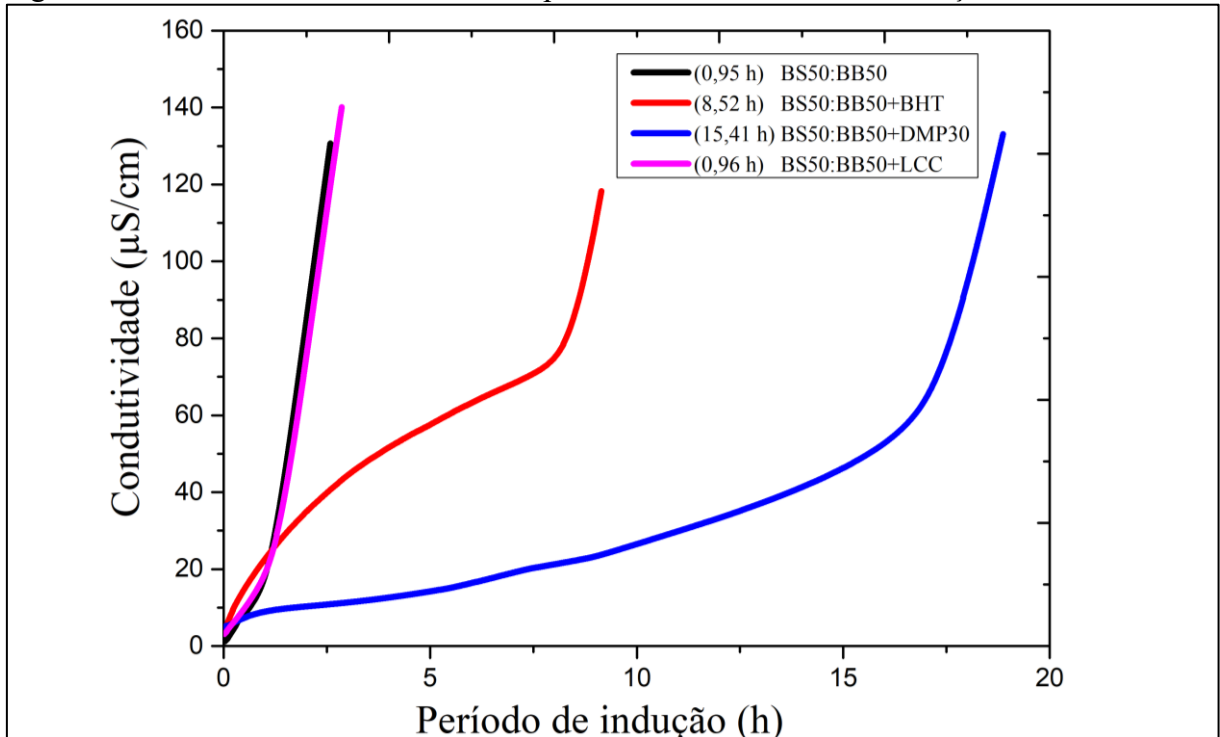
Fonte: elaborada pelo autor.

Os resultados apresentados na Figura 15 indicam que o BB100 (sem antioxidante) e a amostra contendo LCC natural não atingiram o tempo mínimo de indução de 13 horas, conforme estabelecido pela Resolução ANP nº 920/2023, o que indicam assim como para o BS100, a suscetibilidade do biodiesel à oxidação na ausência antioxidantes e do LCC natural de não atender ao período mínimo de indução.

As amostras de BB100+BHT (17,10 h) e BB100+DMP30 (26,93 h) superaram limite mínimo exigido, demonstrando boa eficiência na melhoria da estabilidade oxidativa para o biodiesel de babaçu. O trabalho de Menezes *et al.* (2022b) relata que estabilidade de biodiesel de babaçu foi de 44,65 h ao usar o BHT em 1000 ppm, sendo resultados superiores aos observados neste trabalho.

A Figura 16 apresenta os resultados do Rancimat correspondentes as amostras contendo o blend (mistura) de biodiesel de soja e babaçu (BS50:BB50), com e sem antioxidantes (BHT, DMP30 e LCC natural) e os seus respectivos períodos de indução.

Figura 16 – Resultados do teste Rancimat para BS50:BB50 com e sem adição de antioxidantes



Fonte: elaborada pelo autor.

Os resultados apresentados na Figura 16 indicam que ao misturar BB100 em BS100, formando o blend BS50:BB50, observou-se aumento no período de indução das amostras com redução (5,9%) para o BS50:BB50+DMP30, no entanto, apenas amostras contendo este antioxidante atenderam (15,41 h) o tempo mínimo de indução de 13 horas, conforme estabelecido pela Resolução ANP nº 920/2023.

A Tabela 7 apresenta os resultados do período de indução (PI) de todas as amostras (12 no total) analisadas neste trabalho.

Tabela 7 – Tempo de indução (PI) e variação na estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel obtidos no teste Rancimat

<b>Amostra</b>	<b>Período de Indução (h)</b>	<b>Mudança da Estabilidade (%)</b>
BS100	0,76	-
BS100+BHT	2,33	+206,58%
BS100+DMP30	19,42	+2.455,26%
BS100+LCC	0,71	-6,58%
BB100	0,40	-
BB100+BHT	17,10	+4.175,00%
BB100+DMP30	26,93	+6.632,50%
BB100+ LCC	0,05	-87,50%
BS50:BB50	0,95	-
BS50:BB50+BHT	8,52	+796,84%
BS50:BB50+DMP30	18,27	+1.823,16%
BS50:BB50+ LCC	0,96	+1,05%

Fonte: elaborada pelo autor.

Em relação ao antioxidante LCC natural, observa-se através da Tabela 7, que este reduziu o PI das amostras BS100+LCC e BB100+LCC, causando apenas um leve aumento (1,05%) no BS50:BB50+LCC. Quanto ao efeito no blend, nota-se um aumento de 35,21% (0,96 h) em comparação ao PI de 0,71 h no BS100+LCC.

O LCC natural é composto por ácido anacárdico (~60%–65%), cardol (~15%–20%) e de cardanol (~10%), além de uma pequena porcentagem de outros fenóis e substâncias menos polares (Hamad e Mubofu, 2015). O ácido anacárdico possui baixa estabilidade térmica devido ao grupo carboxílico, quando aquecido (condições do Rancimat) ocorre a descarboxilação formando cardanol, composto com pouca capacidade antioxidante, gerando espécies reativas, como radicais livres, iniciando reações de oxidação nos ésteres metílicos das amostras, formando hidroperóxidos e outros produtos oxidativos (Andrade *et al.*, 2011; Hamad e Mubofu, 2015; Veeramanocharan e Kim, 2024).

Logo, os resultados por Rancimat mostram que o LCC natural não apresentou boas eficiências como aditivo antioxidante nos biodieseis deste trabalho. Contudo, a literatura indica que é possível melhorar sua eficiência por meio de modificações em sua estrutura química, adicionando compostos que estabilizem agentes responsáveis pela decomposição de hidroperóxidos e oxi-radicaís (Figueredo *et al.*, 2020; Rangel *et al.*, 2021; Santos, Dos *et al.*, 2015).

Em relação ao antioxidante BHT, observa-se através da Tabela 7, que ocorreu aumento na estabilidade oxidativa de todas as amostras, porém apenas BB100+BHT superou (17,10 h) o mínimo de PI estabelecido pela RANP 920/2023. Quanto ao efeito no BS50:BB50+BHT, nota-se um aumento de 265,66% (8,52 h) em comparação ao PI de 2,33 h no BS100+BHT. Este antioxidante atua como eliminador de radicais livres, mas não reverte a oxidação já iniciada. O biodiesel de soja (0,37 mg KOH/g) apresentou acidez superior à do biodiesel de babaçu (0,31 mg KOH/g), embora ambas estivessem dentro do limite ( $\leq 0,50$  mg KOH/g). Essa acidez mais elevada pode ter contribuído para estabilidades oxidativas abaixo de 13 h. A formulação do blend (BS50:BB50+BHT) constatou um efeito positivo de misturar um biodiesel menos (BB100+BHT) oxidado a outro mais oxidado (BS100+BHT), resultando em maior eficiência para este antioxidante (Domingos *et al.*, 2007; Madhu *et al.*, 2023; Rial *et al.*, 2019).

O BHT ter apresentado bom ( $\geq 13$  h) resultado apenas no BB100+BHT pode ser explicado por sua maior eficiência em biodieseis com maior presença de ácidos graxos de cadeia curta (Cui *et al.*, 2024; Girardi *et al.*, 2020; Rangel *et al.*, 2021; Varatharajan e Pushparani, 2018). O que pode ser constatado ao comparar a composição das amostras utilizadas neste trabalho, pois, o biodiesel de babaçu apresentou cerca de 45,34% de ésteres de C12:0, 5,72% de C8:0 e 5,47% de C:10, enquanto o biodiesel de soja apresenta aproximadamente 59,88% de ésteres de C18:2 e 23,90% de C18:1.

O maior efeito do BHT em amostras com ácidos graxos de cadeia curta deve-se à menor taxa de formação de radicais livres nesses ésteres, o que permite ao antioxidante neutralizá-los com maior eficiência e prolongar a estabilidade oxidativa das amostras. O BHT atua doando um hidrogênio fenólico para interromper a reação em cadeia. Assim, cresce a capacidade de fornecer hidrogênios aos radicais livres, cuja neutralização depende do equilíbrio entre a taxa de formação desses radicais e a velocidade de atuação do antioxidante (Bouftira, 2023; Mehdizadeh *et al.*, 2019; Nadeem *et al.*, 2015).

Observou-se que com o aumento da proporção de biodiesel de babaçu nas amostras, o PI passou de 2,33 h no BS100+BHT para 8,52 h no BS50:BB50+BHT, representando um aumento de 796,84% na estabilidade oxidativa. Logo, quanto maior a proporção de biodiesel de babaçu, maior a estabilidade conferida por este antioxidante.

Em relação ao antioxidante DMP30, todas as amostras contendo este aditivo atenderam ao período mínimo de indução ( $\leq 13,0$  h), com maior eficiência no BB100+DMP30, com aumento de 6632,50% (26,93 h) no período de indução. Quanto ao efeito no BS50:BB50+DMP30, nota-se uma leve redução de 6,29% (18,27 h) em comparação ao PI de 19,42 h no BS100. Observa-se excelentes resultados para o DMP30, indicando sua boa

eficiência, que pode ser explicada por esse antioxidante possuir em sua estrutura aminas aromáticas, mostrando-se ser um potente inibidor de produtos de oxidação secundária, oferecendo melhor resistência ao calor do que antioxidantes fenólicos, como é o caso do BHT (Braga *et al.*, 2024; Cui *et al.*, 2024; Varatharajan e Pushparani, 2018).

Este antioxidante é mais frequentemente citado em contextos como a cura de resinas epóxi e outras aplicações químicas, como nas pesquisas de Severo *et al.* (2022) e Li *et al.* (2023), já que é mais usado como um catalisador para esse tipo de reação, do que como antioxidante para biodiesel, pois tende a descolorir as amostras, o que foi observado neste trabalho, e causar depósitos no pistão, exigindo dispersantes, elevando custos, o que foi observado neste trabalho (Varatharajan e Pushparani, 2018; Zhao, An e Wang, 2021). No entanto, Braga *et al.* (2024) fez uso desse aditivo com antioxidante de biodiesel de cartámo e obteve um aumento da estabilidade oxidativa em 577% (26,40h), obtendo altas eficiências como observadas neste trabalho.

Logo, outros aditivos da mesma classe do DMP30 (antioxidantes amínicos aromáticos), como Fenilenodiamina (OPD), Tetraetilenopentaamina (TEPA), e N-fenil-1,4-fenilenodiamina (NPPD), devem obter o mesmo comportamento de eficiência, tendo em vista, que essa classe de antioxidantes possui grupos hidroxila muito reativos, que doam hidrogênio para os radicais livres formados durante a oxidação.

Esse processo ajuda a interromper a reação em cadeia e reduz a velocidade da oxidação nos ésteres metílicos (Bai *et al.*, 2025; Rashed *et al.*, 2016). O trabalho de Figueredo *et al.* (2020), usou o PDA (*N, N'*-disec-butyl-*p*-phenylenediamine), um antioxidante amínico aromático e comparou com o antioxidante fenólico sintético (IONOL) e natural (cardanol insaturado) na avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de babaçu, obteve melhor eficiência, até mesmo em baixas concentrações, como 10 ppm (10 mg/kg).

Para efeito de comparação dos resultados obtidos com o DMP30 neste trabalho, realizou-se testes de Rancimat com o PDA nos três tipos biodieséis (BS100+PDA; BB100+PDA; BS50:BB50+PDA) para avaliar se outro antioxidante da mesma classe do DMP30 teria mesma tendência de eficiência. A Tabela 8 contém os resultados do PI para as amostras aditivadas com PDA.

Tabela 8 – Tempo de indução (PI) e variação na estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel com e sem PDA obtidos no teste Rancimat

<b>Amostra</b>	<b>Período de Indução (h)</b>	<b>Mudança da Estabilidade (%)</b>
BS100	0,76	-
BS100+PDA	5,55	+630,26%
BB100	0,40	-
BB100+PDA	42,0	+41.600,00%
BS50:BB50	0,95	-
BS50:BB50+ PDA	14,03	+1.421,74%

Fonte: elaborada pelo autor.

Em relação ao antioxidante PDA, observa-se através da Tabela 8, que este aumentou o PI de todas as amostras, porém o BS100+PD não atingiu o tempo mínimo de 13 h, o que pode ter sido influência da acidez ligeiramente elevada (0,37 mg KOH/g) e composição de ésteres de ácidos graxos insaturados, fator que pode explicar sua baixa eficiência neste biodiesel.

No trabalho de Rangel *et al.* (2021), ao aditivarem biodiesel de óleo residual de fritura com PDA, também obtiveram PI abaixo (11,36 h) do limite, com aumento de 175,06% na estabilidade, menor do que encontrado neste trabalho (+630,26%), sugerindo maior eficiência na amostra aqui abordadas. Quanto ao efeito no BS50:BB50+PDA, observa-se um aumento de 152,79% (14,03 h) em comparação ao PI de 5,55 h do BS100+PDA. Então, a tendência observada do DMP30 (BB100>BS100>BS50:BB50) é parecida com a do PDA (BB100>BS50:BB50>BS100) com boas eficiências nas amostras avaliadas neste trabalho, principalmente as que contém biodiesel de babaçu.

Através dos resultados obtidos por técnica Rancimat, observa-se que o antioxidante DMP30 apresentou as melhores eficiência para o aumento da estabilidade oxidativa. O BHT apenas alcançou o período mínimo de indução para amostras com maior quantidade de biodiesel de babaçu e que o LCC natural não obteve boas eficiências em todas as amostras. A tendência de eficiência geral nos três tipos de amostras é DMP30>BHT>LCC.

Essas tendências podem ser explicadas no caso do LCC natural pela baixa estabilidade do ácido anacárdico que gera produtos reativos e aumentam a oxidação, enquanto o grupo nitroxila do DMP30 pode reagir com vários radicais peroxi (produtos das oxidações) por molécula de antioxidante em um processo cíclico no qual esse grupo é regenerado várias vezes antes de ser degradado, enquanto o BHT pode reagir apenas com dois radicais peróxidos por molécula. O número de grupos doadores influencia a atividade antioxidante, o que significa que os compostos com dois ou três grupos doadores, como é o caso do DMP30, são mais eficazes

como antioxidantes do que os compostos com apenas um grupo como o BHT (Figueredo *et al.*, 2020; Rangel *et al.*, 2021; Vedovatto *et al.*, 2021).

Portanto, por meio das análises de FTIR, UV-Vis e dos parâmetros de qualidade (índice de acidez, índice de peróxido, viscosidade cinemática e a massa específica), espera-se confirmar as mesmas tendências observadas no Rancimat, permitindo estabelecer um protocolo de escolha para analisar a eficiência de antioxidantes na estabilidade do biodiesel.

### 5.3 Estabilidade oxidativa por FTIR

A estabilidade oxidativa por FTIR é indicada a partir da intensidade das bandas carbonílicas, identificada pela transmitância, sendo possível observar a formação de produtos de degradação nos biodieseis. À medida que a oxidação avança, a transmitância em torno de  $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$  diminui, ou seja, quanto menor a transmitância, maior é o grau de oxidação (Araújo *et al.*, 2011).

Na faixa de  $1620\text{--}1860\text{ cm}^{-1}$ , além dos picos correspondentes aos ésteres derivados de ácidos graxos, os produtos de oxidação também apresentam absorvância/transmitância em torno de  $\sim 1728\text{ cm}^{-1}$ , sobrepondo-se à vibração de estiramento em  $1740\text{--}1744\text{ cm}^{-1}$  do grupo carbonila éster presente nos triglicerídeos.

A formação de novas carbonilas gera picos máximos/mínimos entre  $1700$  e  $1740\text{ cm}^{-1}$ , o que provoca um alargamento da banda nessa região (Saifuddin e Refal, 2014). Os valores de transmitância variam conforme a origem do biodiesel, especialmente no caso da oxidação, em que há formação de produtos oxigenados resultantes da degradação das ligações C=C presentes em compostos insaturados (Pinho *et al.*, 2014).

A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos de FTIR para oxidação provocada pelo equipamento de bancada (oxidação acelerada) e pelo armazenamento prolongado (oxidação não acelerada) das amostras de BS100, BB100 e BS50:BB50, sem e com antioxidantes (BHT, DMP30 e LCC natural), além da mudança na transmitância.

Tabela 9 – Transmitância mínima na região de 1620–1860  $\text{cm}^{-1}$  das amostras de biodiesel, com e sem antioxidante, submetidas ao equipamento de bancada (oxidação acelerada) por 14 h e armazenadas (oxidação não acelerada) por 180 dias

<b>Transmitância Mínima (1620 a 1860 <math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>				
<b>Amostra</b>	<b>14 horas</b>	<b>Mudança da Transmitância (%)</b>	<b>180 dias</b>	<b>Mudança da Transmitância (%)</b>
BS100	64,88	-	32,63	-
BS100+BHT	65,86	+1,51%	33,31	+2,08%
BS100+DMP30	64,34	-0,83%	33,15	+1,59%
BS100+LCC	62,61	-3,49%	33,89	+3,86%
BB100	62,74	-	27,31	-
BB100+BHT	63,80	+1,68%	28,49	+4,31%
BB100+DMP30	63,27	+0,84%	27,59	+1,02%
BB100+ LCC	67,54	+7,65%	27,40	+0,37%
BS50:BB50	61,41	-	33,86	-
BS50:BB50+BHT	63,71	+3,74%	30,48	-9,98%
BS50:BB50+DMP30	64,41	+4,88%	30,36	-10,33%
BS50:BB50+ LCC	63,17	+2,86%	30,46	-10,04%

Fonte: elaborada pelo autor

Os resultados apresentados na Tabela 9 mostram que ensaios de oxidação apresentaram desempenho variável dependendo do tipo de biodiesel.

Na oxidação em equipamento de bancada (oxidação acelerada), o BHT se destacou em BS100 (+1,51% na transmitância), enquanto DMP30 e LCC foram mais eficazes em BB100, especialmente LCC (+7,65%), a amostra de BS50:BB50+DMP30 apresentou boas eficiências, tanto na oxidação acelerada quanto não acelerada. Na oxidação causada pelo armazenamento (oxidação não acelerada), a proteção antioxidante foi mais dependente da composição, onde em BS100 todos os antioxidantes aumentaram a transmitância (+1,59% a +3,86%), enquanto na mistura BS50:BB50 houve redução significativa (-10,33% e -10,04% com DMP30 e LCC) e em BB100 a proteção foi mínima (+0,37% a +4,31%). Esses resultados indicam que a eficácia antioxidante ocorre mais pelo tipo de biodiesel, porém sem ser possível apenas por FTIR quem (soja ou babaçu) contribui para melhorar a eficiências das amostras, pode-se apenas inferir que seja o biodiesel de babaçu pelos resultados do Rancimat.

O trabalho de Araújo *et al.* (2011) avaliou a estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de rícino por FTIR e observou que, à medida que o processo de oxidação avançava, a área da

banda em torno de  $1740\text{ cm}^{-1}$  aumentava, ou seja, os valores de transmitância diminuam, indicando um nível crescente de degradação das amostras. Os autores obtiveram a mesma tendência verificada pelo Rancimat, porém sem avaliar a eficiência de antioxidantes. De forma semelhante, Zhou *et al.* (2017) analisaram a oxidação de uma mistura de diesel com biodiesel de óleo residual de fritura por FTIR e constataram que, quanto mais oxidado o biodiesel, menor a transmitância, também sem comparar a eficiência de antioxidantes. Assim, para as amostras deste trabalho, pode-se inferir que a oxidação causou alterações detectáveis, já que as transmitâncias das amostras com antioxidantes diferiram das sem antioxidantes.

Com base nos resultados, a eficiência dos antioxidantes não apresentou uma tendência bem definida que permita uma comparação totalmente direta com o Rancimat. Contudo, observa-se que o DMP30 apresentou melhor desempenho nas duas condições de oxidação (equipamento de bancada e armazenamento) para o BS50:BB50, o que indica uma tendência semelhante ao Rancimat, mesmo que essa relação não se repita para os demais (BHT e LCC) antioxidantes. Portanto, define-se como tendência de eficiência dos antioxidantes por FTIR como sendo  $\text{DMP30} > \text{BHT} > \text{LCC}$  em todos os tipos de biodiesel, a mesma observada no Rancimat.

#### **5.4 Estabilidade oxidativa por UV-Vis**

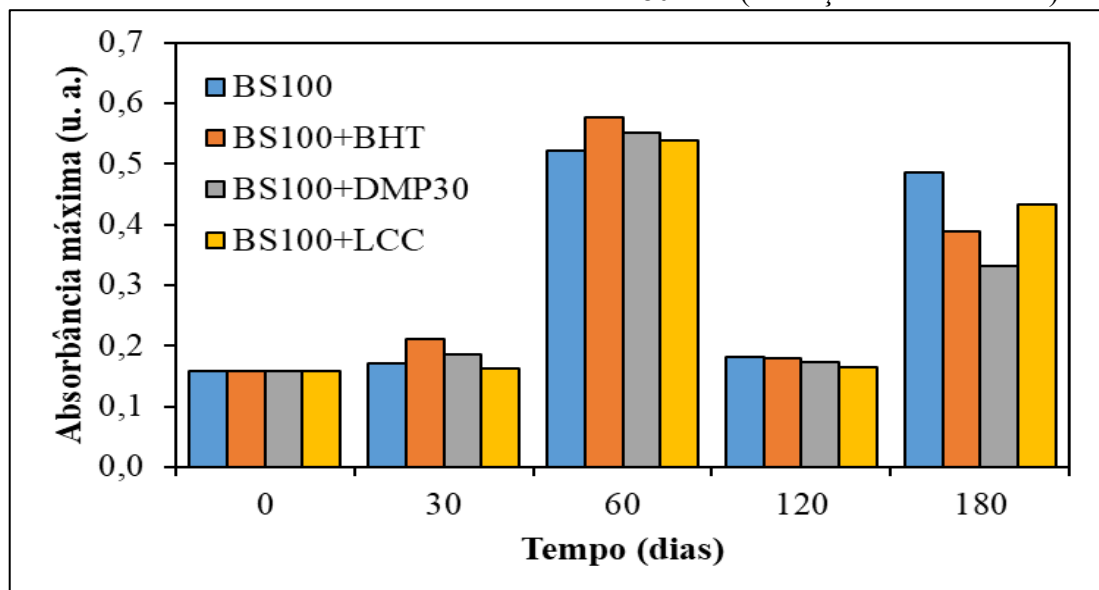
A estabilidade oxidativa por UV-Vis é indicada pelo aumento dos máximos de absorbância ao longo da oxidação, que forma produtos instáveis detectáveis pelo UV-Vis na faixa de 200 a 500 nm, como peróxidos, dienos e trienos, que são os principais marcadores de produtos instáveis no início e meio do processo oxidativo. Com o avanço da reação de oxidação, esses compostos começam a transformar-se em produtos mais estáveis, como aldeídos e cetonas, que indicam etapas mais avançadas da oxidação, e que já não apresentam absorbância significativa nessa região (Alves *et al.*, 2019; Bussler *et al.*, 2019).

As alterações de absorbância concentraram-se na faixa de 230 a 270 nm. Os valores próximos a 230 nm estão relacionados à presença de dienos e trienos conjugados, que modificam os espectros de absorção de compostos alquílicos. Já os máximos entre 270 e 280 nm são característicos de compostos alifáticos de cadeia curta contendo grupos carbonila, como os presentes em ácidos graxos livres e cetonas (Avila Orozco *et al.*, 2020).

#### 5.4.1 Análise da oxidação durante o armazenamento por UV-Vis

A Figura 17 apresenta os resultados de UV-Vis para as amostras armazenadas por 180 dias (oxidação não acelerada), destacando as absorvâncias máximas na faixa de 200 a 500 nm, referente ao biodiesel de soja (BS100) com e sem a adição dos antioxidantes BHT, DMP30 e LCC natural.

Figura 17 – Absorvância máxima (200 – 500 nm) do biodiesel de soja (BS100) com e sem antioxidantes durante o armazenamento de 180 dias (oxidação não acelerada)

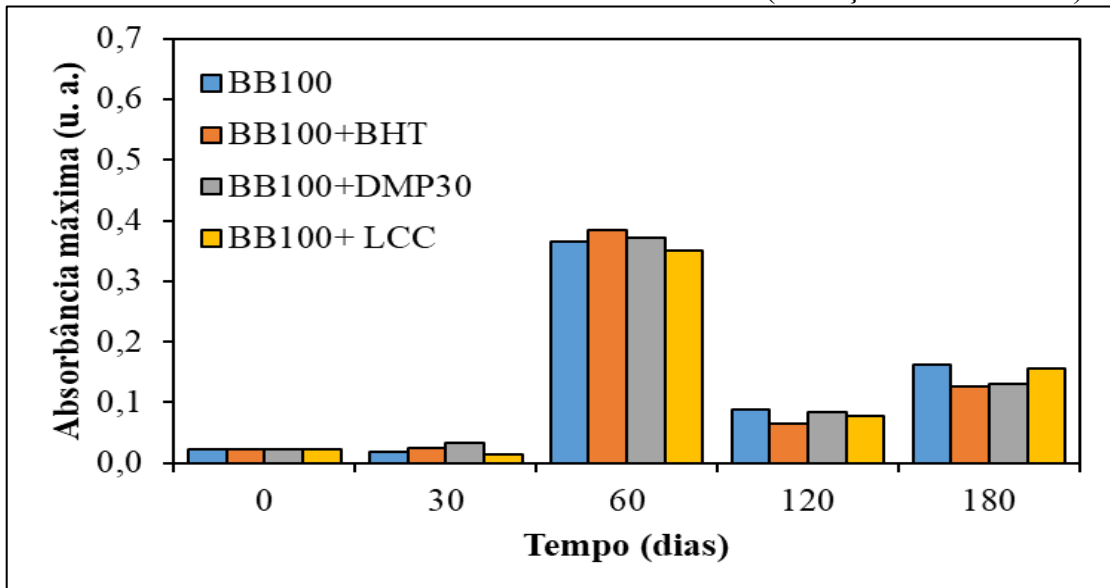


Fonte: elaborada pelo autor.

Os resultados apresentados na Figura 17 indicaram que durante o período de 180 dias de armazenamento (oxidação não acelerada), todas as amostras apresentaram aumento gradual dos valores máximos de absorvância, atingindo um pico em 60 dias, seguido de um declínio e início de aumento em 180 dias. Ao término do processo oxidativo (armazenamento), é esperada uma redução nas absorvâncias máximas, tendo em vista, que foram formados produtos estáveis que não são mais detectáveis na faixa de 200 a 500 nm. Assim, menores valores indicam maior eficiência antioxidante. Conforme observado na Figura 17, ao final dos 180 dias de armazenamento, observa-se a tendência de eficiência de  $BS100+DMP30 > BS100+BHT > BS100+LCC$ , a mesma tendência observada na técnica Rancimat.

A Figura 18 apresenta os resultados de UV-Vis para as amostras armazenadas por 180 dias (oxidação não acelerada), destacando as absorvâncias máximas na faixa de 200 a 500 nm, referente ao biodiesel de babaçu (BB100) com e sem a adição dos antioxidantes BHT, DMP30 e LCC natural.

Figura 18 – Absorbância máxima (200 – 500 nm) do biodiesel de babaçu (BB100) com e sem antioxidantes durante o armazenamento de 180 dias (oxidação não acelerada)



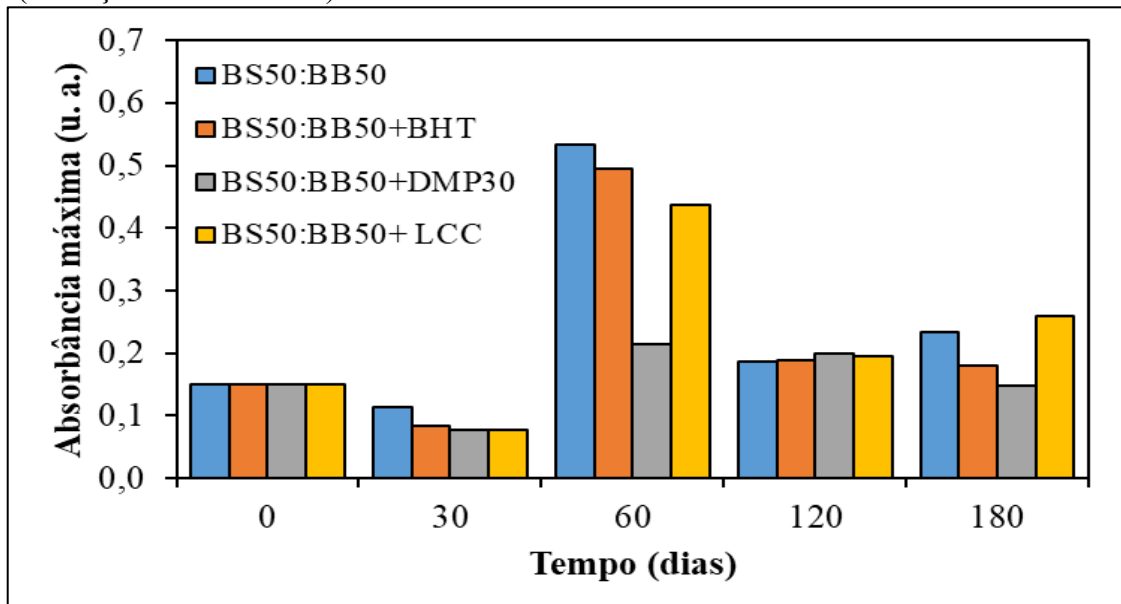
Fonte: elaborada pelo autor.

Os resultados apresentados na Figura 18 também indicaram que durante o período de 180 dias de armazenamento para o biodiesel de babaçu, todas as amostras apresentaram aumento gradual dos valores máximos de absorbância, atingindo um pico em 60 dias, seguido de um declínio e início de aumento em 180 dias, assim como para as de biodiesel de soja.

Conforme apresentado na Figura 18, ao final dos 180 dias de armazenamento, observa-se a tendência de eficiência sendo  $BB100+BHT > BB100+DMP30 > BB100+LCC$ , diferente da verificada pelo método Rancimat, com inversão do DMP30 pelo BHT. Nesse caso, o BHT apresentou ligeira superioridade, o que pode estar relacionado ao fato de ter atingido o período de indução (PI) mínimo apenas nesta amostra, indicando que este antioxidante é eficiente para amostras contendo biodiesel de babaçu.

A Figura 19 apresenta os resultados de UV-Vis para as amostras armazenadas por 180 dias (oxidação não acelerada), destacando as absorbâncias máximas na faixa de 200 a 500 nm, referentes às amostras do blend (BS50:BB50) com e sem a adição dos antioxidantes BHT, DMP30 e LCC natural.

Figura 19 – Absorbância máxima (200 – 500 nm) do blend de biodiesel de soja e babaçu (BS50:BB50) com e sem antioxidantes durante o armazenamento de 180 dias (oxidação não acelerada)



Fonte: elaborada pelo autor.

Os resultados apresentados na Figura 19 também indicaram que durante o período de 180 dias de armazenamento para o BS50:BB50, todas as amostras apresentaram aumento gradual dos valores máximos de absorbância, atingindo um pico em 60 dias, seguido de um declínio e início de aumento em 180 dias, assim como para as de biodiesel de soja e babaçu.

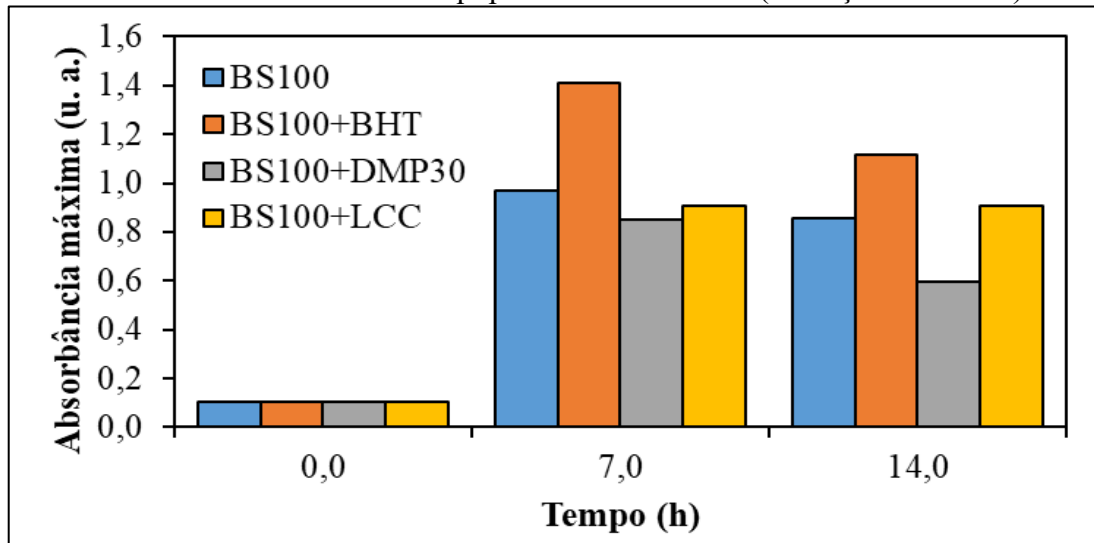
Conforme mostrado na Figura 19, ao final dos 180 dias de armazenamento, observa-se a tendência de eficiência de  $BS50:BB50+DMP30 > BS50:BB50+BHT > BS50:BB50+LCC$ , seguindo a mesma tendência observada na técnica Rancimat e na análise por UV-Vis para o BS100 durante o armazenamento.

Quanto ao efeito do blend (BS50:BB50), os resultados de absorbância máxima apresentados indicam que ao misturar BB100 em BS100, ocorreu uma diminuição nos valores obtidos em comparação a amostra de biodiesel de soja, indicando que um efeito positivo para a estabilidade oxidativa nesta análise, assim como observado para a técnica Rancimat.

#### 5.4.2 Análise da oxidação em equipamento de bancada por UV-Vis

A Figura 20 apresenta os resultados de UV-Vis para as amostras submetidas ao equipamento de bancada por 14 h (oxidação acelerada), destacando as absorbâncias máximas na faixa de 200 a 500 nm, referente ao biodiesel de soja (BS100) com e sem a adição dos antioxidantes BHT, DMP30 e LCC natural.

Figura 20 – Absorbância máxima (200 – 500 nm) do biodiesel de soja (BS100) com e sem antioxidantes submetidas ao equipamento de bancada (oxidação acelerada)



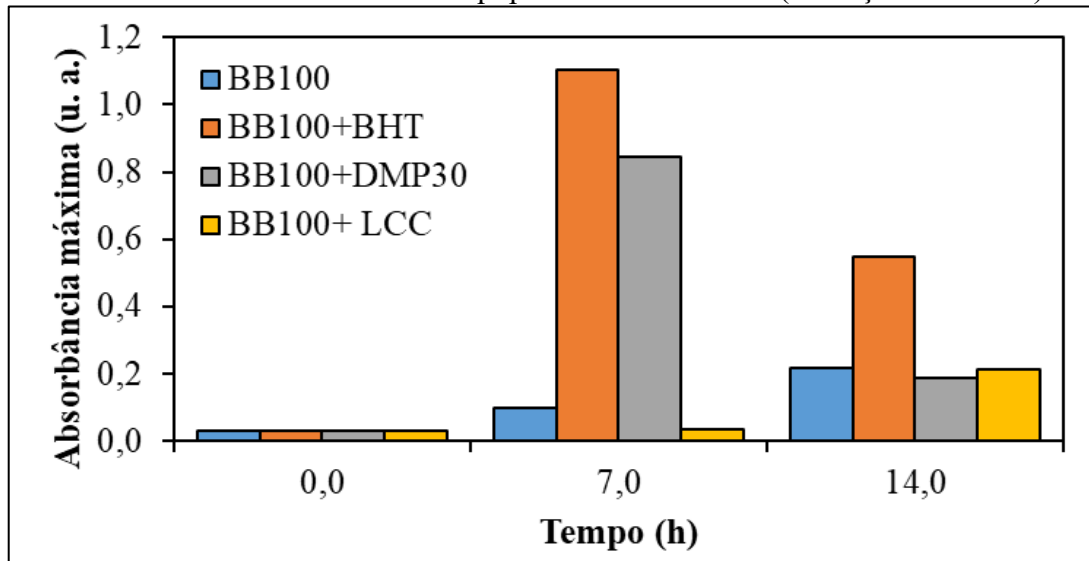
Fonte: elaborada pelo autor.

Os resultados apresentados na Figura 20 indicaram que durante a oxidação acelerada (equipamento de bancada), todas as amostras apresentaram aumento gradual dos valores máximos de absorbância, atingindo um pico em 7 h de oxidação, seguido de um declínio em 14 h. Assim como na análise da oxidação não acelerada, menores valores de absorbância máxima, indicam maior eficiência antioxidante.

Observa-se a tendência de eficiência de  $BS100+DMP30 > BS100+LCC > BS100+BHT$ , diferente da verificada pelo método Rancimat, com inversão do BHT pelo LCC e diferente do que foi observado pelo armazenamento ( $DMP30 > BHT > LCC$ ), que seguiu a mesma tendência do Rancimat. Como pela técnica Rancimat, tanto o BHT como o LCC não atingiram o PI mínimo para o BS100, pode-se pressupor que apenas o DMP30 foi eficiente durante o processo oxidativo provocado pelo equipamento de bancada (oxidação acelerada), o que se alinha ao observado pela técnica Rancimat.

A Figura 21 apresenta os resultados de UV-Vis para as amostras submetidas ao equipamento de bancada por 14 h (oxidação acelerada), destacando as absorbâncias máximas na faixa de 200 a 500 nm, referente ao biodiesel de babaçu (BB100) com e sem a adição dos antioxidantes BHT, DMP30 e LCC natural

Figura 21 – Absorbância máxima (200 – 500 nm) do biodiesel de babaçu (BB100) com e sem antioxidantes submetidas ao equipamento de bancada (oxidação acelerada)



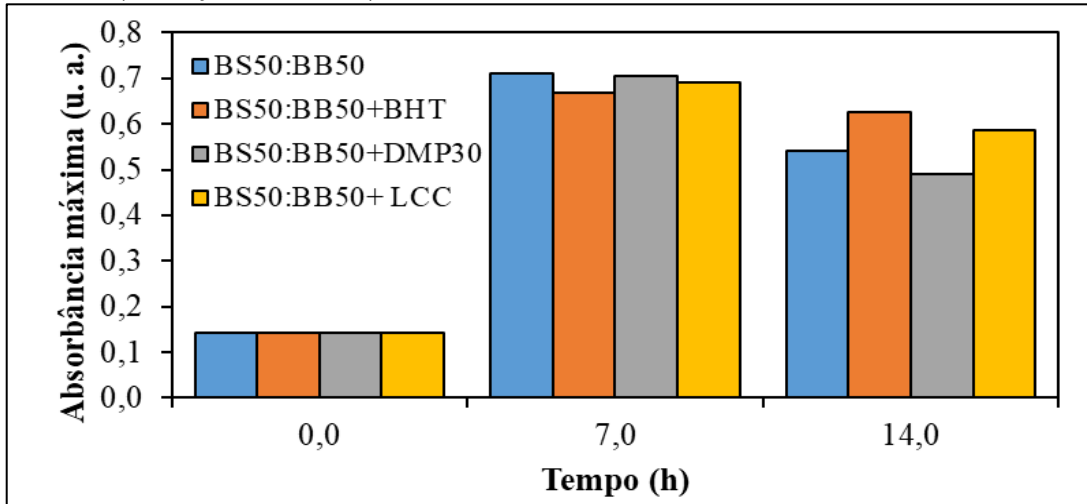
Fonte: elaborada pelo autor.

Os resultados apresentados na Figura 21 mostram que, durante o processo oxidativo provocado pelo equipamento de bancada (oxidação acelerada), todas as amostras de biodiesel de babaçu apresentaram aumento gradual dos valores máximos de absorvância, atingindo um pico em 7 h, seguido de declínio em 14 h. Ao final das 14 h, observou-se a tendência de eficiência  $BB100+DMP30 > BB100+LCC > BB100+BHT$ , similar ao observado pelo método Rancimat (DMP30 mais eficiente), porém distinta do padrão obtido no armazenamento, em que a ordem foi  $BB100+BHT > BB100+DMP30 > BB100+LCC$ .

Considerando que via Rancimat, tanto o BHT quanto o DMP30 atingiram o PI mínimo para o BB100, não se esperava boa eficiência para o LCC, resultado que, portanto, não se alinhou ao comportamento previsto por essa técnica.

A Figura 22 apresenta os resultados de UV-Vis para as amostras submetidas ao equipamento de bancada por 14 h (oxidação acelerada), destacando as absorvâncias máximas na faixa de 200 a 500 nm, referentes às amostras do blend (BS50:BB50) com e sem a adição dos antioxidantes BHT, DMP30 e LCC natural.

Figura 22 – Absorbância máxima (200 – 500 nm) do blend de biodiesel de soja e babaçu (BS50:BB50) com e sem antioxidantes submetidas ao equipamento de bancada (oxidação acelerada)



Fonte: elaborada pelo autor.

Os resultados apresentados na Figura 22 mostram que durante o processo oxidativo provocado pelo equipamento de bancada (oxidação acelerada), as amostras de BS50:BB50, assim como as de biodiesel de soja e de babaçu, apresentaram aumento gradual dos valores máximos de absorbância, atingindo um pico em 7 h, seguido de declínio em 14 h. Tal como na oxidação não acelerada, valores menores de absorbância máxima indicam maior eficiência antioxidante.

Ao final das 14 h, observou-se a tendência de eficiência BS50:BB50+DMP30 > BS50:BB50+LCC > BS50:BB50+BHT, diferente ao observado pelo método Rancimat, porém com o DMP30 ainda sendo mais eficiente. Assim como nos demais biodieseis, o LCC demonstrou maior eficiência que o BHT apenas na oxidação acelerada, embora o padrão tenha sido diferente no armazenamento, em que o BHT superou o LCC.

#### 5.4.3 Avaliação da eficiência dos antioxidantes por UV-Vis

A Tabela 10 apresenta as mudanças de absorção máximas na região entre 200 e 500 nm nas amostras BS100, BB100 e BS:50:BB50, sem e com os antioxidantes BHT, DMP30 e LCC natural após 14 h de oxidação acelerada provocada pelo equipamento de bancada após e após 180 dias de armazenamento (oxidação não acelerada).

Tabela 10 – Variações das absorvâncias máximas (200 - 500 nm) das amostras de biodiesel com e sem antioxidantes após 14 h (oxidação acelerada em equipamento de bancada) e 180 dias de armazenamento (oxidação não acelerada)

<b>Absorvância Máxima (200 a 500 nm)</b>				
<b>Amostra</b>	<b>14 horas</b>	<b>Variação da Abs (%)</b>	<b>180 dias</b>	<b>Variação da Abs (%)</b>
BS100	0,858	-	0,485	-
BS100+BHT	1,114	+29,83%	0,389	-19,79%
BS100+DMP30	0,599	-30,18%	0,331	-31,75%
BS100+LCC	0,908	+5,82%	0,433	-10,72%
BB100	0,219	-	0,162	-
BB100+BHT	0,550	+151,14%	0,126	-22,22%
BB100+DMP30	0,190	-13,24%	0,130	-19,75%
BB100+ LCC	0,213	-2,73%	0,157	-3,08%
BS50:BB50	0,541	-	0,234	-
BS50:BB50+BHT	0,626	+15,71%	0,179	-23,50%
BS50:BB50+DMP30	0,489	-9,61%	0,147	-37,17%
BS50:BB50+ LCC	0,586	+8,31%	0,259	+10,68%

Fonte: elaborada pelo autor.

Os dados da Tabela 10 mostram que na oxidação acelerada provocada pelo equipamento de bancada (14 h), o DMP30 se destacou na redução da absorvância máxima para BS100 (-30,18%) e BS50:BB50 (-9,61%), indicando boa ação antioxidante, enquanto o BHT apresentou aumento de absorvância na maioria das amostras, com destaque para BB100 (+151,14%), sugerindo possível efeito negativo nas condições de oxidação acelerada (aquecimento por 14 h a 110 °C).

Enquanto na oxidação não acelerada provocada pelo armazenamento prolongado (180 dias), o DMP30 manteve-se como o mais eficiente para BS100 (-31,75%) e BS50:BB50 (-37,17%), enquanto, para BB100, o DMP30 também teve boa eficiência (-19,75%), porém o BHT apresentou leve (-22,22%) desempenho superior para redução das absorvâncias máximas. O LCC, por sua vez, demonstrou baixa eficiência na maioria dos casos e comportamento favorável a oxidação na amostra BS50:BB50 (+10,68%), evidenciando que a performance dos antioxidantes é fortemente dependente da composição do biodiesel e do tipo de oxidação avaliado.

Na pesquisa de Schaumloffel *et al.* (2021) foi utilizado UV-Vis para avaliar os efeitos de antioxidantes naturais e sintéticos no biodiesel de soja submetido à degradação térmica a 95

$\pm 2$  °C por 18h, sendo observadas absorvâncias máximas em 232 nm e 275 nm, atribuídas às transições eletrônicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  dos produtos primários e  $n \rightarrow \pi^*$  dos produtos secundários de oxidação, respectivamente, obtendo melhores reduções para antioxidantes naturais. Enquanto Braga *et al.* (2024) usaram as mesmas condições experimentais e antioxidantes deste trabalho, para degradar e avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel de cártamo e babaçu, obtendo os máximos de absorvância a 270 nm, e obtendo após 12h oxidação redução de -25% na absorvância máxima do biodiesel de babaçu, além do DMP-30 apresentar as maiores reduções em todas as amostras, assim como nesse trabalho.

Logo, o DMP30 foi o antioxidante mais eficiente na maioria das situações, especialmente em BS100 e BS50:BB50, tanto na oxidação provocada pelo equipamento (oxidação acelerada) quanto no armazenamento (oxidação não acelerada). O BHT teve bom desempenho apenas no BB100, enquanto o LCC apresentou baixa eficiência e, em alguns casos, efeito favorável a oxidação. No entanto, observa-se que apenas os dados de oxidação não acelerada por UV-Vis seguiram a mesma tendência do Rancimat, com LCC e amostras sem antioxidantes tendo resultados negativos de estabilidade oxidativa. Portanto, a tendência observada por UV-Vis foi DMP30 > BHT > LCC.

Como, durante o armazenamento (oxidação não acelerada) e degradação térmica causada pelo equipamento de bancada (oxidação acelerada), as propriedades do biodiesel como viscosidade cinemática, massa específica, índice de acidez e peróxido mudam, talvez seja possível relacionar os resultados obtidos por UV-Vis e Rancimat, com esses parâmetros e verificar se ocorrem concordâncias de tendências entre os resultados.

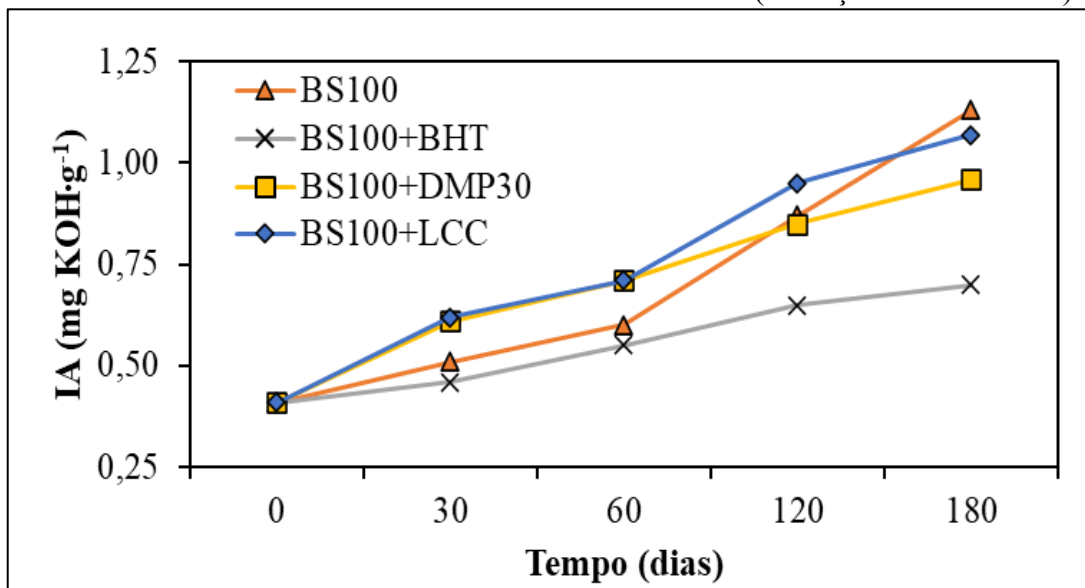
## **5.5 Estabilidade oxidativa por índice de acidez (IA)**

A estabilidade oxidativa por índice de acidez (IA) indica a presença de ácidos graxos livres que são formados durante os processos oxidativos, sejam estes acelerados ou não acelerados, onde espera-se que os antioxidantes possam impedir e retardar a formação destes ácidos graxos livres, portanto, quanto menor for índice de acidez ao fim das oxidações, mais eficiente é o antioxidante (Siqueira Cavalcanti, *et al.*, 2019).

### **5.5.1 Análise da oxidação durante o armazenamento por índice de acidez**

A Figura 23 apresenta os resultados do Índice de Acidez (IA) para as amostras de biodiesel de soja (BS100) armazenadas por 180 dias (oxidação não acelerada), com e sem a adição dos antioxidantes BHT, DMP30 e LCC natural.

Figura 23 – Resultados do índice de acidez (IA) para o biodiesel de soja (BS100) com e sem antioxidantes durante o armazenamento de 180 dias (oxidação não acelerada)



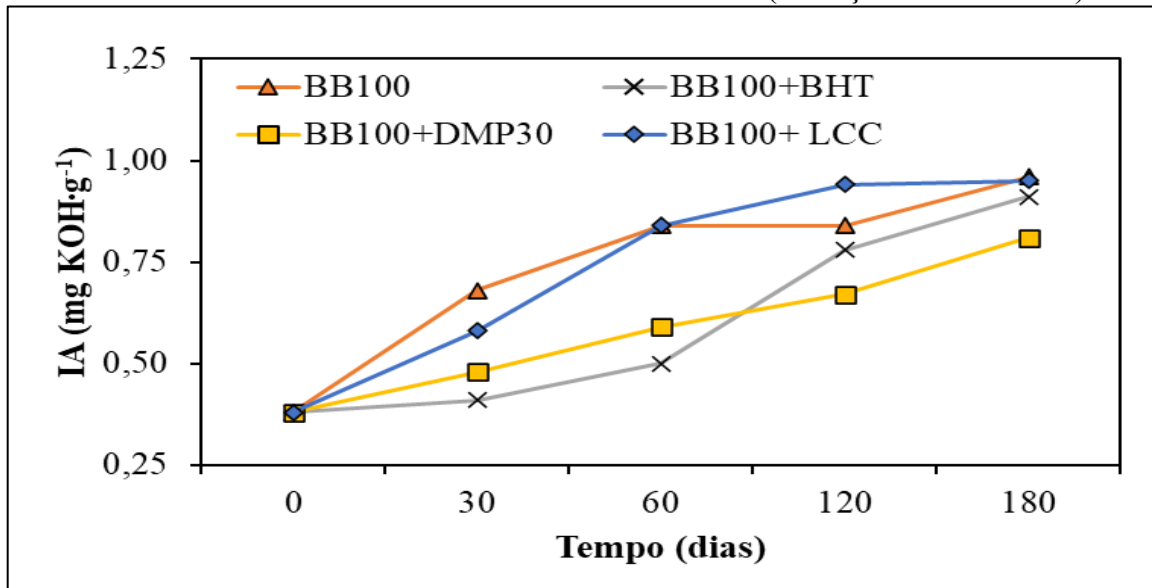
Fonte: elaborada pelo autor.

Os resultados apresentados na Figura 23 indicaram que durante o armazenamento, todas as amostras de biodiesel de soja apresentaram aumento contínuo dos valores de índice de acidez. Observa-se que inicialmente (0 dia de armazenamento) todas as amostras estavam abaixo do limite ( $\geq 0,50$  mg KOH/g) máximo permitido pela RANP 920/2023, e que apenas BS100 ( $0,51 \pm 0,02$  mg KOH/g) e BS100+BHT ( $0,46 \pm 0,03$  mg KOH/g) continuaram no limite após 30 dias.

Ao final do armazenamento (180 dias), nenhuma amostra de biodiesel de soja permaneceu dentro do limite estabelecido. Observou-se a tendência de eficiência  $BS100+BHT > BS100+DMP30 > BS100+LCC$ , diferente da verificada pelo método Rancimat e pela técnica do UV-Vis, com inversão entre DMP30 e BHT. A divergência pode indicar que, durante o armazenamento (oxidação não acelerada) do biodiesel de soja (BS100) com BHT, foram formados menos ácidos graxos livres do que com os demais antioxidantes. A divergência em relação à tendência observada pelo UV-Vis pode se dar pelo fato de essa técnica identificar os hidroperóxidos, que foram formados em menor quantidade com o DMP30 (Ali e El-Anany, 2017; David e Kopac, 2023).

A Figura 24 apresenta os resultados do Índice de Acidez (IA) para as amostras de biodiesel de babaçu (BB100) armazenadas por 180 dias (oxidação não acelerada), com e sem a adição dos antioxidantes BHT, DMP30 e LCC natural.

Figura 24 – Resultados do índice de acidez (IA) para o biodiesel de babaçu (BB100) com e sem antioxidantes durante o armazenamento de 180 dias (oxidação não acelerada)



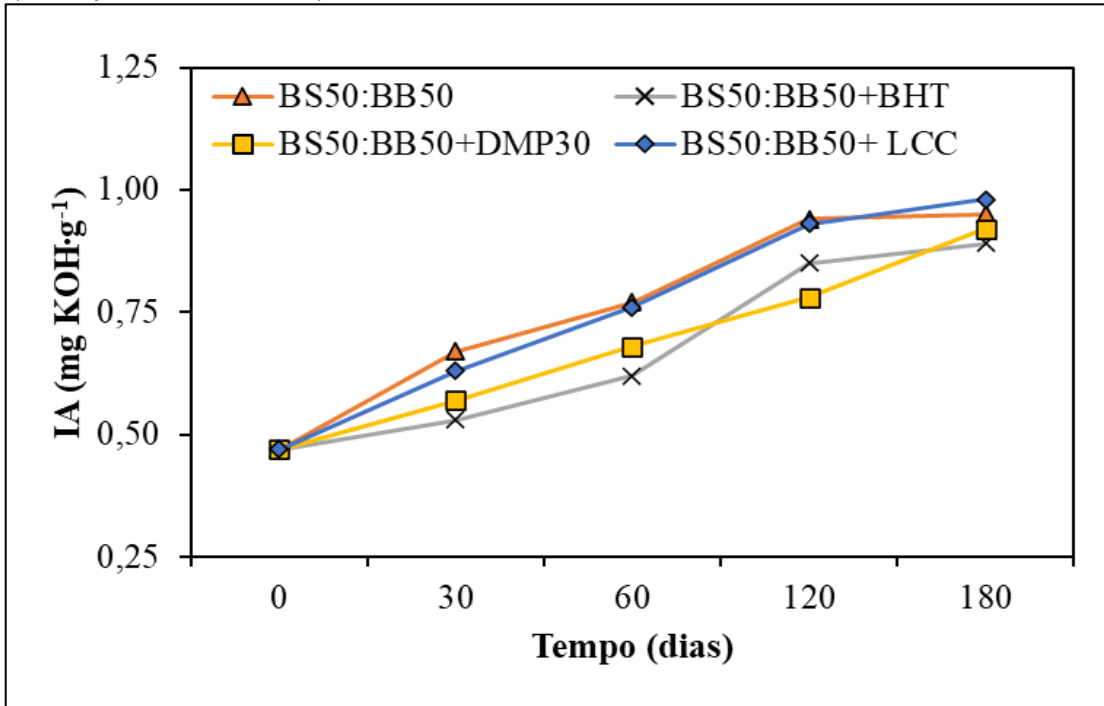
Fonte: elaborada pelo autor.

Os resultados apresentados na Figura 24 indicaram que durante a oxidação não acelerada, assim como nas amostras de biodiesel de soja, todas as amostras de biodiesel de babaçu apresentaram aumento contínuo dos valores de índice de acidez. Observa-se que inicialmente (0 dia de armazenamento) todas as amostras estavam abaixo do limite ( $\geq 0,50$  mg KOH/g) máximo permitido pela RANP 920/2023, após 30 dias apenas BB100+BHT ( $0,41 \pm 0,02$  mg KOH/g) e BB100+DMP30 ( $0,48 \pm 0,06$  mg KOH/g), e após 60 dias somente BB100+BHT ( $0,50 \pm 0,03$  mg KOH/g).

Ao final do armazenamento (180 dias), nenhuma amostra permaneceu dentro do limite estabelecido pela RANP 920/2023. Observou-se a tendência de eficiência BB100+DMP30 > BB100+BHT > BB100+LCC, igual ao método Rancimat.

A Figura 25 apresenta os resultados do Índice de Acidez (IA) para as amostras do blend de biodiesel de soja e babaçu (BS50:BB50) armazenadas por 180 dias (oxidação não acelerada), com e sem a adição dos antioxidantes BHT, DMP30 e LCC natural.

Figura 25 – Resultados do índice de acidez (IA) para o blend de biodiesel de soja e babaçu (BS50:BB50) com e sem antioxidantes durante o armazenamento de 180 dias (oxidação não acelerada)



Fonte: elaborada pelo autor.

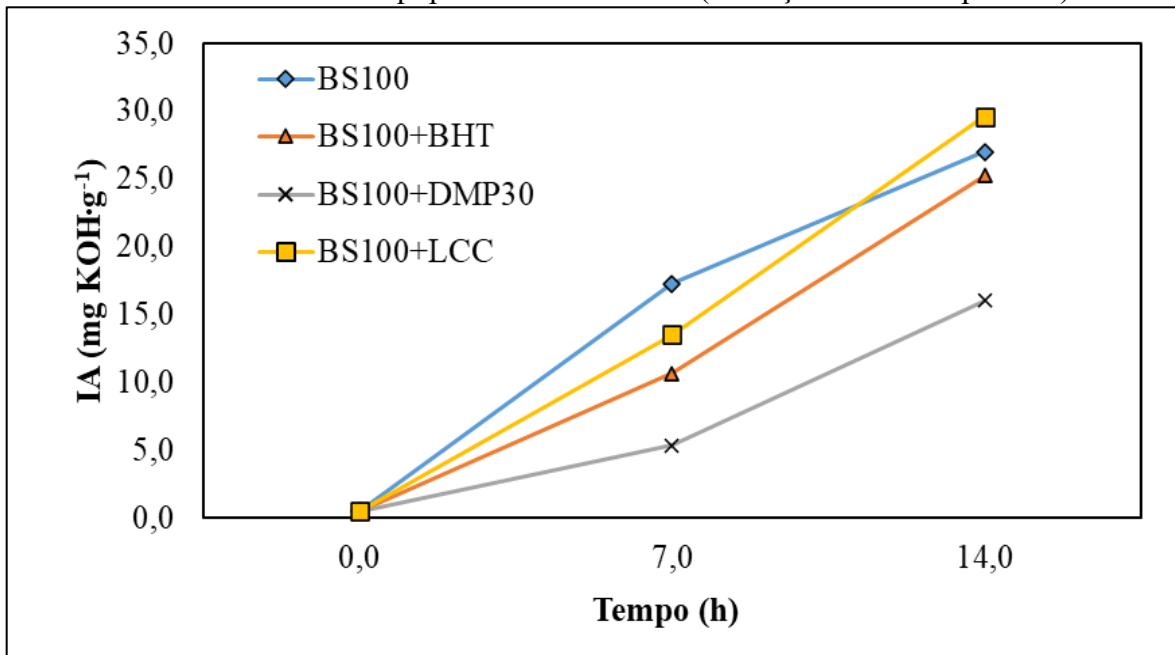
Os resultados apresentados na Figura 25 indicaram que durante o armazenamento, assim como nas amostras de biodiesel de soja e biodiesel de babaçu, todas as amostras do blend apresentaram aumento contínuo dos valores de índice de acidez ao longo do armazenamento. Observa-se que inicialmente (0 dia de armazenamento) todas as amostras estavam abaixo do limite ( $\geq 0,50$  mg KOH/g) máximo permitido pela RANP 920/2023, e após 30 dias nenhuma amostra permaneceu dentro do limite estabelecido pela RANP 920/2023.

Observou-se a tendência de eficiência  $BS50:BB50+BHT > BS50:BB50+DMP30 > BS50:BB50+LCC$ , diferente do método Rancimat e ao observado pelo UV-Vis, porém igual a tendência é a mesma observada para o BS100 durante o armazenamento, indicando que, para esses três tipos de antioxidantes, em amostras contendo biodiesel de soja com BHT, há menor formação de ácidos graxos livres. No entanto, conforme observado pela tendência no UV-Vis, o DMP30 se mostra o mais eficiente, por promover a menor formação de hidroperóxidos.

### 5.5.2 Análise da oxidação em equipamento de bancada por índice de acidez

A Figura 25 apresenta os resultados do Índice de Acidez (IA) para as amostras de biodiesel de soja (BS100) submetidas ao equipamento de bancada (oxidação acelerada por 14h), com e sem a adição dos antioxidantes BHT, DMP30 e LCC natural.

Figura 26 – Resultados do índice de acidez (IA) para o biodiesel de soja (BS100) com e sem antioxidantes submetidas ao equipamento de bancada (oxidação acelerada por 14h)



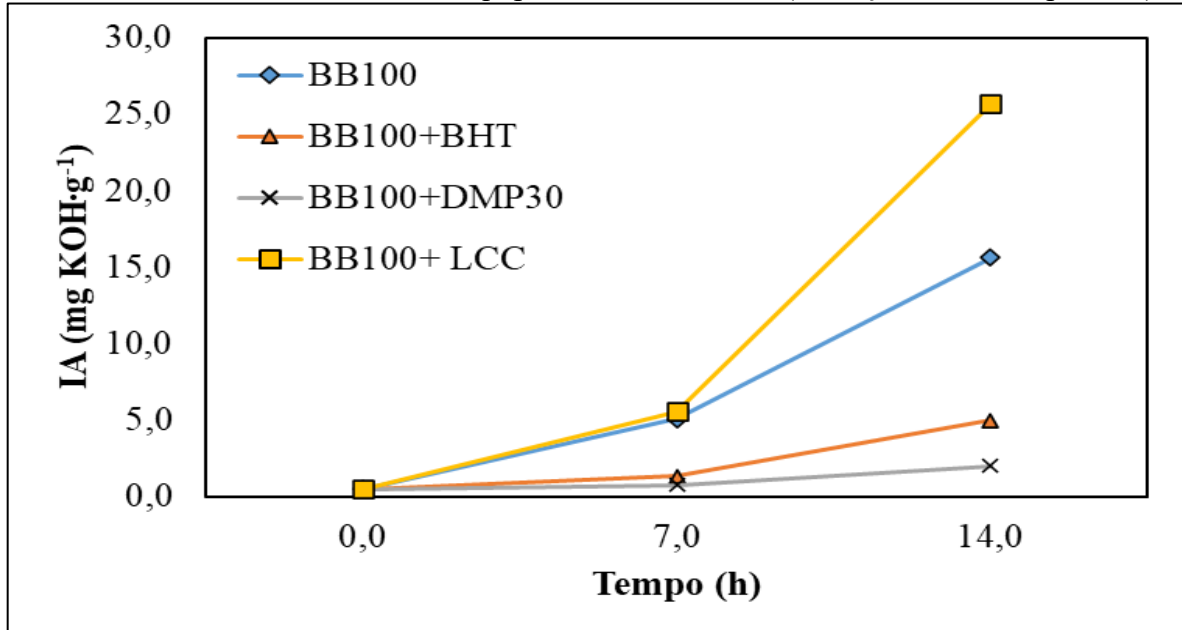
Fonte: elaborada pelo autor.

Os resultados apresentados na Figura 26 indicaram que durante o processo oxidativo realizado no equipamento de bancada (oxidação acelerada), todas as amostras apresentaram aumento contínuo dos valores de índice de acidez. Com 7 h de oxidação nenhuma amostra permaneceu dentro do limite ( $\geq 0,50$  mg KOH/g) máximo permitido pela RANP 920/2023. Observa-se a tendência de eficiência de  $BS100+DMP30 > BS100+BHT > BS100+LCC$ , igual a verificada pelo método Rancimat.

Em comparação com os resultados obtidos pela técnica de UV-Vis ( $DMP30 > LCC > BHT$ ) nas mesmas condições, observa-se uma inversão entre o BHT e o LCC. Assim, nota-se que, de forma semelhante aos resultados de UV-Vis durante o armazenamento (oxidação não acelerada), apenas os dados obtidos no armazenamento (oxidação não acelerada) seguem a mesma tendência observada no Rancimat.

A Figura 25 apresenta os resultados do Índice de Acidez (IA) para as amostras de biodiesel de babaçu (BB100) submetidas ao equipamento de bancada (oxidação acelerada por 14h), com e sem a adição dos antioxidantes BHT, DMP30 e LCC natural.

Figura 27 – Resultados do índice de acidez (IA) para o biodiesel de babaçu (BB100) com e sem antioxidantes submetidas ao equipamento de bancada (oxidação acelerada por 14h)



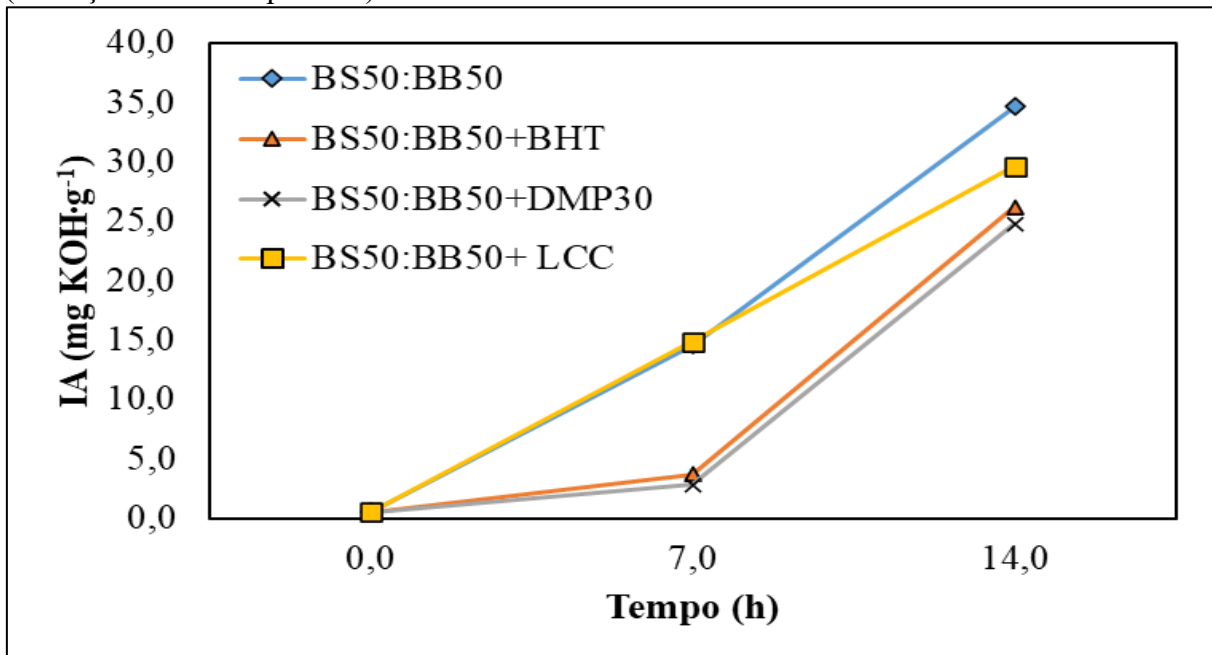
Fonte: elaborada pelo autor.

Os resultados apresentados na Figura 27 mostram que, durante a oxidação acelerada, todas as amostras de biodiesel de babaçu apresentaram aumento contínuo dos valores de índice de acidez. Com 7 h de oxidação nenhuma amostra permaneceu dentro do limite ( $\geq 0,50$  mg KOH/g) máximo permitido pela RANP 920/2023. Observa-se a tendência de eficiência de  $BB100+DMP30 > BB100+BHT > BB100+LCC$ , igual a verificada pelo método Rancimat.

Em comparação com os resultados obtidos pela técnica de UV-Vis ( $DMP30 > LCC > BHT$ ) nas mesmas condições, observa-se que assim como no BS100, ocorre uma inversão entre o BHT e o LCC, e que apenas os dados obtidos no armazenamento (oxidação não acelerada) seguem a mesma tendência observada no Rancimat.

A Figura 28 apresenta os resultados do Índice de Acidez (IA) para as amostras do blend de biodiesel de soja e biodiesel de babaçu (BS50:BB50) submetidas ao equipamento de bancada (oxidação acelerada por 14h), com e sem a adição dos antioxidantes BHT, DMP30 e LCC natural.

Figura 28 – Resultados do índice de acidez (IA) para o blend de biodiesel de soja e biodiesel de babaçu (BS50:BB50) com e sem antioxidantes submetidas ao equipamento de bancada (oxidação acelerada por 14h)



Fonte: elaborada pelo autor.

Os resultados apresentados na Figura 28 mostram que, durante a oxidação acelerada, todas as amostras do blend de biodiesel de biodiesel de soja e babaçu apresentaram aumento contínuo dos valores de índice de acidez. Com 7 h de oxidação nenhuma amostra permaneceu dentro do limite ( $\geq 0,50$  mg KOH/g) máximo permitido pela RANP 920/2023. Observa-se a tendência de eficiência de  $BB100+DMP30 > BB100+BHT > BB100+LCC$ , igual a verificada pelo método Rancimat.

Assim como nas amostras de BS100 e BB100, ocorre uma inversão entre o BHT e o LCC para os resultados obtidos pela técnica de UV-Vis ( $DMP30 > LCC > BHT$ ) nas mesmas condições, seguindo a mesma tendência do Rancimat apenas nas condições de armazenamento. Quanto ao efeito do blend, observou-se assim como na oxidação não acelerada, melhora nas eficiências dos antioxidantes, assim como é observado nas demais técnicas.

### 5.5.3 Avaliação da eficiência dos antioxidantes por índice de acidez

A Tabela 11 apresenta as mudanças dos valores do índice de acidez das amostras BS100, BB100 e BS:50:BB50, sem e com os antioxidantes BHT, DMP30 e LCC, submetidas a 14 h de oxidação acelerada em equipamento de bancada e após 180 dias de armazenamento.

Tabela 11 – Mudança do índice de acidez (IA) das amostras de biodiesel de soja (BS100), biodiesel de babaçu (B100) e o blend (BS50:BB50) com e sem antioxidantes (DMP30, BHT, LCC) com 14 h de oxidação acelerada (equipamento de bancada) e após 180 dias de armazenamento (oxidação não acelerada)

Amostra	IA (mg KOH/g)			
	14 horas	Mudança do IA (%)	180 dias	Mudança do IA (%)
BS100	26,99 ± 0,44	-	1,13 ± 0,02	-
BS100+BHT	25,24 ± 0,00	-6,48%	0,70 ± 0,05	-38,05%
BS100+DMP30	16,02 ± 0,14	-40,64%	0,96 ± 0,00	-15,04%
BS100+LCC	29,61 ± 0,49	+9,73%	1,07 ± 0,00	-5,07%
BB100	19,02 ± 0,07	-	0,96 ± 0,04	-
BB100+BHT	5,01 ± 0,14	-73,65%	0,91 ± 0,03	-5,20%
BB100+DMP30	2,01 ± 0,02	-89,43%	0,81 ± 0,02	-15,62%
BB100+ LCC	25,70 ± 0,14	+35,12%	0,95 ± 0,01	-1,04%
BS50:BB50	34,66 ± 0,05	-	0,95 ± 0,01	-
BS50:BB50+BHT	26,22 ± 0,04	-23,66%	0,89 ± 0,03	-6,31%
BS50:BB50+DMP30	24,86 ± 0,06	-28,27%	0,92 ± 0,01	-3,15%
BS50:BB50+ LCC	29,61 ± 0,07	-14,57%	0,98 ± 0,02	+3,16%

Fonte: elaborada pelo autor.

Os dados da Tabela 11 mostram que, após 14 horas de oxidação acelerada, o DMP30 foi o antioxidante mais eficiente na redução do índice de acidez (IA) em quase todas as amostras, com destaque para reduções expressivas no BB100 (-89,43%) e no BS100 (-40,64%). O BHT também apresentou boa performance em BB100 (-73,65%), mas menor efeito nas demais amostras. O LCC, por outro lado, teve desempenho inconsistente, chegando a aumentar o IA em alguns casos, o que indica possível efeito pró-oxidante inicial.

Após 180 dias de armazenamento, a variação do IA foi bem menor que durante a oxidação acelerada, o que já era esperado devido a ser uma condição menos severa de oxidação, mas ainda se observa tendência de maior redução nas amostras tratadas com BHT e DMP30, enquanto o LCC manteve efeito limitado ou até aumentando o índice de acidez.

Logo, sugere que o DMP30 se destaca na proteção a curto prazo sob condições severas, enquanto BHT mantém estabilidade a longo prazo em condições menores severas, o que pode ser explicado por este antioxidante não ser eficiente para reagir com espécies altamente reativas geradas em condições muito agressivas, como altas temperaturas e forte aeração, condições que as amostras foram submetidas neste trabalho.

Na pesquisa de Sousa *et al.* (2021), foi avaliado o índice de acidez do biodiesel de soja durante 180 dias de armazenamento com antioxidantes naturais. Embora os valores obtidos ao longo de todo o período de armazenamento não tenham ultrapassado o limite máximo estabelecido pela Resolução ANP nº 920/2023, observou-se um aumento gradual nesse parâmetro ao longo do tempo, o que também é constatado nos resultados obtidos.

Durante o armazenamento o aumento do índice de acidez é explicado principalmente pela presença de umidade nas amostras, podendo ser oriundas de umidade residual da purificação dos biodieseis, o que não aconteceu neste trabalho, tendo em vista que nas análises de RMN de  $^1\text{H}$  constatou-se a ausência de deslocamento em 4,7 ppm, que correspondem a prótons de água (Ferreira, Lima e Rial, 2024).

Outros fatores que podem aumentar o índice de acidez das amostras são a exposição do biodiesel a ambientes com temperaturas e umidade relativa mais altas, o que pode ter ocorrido neste trabalho, mesmo evitando deixar as amostras em temperatura ambiente e mantendo as amostras em frascos âmbar fechados (Ai, Cho e Mahmud, 2024).

A presença de água leva à hidrólise com a formação de ácidos que podem causar a oxidação do biodiesel, afetando a estabilidade oxidativa do combustível na câmara de combustão e atuando corrosivamente sobre os componentes metálicos do motor (Ai, Cho e Mahmud, 2024; Sousa, Moura e Moura, 2021). Portanto, observa-se que os dados de índice de acidez para os dois tipos de oxidação (acelerada e não acelerada) indicam a mesma tendência do Rancimat (DMP30>BHT>LCC), sendo a mesma observada por FTIR e UV-Vis no caso dos dados de oxidação acelerada.

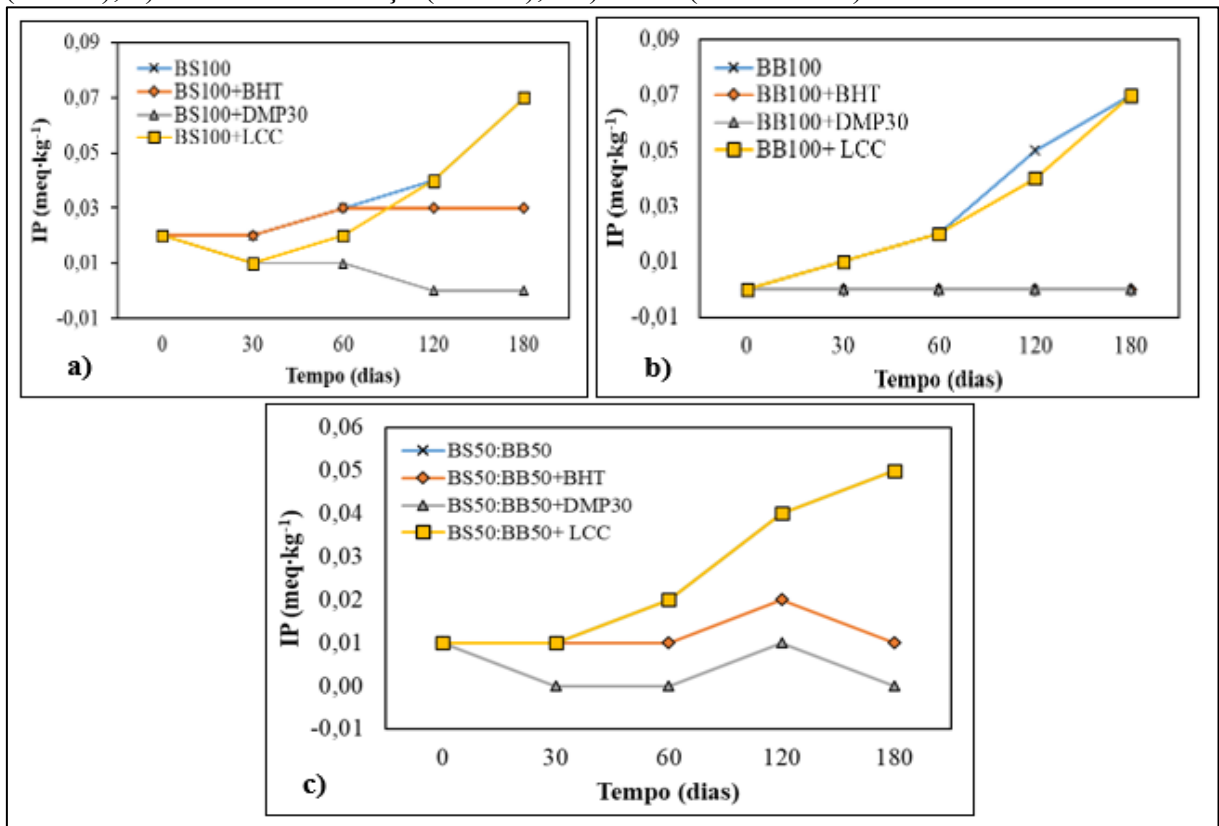
## **5.6 Estabilidade oxidativa por índice de peróxido (IP)**

A estabilidade oxidativa por índice de peróxido (IP) indica a presença de hidroperóxidos que são formados durante os processos oxidativos e que levaram a formação de uma variedade de produtos não voláteis e produtos voláteis secundários oxidativos. Espera-se que durante o processo de oxidação o índice de peróxido atinja um valor máximo em determinado momento da oxidação. Isso ocorre porque os hidroperóxidos são compostos instáveis, que se decompõem em compostos estáveis da oxidação. O pico é observado quando a taxa de formação de hidroperóxidos se iguala à taxa de sua decomposição, sendo seguido por uma redução gradual nos valores (Sousa, Moura e Moura, 2021).

### 5.6.1 Análise da oxidação durante o armazenamento por índice de peróxido

A Figura 29 apresenta os resultados do índice de peróxido (IP) para as amostras armazenadas (oxidação não acelerada) por 180 dias, referente ao biodiesel de soja (BS100), biodiesel de babaçu (BB100) e blend (BS50:BB50), com e sem a adição dos antioxidantes BHT, DMP30 e LCC natural.

Figura 29 – Resultados do índice de peróxido (IP) para os biodieseis com e sem antioxidantes (BHT, DMP30, LCC) armazenados (oxidação não acelerada) por 180 dias: a) biodiesel de soja (BS100); b) biodiesel de babaçu (BB100); e c) blend (BS50:BB50)



Fonte: elaborada pelo autor.

Os resultados apresentados na Figura 29 indicaram que durante o armazenamento (oxidação não acelerada), todas as amostras de biodiesel sofreram alterações nos seus valores de índice de peróxido. Observa-se que as amostras sem antioxidante ou com LCC tendem a apresentar valores finais de IP mais altos, indicando que, ao final dos 180 dias, ainda havia presença significativa de peróxidos instáveis e, portanto, a oxidação estava em andamento.

Logo, sugere-se que o LCC não foi eficaz em retardar a formação de peróxidos nas condições de armazenamento. Enquanto o DMP30 apresentou comportamento eficiente em todos os biodieseis, o IP no final do período ficou próximo de zero, o que indica que a formação de peróxidos foi fortemente retardada e que, próximo ao fim da oxidação, havia poucos

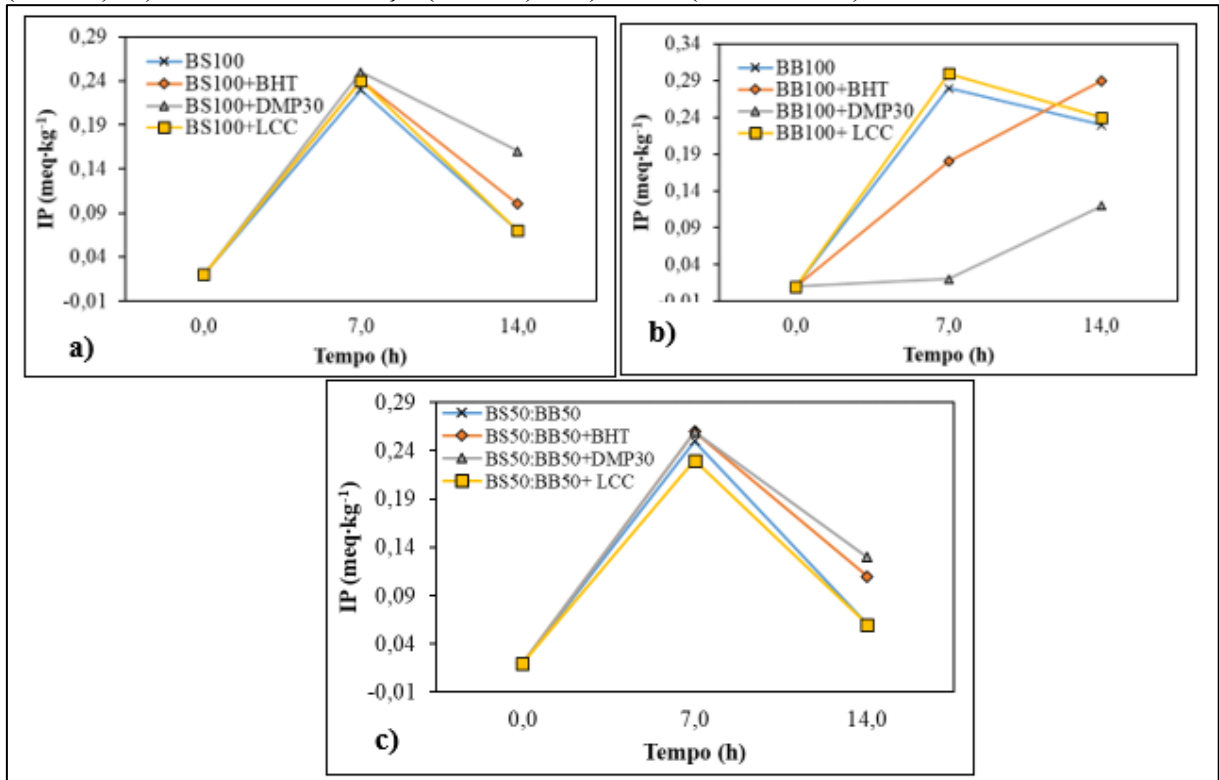
produtos oxidados instáveis presentes, indicando que o antioxidante manteve boa proteção até o fim do armazenamento.

O BHT mostrou efeito intermediário, pois retardou a oxidação em comparação às amostras sem antioxidante, mas ainda apresentou IP relativamente alto final, evidenciando que parte da oxidação ainda ocorria. Esse padrão confirma as demais tendências observadas por FTIR, UV-Vis e índice de acidez, sendo que para o IP, o DMP30 foi o antioxidante mais eficiente, seguido do BHT, enquanto o LCC teve desempenho próximo ou igual ao da ausência de antioxidantes.

### 5.6.2 Análise da oxidação em equipamento de bancada por índice de peróxido

A Figura 30 apresenta os resultados do índice de peróxido (IP) para as amostras submetidas ao equipamento de bancada (oxidação acelerada por 14h) referentes ao biodiesel de soja (BS100), biodiesel de babaçu (BB100) e blend (BS50:BB50), com e sem a adição dos antioxidantes BHT, DMP30 e LCC natural.

Figura 30 – Resultados do índice de peróxido (IP) para os biodieseis com e sem antioxidantes submetidos a 14 h de oxidação acelerada em equipamento de bancada: a) biodiesel de soja (BS100); b) biodiesel de babaçu (BB100); e c) blend (BS50:BB50)



Fonte: elaborada pelo autor.

Os resultados apresentados na Figura 30 indicaram que durante o processo oxidativo no equipamento de bancada (oxidação acelerada), todas as amostras de biodiesel sofreram alterações nos seus valores de índice de peróxido (IP). Observa-se um aumento inicial do IP até um valor máximo em torno de 7 h, seguido de redução aos 14 h para as amostras BS100 e BS50:BB50, devido à decomposição dos hidroperóxidos em produtos secundários, indicando que a oxidação do biodiesel de soja estava se aproximando do fim. Para as amostras de biodiesel de babaçu, apenas BB100 e BB100+LCC apresentaram sinais de término do processo oxidativo, enquanto BB100+BHT e BB100+DMP30 ainda exibiam tendência de aumento, evidenciando a eficiência desses antioxidantes.

### 5.6.3 Avaliação da eficiência dos antioxidantes por índice de peróxido

A Tabela 12 apresenta as mudanças dos valores do índice de peróxido das amostras BS100, BB100 e BS:50:BB50, sem e com os antioxidantes BHT, DMP30 e LCC com 14 h de oxidação acelerada em equipamento de bancada e após 180 dias de armazenamento.

Tabela 12 – Mudança do índice de peróxido (IP) das amostras de biodiesel soja (BS100), biodiesel de babaçu (BB100) e blend (BS50:BB50) com e sem antioxidantes (BHT, DMP30 e LCC) submetidas a oxidação acelerada por 14 h em equipamento de bancada e armazenadas por 180 dias (oxidação não acelerada)

Amostra	IP (meq·kg <sup>-1</sup> )			
	14 horas	Mudança do IP (%)	180 dias	Mudança do IP (%)
BS100	0,07 ± 0,00	-	0,07 ± 0,00	-
BS100+BHT	0,10 ± 0,00	+42,85%	0,03 ± 0,00	-57,14%
BS100+DMP30	0,16 ± 0,00	+128,57%	0,00 ± 0,00	-100%
BS100+LCC	0,07 ± 0,00	0%	0,07 ± 0,00	0%
BB100	0,23 ± 0,00	-	0,07 ± 0,00	-
BB100+BHT	0,29 ± 0,00	+26,08%	0,00 ± 0,00	-100%
BB100+DMP30	0,12 ± 0,00	-47,82%	0,00 ± 0,00	-100%
BB100+ LCC	0,24 ± 0,00	+4,34%	0,07 ± 0,00	0%
BS50:BB50	0,06 ± 0,00	-	0,05 ± 0,00	-
BS50:BB50+BHT	0,11 ± 0,00	+83,33%	0,01 ± 0,00	-80%
BS50:BB50+DMP30	0,13 ± 0,00	+116,66%	0,00 ± 0,00	-100%
BS50:BB50+ LCC	0,06 ± 0,00	0%	0,05 ± 0,00	0%

Fonte: elaborada pelo autor.

Os dados da Tabela 12 mostram que durante o processo oxidativo no equipamento de banca (oxidação acelerada), nas amostras com biodiesel de soja (BS100) o DMP30 promoveu o maior aumento relativo do IP (+128,57%), seguido pelo BHT (+42,85%), enquanto o LCC não teve efeito em comparação a amostra sem antioxidante. Enquanto para biodiesel de babaçu, o BHT elevou levemente o IP (+26,08%), o DMP30 reduziu significativamente (-47,82%), e o LCC teve impacto mínimo (+4,34%). Para BS50:BB50, o DMP30 (+116,66%) e BHT (+83,33%) aumentaram o IP, e sem alteração para o LCC, sugerindo que os antioxidantes podem inicialmente favorecer a formação de hidroperóxidos antes de atuarem na proteção (Kuresepi *et al.*, 2020).

Em relação ao armazenamento (oxidação não acelerada), o DMP30 demonstrou alta eficiência (redução de 100% do IP) para todas as amostras, enquanto o BHT teve eficiências boas e com o LCC novamente inerte. Quanto ao efeito do blend, nota-se assim como as demais análises, efeito positivo de eficiência dos antioxidantes. Sousa *et al.* (2021) ao analisar o IP do biodiesel de soja também durante 180 dias, observou que inicialmente as amostras estavam com IP zerado (igual ao observado neste trabalho), e com aumento máximo deste parâmetro em 120 dias de armazenamento, o que é observado apenas nas amostras com biodiesel de soja, o que indica que medição periódica do índice de peróxido durante a oxidação lipídica permite o reconhecimento dessas várias etapas de formação e decomposição de peróxidos.

Portanto, a tendência pode ser explicada pela maior eficiência do DMP30 em condições severas e prolongas de oxidação. O BHT é eficaz no início, mas perde eficiência com o tempo. Já o LCC, devido à baixa estabilidade térmica do ácido anacárdico, pode até favorecer a formação de produtos oxidados. Portanto, tem-se que a eficácia dos antioxidantes seguiu o padrão do Rancimat (DMP30>BHT>LCC) por IP nos dois tipos de oxidação (acelerada e não acelerada).

### **5.7 Estabilidade oxidativa por viscosidade cinemática e massa específica**

A estabilidade oxidativa avaliada por meio da viscosidade cinemática e da massa específica está relacionada às interações intermoleculares e intramoleculares, ao comprimento das cadeias de carbono e ao número de insaturações dos biodieseis. Em geral, a massa específica aumenta com o maior número de ligações duplas, enquanto a viscosidade cresce com o aumento da massa molecular. Durante a oxidação, essas propriedades tendem a aumentar em função da formação de hidroperóxidos, que são instáveis e podem originar compostos de alta massa molar. Esses compostos favorecem a formação de sedimentos e gomas, resultando em valores de

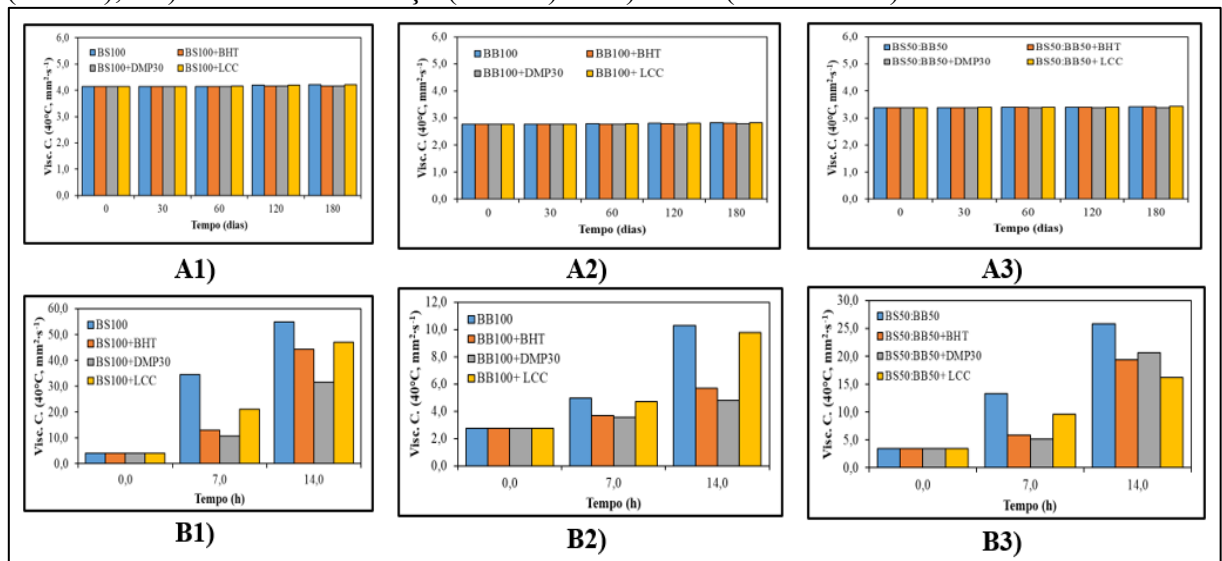
viscosidade e massa específica acima dos limites estabelecidos pelas normas (Ai, Cho e Mahmud, 2024; Giakoumis e Sarakatsanis, 2018; Sousa, Moura e Moura, 2021).

### 5.7.1 Análise da oxidação em equipamento de bancada e durante o armazenamento por viscosidade cinemática

A resolução ANP nº 920/2023 estabelece que a viscosidade cinemática de amostras de biodiesel a 40 °C devem estar na faixa de 3,0 a 5,0 mm<sup>2</sup>/s. As amostras BS100 (4,15 ± 0,00 mm<sup>2</sup>/s) e BS50:BB50 (3,38 ± 0,00 mm<sup>2</sup>/s), submetidas à oxidação em equipamento de bancada (oxidação acelerada) e armazenamento (oxidação não acelerada), estavam no início dos processos oxidativos (0 h e 0 dias), com valores dentro da faixa permitida pela resolução, enquanto as amostras de BB100 (2,77 ± 0,00 mm<sup>2</sup>/s) apresentaram valores abaixo do limite mínimo, o que é característico dos ácidos graxos que compõem o biodiesel de babaçu.

A Figura 31 apresenta os resultados de viscosidade cinemática para as amostras submetidas a oxidação acelerada (equipamento de banca) por 14 h e armazenadas (oxidação não acelerada) por 180 dias, referentes ao biodiesel de soja (BS100), biodiesel de babaçu (BB100) e blend (BS50:BB50), com e sem a adição dos antioxidantes BHT, DMP30 e LCC natural.

Figura 31 – Resultados de viscosidade cinemática dos biodieseis com e sem antioxidantes (BHT, DMP30 e LCC) sob condições de oxidação: (A) armazenamento (oxidação não acelerada): A1) biodiesel de soja (BS100), A2) biodiesel de babaçu (BB100) e A3) blend (BS50:BB50); (B) equipamento de bancada (oxidação acelerada): B1) biodiesel de soja (BS100), B2) biodiesel de babaçu (BB100) e B3) blend (BS50:BB50)



Fonte: elaborada pelo autor.

As amostras (A1: biodiesel de soja (BS100), A2: biodiesel de babaçu (BB100) e A3: blend (BS50:BB50)) armazenadas (oxidação não acelerada) por 180 dias, a viscosidade cinemática manteve-se praticamente constante ao longo do período armazenamento, sem diferenças significativas entre as amostras com ou sem antioxidantes, e dentro da faixa exigida pela RANP 920/2023.

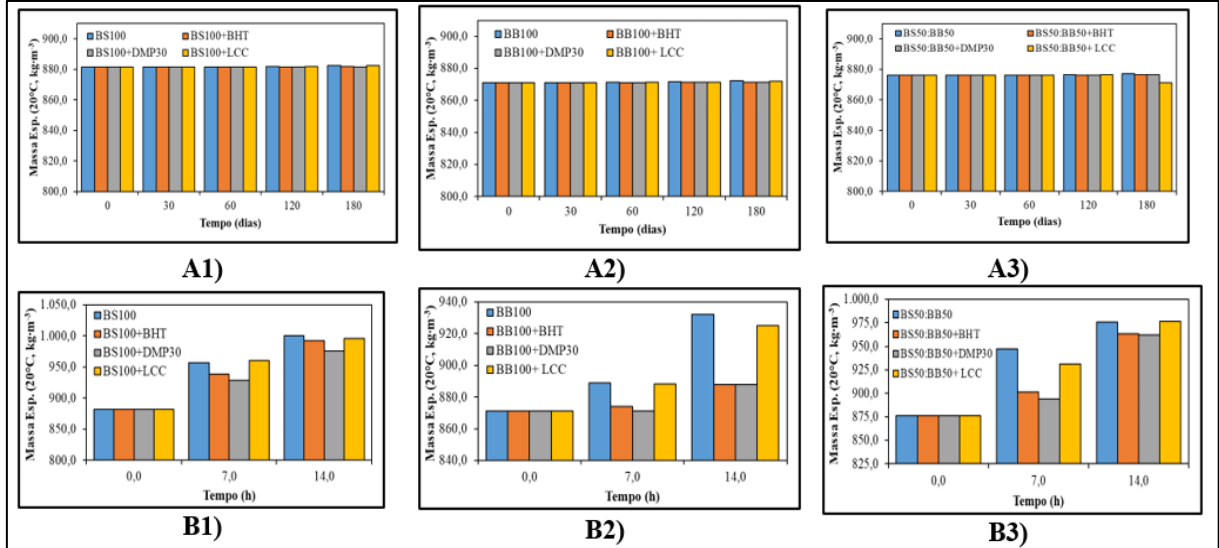
Enquanto nas amostras (B1: biodiesel de soja (BS100), B2: biodiesel de babaçu (BB100) e B3: blend (BS50:BB50)) submetidas a oxidação em equipamento de bancada (oxidação acelerada) por 14 h, observou-se aumento da viscosidade ao longo do tempo de oxidação, mais acentuado nas amostras sem antioxidantes. Apenas as amostras com biodiesel de babaçu (B2) ainda continuaram dentro da faixa permitida para viscosidade cinemática até 7 h de oxidação. A adição de antioxidantes reduziu esse efeito, sendo que o LCC apresentou desempenho satisfatório apenas no blend (B3), enquanto nos demais casos apresentou eficiência menor em relação a uso de antioxidantes, com DMP30 sendo mais eficiente que o BHT.

### ***5.7.2 Análise da oxidação em equipamento de bancada e durante o armazenamento por massa específica***

A RANP nº 920/2023 estabelece que a massa específica de amostras de biodiesel a 20 °C devem estar na faixa de 850 a 900 kg/m<sup>3</sup>. As amostras de BS100 (881,5 ± 0,00 kg/m<sup>3</sup>), BB100 (871,0 ± 0,00 kg/m<sup>3</sup>) e BS50:BB50 (876,1 ± 0,00 kg/m<sup>3</sup>), submetidas à oxidação em equipamento de bancada (oxidação acelerada) e armazenamento (oxidação não acelerada), estavam no início dos processos oxidativos (0 h e 0 dias), com valores dentro da faixa permitida pela resolução.

A Figura 32 apresenta os resultados de massa específica para as amostras submetidas a oxidação acelerada (equipamento de banca) por 14 h e armazenadas (oxidação não acelerada) por 180 dias, referentes ao biodiesel de soja (BS100), biodiesel de babaçu (BB100) e blend (BS50:BB50), com e sem a adição dos antioxidantes BHT, DMP30 e LCC natural.

Figura 32 – Resultados de massa específica dos biodieseis com e sem antioxidantes (BHT, DMP30 e LCC) sob condições de oxidação: (A) armazenamento (oxidação não acelerada): A1) biodiesel de soja (BS100), A2) biodiesel de babaçu (BB100) e A3) blend (BS50:BB50); (B) equipamento de bancada (oxidação acelerada): B1) biodiesel de soja (BS100), B2) biodiesel de babaçu (BB100) e B3) blend (BS50:BB50)



Fonte: elaborada pelo autor.

As amostras (A1: biodiesel de soja (BS100), A2: biodiesel de babaçu (BB100) e A3: blend (BS50:BB50)) armazenadas (oxidação não acelerada) por 180 dias, a massa específica manteve-se praticamente constante ao longo do período avaliado e dentro do limite estabelecido pela RANP 920/2023, sem diferenças relevantes entre as amostras com ou sem antioxidantes, indicando que este parâmetro não foi sensível para detectar alterações oxidativas nessas condições.

Enquanto nas amostras (B1: biodiesel de soja (BS100), B2: biodiesel de babaçu (BB100) e B3: blend (BS50:BB50)) submetidas a oxidação em equipamento de bancada (oxidação acelerada) por 14 h, observou-se aumento da massa específica ao longo do tempo, mais acentuado nas amostras sem antioxidantes. A adição de antioxidantes reduziu esse efeito, com destaque para o BHT e o DMP30, que apresentaram maior estabilidade nos diferentes tipos de biodiesel, porém ao fim das 14 h de oxidação todas as amostras estavam fora da faixa estabelecida pela RANP 920/2023. O LCC mostrou eficiência na maioria dos casos, exceto no blend (B3), onde apresentou comportamento mais estável, porém com o DMP30 ainda sendo o antioxidante mais eficiente.

### **5.7.3 Avaliação da eficiência dos antioxidantes por viscosidade cinemática e massa específica**

Através dos dados (Figura 31 e 32) obtidos de viscosidade cinemática e massa específica é possível constatar que as oxidações não aceleradas (armazenamento por 180 dias) não causaram mudanças significativas suficientes para constatar alguma tendência de eficiência.

Assim como ocorreu um aumento no índice de acidez durante o armazenamento, era esperado que houvesse mudanças na viscosidade cinemática e a massa específica das amostras, o que não aconteceu. No entanto, isso pode ser explicado pelas condições de armazenamento, realizadas em frascos fechados, sem exposição à luz e a altas temperaturas. Resultados semelhantes foram observados na pesquisa de Sousa *et al.* (2021) que, ao avaliar o biodiesel de soja durante 180 dias de armazenamento, constatou que a viscosidade permaneceu dentro da faixa estabelecida pela norma da ANP, sem variações significativas, como também ocorreu neste trabalho.

Em relação as amostras submetidas a oxidação em equipamento de bancada (oxidação acelerada), houve mudanças significativas na viscosidade cinemática e a massa específica das amostras. Ao fim do processo oxidativo (14 h) todas as amostras estavam fora da faixa estabelecida pela ANP, no entanto, ainda é possível constatar a eficiência dos antioxidantes BHT e DMP30 a oxidação das amostras, com valores sempre inferiores de viscosidade cinemática e a massa específica para as amostras que contém antioxidantes, sendo que o DMP30 ao fim das 14 h obteve valores menores que o BHT, indicando melhor eficiência.

Como na oxidação provocada pelo equipamento de bancada (oxidação acelerada) as amostras são submetidas a aquecimento a  $110 \pm 5$  °C, ocorre geralmente a formação de substâncias com grande peso molecular, aumentando os valores desses parâmetros (viscosidade cinemática e a massa específica) de qualidade, diferente da oxidação não acelerada (armazenamento), onde esses parâmetros são poucos modificados (Ai, Cho e Mahmud, 2024; Dantas *et al.*, 2011)

Portanto, tem-se que a eficiência dos antioxidantes para viscosidade cinemática e a massa específica seguiu o padrão do Rancimat (DMP30>BHT>LCC) por viscosidade cinemática e massa específica para a oxidação acelerada.

## **5.8 Análise estatística das estabilidades oxidativas por parâmetros de qualidade**

Os parâmetros de qualidade (índice de acidez, índice de peróxido, viscosidade cinemática e massa específica) foram determinados em triplicata sob diferentes condições de

oxidação (acelerada e não acelerada). Para verificar se as médias obtidas apresentavam diferenças estatisticamente significativas e identificar onde essas diferenças ocorriam, os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA). As comparações entre médias foram realizadas pelo teste de Tukey, com nível de confiança de 95%, empregando a ferramenta “Análise de Dados” do Microsoft Excel.

O teste ANOVA indicou a rejeição da hipótese nula em todos os casos estudados, ou seja, não foi confirmada a igualdade entre as médias dos conjuntos de dados. Esse resultado revela que, em todas as análises realizadas neste trabalho, ao menos dois grupos apresentaram médias significativamente distintas, considerando um nível de significância de 0,05. Diante disso, aplicou-se o teste de Tukey para identificar quais grupos se diferenciavam. Os grupos de dados experimentais que não apresentaram diferença significativa entre si estão descritos no apêndice I.

A análise estatística revelou que os dados obtidos durante o armazenamento (oxidação não acelerada) apresentaram maior igualdade estatística entre as médias, quando comparados aos resultados obtidos na oxidação provocada pelo equipamento de bancada (oxidação acelerada). Essa diferença pode ser atribuída às condições experimentais distintas a que as amostras foram submetidas. Durante o armazenamento (oxidação não acelerada), todas as amostras estiveram expostas de forma uniforme às mesmas variáveis de oxidação.

Enquanto na oxidação acelerada realizada em equipamento de bancada, é possível que as amostras não tenham sido submetidas de maneira totalmente homogênea às condições impostas para todas as amostras, o que pode ter contribuído para maior variabilidade nos resultados (Jain *et al.*, 2023; Xu *et al.*, 2025).

Na maioria dos casos estudados, a igualdade entre as médias foi observada nos tempos iniciais ou finais das análises, sugerindo que os parâmetros avaliados apresentaram maior variação nos períodos intermediários. Essa tendência é confirmada pela análise do índice de peróxido, que demonstra que, tanto na oxidação acelerada (equipamento de bancada) quanto na não acelerada (armazenamento), a formação de produtos de oxidação, responsáveis por alterações nos parâmetros de qualidade, que é mais intensa nas fases intermediárias, ocorrendo por volta de 7 horas na oxidação acelerada e entre 30 e 120 dias na oxidação não acelerada (Rabiej-Kozioł, Krzemiński e Szydłowska-Czerniak, 2021; Razaq *et al.*, 2024; Xie *et al.*, 2018).

Portanto, a análise estatística mostra que a oxidação não acelerada (armazenamento) gera dados mais homogêneos, enquanto a oxidação acelerada (equipamento de bancada) apresenta maior variabilidade. As maiores alterações nos parâmetros de qualidade ocorrem nos períodos intermediários, quando há maior formação de produtos de oxidação.

### 5.9 Protocolo para análise da eficiência de antioxidantes

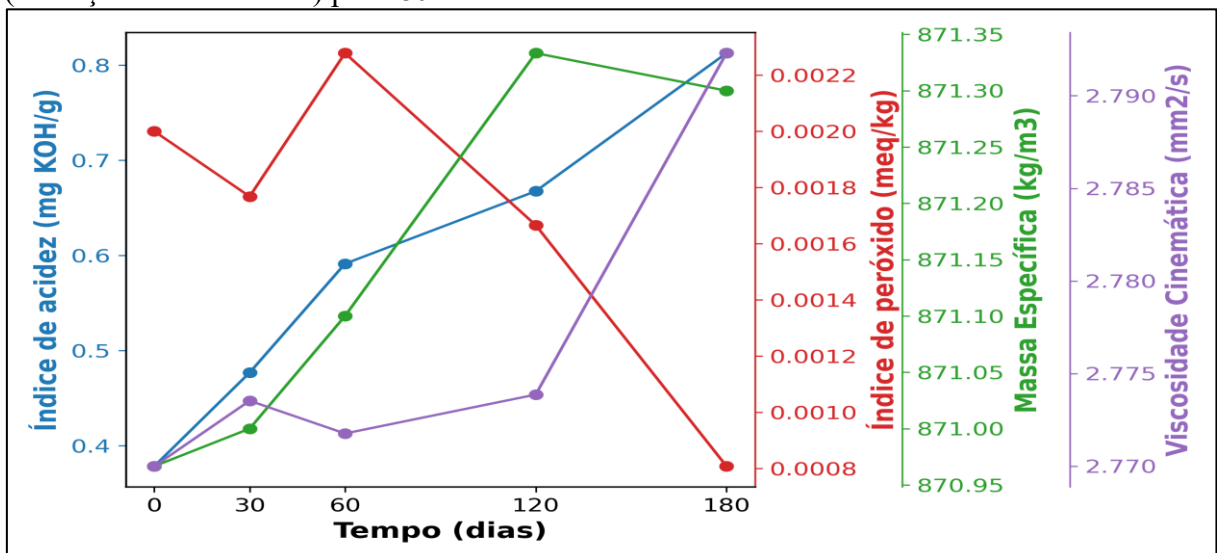
Durante esta pesquisa, buscou-se entender como diferentes tipos de antioxidante se comportavam quando submetidos a oxidação acelerada (equipamento de bancada) e oxidação não acelerada (armazenamentos) com diferentes tipos de biodiesel (soja, babaçu e blend), e se suas eficiências apresentavam alguma sinergia com a técnica Rancimat.

Os resultados indicaram que é possível relacionar os resultados obtidos de estabilidade oxidativa no Rancimat com técnicas alternativas, principalmente para as oxidações não aceleradas (armazenamento), e identificou-se com tendência de eficiência para todas as situações que o DMP30>BHT>LCC. Observou-se que os melhores resultados de estabilidades oxidativa foram para o DMP30 em amostras com biodiesel de babaçu (BB100).

Logo, temos como exemplo boa eficiência os resultados obtidos pela amostra BB100+DMP30 em oxidação não acelerada (armazenamento), enquanto como exemplo de resultados ruins de eficiência a amostra BS100+LCC em oxidação não acelerada.

A Figura 33 apresenta os resultados índice de acidez, índice de peróxido, viscosidade cinemática e massa específica para a oxidação não acelerada (armazenamento) para BB100+DMP30.

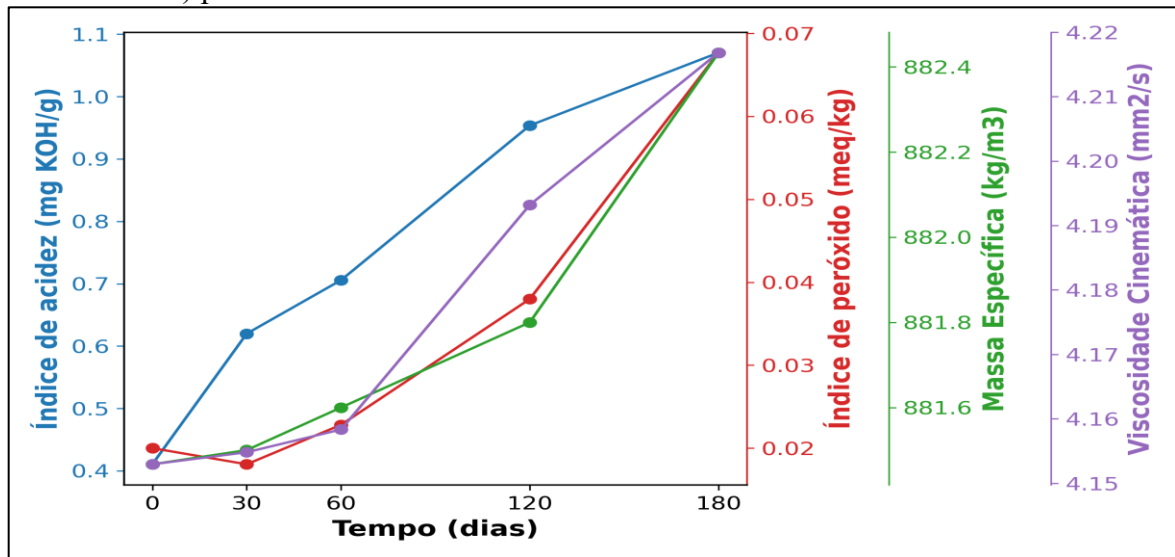
Figura 33 – Resultados em conjunto do índice de acidez, índice de peróxido, viscosidade cinemática e massa específica para o biodiesel de babaçu (BB100+DMP30) armazenado (oxidação não acelerada) por 180 dias



Fonte: elaborada pelo autor.

A Figura 34 apresenta os resultados índice de acidez, índice de peróxido, viscosidade cinemática e massa específica para a oxidação não acelerada para BS100+LCC.

Figura 34 – Resultados em conjunto do índice de acidez, índice de peróxido, viscosidade cinemática e massa específica para o biodiesel de soja (BS100+LCC) armazenado (oxidação não acelerada) por 180 dias



Fonte: elaborada pelo autor.

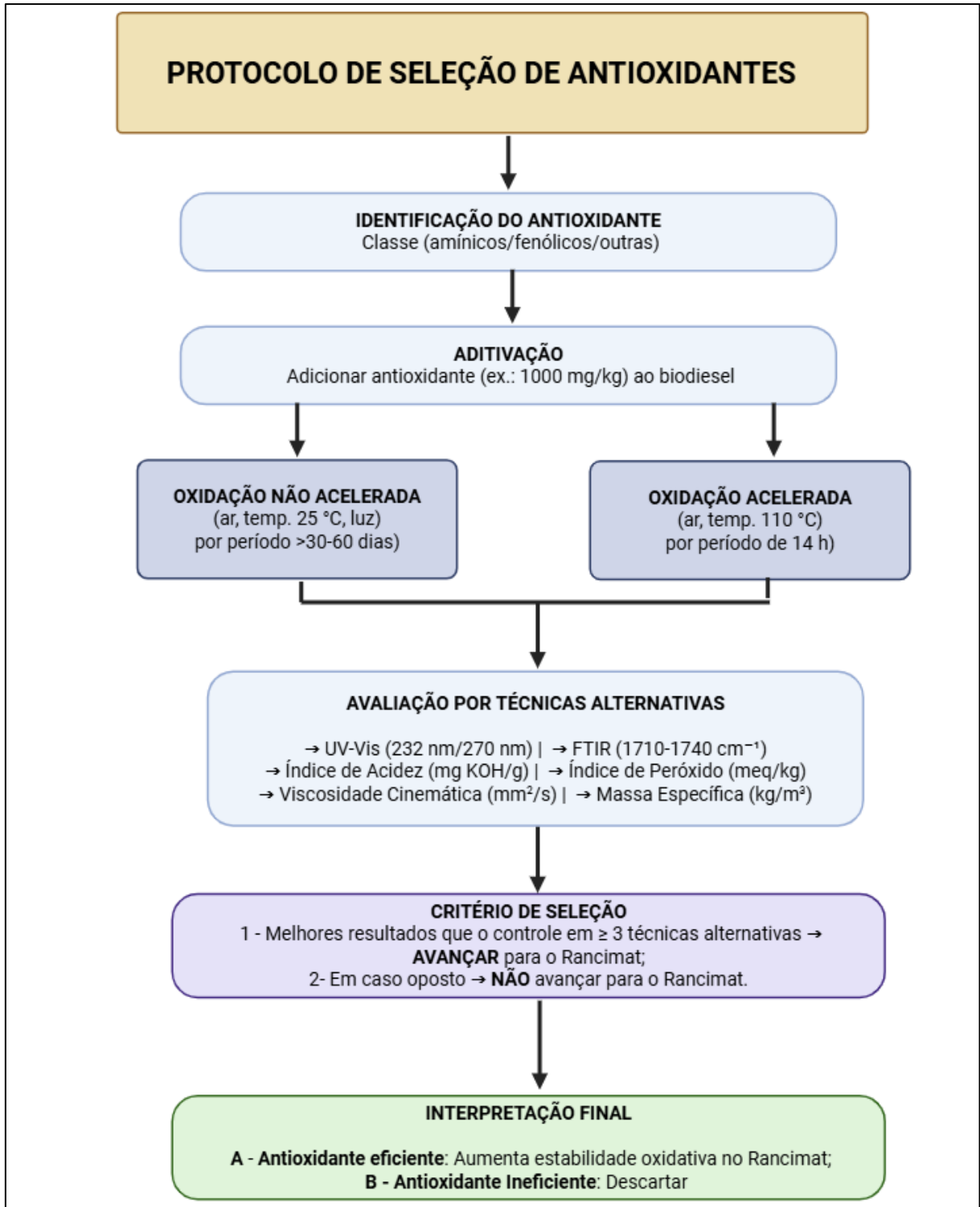
Nos gráficos da Figura 33 e 34, verifica-se que a amostra BB100+DMP30 apresentou desempenho superior em estabilidade oxidativa durante o armazenamento (oxidação não acelerada), mantendo valores reduzidos de índice de acidez e de peróxidos, com variações moderadas na massa específica e na viscosidade cinemática, o que evidencia a boa eficiência do antioxidante DMP30 para biodiesel de babaçu puro.

Em contraste, a amostra BS100+LCC mostrou aumento contínuo e acentuado nos índices de acidez e de peróxidos ao longo do período, acompanhado de pequenas variações nas demais propriedades, indicando menor eficiência do antioxidante LCC para biodiesel de soja puro nessas condições. Segundo Varatharajan *et al.* (2018), os antioxidantes ideais devem ser eficazes em baixas concentrações, possuir alta estabilidade térmica e à luz, ser atóxicos, apresentar baixa volatilidade, alta solubilidade no biodiesel, ampla disponibilidade e baixo custo. Para avaliar a eficiência de antioxidantes no aumento da estabilidade oxidativa de amostras de biodieseis puros e misturados é necessário que estes atinjam o período mínimo de 13h de acordo com a Resolução ANP nº 920/2023 pela técnica Rancimat, o que se identificou nesta pesquisa a ordem de eficiência o DMP30>BHT>LCC.

Com o objetivo de analisar a eficiência de antioxidantes, principalmente aqueles naturais que ainda não são amplamente conhecidos pela literatura, e a partir do que foi observado nesta pesquisa, propõe-se submeter a um protocolo (Figura 35) de avaliação de eficiência, que servirá para situações em que a técnica Rancimat não estará previamente

disponível, ou em que se disponha de quantidades pequenas de antioxidantes (Bello *et al.*, 2025; Focke, Westhuizen e Oosthuysen, 2016; M. Nambiraj e K. Suresh Kumar, 2024).

Figura 35 – Proposta de protocolo de seleção de antioxidantes para estabilidade oxidativa de biodiesel



Fonte: elaborada pelo autor utilizando a versão online gratuita do BioRender (<https://www.biorender.com/>)

Logo, este protocolo oferece uma proposta para avaliar antioxidantes em biodiesel, combinando técnicas acessíveis (UV-Vis, FTIR, análises físico-químicas). A triagem inicial reduz custos ao filtrar apenas os antioxidantes promissores (melhores que o controle em  $\geq 3$  técnicas), enquanto a etapa final confirma sua eficácia por Rancimat. Adaptável a diferentes tipos de biodiesel e antioxidantes.

## 6 CONCLUSÃO

Os resultados demonstram que os biodieseis de soja (BS100), de babaçu (BB100) e o blend (BS50:BB50) foram produzidos em conformidade com os limites estabelecidos pela Resolução ANP nº 920/2023.

Amostras de biodiesel com e sem antioxidantes (BHT, DMP30 e LCC natural) foram submetidas ao Rancimat, a oxidação acelerada em equipamento de bancada por 14 h, e por oxidação não acelerada (180 dias de armazenamento), e observou-se que é possível identificar as tendências de eficiência de cada tipo de antioxidante por meio do Rancimat e de técnicas alternativas, tais como FTIR, UV-Vis, índice de acidez, índice de peróxido, viscosidade cinemática e massa específica.

Em relação ao Rancimat, os antioxidantes tiveram a ordem de eficiência DMP30 > BHT > LCC natural, essa mesma tendência foi observada para as técnicas alternativas, principalmente para os ensaios de oxidação não acelerada (armazenamento), devido a acontecer em condições mais homogêneas, o que foi observado pela análise estatística dos parâmetros de qualidade, cujas condições homogêneas favoreceram maior consistência estatística entre as médias.

Observou-se que o antioxidante DMP30 foi o mais eficiente em todos os tipos de biodiesel devido a sua característica aminada, que garante uma maior eficiência principalmente na etapa de propagação da oxidação, em comparação a antioxidantes fenólicos como o BHT que atuam mais na etapa de iniciação da oxidação. Enquanto o LCC natural obteve eficiências até inferiores a amostras sem antioxidantes devido a ser composto pelo ácido anacárdico que contém baixa estabilidade térmica.

Portanto, conclui-se que é possível relacionar as eficiências dos antioxidantes em Rancimat com técnicas alternativas (FTIR, UV-Vis, IA, IP, viscosidade cinemática e massa específica) a fim de que se possa estabelecer protocolos de escolhas de novos antioxidantes, que são sintetizados para melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel.

## 7 PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar estudos com diferentes proporções de blends de biodiesel (além de BS50:BB50), e observar como a composição influencia a estabilidade oxidativa;
- Investigar o desempenho dos antioxidantes em condições de oxidação combinada (luz, calor e presença de metais de transição);
- Estudar a interação entre diferentes antioxidantes em misturas (efeitos sinérgicos ou antagônicos);
- Validar protocolos de predição de estabilidade oxidativa baseados em métodos alternativos (FTIR, UV-Vis, IA, IP etc.) em sínteses de novos antioxidantes;
- Investigar o comportamento dos antioxidantes em biodieseis produzidos a partir de outras matérias-primas oleaginosas (mamona, dendê, milho, entre outras);
- Explorar a síntese e modificação estrutural de antioxidantes visando maior estabilidade térmica e maior eficiência na etapa de propagação da oxidação.

## REFERÊNCIAS

- ABDUL HAKIM SHAAH, M. *et al.* A review on non-edible oil as a potential feedstock for biodiesel: physicochemical properties and production technologies. **RSC Advances**, v. 11, n. 40, p. 25018–25037, 13 jul. 2021.
- AHMED, N. N. *et al.* A comprehensive review on the sustainable valorisation of animal waste into heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Sustainable Chemistry One World**, v. 7, p. 100102, 1 set. 2025.
- AI, W.; CHO, H. M.; MAHMUD, MD. I. The Impact of Various Factors on Long-Term Storage of Biodiesel and Its Prevention: A Review. **Energies**, v. 17, n. 14, p. 3449, 13 jul. 2024.
- ALI, R. F. M.; EL-ANANY, A. M. Stabilization of Neem Oil Biodiesel with Corn Silk Extract during Long-term Storage. **Journal of Oleo Science**, v. 66, n. 2, p. 133–145, 2017.
- ALVES, F. C. G. B. S. *et al.* Evaluation of olive oils from the Mediterranean region by UV–Vis spectroscopy and Independent Component Analysis. **Food Chemistry**, v. 273, p. 124–129, 1 fev. 2019.
- ANDRADE, T. DE J. A. DOS S. *et al.* Antioxidant properties and chemical composition of technical Cashew Nut Shell Liquid (tCNSL). **Food Chemistry**, v. 126, n. 3, p. 1044–1048, 1 jun. 2011.
- ANP. Especificação do biodiesel — **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel/especificacao-do-biodiesel>>. Acesso em: 31 jul. 2025.
- AO, Q. *et al.* Construction of molecular enrichment accelerators via assembly of enzyme surface grafted polymer and cyclodextrin achieving rapid and stable ester catalysis for biodiesel synthesis. **Carbohydrate Polymers**, v. 322, p. 121337, 15 dez. 2023.
- ARAÚJO, S. V. *et al.* FTIR assessment of the oxidation process of castor oil FAME submitted to PetroOXY and Rancimat methods. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 5, p. 1152–1155, 1 maio 2011.
- ARDENGHY, R. F. **A introdução do biodiesel na matriz energética e o papel da ANP**. Disponível em: <<https://sucroenergetico.revistaopinioes.com.br/pt-br/revista/detalhes/15-introducao-do-biodiesel-na-matriz-energetica-e/>>. Acesso em: 31 jul. 2025.
- ASADI, M.; HOOPER, J. F.; LUPTON, D. W. Biodiesel synthesis using integrated acid and base catalysis in continuous flow. **Tetrahedron**, v. 72, n. 26, p. 3729–3733, 30 jun. 2016.
- AVILA OROZCO, F. D. *et al.* A new flow UV–Vis kinetics spectrophotometric method based on a photodegradative reaction for determining the oxidative stability of biodiesel. **Fuel**, v. 262, p. 116197, 15 fev. 2020.

- BAI, N. *et al.* Influence mechanism of phenolic-amine antioxidant composite on biodiesel-induced metal corrosion: The role of competitive adsorption. **Renewable Energy**, v. 239, p. 122118, 1 fev. 2025.
- BAKARI, R. *et al.* Converting food waste to biofuel: A sustainable energy solution for Sub-Saharan Africa. **Sustainable Chemistry for the Environment**, v. 7, p. 100126, 1 set. 2024.
- BÄR, F. *et al.* Rancimat vs. rapid small scale oxidation test (RSSOT) correlation analysis, based on a comprehensive study of literature. **Fuel**, v. 291, p. 120160, 1 maio 2021.
- BARROS RIBEIRO, E. C. *et al.* Biodiesel and social inclusion: An analysis of institutional pressures between biodiesel plants and family farmers in southern Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 204, p. 726–734, 10 dez. 2018.
- BEKELE, D. T.; SHIBESHI, N. T.; RESHAD, A. S. Fatty acid methyl esters production from crude waste frying oil using modified coffee husk ash catalyst: **Parameters optimization. Results in Engineering**, v. 20, p. 101627, 1 dez. 2023.
- BELLO, U. *et al.* Improving biodiesel oxidative stability using antioxidants: An insight into the research trends and future prospects from a bibliometric approach. **Results in Engineering**, v. 26, p. 105185, 1 jun. 2025.
- BIODIESELBR. **Produção brasileira superou marca dos 9 milhões de m<sup>3</sup> em 2024.** Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/producao/producao-brasileira-superou-marca-dos-9-milhoes-de-m-em-2024-280125>>. Acesso em: 31 jul. 2025.
- BOUFTIRA, I. Natural butylated hydroxytoluene (BHT): a review. **Quantum Journal of Medical and Health Sciences**, v. 2, n. 5, p. 1–13, 10 dez. 2023.
- BRAGA, C. F. G. V.; BRAGA, L. V. Desafios da energia no Brasil: panorama regulatório da produção e comercialização do biodiesel. **Cadernos EBAPE.BR**, v. 10, n. 3, p. 751–762, set. 2012.
- BRAGA, E. *et al.* <sup>1</sup>H NMR and UV-Vis as Analytical Techniques to Evaluate Biodiesel Conversion and Oxidative Stability. **Fuels**, v. 5, n. 1, p. 107–122, 18 mar. 2024.
- BRANCO, J. E. H. *et al.* Evaluation of the greenhouse gas emissions of the Brazilian biodiesel and the impact of the mandatory blending of the biofuel into commercial diesel fuel. **Chemosphere**, v. 376, p. 144268, 1 maio 2025.
- BUSSLER, L. *et al.* Comparison of optical spectroscopy techniques for monitoring the stages of thermoxidation of soybean biodiesel. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 217, p. 190–196, 15 jun. 2019.
- CANABARRO, N. I. *et al.* Sustainability assessment of ethanol and biodiesel production in Argentina, Brazil, Colombia, and Guatemala. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 171, p. 113019, 1 jan. 2023.
- CHELLAPPA, T. *et al.* Oxidative stability of blended sunflower and castor biodiesel by Rancimat and static mode P-DSC. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 45, n. 3, p. 8886–8895, 15 ago. 2023.

CHERUVATHOOR POULOSE, A. *et al.* Aminosulfonated Graphene as a Catalyst for Efficient Production of Biodiesel from Fatty Acids and Crude Vegetable Oils. **ChemSusChem**, v. 18, n. 12, p. e202402488, 17 jun. 2025.

COSTA, C. DA L. *et al.* Caracterização físico-química de óleos fixos artesanais do coco babaçu (*orbignya phalerata*) de regiões ecológicas do estado do maranhão, brasil. **Pesquisa em Foco**, v. 20, n. 1, 29 jun. 2015.

CRUZ-HERNANDEZ, C.; DESTAILLATS, F. Recent Advances in Fast Gas-Chromatography: Application to the Separation of Fatty Acid Methyl Esters. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 32, n. 11–12, p. 1672–1688, 19 jun. 2009.

CUI, L. *et al.* Effects of purified Ginkgo biloba L. leaf extract on the oxidative stability and cold flow properties of biodiesel-diesel blends. **Industrial Crops and Products**, v. 212, p. 118277, 1 jun. 2024.

DAMASCENO, L. B. *et al.* Ressonância Magnética Nuclear de Próton como Ferramenta Analítica para Avaliação da Conversão em Ésteres Metílicos. **RCT - Revista de Ciência e Tecnologia**, v. 10, 20 mar. 2024.

DAVID, E.; KOPAC, J. Survey on Antioxidants Used as Additives to Improve Biodiesel's Stability to Degradation through Oxidation. **Molecules**, v. 28, n. 23, p. 7765, 24 nov. 2023.

DOMINGOS, A. K. *et al.* The influence of BHA, BHT and TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (biodiesel). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 2, p. 416–423, abr. 2007.

DOROSH, O. *et al.* Vineyard Pruning Extracts as Natural Antioxidants for Biodiesel Stability: Experimental Tests and Preliminary Life Cycle Assessment. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 11, n. 21, p. 8084–8095, 29 maio 2023.

DOUDIN, K. I. Quantitative and qualitative analysis of biodiesel by NMR spectroscopic methods. **Fuel**, v. 284, p. 119114, 15 jan. 2021.

EPE. **Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis 2023**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/analise-de-conjuntura-dos-biocombustiveis-2023>>. Acesso em: 3 nov. 2024.

FERREIRA, A. G. A.; LIMA, P. W. X.; RIAL, R. C. Nuclear magnetic resonance (NMR) applications in biodiesel characterization and quality – A review. **Microchemical Journal**, v. 207, p. 112226, 1 dez. 2024.

FERREIRA, W.; FURTADO, A. C. Como o biodiesel é produzido: uma revisão dos métodos de produção. **Contribuciones a las ciencias sociales**, v. 18, n. 1, p. e14537, 13 jan. 2025.

FIDELIS, C. H. DE V. Considerações acerca do uso de hidrogênio como gás de arraste para cromatografia gasosa. **Scientia Chromatographica**, v. 3, n. 4, p. 291–299, 2011.

FIERASCU, R. C. *et al.* Recovery of Natural Antioxidants from Agro-Industrial Side Streams through Advanced Extraction Techniques. **Molecules** 2019, Vol. 24, Page 4212, v. 24, n. 23, p. 4212, 20 nov. 2019.

FIGUEREDO, I. DE M. *et al.* Effects of Amine and Phenolic Based Antioxidants on the Stability of Babassu Biodiesel Using Rancimat and Differential Scanning Calorimetry Techniques. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 1, p. 18–24, 8 jan. 2020.

FOCKE, W. W.; WESTHUIZEN, I. VAN DER; OOSTHUYSEN, X. Biodiesel oxidative stability from Rancimat data. **Thermochimica Acta**, v. 633, p. 116–121, 10 jun. 2016.

GIAKOUMIS, E. G.; SARAKATSANIS, C. K. Estimation of biodiesel cetane number, density, kinematic viscosity and heating values from its fatty acid weight composition. **Fuel**, v. 222, p. 574–585, 15 jun. 2018.

GIRARDI, J. C. *et al.* Response surface methodology for the optimization of oxidative stability through the use of natural additives. **Renewable Energy**, v. 159, p. 346–355, 1 out. 2020.

HAMAD, F.; MUBOFU, E. Potential Biological Applications of Bio-Based Anacardic Acids and Their Derivatives. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 4, p. 8569–8590, 16 abr. 2015.

HAO, L. *et al.* Molecular dynamics study of the effect of oxidation aging of FAMES on biodiesel properties. **Journal of Molecular Liquids**, v. 392, p. 123518, 15 dez. 2023.

HWANG, H. S.; WINKLER-MOSER, J. K. Antioxidant activity of amino acids in soybean oil at frying temperature: Structural effects and synergism with tocopherols. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1168–1177, 15 abr. 2017.

JAAFAR, A. *et al.* Mapping the global landscape of in vitro antioxidant assays for natural product research: A bibliometric perspective. **Pharmacological Research - Natural Products**, v. 7, p. 100248, 1 jun. 2025.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 7, p. 1937–1947, 1 set. 2010.

JAIN, T. *et al.* Accelerated in vitro oxidative degradation testing of polypropylene surgical mesh. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 111, n. 12, p. 2064–2076, 19 dez. 2023.

JEMIMA ROMOLA, C. V. *et al.* A comprehensive review of the selection of natural and synthetic antioxidants to enhance the oxidative stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 145, p. 111109, 1 jul. 2021.

JULIO, A. A. V. *et al.* Techno-economic and environmental potential of Renewable Diesel as complementation for diesel and biodiesel in Brazil: A comprehensive review and perspectives. **Journal of Cleaner Production**, v. 371, p. 133431, 15 out. 2022.

KAISAN, M. U. *et al.* Calorific value, flash point and cetane number of biodiesel from cotton, jatropha and neem binary and multi-blends with diesel. **Biofuels**, v. 11, n. 3, p. 321–327, 2 abr. 2020.

- KIM, M. *et al.* Direct conversion of apricot seeds into biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 395, p. 130339, 1 mar. 2024.
- KIPKOECH, R. *et al.* Analysis of properties of biodiesel and its development and promotion in Ghana. **Heliyon**, v. 10, n. 20, p. e39078, 30 out. 2024.
- KNOTHE, G. *et al.* **Manual de biodiesel** . [s.l.] Blucher, 2006.
- KOLET, M. *et al.* Sol–Gel Entrapped Lewis Acids as Catalysts for Biodiesel Production. **Molecules**, v. 25, n. 24, p. 5936, 15 dez. 2020.
- KOLOBENG, R. *et al.* Effects of moisture content on biodiesel (B100) properties during storage: A comparative analysis between biodiesel produced from used cooking oil and beef tallow. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 54, p. 102844, 1 dez. 2022.
- KUMAR, S.; DESWAL, V. Optimization at low temperature transesterification biodiesel production from soybean oil methanolysis via response surface methodology. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 44, n. 1, p. 2284–2293, 31 mar. 2019.
- KUNH, S. S. *et al.* Valorization of poultry slaughterhouse sludge oil: a strategy to reduce Brazil's dependency on soybean oil in the biodiesel industry. **Environmental Technology**, v. 43, n. 14, p. 2177–2189, 20 jun. 2022.
- KURESEPI, S. *et al.* Mechanistic Insights on Skin Sensitization to Linalool Hydroperoxides: EPR Evidence on Radical Intermediates Formation in Reconstructed Human Epidermis and <sup>13</sup>C NMR Reactivity Studies with Thiol Residues. **Chemical Research in Toxicology**, v. 33, n. 7, p. 1922–1932, 20 jul. 2020.
- L. DE SOUZA, F. I. *et al.* Avaliação do Óleo de Macaúba: Rendimento Extrativo, Qualidade, Índices Nutricionais e Perfil Lipídico do Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 16, n. 1, p. 42–50, 2024.
- LAU, C. H. *et al.* Insights into the effectiveness of synthetic and natural additives in improving biodiesel oxidation stability. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 52, p. 102296, 1 ago. 2022.
- LEITE, A. A. S. *et al.* Biodiesel production potential of *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms: comparison of collection sites and different alcohol transesterifications. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, p. 1586, 18 jan. 2024.
- LI, Y. *et al.* The dilemma and potential development of biodiesel in China - In view of production capacity and policy. **Energy for Sustainable Development**, v. 75, p. 60–71, 1 ago. 2023.
- LI, Y.; YANG, X.; LU, B. Preparation and curing properties of waterborne epoxy emulsified asphalt/DMP-30 composites. **Case Studies in Construction Materials**, v. 18, p. e01869, 1 jul. 2023.
- LONGANESI, L. *et al.* Oxidative stability of biodiesel: recent insights. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 16, n. 1, p. 265–289, 30 jan. 2022.

LÓPEZ-YERENA, A. *et al.* Waste from *Persea schiedeana* Fruits as Potential Alternative for Biodiesel Production. **Plants** **2022**, Vol. 11, Page 252, v. 11, n. 3, p. 252, 19 jan. 2022.

M. NAMBIRAJ; K. SURESH KUMAR. Exploring the role of natural antioxidant additives extracted from agro wastes in prolonging biodiesel's storage stability. **Industrial Crops and Products**, v. 212, p. 118321, 1 jun. 2024.

MADHU, S. *et al.* Effective utilization of waste pork fat as a potential alternate fuel in CRDI research diesel engine – Waste reduction and consumption technique. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 172, p. 815–824, 1 abr. 2023.

MATHIYAZHAGAN, M.; MEENAKSHI SUNDARAM, K.; BUPESH, G. Production and emission evaluation of neem biodiesel blends in a single cylinder diesel engine. **Materials Today: Proceedings**, v. 62, p. 2124–2132, 1 jan. 2022.

MCCORMICK, R. L. *et al.* Fuel property evaluation of unique fatty acid methyl esters containing  $\beta$ -hydroxy esters from engineered microorganisms. **Fuel Communications**, v. 19, p. 100120, 1 jun. 2024.

MDA. **Inserção da agricultura familiar no mercado do biodiesel**. Disponível em: <<https://www.gov.br/mda/pt-br/aceso-a-informacao/acoes-e-programas/programas-projetos-acoes-obras-e-atividades/selo-biocombustivel-social/o-que-e>>. Acesso em: 5 jan. 2026.

MEHDIZADEH, T. *et al.* Effect of walnut kernel septum membranes hydroalcoholic extract on the shelf life of traditional butter. **Heliyon**, v. 5, n. 3, p. e01296, 1 mar. 2019.

MENEZES, L. C. DE *et al.* Investigations on Storage and Oxidative Stability of Biodiesel from Different Feedstocks Using the Rancimat Method, Infrared Spectroscopy, and Chemometry. **ACS Omega**, v. 7, n. 35, p. 30746–30755, 6 set. 2022.

MESQUITA, F. M. R. *et al.* Liquid–Liquid Equilibrium for Ternary Mixtures of Biodiesel (Soybean or Sunflower) + Glycerol + Ethanol at Different Temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 11, p. 4061–4067, 10 nov. 2011.

MHETRAS, N.; GOKHALE, D. Sustainable biodiesel production: importance of feedstock resources and production methods. **RSC Advances**, v. 15, n. 33, p. 26739–26754, 25 jul. 2025.

MOGES, A.; GOUD, V. V. Optimization of oil extraction from *Hippophae salicifolia* berries using supercritical CO<sub>2</sub>: Assessment of physicochemical, antioxidant, antibacterial, and thermal properties. **Food and Humanity**, v. 1, p. 826–837, 1 dez. 2023.

MOHAMMED, A. S. *et al.* A comprehensive review on the effect of ethers, antioxidants, and cetane improver additives on biodiesel-diesel blend in CI engine performance and emission characteristics. **Journal of the Energy Institute**, v. 108, p. 101227, 1 jun. 2023.

MOHANTY, A. *et al.* Pyrolysis of waste oils for biofuel production: An economic and life cycle assessment. **Fuel Communications**, v. 18, p. 100108, 1 mar. 2024.

MORA, J. M. R. *et al.* Biodiesel production from soybean oil via LiOH-pumice catalytic transesterification and BBD-RSM optimization. **Energy Reports**, v. 11, p. 4032–4043, 1 jun. 2024.

- NADEEM, M. *et al.* Enhancement of the Oxidative Stability of Whey Butter through Almond (*P runus dulcis*) Peel Extract. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 39, n. 6, p. 591–598, 1 dez. 2015.
- NASCIMENTO, J. J. P. **Estudo de chalconas como inibidores de corrosão metálica em meio biodiesel**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2023.
- NINA PATEL; KNABEL, M.; SPEISER, J. Botanical Briefs: Neem Oil (*Azadirachta indica*). **Cutis**, v. 113, n. 1, p. 22–24, 1 jan. 2024.
- NOGUEIRA, C. A. *et al.* Densities and Viscosities of Binary Mixtures of Babassu Biodiesel + Cotton Seed or Soybean Biodiesel at Different Temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 11, p. 5305–5310, 11 nov. 2010.
- OLIVEIRA, M. DE. Óleo para o biodiesel. **Revista FAPESP**, 2016.
- OUERFELLI, M. *et al.* Effect of Neem (*Azadirachta indica* L.) on Lipid Oxidation in Raw Chilled Beef Patties. **Antioxidants**, Vol. 8, Page 305, v. 8, n. 8, p. 305, 14 ago. 2019.
- PATIL, S. S. *et al.* Influence of Waste Cooking Oil Characteristics on the Quality of Produced Biodiesel. **International Journal of Thermofluids**, p. 101469, 3 nov. 2025.
- PEREIRA, R. *et al.* Comparative Analysis between Synthetic Vitamin E and Natural Antioxidant Sources from Tomato, Carrot and Coriander in Diets for Market-Sized *Dicentrarchus labrax*. **Antioxidants**, Vol. 11, Page 636, v. 11, n. 4, p. 636, 26 mar. 2022.
- PINHO, D. M. M. *et al.* Evaluating the use of EN 14078 for determination of biodiesel in diesel blends sold in the Brazilian market. **Fuel**, v. 136, p. 136–142, 15 nov. 2014.
- RABIEJ-KOZIOL, D.; KRZEMIŃSKI, M. P.; SZYDŁOWSKA-CZERNIAK, A. Steryl Sinapate as a New Antioxidant to Improve Rapeseed Oil Quality during Accelerated Shelf Life. **Materials**, v. 14, n. 11, p. 3092, 4 jun. 2021.
- RANGEL, N. V. P. *et al.* Effect of additives on the oxidative stability and corrosivity of biodiesel samples derived from babassu oil and residual frying oil: An experimental and theoretical assessment. **Fuel**, v. 289, p. 119939, 1 abr. 2021.
- RASHED, M. M. *et al.* Study of the oxidation stability and exhaust emission analysis of *Moringa olifera* biodiesel in a multi-cylinder diesel engine with aromatic amine antioxidants. **Renewable Energy**, v. 94, p. 294–303, 1 ago. 2016.
- RAZAQ, Z. *et al.* Utilization of opium poppy seed oil for biodiesel production: A parametric characterization and statistical optimization. **Heliyon**, v. 10, n. 19, p. e36851, 15 out. 2024.
- RIAL, R. C. *et al.* Evaluation of the oxidative and thermal stability of soybean methyl biodiesel with additions of dichloromethane extract ginger (*Zingiber officinale* Roscoe). **Renewable Energy**, v. 143, p. 295–300, 1 dez. 2019.
- RODRIGUES, A. C. C. Policy, regulation, development and future of biodiesel industry in Brazil. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 4, p. 100197, 1 out. 2021.
- ROSSET, I. G. *et al.* Catalytic ethanolysis of soybean oil with immobilized lipase from

Candida antarctica and <sup>1</sup>H NMR and GC quantification of the ethyl esters (biodiesel) produced. **Applied Catalysis A: General**, v. 392, n. 1–2, p. 136–142, 29 jan. 2011.

ROVERE, B. O.; RODRIGUES, J. H.; TELEKEN, J. G. Redução do índice de acidez através da neutralização e esterificação para produção de biodiesel. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 5, p. 24678–24686, 5 maio 2020.

SAIFUDDIN, N.; REFAL, H. Spectroscopic Analysis of Structural Transformation in Biodiesel Degradation. **Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology**, v. 8, n. 9, p. 1149–1159, 5 set. 2014.

SALES, M. B. *et al.* Sustainable Feedstocks and Challenges in Biodiesel Production: An Advanced Bibliometric Analysis. **Bioengineering**, v. 9, n. 10, p. 539, 10 out. 2022.

ŠÁNEK, L. *et al.* Pilot-scale production of biodiesel from waste fats and oils using tetramethylammonium hydroxide. **Waste Management**, v. 48, p. 630–637, 1 fev. 2016.

SANTOS ALVES, C. E. DOS; BELARMINO, L. C.; PADULA, A. D. Feedstock diversification for biodiesel production in Brazil: Using the Policy Analysis Matrix (PAM) to evaluate the impact of the PNPB and the economic competitiveness of alternative oilseeds. **Energy Policy**, v. 109, p. 297–309, 1 out. 2017.

SANTOS, R. C. DOS *et al.* Development of an electrolytic method to obtain antioxidant for biodiesel from cashew nut shell liquid. **Fuel**, v. 144, p. 415–422, 15 mar. 2015.

SANTOS, REGINA. C. R.; VIEIRA, R. B.; VALENTINI, A. Monitoring the conversion of soybean oil to methyl or ethyl esters using the refractive index with correlation gas chromatography. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 46–50, 1 jul. 2013.

SAZHINA, N. *et al.* Electrochemical oxidability of antioxidants: Synergism and antagonism in mixes. **Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences**, v. 10, n. 2, p. 60–65, 1 abr. 2018.

SCHAUMLÖFFEL, L. S. *et al.* Vegetable tannins-based additive as antioxidant for biodiesel. **Fuel**, v. 292, p. 120198, 15 maio 2021.

SCHIRMANN, J. G. *et al.* 3,3',5,5'-Tetramethoxybiphenyl-4,4'-diol: A new antioxidant enhancing oxidative stability of soybean biodiesel. **Fuel**, v. 237, p. 593–596, 1 fev. 2019.

SCHIRMER, W. N. *et al.* Power generation and gaseous emissions performance of an internal combustion engine fed with blends of soybean and beef tallow biodiesel. **Environmental Technology**, v. 37, n. 12, p. 1480–1489, 17 jun. 2016.

SEVERO, A. M. C. *et al.* On the Curing of ESO/MTHPA/DEH 35 and ESO/MTHPA/DEH 35/TIN. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 30, n. 9, p. 4014–4022, 2 set. 2022.

SILVA ARAÚJO, F. DA *et al.* Biodiesel Production from Bombacopsis glabra Oil by Methyl Transesterification Method. **Energies**, v. 10, n. 9, p. 1360, 8 set. 2017.

SILVA, F. L. *et al.* Development of a fast GC-response factor method to quantify total FAMES in biodiesel from various fatty acid sources. **Renewable Energy**, v. 220, p. 119657, 1 jan. 2024.

- SILVA, R. B. DA *et al.* Síntese antioxidante à base de Cashel Nut Shell Liquid (CNSL) através da eletrólise de hidroquinona. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 5, p. e49111528636, 13 abr. 2022.
- SILVA SOUSA, P. DA *et al.* Valorization of fishing industry by-products for biodiesel production: Unlocking the potential of residual fish oil. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, 28 dez. 2025.
- SIQUEIRA CAVALCANTI, E. H. DE *et al.* Chemical and microbial storage stability studies and shelf life determinations of commercial Brazilian biodiesels stored in carbon steel containers in subtropical conditions. **Fuel**, v. 236, p. 993–1007, 15 jan. 2019.
- SOUSA, L. S. DE; MOURA, C. V. R. DE; MOURA, E. M. DE. Action of natural antioxidants on the oxidative stability of soy biodiesel during storage. **Fuel**, v. 288, p. 119632, 15 mar. 2021.
- SOUZA, T. A. Z. DE *et al.* Biodiesel in South American countries: A review on policies, stages of development and imminent competition with hydrotreated vegetable oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 153, p. 111755, 1 jan. 2022.
- SQUISSATO, A. L.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Voltammetric determination of copper and tert-butylhydroquinone in biodiesel: A rapid quality control protocol. **Talanta**, v. 201, p. 433–440, 15 ago. 2019.
- TAMILALAGAN, A.; SINGARAM, J. Oxidation stability of yeast biodiesel using Rancimat analysis: validation using infrared spectroscopy and gas chromatography–mass spectrometry. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 3, p. 3075–3090, 1 jan. 2019.
- TESFAYE TEFERA, N. *et al.* Optimization, characterization, and GC-MS analysis of CSOME produced using alkali catalyzed transesterification. **Energy Conversion and Management: X**, v. 22, p. 100549, 1 abr. 2024.
- TIBURCIO, R. S.; MACÊDO, T. R. DE; NETO, A. M. P. Brazilian Biofuels Policy (RenovaBio): Overview and generation of decarbonization credits by biodiesel production facilities. **Energy for Sustainable Development**, v. 77, p. 101334, 1 dez. 2023.
- TOFANINI, A. J. **Controle de qualidade de óleos comestíveis**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 2004.
- VALERIANO, M. C. *et al.* Raman spectra soft modeling of the biodiesel oxidation through evolving factor analysis & multivariate curve resolution. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 318, p. 124498, 5 out. 2024.
- VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI, D. S. Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2017–2028, 1 fev. 2018.
- VEDOVATTO, F. *et al.* Production of biofuels from soybean straw and hull hydrolysates obtained by subcritical water hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 328, p. 124837, 2021.
- VEERAMANO HARAN, A.; KIM, S.-C. A comprehensive review on sustainable surfactants from CNSL: chemistry, key applications and research perspectives. **RSC Advances**, 2024.

- VENKATESH, Y. K. *et al.* Developments in Titanium-Based Alkali and Alkaline Earth Metal Oxide Catalysts for Sustainable Biodiesel Production: A Review. **The Chemical Record**, v. 23, n. 12, p. e202300277, 1 dez. 2023.
- VIEGAS, I. M. A. *et al.* Oxidative stability of biodiesel by mixture design and a four-component diagram. **Fuel**, v. 219, p. 389–398, 1 maio 2018.
- WANG, L. *et al.* Synthesis, catalysts and enhancement technologies of biodiesel from oil feedstock – A review. **Science of The Total Environment**, v. 904, p. 166982, 15 dez. 2023.
- XIAO, H. *et al.* Biodiesel-diesel blend optimized via leave-one cross-validation based on kinematic viscosity, calorific value, and flash point. **Industrial Crops and Products**, v. 191, p. 115914, 1 jan. 2023.
- XIE, C. *et al.* Storage quality of walnut oil containing lycopene during accelerated oxidation. **Journal of Food Science and Technology**, v. 55, n. 4, p. 1387–1395, 3 abr. 2018.
- XIN, J.; IMAHARA, H.; SAKA, S. Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant. **Fuel**, v. 88, n. 2, p. 282–286, 1 fev. 2009.
- XU, H. *et al.* Storage stability evaluation of chicken seasoning by accelerating oil oxidation under different storage conditions. **Food Research International**, v. 201, p. 115582, 1 fev. 2025.
- YAASHIKAA, P. R.; SENTHIL KUMAR, P.; VARJANI, S. Valorization of agro-industrial wastes for biorefinery process and circular bioeconomy: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 343, p. 126126, 1 jan. 2022.
- YAHAGI, S. S. *et al.* An Analytical Evaluation of the Synergistic Effect on Biodiesel Oxidation Stability Promoted by Binary and Ternary Blends Containing Multifunctional Additives. **International Journal of Analytical Chemistry**, v. 2019, n. 1, p. 1–10, 1 jan. 2019.
- ZHAO, W.; AN, L.; WANG, S. Recyclable High-Performance Epoxy-Anhydride Resins with DMP-30 as the Catalyst of Transesterification Reactions. **Polymers**, v. 13, n. 2, p. 296, 18 jan. 2021.
- ZHONG, Y. *et al.* Application of polyphenols as natural antioxidants in edible oils: Current status, antioxidant mechanism, and advanced technology. **Food Research International**, v. 208, p. 116234, 1 maio 2025.
- ZHOU, J. *et al.* Analysis of the oxidative degradation of biodiesel blends using FTIR, UV–Vis, TGA and TD-DES methods. **Fuel**, v. 202, p. 23–28, 15 ago. 2017.
- ZHOU, J.; XIONG, Y.; XU, S. Evaluation of the oxidation stability of biodiesel stabilized with antioxidants using the PetroOXY method. **Fuel**, v. 184, p. 808–814, 15 nov. 2016.

## APÊNDICE A – REAGENTES E MATÉRIAS-PRIMAS

<b>Reagente</b>	<b>Marca</b>	<b>Informações</b>
Acetona P.A. – ACS (CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> )	NEON	CAS: 67-64-1
Ácido Acético Glacial P.A. (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H)	NEON	CAS: 64-19-7
Ácido Clorídrico P.A. – ACS (HCl)	NEON	CAS: 7647-01-0
Alaranjado de Metila P.A. -ACS	DINÂMICA	CAS: 547-58-0
Álcool Etílico Absoluto P.A. (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	ÊXODO CIENTÍFICA	COD: AE06689RA
Álcool Metílico P.A. (CH <sub>3</sub> OH)	DINÂMICA	CAS: 67-56-1
Amido Solúvel P.A. – ACS	DINÂMICA	CAS: 9005-84-9
Biftalato de Potássio P.A. (C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> KO <sub>4</sub> )	ÊXODO CIENTÍFICA	CAS: 877-24-7
Carbonato de Sódio Anidrido P.A. (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	ÊXODO CIENTÍFICA	CAS: 497-19-8
Clorofórmio P.A. -ACS estabilizado com Amileno (CHCl <sub>3</sub> )	ÊXODO CIENTÍFICA	CAS: 67-66-3
Dicromato de Potássio P.A. -ACS (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	ÊXODO CIENTÍFICA	CAS: 7778-50-9
Éter Etílico P.A. – ACS (Éter Dietílico) ((CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O)	ÊXODO CIENTÍFICA	CAS: 60-29-7
Fenolftaleína P.A.	NEON	CAS: 77-09-8
Hexano P.A. (CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )	NEON	CAS: 110-54-3
Hidróxido de Sódio P.A. – ACS (NaOH)	DINÂMICA	CAS: 1310-73-2
Hidróxido de Potássio P.A.- ACS (KOH)	DINÂMICA	CAS: 1310-58-3
Iodeto de Potássio P.A.- ACS (KI)	ÊXODO CIENTÍFICA	CAS:7681-11-0
Tiosulfato de Sódio P.A. – ACS (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O)	DINÂMICA	CAS: 10102-17-7
Vaselina Líquida	DINÂMICA	CAS: 8020-83-5
LCC: Líquido da Castanha do Caju (natural)	-	-
BHT: Hidroxitolueno Butilado Cristalino (C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O)	ALDRICH	CAS: 128-37-0
DMP30: 2,4,6 – Tris(dimethylaminomethyl)phenol (C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> O)	ALDRICH	CAS: 90-72-2
Óleo de Soja Refinado	SOYA	-
Óleo de coco Babaçu refinado	COPPALJ	-

## APÊNDICE B – EQUIPAMENTOS

Equipamento	Informações
Balança analítica	Marca: SHIMADZU; Modelo: AY 220; Faixa de operação: até 220 g.
Estufa de aquecimento	Marca: DE LEO EQUIPAMENTOS LABORATORIAIS; Modelo: DL SE 42L; Faixa de operação: 50 a 300°C.
Banho ultra termostático	Marca: QUIMIS; Modelo: Q214M2; Faixa de operação: -20 a 120°C.
Evaporador rotativo	Marca: FISATOM; Modelo: 802; Faixa de operação: 50 a 120°C.
Bomba de vácuo	Marca: PRIMASTEC; Modelo: 121; Faixa de operação: Deslocamento de ar: 1,3pés = 37 L/min = 2,2 m <sup>3</sup> /h. Vácuo Final: 24 polegadas ou 620 mmhg (a nível do mar). Pressão Máxima: 90 PSI.
Chapa de aquecimento	Marca: FISATOM; Modelo: 503-3; Faixa de operação: 50 a 360°C.
Destilador	Marca: ACS GOLD; Modelo: AG-PWD 10; Faixa de operação: pureza de saída da água de 3,0 uS/cm, considerando-se condutividade de entrada 300 a 310 uS/cm.
Geladeira	Marca: CONTINENTAL; Modelo: RFCT 500; Faixa de operação: 2 a 8 °C.
Reator batelada encamisado	Marca: ADONEX; Composição: vidro borossilicato 3.3 importado; Capacidade: 2 litros.
Agitador mecânico (para reator)	Marca: FISATOM; Modelo: 713 D; Faixa de operação: para agitar líquidos com viscosidade máxima de até 10.000 mPas (120 a 5.000 r/min e torque aproximado de 5 N.cm).
Viscodensímetro digital	Marca: ANTON PAAR; Modelo: SVM 3000 Stabinger.
Cromatógrafo a gás (cg-fid)	Marca: VARIAN; modelo GC 450.
Espectrômetro	Marca: BRUKER; Modelo: avance DPX 300.
Cromatógrafo gasoso	Marca: SHIMADZU; Modelo: QP2010SE plus.
Uv-Vis spectrophotometer	Marca: SHIMADZU; Modelo: UV-2600.
Micropipetas	Marca: OLEN; Modelo: 21010074; Faixa de operação: 10 a 100 UL.
FTIR	Marca: BRUKER; Modelo: FT-IR VERTEX 70V;
Banho de aquecimento	Material: aço inox; Dimensões: Comprimento (horizontal) = 40 cm; Largura (vertical) = 28 cm; Altura = 10 cm; Capacidade: 5 Litros.
Termômetro de mercúrio	INCOTERM L 002/23.
Resistencia de aquecimento	Marca: TUOBANG INSTRUMENT INC (XRKC); Modelo: REX-C100; Faixa de operação: 0 a 400 °C.
Mangueiras de plástico	Material: Silicone Flexível 4 mm.
Compressor de ar	Marca: GTECH; Modelo: NEBCOM V; Modo de operação: compressão do ar; Faixa de pressão: 30 a 36 Psi (2,1 a 2,5 bar); Vazão do ar: 6 a 9 L/min.
Frascos âmbar de armazenamento	Composição do Frasco: Polietileno Tereftalato (PET) Volume do Frasco: 200 ml.

### APÊNDICE C – ÍNDICE DE ACIDEZ (IA)

Amostras submetidas ao armazenamento (oxidação não acelerada)

Amostra	IA (mg KOH·g <sup>-1</sup> )				
	0 dia	30 dias	60 dias	120 dias	180 dias
BS100	0,41 ± 0,04	0,51 ± 0,02	0,60 ± 0,06	0,87 ± 0,06	1,13 ± 0,02
BS100+BHT	0,41 ± 0,04	0,46 ± 0,03	0,55 ± 0,04	0,65 ± 0,01	0,70 ± 0,05
BS100+DMP30	0,41 ± 0,04	0,61 ± 0,09	0,71 ± 0,02	0,85 ± 0,02	0,96 ± 0,00
BS100+LCC	0,41 ± 0,04	0,62 ± 0,07	0,71 ± 0,03	0,95 ± 0,02	1,07 ± 0,00
BB100	0,38 ± 0,06	0,68 ± 0,02	0,84 ± 0,04	0,84 ± 0,04	0,96 ± 0,04
BB100+BHT	0,38 ± 0,06	0,41 ± 0,02	0,50 ± 0,03	0,78 ± 0,05	0,91 ± 0,03
BB100+DMP30	0,38 ± 0,06	0,48 ± 0,06	0,59 ± 0,02	0,67 ± 0,01	0,81 ± 0,02
BB100+ LCC	0,38 ± 0,06	0,58 ± 0,02	0,84 ± 0,02	0,94 ± 0,03	0,95 ± 0,01
BS50:BB50	0,47 ± 0,01	0,67 ± 0,04	0,77 ± 0,02	0,94 ± 0,02	0,95 ± 0,01
BS50:BB50+BHT	0,47 ± 0,01	0,53 ± 0,01	0,62 ± 0,04	0,85 ± 0,01	0,89 ± 0,03
BS50:BB50+DMP30	0,47 ± 0,01	0,57 ± 0,04	0,68 ± 0,02	0,78 ± 0,01	0,92 ± 0,01
BS50:BB50+ LCC	0,47 ± 0,01	0,63 ± 0,06	0,76 ± 0,04	0,93 ± 0,02	0,98 ± 0,02

Amostras submetidas ao equipamento de bancada (oxidação acelerada)

Amostra	IA (mg KOH·g <sup>-1</sup> )		
	0 hora	7 horas	14 horas
BS100	0,50 ± 0,01	17,31 ± 0,14	26,99 ± 0,44
BS100+BHT	0,50 ± 0,01	10,68 ± 0,15	25,24 ± 0,00
BS100+DMP30	0,50 ± 0,01	5,37 ± 0,07	16,02 ± 0,14
BS100+LCC	0,50 ± 0,01	13,53 ± 0,06	29,61 ± 0,49
BB100	0,50 ± 0,00	5,11 ± 0,10	15,65 ± 0,07
BB100+BHT	0,50 ± 0,01	1,35 ± 0,07	5,01 ± 0,14
BB100+DMP30	0,50 ± 0,01	0,76 ± 0,01	2,01 ± 0,02
BB100+ LCC	0,50 ± 0,01	5,59 ± 0,08	25,70 ± 0,14
BS50:BB50	0,50 ± 0,01	14,59 ± 0,04	34,66 ± 0,05
BS50:BB50+BHT	0,50 ± 0,01	3,72 ± 0,02	26,22 ± 0,04
BS50:BB50+DMP30	0,50 ± 0,01	2,82 ± 0,09	24,86 ± 0,06
BS50:BB50+ LCC	0,50 ± 0,00	14,89 ± 0,04	29,61 ± 0,07

### APÊNDICE D – ÍNDICE DE PERÓXIDO (IP)

Amostras submetidas ao armazenamento (oxidação não acelerada)

Amostra	IP (meq·kg <sup>-1</sup> )				
	0 dia	30 dias	60 dias	120 dias	180 dias
BS100	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,07 ± 0,00
BS100+BHT	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00
BS100+DMP30	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
BS100+LCC	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,07 ± 0,00
BB100	0,00 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,07 ± 0,00
BB100+BHT	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
BB100+DMP30	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
BB100+ LCC	0,00 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,07 ± 0,00
BS50:BB50	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,05 ± 0,00
BS50:BB50+BHT	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00
BS50:BB50+DMP30	0,01 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,00 ± 0,00
BS50:BB50+ LCC	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,05 ± 0,00

Amostras submetidas ao equipamento de bancada (oxidação acelerada)

Amostra	IP (meq·kg <sup>-1</sup> )		
	0 hora	7 horas	14 horas
BS100	0,02 ± 0,00	0,23 ± 0,00	0,07 ± 0,00
BS100+BHT	0,02 ± 0,00	0,24 ± 0,00	0,10 ± 0,00
BS100+DMP30	0,02 ± 0,00	0,25 ± 0,00	0,16 ± 0,00
BS100+LCC	0,02 ± 0,00	0,24 ± 0,00	0,07 ± 0,00
BB100	0,01 ± 0,00	0,28 ± 0,00	0,23 ± 0,00
BB100+BHT	0,01 ± 0,00	0,18 ± 0,00	0,29 ± 0,00
BB100+DMP30	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,12 ± 0,00
BB100+ LCC	0,01 ± 0,00	0,30 ± 0,00	0,24 ± 0,00
BS50:BB50	0,02 ± 0,00	0,25 ± 0,00	0,06 ± 0,00
BS50:BB50+BHT	0,02 ± 0,00	0,26 ± 0,00	0,11 ± 0,00
BS50:BB50+DMP30	0,02 ± 0,00	0,26 ± 0,00	0,13 ± 0,00
BS50:BB50+ LCC	0,02 ± 0,00	0,23 ± 0,00	0,06 ± 0,00

### APÊNDICE E – VISCOSIDADE CINEMÁTICA

Amostras submetidas ao armazenamento (oxidação não acelerada)

Amostra	Visc. C. (40°C, mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )				
	0 dia	30 dias	60 dias	120 dias	180 dias
BS100	4,15 ± 0,00	4,15 ± 0,00	4,15 ± 0,01	4,19 ± 0,00	4,22 ± 0,00
BS100+BHT	4,15 ± 0,00	4,15 ± 0,03	4,15 ± 0,00	4,17 ± 0,00	4,17 ± 0,00
BS100+DMP30	4,15 ± 0,00	4,15 ± 0,00	4,15 ± 0,00	4,16 ± 0,00	4,16 ± 0,00
BS100+LCC	4,15 ± 0,00	4,15 ± 0,00	4,16 ± 0,00	4,19 ± 0,00	4,22 ± 0,00
BB100	2,77 ± 0,00	2,77 ± 0,00	2,78 ± 0,01	2,81 ± 0,00	2,83 ± 0,00
BB100+BHT	2,77 ± 0,00	2,77 ± 0,00	2,77 ± 0,00	2,78 ± 0,00	2,81 ± 0,00
BB100+DMP30	2,77 ± 0,00	2,77 ± 0,00	2,77 ± 0,01	2,77 ± 0,00	2,79 ± 0,00
BB100+ LCC	2,77 ± 0,00	2,77 ± 0,00	2,78 ± 0,00	2,81 ± 0,00	2,82 ± 0,00
BS50:BB50	3,38 ± 0,00	3,38 ± 0,00	3,39 ± 0,00	3,40 ± 0,00	3,42 ± 0,00
BS50:BB50+BHT	3,38 ± 0,00	3,38 ± 0,00	3,39 ± 0,01	3,40 ± 0,00	3,41 ± 0,00
BS50:BB50+DMP30	3,38 ± 0,00	3,38 ± 0,00	3,38 ± 0,00	3,38 ± 0,00	3,38 ± 0,00
BS50:BB50+ LCC	3,38 ± 0,00	3,39 ± 0,00	3,39 ± 0,00	3,40 ± 0,00	3,43 ± 0,00

Amostras submetidas ao equipamento de bancada (oxidação acelerada)

Amostra	Visc. C. (40°C, mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )		
	0 hora	7 horas	14 horas
BS100	4,15 ± 0,00	34,45 ± 0,30	54,81 ± 0,05
BS100+BHT	4,15 ± 0,00	12,92 ± 0,06	44,28 ± 0,35
BS100+DMP30	4,15 ± 0,00	10,68 ± 0,05	31,63 ± 0,05
BS100+LCC	4,15 ± 0,00	21,00 ± 0,01	47,02 ± 0,77
BB100	2,77 ± 0,00	4,99 ± 0,00	10,36 ± 0,00
BB100+BHT	2,77 ± 0,00	3,70 ± 0,00	5,69 ± 0,00
BB100+DMP30	2,77 ± 0,00	3,57 ± 0,00	4,81 ± 0,00
BB100+ LCC	2,77 ± 0,00	4,70 ± 0,00	9,79 ± 0,00
BS50:BB50	3,38 ± 0,00	13,36 ± 0,00	25,85 ± 0,01
BS50:BB50+BHT	3,38 ± 0,00	5,87 ± 0,00	19,45 ± 0,01
BS50:BB50+DMP30	3,38 ± 0,00	5,16 ± 0,00	20,65 ± 0,00
BS50:BB50+ LCC	3,38 ± 0,00	9,56 ± 0,00	16,27 ± 0,01

### APÊNDICE F – MASSA ESPECÍFICA

Amostras submetidas ao armazenamento (oxidação não acelerada)

Amostra	Massa Esp. (20°C, kg·m <sup>-3</sup> )				
	0 dia	30 dias	60 dias	120 dias	180 dias
BS100	881,5 ± 0,00	881,5 ± 0,00	881,6 ± 0,00	881,9 ± 0,06	882,6 ± 0,06
BS100+BHT	881,5 ± 0,00	881,5 ± 0,00	881,5 ± 0,15	881,6 ± 0,00	881,9 ± 0,06
BS100+DMP30	881,5 ± 0,00	881,5 ± 0,00	881,5 ± 0,00	881,5 ± 0,00	881,6 ± 0,00
BS100+LCC	881,5 ± 0,00	881,5 ± 0,00	881,6 ± 0,00	881,8 ± 0,00	882,4 ± 0,06
BB100	871,0 ± 0,00	871,1 ± 0,06	871,2 ± 0,00	871,5 ± 0,06	872,4 ± 0,06
BB100+BHT	871,0 ± 0,00	871,0 ± 0,00	871,0 ± 0,00	871,2 ± 0,00	871,2 ± 0,00
BB100+DMP30	871,0 ± 0,00	871,1 ± 0,00	871,0 ± 0,06	871,3 ± 0,06	871,3 ± 0,00
BB100+ LCC	871,0 ± 0,00	871,1 ± 0,00	871,2 ± 0,06	871,4 ± 0,00	872,0 ± 0,00
BS50:BB50	876,1 ± 0,00	876,2 ± 0,00	876,3 ± 0,00	876,5 ± 0,06	877,1 ± 0,06
BS50:BB50+BHT	876,1 ± 0,00	876,1 ± 0,00	876,1 ± 0,00	876,3 ± 0,06	876,5 ± 0,00
BS50:BB50+DMP30	876,1 ± 0,00	876,1 ± 0,00	876,2 ± 0,00	876,3 ± 0,06	876,4 ± 0,06
BS50:BB50+ LCC	876,1 ± 0,00	876,3 ± 0,00	876,3 ± 0,00	876,6 ± 0,06	871,1 ± 0,00

Amostras submetidas ao equipamento de bancada (oxidação acelerada)

Amostra	Massa Esp. (20°C, kg·m <sup>-3</sup> )		
	0 hora	7 horas	14 horas
BS100	881,5 ± 0,00	957,1 ± 0,10	1000,3 ± 0,21
BS100+BHT	881,5 ± 0,00	937,9 ± 0,00	992,8 ± 0,26
BS100+DMP30	881,5 ± 0,00	928,8 ± 0,06	975,3 ± 0,06
BS100+LCC	881,5 ± 0,00	960,1 ± 0,21	995,9 ± 0,32
BB100	871,0 ± 0,00	888,8 ± 0,00	932,3 ± 0,09
BB100+BHT	871,0 ± 0,00	874,0 ± 0,00	887,8 ± 0,00
BB100+DMP30	871,0 ± 0,00	871,3 ± 0,00	887,8 ± 0,00
BB100+ LCC	871,0 ± 0,00	888,3 ± 0,00	925,1 ± 0,06
BS50:BB50	876,1 ± 0,00	947,3 ± 0,06	975,8 ± 0,00
BS50:BB50+BHT	876,1 ± 0,00	901,2 ± 0,00	963,3 ± 0,00
BS50:BB50+DMP30	876,1 ± 0,00	893,9 ± 0,06	962,3 ± 0,00
BS50:BB50+ LCC	876,1 ± 0,00	931,1 ± 0,00	956,3 ± 0,00

### APÊNDICE G – UV-Vis

Amostras submetidas ao armazenamento (oxidação não acelerada)

Amostra	Absorbância Máxima (200 a 500 nm)				
	0 dia	30 dias	60 dias	120 dias	180 dias
BS100	0,159	0,171	0,521	0,181	0,485
BS100+BHT	0,159	0,210	0,577	0,180	0,389
BS100+DMP30	0,159	0,186	0,551	0,173	0,331
BS100+LCC	0,159	0,162	0,539	0,165	0,433
BB100	0,022	0,019	0,366	0,088	0,162
BB100+BHT	0,022	0,024	0,385	0,066	0,126
BB100+DMP30	0,022	0,033	0,372	0,085	0,130
BB100+ LCC	0,022	0,014	0,351	0,077	0,157
BS50:BB50	0,151	0,114	0,534	0,186	0,234
BS50:BB50+BHT	0,151	0,084	0,495	0,189	0,179
BS50:BB50+DMP30	0,151	0,078	0,215	0,200	0,147
BS50:BB50+ LCC	0,151	0,078	0,437	0,196	0,259

Amostras submetidas ao equipamento de bancada (oxidação acelerada)

Amostra	Absorbância Máxima (200 a 500 nm)		
	0 hora	7 horas	14 horas
BS100	0,106	0,968	0,858
BS100+BHT	0,106	1,413	1,114
BS100+DMP30	0,106	0,853	0,599
BS100+LCC	0,106	0,908	0,908
BB100	0,032	0,098	0,219
BB100+BHT	0,032	1,104	0,550
BB100+DMP30	0,032	0,846	0,190
BB100+ LCC	0,032	0,036	0,213
BS50:BB50	0,144	0,711	0,541
BS50:BB50+BHT	0,144	0,668	0,626
BS50:BB50+DMP30	0,144	0,706	0,489
BS50:BB50+ LCC	0,144	0,692	0,586

## APÊNDICE H – FTIR

Amostras submetidas ao armazenamento (oxidação não acelerada)

Transmitância Mínima (1620 a 1860 cm <sup>-1</sup> )					
Amostra	0 dia	30 dias	60 dias	120 dias	180 dias
BS100	-	-	-	-	32,63
BS100+BHT	-	-	-	-	33,31
BS100+DMP30	-	-	-	-	33,15
BS100+LCC	-	-	-	-	33,89
BB100	-	-	-	-	27,31
BB100+BHT	-	-	-	-	28,49
BB100+DMP30	-	-	-	-	27,59
BB100+ LCC	-	-	-	-	27,40
BS50:BB50	-	-	-	-	33,86
BS50:BB50+BHT	-	-	-	-	30,48
BS50:BB50+DMP30	-	-	-	-	30,36
BS50:BB50+ LCC	-	-	-	-	30,46

Amostras submetidas ao equipamento de bancada (oxidação acelerada)

Transmitância Mínima (1620 a 1860 cm <sup>-1</sup> )			
Amostra	0 hora	7 horas	14 horas
BS100	62,37	-	64,88
BS100+BHT	62,37	-	65,86
BS100+DMP30	62,37	-	64,34
BS100+LCC	62,37	-	62,61
BB100	59,43	-	62,74
BB100+BHT	59,43	-	63,80
BB100+DMP30	59,43	-	63,27
BB100+ LCC	59,43	-	67,54
BS50:BB50	60,23	-	61,41
BS50:BB50+BHT	60,23	-	63,71
BS50:BB50+DMP30	60,23	-	64,41
BS50:BB50+ LCC	60,23	-	63,17

**APÊNDICE I – CONJUNTOS DE DADOS DOS GRUPOS QUE NÃO APRESENTARAM DIFERENÇAS SIGNIFICATIVAS ENTRE SUAS MÉDIAS**

Grupos de dados do experimento de índice de acidez (IA) que não apresentaram diferença significativa entre si, com significância de 0,05. DMS de 0,072390 para NAC e 0,4053852 para AC.

<b>Experimento</b>	<b>Amostra</b>	<b>Grupo 1</b>	<b>Grupo 2</b>	<b>Diferença das médias</b>
IA – NAC	BS100+BHT	0	30	0,0472736
IA – NAC	BS100+BHT	120	180	0,0468435
IA – NAC	BB100	60	120	0,0057222
IA – NAC	BB100+BHT	0	30	0,0316591
IA – NAC	BB100+LCC	120	180	0,0120615
IA – NAC	BS50:BB50	120	180	0,0023375
IA – NAC	BS50:BB50+BHT	0	30	0,066759
IA – NAC	BS50:BB50+BHT	120	180	0,0384285
IA – NAC	BS50:BB50+LCC	120	180	0,0416075
IA – AC	BB100+DMP30	0	7	0,2622675

\*NAC = Não acelerado (armazenamento); AC = Acelerado (equipamento de bancada)

Grupos de dados do experimento de índice de peróxido (IP) que não apresentaram diferença significativa entre si, com significância de 0,05. DMS de 0,0008752617 para NAC e 0,002994792 para AC.

<b>Experimento</b>	<b>Amostra</b>	<b>Grupo 1</b>	<b>Grupo 2</b>	<b>Diferença das médias</b>
IP – NAC	BS100	0	30	0,000502
IP – NAC	BS100+DMP30	30	60	0,000544
IP – NAC	BB100+BHT	30	120	0,000204
IP – NAC	BB100+BHT	30	180	0,000301
IP – NAC	BB100+BHT	120	180	9,7E-05
IP – NAC	BB100+DMP30	0	30	0,000232
IP – NAC	BB100+DMP30	0	60	0,000278
IP – NAC	BB100+DMP30	0	120	0,000334
IP – NAC	BB100+DMP30	30	60	0,00051
IP – NAC	BB100+DMP30	30	120	0,000102

<b>Experimento</b>	<b>Amostra</b>	<b>Grupo 1</b>	<b>Grupo 2</b>	<b>Diferença das médias</b>
IP – NAC	BB100+DMP30	60	120	0,000612
IP – NAC	BB100+DMP30	120	180	0,000858
IP – NAC	BS50:BB50+BHT	30	60	0,000323
IP – NAC	BS50:BB50+DMP30	30	60	0,000357

\*NAC = Não acelerado (armazenamento); AC = Acelerado (equipamento de bancada)

Grupos de dados do experimento de massa específica (MAS) que não apresentaram diferença significativa entre si, com significância de 0,05. DMS de 0,0577745835 para NAC e de 0,190413 para AC.

<b>Experimento</b>	<b>Amostra</b>	<b>Grupo 1</b>	<b>Grupo 2</b>	<b>Diferença das médias</b>
MAS – NAC	BS100	0	30	0,033333
MAS – NAC	BS100+BHT	0	30	0,033333
MAS – NAC	BS100+BHT	0	60	0,033333
MAS – NAC	BS100+BHT	30	60	0
MAS – NAC	BS100+DMP30	0	30	0,033333
MAS – NAC	BS100+DMP30	0	60	0,033333
MAS – NAC	BS100+DMP30	0	120	0,033333
MAS – NAC	BS100+DMP30	30	60	0
MAS – NAC	BS100+DMP30	30	120	0
MAS – NAC	BS100+DMP30	60	120	0
MAS – NAC	BS100+LCC	0	30	0,033333
MAS – NAC	BB100+BHT	0	30	0,033333
MAS – NAC	BB100+BHT	0	60	0,033333
MAS – NAC	BB100+BHT	30	60	0
MAS – NAC	BB100+BHT	120	180	0
MAS – NAC	BB100+DMP30	0	30	0,033333
MAS – NAC	BB100+DMP30	120	180	0,033333
MAS – NAC	BS50:BB50+BHT	0	30	0
MAS – NAC	BS50:BB50+BHT	0	60	0
MAS – NAC	BS50:BB50+BHT	30	60	0
MAS – NAC	BS50:BB50+DMP30	0	30	0
MAS – NAC	BS50:BB50+LCC	30	60	0

\*NAC = Não acelerado (armazenamento); AC = Acelerado (equipamento de bancada)

Grupos de dados do experimento de viscosidade cinemática (Visc C.) que não apresentaram diferença significativa entre si, com significância de 0,05. DMS de 0,00367615 para NAC e de 0,2945323 para AC

<b>Experimento</b>	<b>Amostra</b>	<b>Grupo 1</b>	<b>Grupo 2</b>	<b>Diferença das médias</b>
Visc C. - NAC	BS100	0	30	0,0008
Visc C. - NAC	BS100	0	60	0,001467
Visc C. - NAC	BS100	30	60	0,002267
Visc C. - NAC	BS100+BHT	0	30	3,33E-05
Visc C. - NAC	BS100+BHT	0	60	0,0024
Visc C. - NAC	BS100+BHT	30	60	0,002367
Visc C. - NAC	BS100+BHT	30	60	0,002367
Visc C. - NAC	BS100+DMP30	0	60	0,001133
Visc C. - NAC	BS100+DMP30	0	60	0,001133
Visc C. - NAC	BS100+DMP30	60	120	0,003333
Visc C. - NAC	BS100+DMP30	60	120	0,003333
Visc C. - NAC	BS100+LCC	0	30	0,001867
Visc C. - NAC	BS100+LCC	0	30	0,001867
Visc C. - NAC	BS100+LCC	30	60	0,003533
Visc C. - NAC	BB100+BHT	0	30	0,0015
Visc C. - NAC	BB100+BHT	0	60	0,000967
Visc C. - NAC	BB100+BHT	30	60	0,002467
Visc C. - NAC	BB100+DMP30	0	30	0,003533
Visc C. - NAC	BB100+DMP30	0	60	0,001767
Visc C. - NAC	BB100+DMP30	30	60	0,001767
Visc C. - NAC	BB100+DMP30	30	120	0,000333
Visc C. - NAC	BB100+DMP30	60	120	0,0021
Visc C. - NAC	BB100+DMP30	60	120	0,0021
Visc C. - NAC	BS50:BB50+BHT	0	30	0,002667
Visc C. - NAC	BS50:BB50+DMP30	0	30	3,33E-05
Visc C. - NAC	BS50:BB50+DMP30	0	180	0,0012
Visc C. - NAC	BS50:BB50+DMP30	30	180	0,001167
Visc C. - NAC	BS50:BB50+DMP30	60	180	0,0032

\*NAC = Não acelerado (armazenamento); AC = Acelerado (equipamento de bancada)