



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA HABILITAÇÃO INDUSTRIAL

CAIO FERNANDES DE OLIVEIRA

ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE SOJA
COM ADITIVOS

FORTALEZA - CEARÁ

2019

CAIO FERNANDES DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE SOJA COM
ADITIVOS**

Trabalho de Conclusão de Curso - TCC apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-química da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Orientador Pedagógico: Murilo Tavares Luna.

Orientador profissional: Solange Assunção Quintella.

FORTALEZA-CEARÁ

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

O46e Oliveira, Caio Fernandes de.
Estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja com aditivos / Caio Fernandes de Oliveira. – 2019.
36 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Curso de Química, Fortaleza, 2019.

Orientação: Prof. Dr. Murilo Tavares Luna.

Coorientação: Profa. Dra. Solange Assunção Quintella.

1. Biodiesel. 2. Antioxidantes. 3. Estabilidade Oxidativa. I. Título.

CDD 540

CAIO FERNANDES DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE SOJA COM
ADITIVOS**

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-química da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Aprovada em: ___ / ___ / ____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares Luna (Orientador Pedagógico)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dr. Solange Assunção Quintalla (Orientadora Profissional)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Tathilene Bezerra Mota Gomes Arruda (Examinadora)
Petrobras

À Deus.

Minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Costumo dizer que a vida é realmente como um processo químico, onde estamos sempre em estado de observação, mudança e sujeitos a reações. Neste longo processo até aqui, tenho de agradecer a Deus por ter me proporcionado conviver e viver com pessoas incríveis, e que fizeram grande diferença no meu caminho de estudos. Sou grato a minha mãe, Katya Maria Fernandes, por ter feito um grande papel de pai e mãe, sempre tentando me instruir a bons caminhos e nunca desistir dos meus estudos, pois seriam eles que me levaria a grandes frutos. Agradeço em especial meu grande amigo, avó e pai, Sr. Juarez, que em vida me ensinou grandes valores.

Gratifico a atenção que recebi dos meus amigos de curso, de cunho pessoal e aos meus sogros e minha namorada, por contribuírem com lições e ensinamentos que culminaram ao meu crescimento. Agradeço imensamente aos meus orientadores deste trabalho monográfico, por ter dado apoio e atenção integral para a sua confecção e desenvolvimento, mostrando-se sempre flexíveis na orientação desta monografia, e amáveis enquanto pessoas e grandes profissionais.

RESUMO

O biodiesel é um biocombustível obtido a partir da biomassa renovável, entre essas estão os óleos vegetais tais como soja, mamona, girassol, entre outros. Visto como uma alternativa ao óleo diesel, devido a ser biodegradável e gerar um menor grau de poluição durante sua combustão, entretanto apresenta menor estabilidade a oxidação, relacionado a um dos parâmetros conhecido como instabilidade oxidativa, incluso na norma europeia EN 14214, a exposição ao ar, à luz e a presença de íons metálicos, assim como longos períodos de armazenamento, são fatores que influenciam em sua deterioração, reduzindo, a sua qualidade e impedindo sua comercialização. Este trabalho apresenta um estudo da estabilidade oxidativa de biodiesel de soja com a adição de aditivos comerciais. Os antioxidantes 2,6 dter-butil-4-metilfenol (BHT), N’N-di-sec-butil-p-fenilenodiamina (PDA) e Terc-butil-hidroquinona (TBHQ). Foram testados em concentrações que variam entre 250, 500, 750, 1000, 1250 e 1500 ppm. Com o objetivo de verificar o efeito dos antioxidantes sobre o período de indução do biodiesel. As amostras foram analisadas em testes de oxidação acelerada (Rancimat). O antioxidante TBHQ, neste estudo apresentou ação muito superior ao restante dos aditivos. Contudo certas amostras obtiveram sucesso em atingir o período de indução mínimo (8 horas) estabelecido pelas normas da ANP.

Palavras-chave: Biodiesel, Antioxidantes, Estabilidade Oxidativa.

ABSTRACT

Biodiesel is a biofuel obtained from a renewable biomass, amongst those are vegetable oils such as soy, castor bean, sunflower and others. Seen as an alternative to diesel oil due to being biodegradable and generating a smaller degree of pollution during its combustion, however it presents a smaller stability to oxidation, related to one of the parameters known as oxidative instability included in the European Standard EN 14214, exposure to air, light, and presence of metallic ions, as well as long periods of storage are factors that influence on its deterioration, reducing its quality and preventing its commercialization. This paper presents a study in the oxidative stability of soy biodiesel when added commercial additives. The antioxidants tested were 2,6 di-ter-butyl-4-methylphenol (BHT), Di-sec-butyl-p-fenilenodiamina (PDA) e Terc-butyl-hydroquinone (TBHQ). These antioxidants were tested in concentrations varying between 250, 500, 750, 1000, 1250 and 1500ppm. With the goal of checking the effect of antioxidants over the biodiesel's induction period. All samples were analyzed in accelerated oxidation tests (Rancimat). The antioxidant TBHQ, in this study, presented a superior action to the remaining additives, for the induction period achieved was at least twice the one obtained from the other additives. However certain samples obtained success when reaching the minimum induction period (8 hours) established by ANP standards.

Key words: Biodiesel, Antioxidants, Oxidative Stability.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	15
FIGURA 2 - MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR ÁCIDO.....	16
FIGURA 3 - MECANISMO DA TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR BASE.....	17
FIGURA 4 - MECANISMO SIMPLIFICADO DAS ETAPAS DA AUTOXIDAÇÃO.....	18
FIGURA 5 - MECANISMO DE REAÇÃO PARA ANTIOXIDANTES PRIMÁRIOS.....	19
FIGURA 6 - EXEMPLOS DE ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS.....	20
FIGURA 7 - POSSÍVEL MECANISMO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE UM DI-HIDROXIBENZENO.....	21
FIGURA 8 - FÓRMULA ESTRUTURAL DA N,N-DI-SEC-BUTIL-P-FENILENODIAMINA.....	21
FIGURA 9 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO TERC-BUTIL-HIDROQUINONA.....	22
FIGURA 10 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO 2,6-DITER-BUTIL-4-METILFENOL.....	22
FIGURA 11 - EQUIPAMENTO RANCIMAT BIODIESEL.....	22
FIGURA 12 - COMPONENTES DO EQUIPAMENTO DE RANCIMAT. 1-VASO REACIONAL; 2- AMOSTRA; 3- BLOCO DE AQUECIMENTO; 4- CÉLULA DE MEDIÇÃO 5- CÉLULA DE CONDUTIVIDADE; 6- ÁGUA DEIONIZADA.....	25

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CONDIÇÕES REACIONAIS DO BODIESEL UTILIZADO.....	24
TABELA 2 - RESULTADOS DO PERÍODO DE INDUÇÃO PARA AMOSTRAS BODIESEL COM PDA.....	27
TABELA 3 - RESULTADOS DO PERÍODO DE INDUÇÃO PARA AMOSTRAS BODIESEL COM BHT.....	29
TABELA 4 - RESULTADOS DO PERÍODO DE INDUÇÃO PARA AMOSTRAS BODIESEL COM TBHQ.....	31
TABELA 5 - RESULTADOS PARA OS ANTIOXIODANTES BHT, TBHQ E PDA.....	33

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 - CURVA DE CONDUTIVIDADE CONTRA O TEMPO PARA A AMOSTRA DE BIODIESEL DE SOJA PURA.....	26
GRÁFICO 2 - CURVA DE CONDUTIVIDADE CONTRA O TEMPO PARA AMOSTRA 250 PPM DE PDA.....	27
GRÁFICO 3 - COMPARATIVO DOS RESULTADOS OBTIDOS NO EQUIPAMENTO DE RANCIMAT PARA AS AMOSTRAS DE PDA.....	28
GRÁFICO 4 - COMPORTAMENTO DO PERÍODO DE INDUÇÃO COM O CRESCIMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE ADITIVO (PDA).....	28
GRÁFICO 5 - CURVA CONDUTIVIDADE DA ÁGUA PELO TEMPO PARA AMOSTRA BHT 250 PPM.....	30
GRÁFICO 6 - COMPARATIVO DOS RESULTADOS OBTIDOS NO EQUIPAMENTO DE RANCIMAT PARA AS AMOSTRAS DE BHT.....	30
GRÁFICO 7 - COMPORTAMENTO DO PERÍODO DE INDUÇÃO COM O CRESCIMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE ADITIVO (BHT).....	31
GRÁFICO 8 - CURVA CONDUTIVIDADE DA ÁGUA PELO TEMPO PARA AMOSTRA BHT 250 PPM.....	32
GRÁFICO 9 - COMPORTAMENTO DO PERÍODO DE INDUÇÃO <i>VERSUS</i> CONCENTRAÇÃO DE ADITIVO (TBHQ).....	32
GRÁFICO 10 - COMPARAÇÃO DOS DADOS OBTIDOS ENTRE OS ANTIOXIDANTES BHT, PDA E O TBHQ.....	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A° - Radical proveniente do antioxidante gerado na cadeia reacional.

AH – Antioxidante genérico.

ANP – Agencia Nacional de Petróleo

BHA - terc-butil-hidroquinona E 3-terc-butil-4-hidroxianisol

BHT - di-terc-butilmetilfenol

PDA – N’N-di-sec-butil-p-fenilenodiamina

NPL - Núcleo de Pesquisa e Lubrificantes

PI - Período de Indução

PPM - Unidade de concentração partes por milhão (mg.kg^{-1})

TBHQ - terc-butil-hidroquinona

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1 Biodisel	15
2.2 Estabilidade Oxidativa	17
2.3 Antioxidantes (Aditivos)	19
3.3.1 Di-sec-butil-p-fenilenodiamina (PDA).....	21
3.3.2 Terc-butil-hidroquinona (TBHQ).....	22
3.3.3 2,6 diter-butil-4-metilfenol (BHT).....	22
3.4 Avaliação da estabilidade oxidativa	23
3 MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1 Materiais	24
3.1.1 Biodiesel.....	24
3.2 Métodos	24
3.2.1 Preparo da amostra.....	24
3.2.2 Ensaio de Estabilidade Oxidativa Acelerada.....	25
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1 Resultados da estabilidade oxidativa Di-sec-butil-p-fenilenodiamina (PDA)	27
4.2 Resultados da estabilidade oxidativa 2,6 diter-butil-4-metilfenol (BHT)	29
4.3 Resultados da estabilidade oxidativa (TBHQ)	31
4.4 Resultados Gerais	33
5 CONCLUSÃO	35
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36

1 INTRODUÇÃO

Os biocombustíveis são um tema que, atualmente, geram interesse devido ser obtido de fontes renováveis. O biodiesel é um biocombustível promissor devido sua síntese ser possível por várias rotas sendo as principais as reações de esterificação e a transesterificação, sob agitação mecânica e sua matéria prima ser abundante no território brasileiro, por exemplo óleos vegetais e gorduras animais. Entretanto, o biodiesel está entre os biocombustíveis mais susceptíveis a oxidação, processo intrinsecamente ligado à sua degradação, já que sua composição é basicamente ésteres de ácidos graxos. A composição dos ésteres presentes no biodiesel desempenha papel significativo na sua estabilidade oxidativa, visto que um elevado teor de ésteres insaturados acelera a formação de compostos indesejados. Os produtos de oxidação não prejudicam apenas as características do biodiesel, mas também comprometem a durabilidade do motor.

De acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) todo biodiesel que entra no mercado brasileiro para comércio deve apresentar um período de indução (PI) mínimo de 8 horas, este avaliado segundo a norma europeia EN 14214. Como medida para atender a esta exigência, aditivos antioxidantes são adicionados ao biodiesel.

Os antioxidantes agem interferindo no processo oxidativo do biodiesel através da remoção de radicais livres formados em uma das etapas deste processo. Dentre os antioxidantes comerciais mais conhecidos estão o Di-sec-butil-p-fenilendiamina (PDA), Terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e 2,6 diter-butil-4-metilfenol (BHT).

Este trabalho tem como objetivo geral apresentar um estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja com o uso de aditivos comerciais e como objetivo específico avaliar o potencial antioxidante de aditivos comerciais BHT, TBHQ e PDA em biodiesel de soja, para tal o equipamento de rancimat foi utilizada realizar a aferição do período de indução do biodiesel de soja e de amostras de biodiesel adicionadas de antioxidantes, obedecendo o método EN 14112.

2 REVISÃO DA LITERATURA

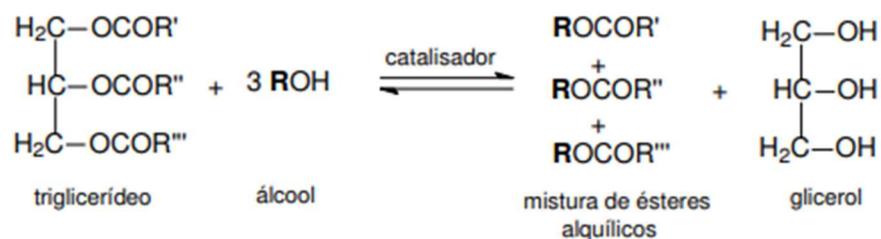
2.1 Biodiesel

A busca por fontes alternativas de matéria prima para a produção de combustíveis, aumentou nas últimas décadas devido a diferença entre o ritmo de produção de combustíveis fósseis e seu consumo alavancado pelo avanço econômico de grandes países como Índia, China e Estados Unidos. (C. MAIA, 2005)

A biomassa é uma possibilidade, mas não uma novidade na problemática, já que o inventor do motor Diesel, o alemão Rudolf Diesel apresentou um motor abastecido com óleo de amendoim em uma exposição em Paris em 1900 (RAMOS, DOMINGOS 2003). No entanto, o óleo bruto apesar de energeticamente favorável, apresenta características como alta viscosidade, alta densidade e baixa volatilidade que causa desvantagens como: combustão incompleta, formação de depósitos de carbono no sistema de injeção, obstrução nos filtros de óleo e sistemas de injeção, comprometimento da durabilidade do motor e formação de acroleína (uma substância altamente tóxica e cancerígena) pela decomposição térmica do glicerol (TASHTOUSH, Al-WIDYAN, 2003;SCHWAB, DYKSTRA, 1988).

Várias formas de otimizar as características dos óleos foram estudadas e atualmente a transesterificação é a mais utilizada, por ser um processo relativamente simples, entretanto reversível, apesar disto o glicerol formado é praticamente imiscível no produto, reduzindo a extensão da reação reversa (KNOTHE, 2005). Esta reação consiste em triglicerídeos (principal constituinte dos óleos) e álcoois de cadeia curta como o etanol ou metanol reagindo num meio com catalisador (RINALDI, 2007). Como mostrado na **figura 1**.

FIGURA 1 Reação de transesterificação



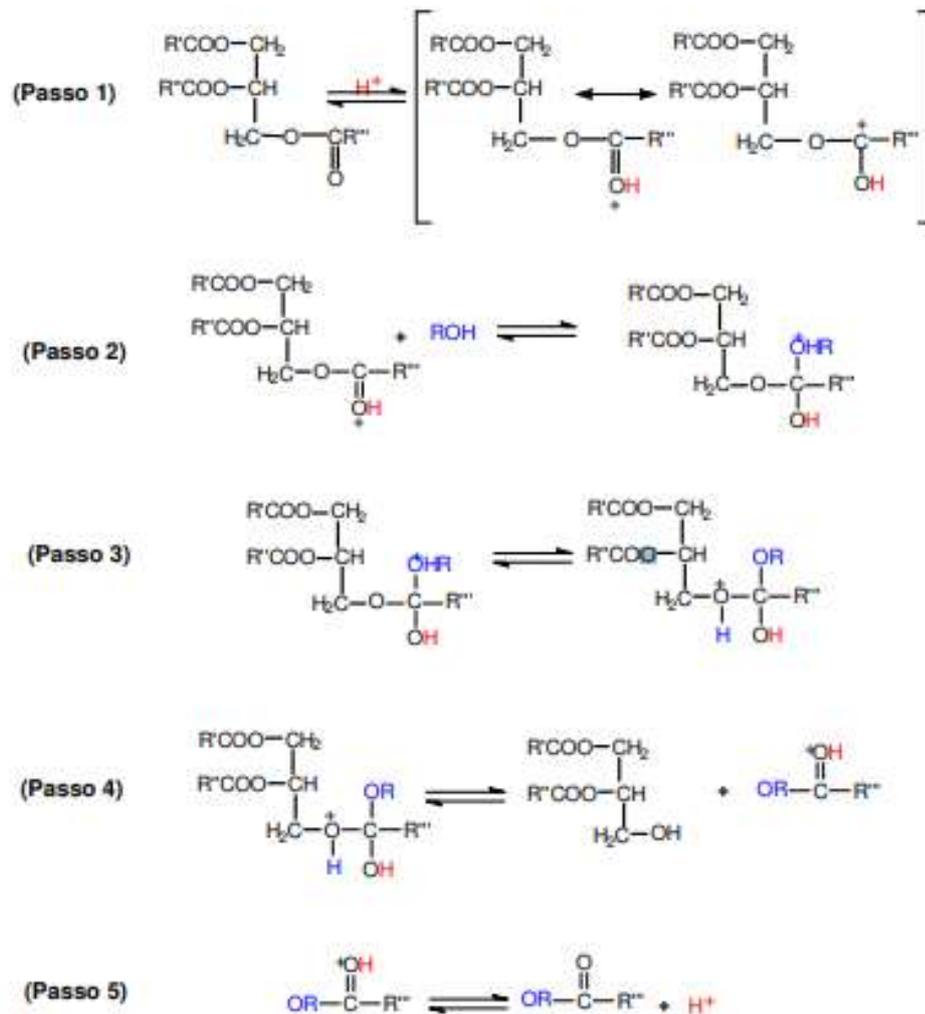
FONTE (GARCIA, 2006)

Este processo consiste em uma sequência de três reações reversíveis consecutivas, em que os triglicerídeos são convertidos em diglicerídeos, que por sua vez são convertidos em monoglicerídeos e em seguida em glicerol. A cada etapa do processo uma molécula de éster é

produzida enquanto uma molécula de álcool é consumida. Na **Figura 1** é apresentada a reação de transesterificação, resultando em uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol.

Existem dois mecanismos possíveis para a reação de transesterificação variando com o tipo de catalizadores utilizados (ácido ou básico), o mecanismo para catalise ácida é mostrado abaixo na **Figura 2**.

FIGURA 2 Mecanismo de transesterificação catalisada por ácido

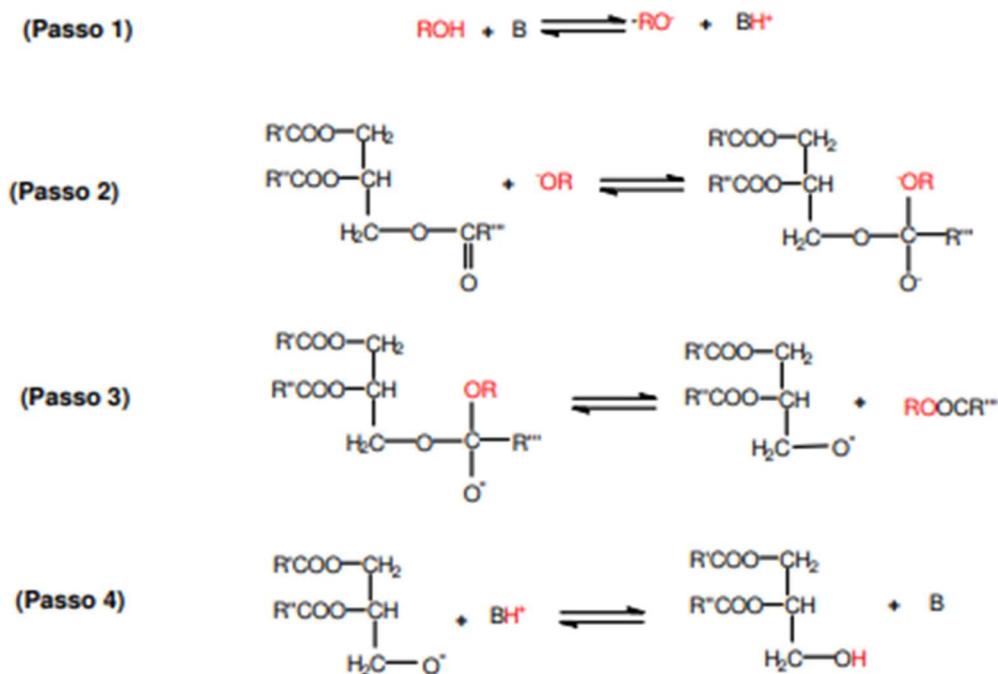


FONTE (STREITWIESER e HEATHCOCK, 1992)

Embora a transesterificação em meio ácido leve a altos rendimentos, possui o inconveniente de requerer uma alta razão molar álcool/óleo, demandar longos períodos de síntese e altas temperaturas (ANDRADE, PINTO 2005). A reação quando utilizados catalisadores básicos é cineticamente favorecida em relação aos catalisadores ácidos, pois

necessita de uma razão molar álcool/óleo menor e pode ser realizada em temperatura ambiente (GARCIA, 2006). Outra vantagem é que o meio reacional quando utilizado catalisadores básicos torna-se menos corrosivo a superfície dos reatores, devido as condições mais brandas do processo. O mecanismo da transesterificação com catalisador básico está demonstrado na figura abaixo:

FIGURA 3 Mecanismo da transesterificação catalisada por base



Fonte (STREITWIESER e HEATHCOCK, 1992)

A primeira etapa é a reação entre o álcool com uma base, formando o íon alcóxido. No passo dois o íon ataca a carbonila do triglicerídeo formando um intermediário tetraédrico complexo a partir do qual são formados o ânion diglicerídeo e o éster monoalquílico. Finalmente o ânion recebe o próton do catalisador, regenerando a espécie ativa que iniciara outro ciclo da reação.

2.2 Estabilidade Oxidativa

A estabilidade oxidativa do biodiesel é a principal barreira para a indústria de produção, já que no decorrer da oxidação o biodiesel passa a apresentar características que desfavorecem o seu bom funcionamento como combustível, por exemplo alta viscosidade, alta acidez e alto grau de peróxido. Vários fatores influenciam na oxidação do biodiesel como temperatura, presença de metais, exposição a luz e ao ar. O grau de susceptibilidade do biodiesel também se

baseia no teor de ésteres, sendo os com maior grau de insaturações na cadeia menos estáveis (MACHADO, 2014).

Existem vários mecanismos para a oxidação do biodiesel, como exemplo a auto oxidação na presença de oxigênio atmosférico, termoxidação ou estresse térmico, fotooxidação, contaminação microbiana e hidrólise a partir do contato com umidade durante o armazenamento (LAPUERTA, 2012).

A termoxidação é um processo ligado a temperaturas elevadas (cerca de 180 °C), ocorre quando o calor que chega à amostra tem energia suficiente para quebrar as ligações C-C e C-H presentes na cadeia orgânica dos ésteres, formando compostos como: peróxidos, hidroperóxidos, álcoois, aldeídos, cetonas, compostos cíclicos, entre outros. (CHOE, MIN, 2007)

A auto oxidação é o processo de retirada de um átomo de hidrogênio de um carbono na cadeia orgânica do biodiesel, este processo forma os radicais livres que a iniciam a reação com o oxigênio atmosférico produzindo radicais peróxido. Esta é a etapa que dá início ao processo ou etapa de iniciação (MOSER 2012). A reação continua com o radical peróxido abstraindo hidrogênios de outras moléculas para formar os radicais hidroperóxidos constituindo a etapa de propagação. (KNOTHE, 2007; PORTER et al., 1995). O processo continua até que sejam formados produtos não radicalares e estáveis como: aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, peróxidos e polímeros, está é a etapa de terminação e dá fim ao processo oxidativo. (FREEDMAN, BAGDY 1989). O mecanismo simplificado está descrito na figura abaixo:

FIGURA 4 Mecanismo simplificado das etapas da autoxidação

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

FONTE (FOX, ESTACHOWIAK) 2007.

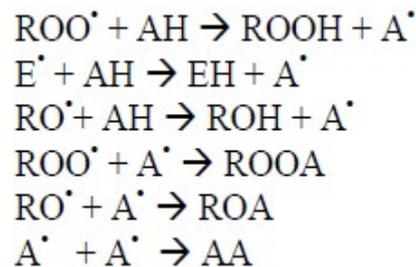
2.3 Antioxidantes (Aditivos)

Para contornar o problema da estabilidade oxidativa do biodiesel estão sendo estudados compostos que podem retardar, inibir ou controlar seu processo oxidativo. Essas substâncias são conhecidas como antioxidantes. (VARATHAJAN et al, 2018)

Os aditivos antioxidantes podem ser classificados como primários, removedores de oxigênio, biológicos, agentes quelantes e antioxidantes mistos. (RAMALHO E JORGE, 2006).

Os antioxidantes primários são compostos que promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a etapa de iniciação ou propagação do processo oxidativo, através da doação de átomos de hidrogênio aos radicais peróxidos para a formação de produtos termodinamicamente mais estáveis, tendo como exemplos as aminas aromáticas secundárias e as aminas estericamente impedidas, os fenóis estericamente impedidos e fenóis polinucleares. (DODOS et al., 2017). A **Figura 5** apresenta equações que simplificam o processo de ação dos antioxidantes. (FRANKEL, 1993).

FIGURA 5 Mecanismo de reação para antioxidantes primários



FONTE Adaptado de (WANASUNDARA, SHADINI, 2005)

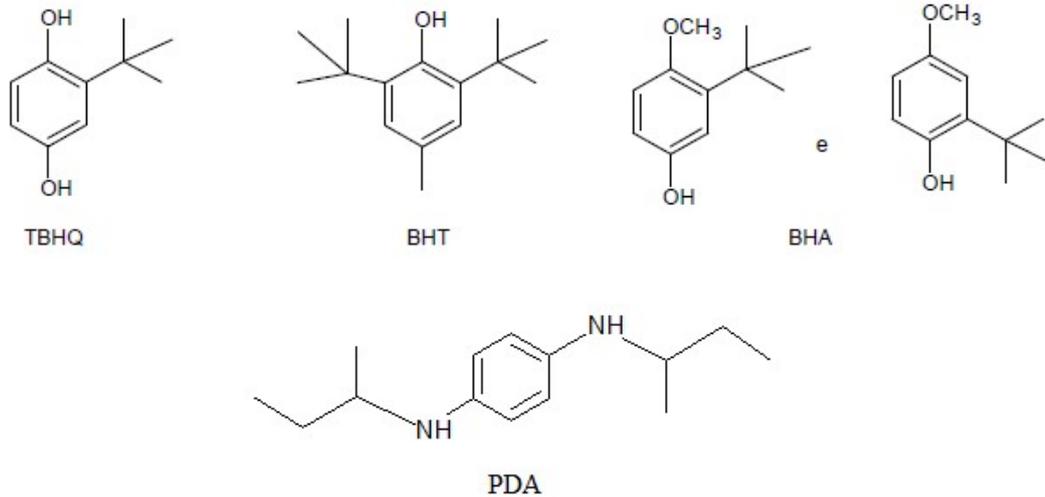
Na **Figura 5** o **AH** é o antioxidante com o átomo de hidrogênio ativo e **A•** um radical inerte procedente do antioxidante. Este radical estabilizado por ressonância, não tem capacidade de iniciar ou propagar reações oxidativas. (VILELA, 2014)

A eficiência dos antioxidantes esta intrinsecamente ligada as suas propriedades químicas, logo é influenciado por suas estruturas moleculares. A habilidade do antioxidante de doar o hidrogênio tem um efeito muito importante na sua atividade, pois o antioxidante deve liberar o radical hidrogênio com maior facilidade que o biodiesel, isto ocorre em compostos fenólicos e em aminas aromáticas porque o radical é liberado de ligações fracas como O-H e N-H. (VARATHARAJAN; CHERALATHAN, 2013)

Compostos fenólicos têm mostrado resultados promissores quando adicionados a biodiesel tendo como exemplo de antioxidantes sintéticos o BHT (di-terc-butilmetilfenol), o TBHQ (terc-butil-hidroquinona), BHA (2-terc-butil-4-hidroxianisol e 3-terc-butil-4-

hidroxianisol), outro composto que apresenta ação antioxidante é o PDA (N,N di-sec-butil-p-fenilenodiamina). A **Figura 6** apresenta as estruturas dos antioxidantes citados acima.

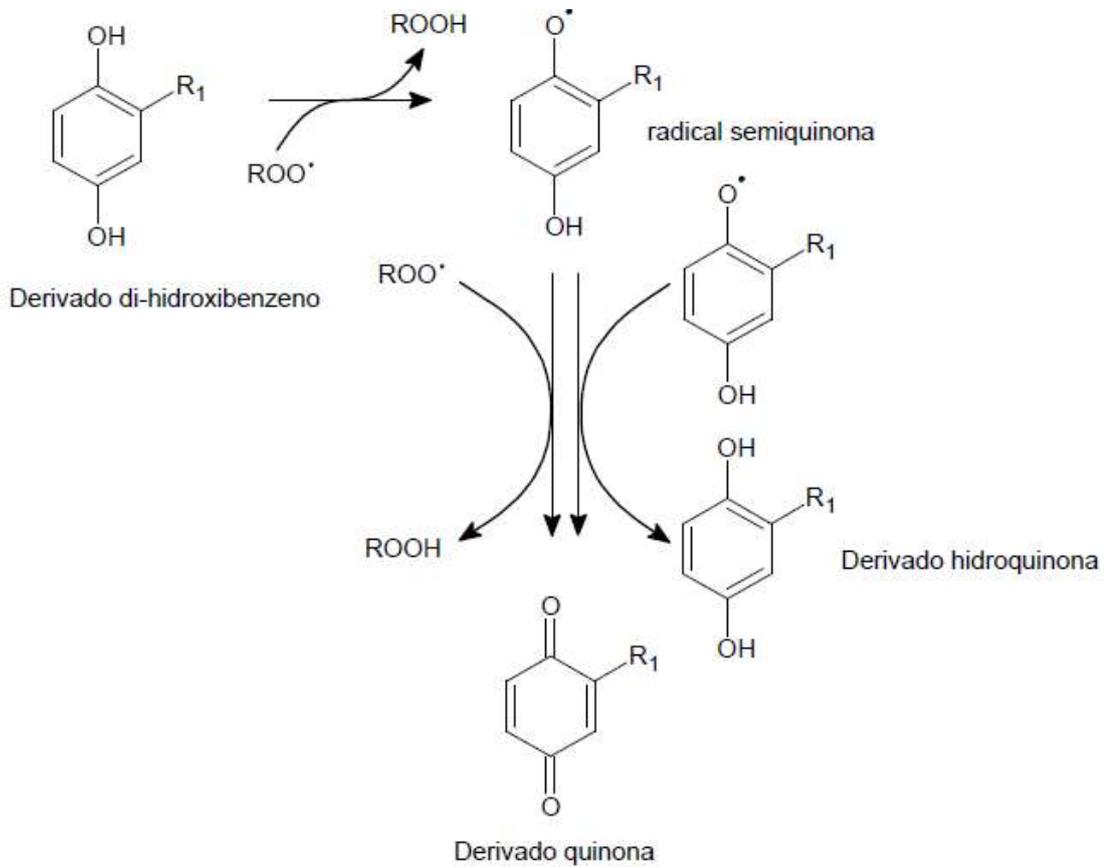
FIGURA 6 Exemplos de antioxidantes sintéticos



FONTE Adaptada de (RAMALHO e JORGE, 2006).

Os antioxidantes fenólicos que apresentam grupos doadores de elétrons na posição *orto* ou *para* em relação ao grupo hidroxila do fenol tem um aumento em sua atividade antioxidante causado por efeito indutivo doador aumentando a densidade eletrônica no anel aromático, facilitando assim a liberação do radical hidrogênio (exemplo BHA). Grupos alquila ramificados na posição orto aumentam a habilidade da molécula em formar uma estrutura de ressonância estável, que reduz a participação dos radicais do antioxidante em reação de propagação. A presença de um segundo grupo hidroxila na posição orto ou para do fenol também contribui para sua atividade (por exemplo, TBHQ), isto ocorre devido os derivados do di-hidroxibenzeno, o radical semiquinona, que é produzido inicialmente poder ser posteriormente oxidado a quinona através da reação com outro radical **Figura 7**. Este radical semiquinona pode também disproporcionar em uma molécula de quinona e uma hidroquinona, e o processo desta conversão contribui para a atividade antioxidante restituindo uma molécula de antioxidante. (VILELA, 2014).

FIGURA 7 Possível mecanismo da atividade antioxidante de um di-hidroxibenzeno

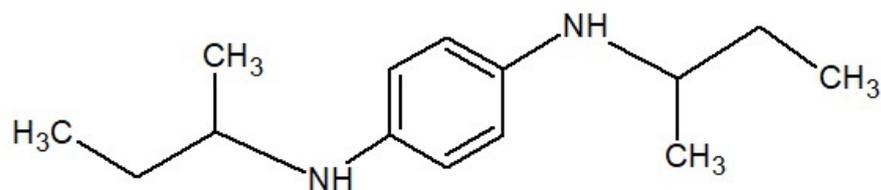


FONTE Adaptada de (WANASUNDARA, SHAHIDI, 2005).

2.3.1 *N,N* di-sec-butil-p-fenilenodiamina (PDA)

O *N,N* di-sec-butil-p-fenilenodiamina apresenta-se na forma de um líquido marrom-avermelhado, possui peso molecular $220.36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e sua fórmula molecular $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2$, sendo sua fórmula estrutural representada na **Figura 8**.

FIGURA 8 Fórmula estrutural da *N,N* di-sec-butil-p-fenilenodiamina.

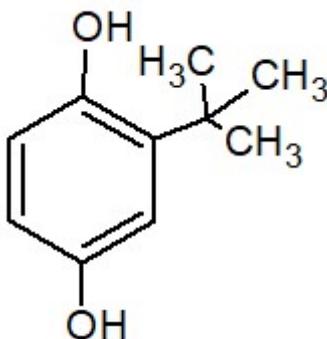


FONTE Autor, 2019

2.3.2 Terc-butil-hidroquinona (TBHQ)

O terc-butil-hidroquinona apresenta-se na forma de um pó branco, possui peso molecular de $166,22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e sua fórmula molecular $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$, sendo sua fórmula estrutural representada na **Figura 9**.

FIGURA 9: Fórmula estrutural do terc-butil-hidroquinona

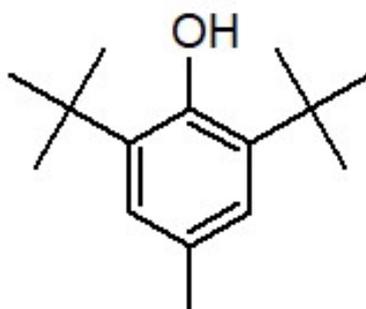


FONTE: Autor 2019

2.3.3 2,6 diter-butil-4-metilfenol (BHT)

O 2,6 diter-butil-4-metilfenol apresenta-se na forma de pó com cor branca, possui peso molecular $220,35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e a sua forma molecular é $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$, sendo sua forma estrutural representada na **Figura 10**.

FIGURA 10: Fórmula estrutural do 2,6 diter-butil-4-metilfenol



Fonte: Autor, 2019

2.4 Avaliação da estabilidade oxidativa

O Rancimat é um equipamento produzido especificamente para medição da estabilidade oxidativa de biodiesel, óleos e gorduras. O método EN 14112, segundo a norma europeia (EN14214), regulamenta as análises da estabilidade oxidativa em ésteres metílicos de ácidos graxos a 110°C, frequentemente utilizando o equipamento Rancimat.

FIGURA 11: Equipamento rancimat biodiesel



Fonte: Metrohm, 2017

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Biodiesel

O biodiesel utilizado foi fornecido pelo Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes UFC (NPL) com as especificações na **Tabela 1**, foram utilizados também os aditivos NAUGALUBE (PDA) adquirida da CHEMTURA, X-TRENDA (TBHQ) adquirido da Sigma-Aldrich e BHT adquirido da Sigma-Aldrich.

TABELA 1: Condição de reação do biodiesel utilizado

BIODIESEL	
Massa	600g
Volume (Álcool)	170g
Massa KOH	7,06g
Temperatura	60° C
Tempo	60 minutos
Data	05.03.2018

FONTE: AUTOR, 2019

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação das amostras

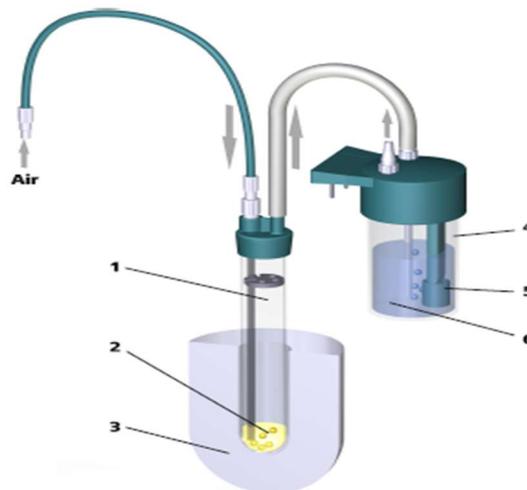
As amostras foram preparadas utilizando massas determinadas de biodiesel e adicionadas a massas necessárias de antioxidantes BHT (Kerobit), PDA (NAUGALUBE) e TBHQ (X-TRENDA), para que as soluções possuísem as seguintes concentrações: 250, 500, 750, 1000, 1250 E 1500 ppm. As soluções resultantes foram solubilizadas por agitação mecânica para melhor homogeneização.

3.2.2 Ensaio de Estabilidade Oxidativa Acelerada

Os ensaios de estabilidade oxidativa acelerada para as amostras de biodiesel de soja foram realizados em um equipamento Rancimat modelo 873 Metrohm, segundo norma EN14112, utilizando 3g de amostra sob temperatura 110°C e fluxo de ar 10 L.min⁻¹. Os experimentos foram realizados em duplicata. A análise no equipamento baseia-se na passagem de um fluxo constante de ar na amostra que está sobre aquecimento a uma temperatura fixa, esta oxida e forma compostos voláteis que são carregados pela corrente de ar até uma célula de medição, que contém água deionizada, os compostos voláteis produzidos são solubilizados aumentando a condutividade da água, esta possui condutividade bem próxima a zero. (SHARMA, 2011).

Devido a oxidação acelerada pelo equipamento, a amostra produz compostos voláteis que são carregados pela corrente de ar e chegam à célula de medição, são solubilizados e aumentam a condutividade elétrica da água. A condutividade é aferida constantemente por um detector presente na célula de medição, o fim da análise acontece quando o equipamento, reconhece um aumento súbito no valor mensurado, isto é observado no ponto em que a primeira derivada da condutividade em relação ao tempo de análise apresenta a formação de um sinal, fica indicado neste momento o período de indução (PI) em unidades de tempo. O período de indução é o momento em que a amostra é considerada oxidada, portanto, a medição da estabilidade oxidativa ocorre de forma indireta, isto é, através da condutividade da água e não da amostra propriamente dita. Abaixo a **Figura 12** esquematiza o funcionamento do Rancimat. (BECK et al, 2014)

FIGURA 12: Componentes do equipamento de rancimat. 1-vaso reacional; 2- amostra; 3- bloco de aquecimento; 4- célula de medição 5- célula de condutividade; 6- água deionizada.



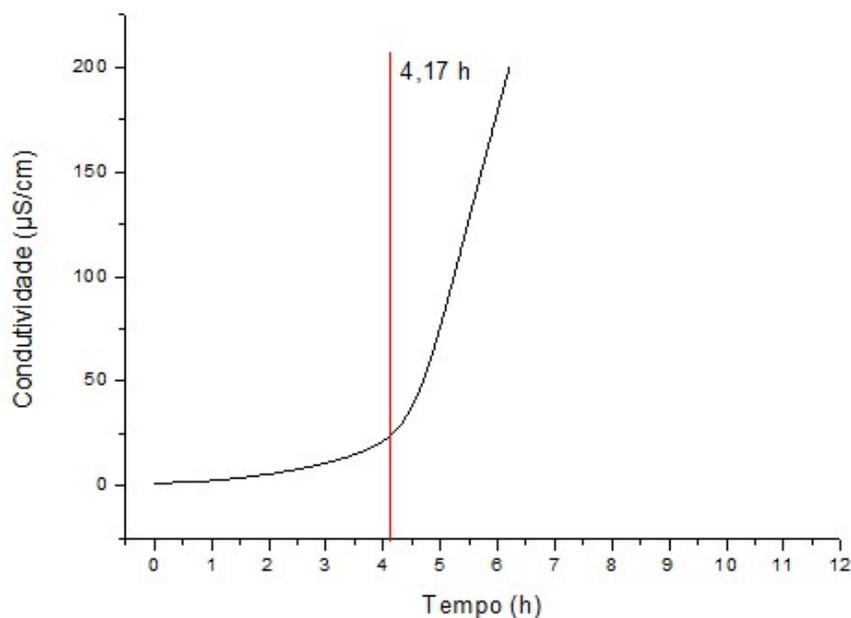
Fonte: Metrohm, 2017

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados da estabilidade oxidativa para a amostra de Biodiesel puro.

Um teste com amostra pura de biodiesel foi realizado, para que a estabilidade oxidativa do próprio fosse aferida para afeito comparativa com as amostras de biodiesel adicionadas de antioxidantes. O biodiesel de soja pura teve período de indução (PI) de 4,17 horas, como mostrado na **Gráfico 1**. É esperado que o biodiesel puro apresente período de indução relativamente pequeno, já que sua composição apresenta grande quantidade de ésteres derivados do ácido linoleico, oleico e linolênico, que apresentam insaturações em sua cadeia carbônica. Os ésteres que compõem o biodiesel herdam características dos óleos utilizados em sua fabricação, portanto as duplas ligações continuam presentes no biodiesel e estas são sítios mais ativos para a reação oxidação, acelerando o processo oxidativo. Na **Gráfico 1**, o momento em que o biodiesel é considerado oxidado (período de indução), está representado pela linha vermelha que corta a curva.

GRÁFICO 1: Curva de condutividade *versus* o tempo para a amostra de biodiesel de soja pura



FONTE: Autor, 2019

O período de indução apresentado pelo biodiesel puro é um problema já que a norma ANP exige que o período de indução mínimo 8 horas.

4.2 Resultados da estabilidade oxidativa Di-sec-butil-p-fenilenodiamina (PDA)

Os testes realizados em duplicata no equipamento Rancimat em duplicata, através da norma EN 14112, para cada uma das amostras com PDA, geraram os seguintes resultados:

TABELA 2: Resultados do período de indução para amostras biodiesel com PDA.

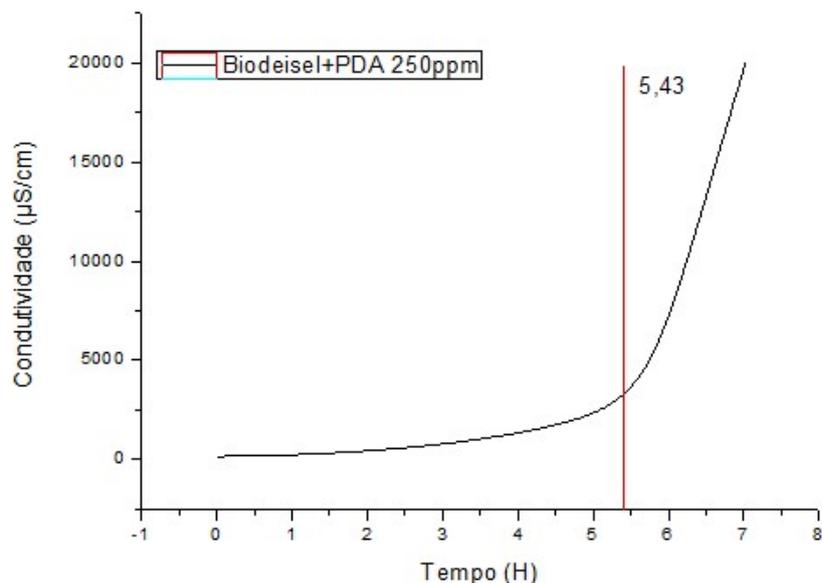
PPM de PDA	TEMPO(HORAS)
250	5,43
500	6,37
750	7,67
1000	8,16
1250	8,8
1500	9,18

FONTE: Autor, 2019

Os valores adotados foram a média aritmética entre os dois valores obtidos.

A **Gráfico 2** representa um dos resultados obtidos para a mistura biodiesel de soja e aditivo com concentração 250 ppm já é possível notar um pequeno aumento no período de indução que se tornou 5,43 h, estando fora dos padrões exigidos pelas normas da ANP. As amostras de PDA só atingiram o mínimo exigido em concentrações próximas a 1000 ppm estas obtiveram período de indução 8,39 h.

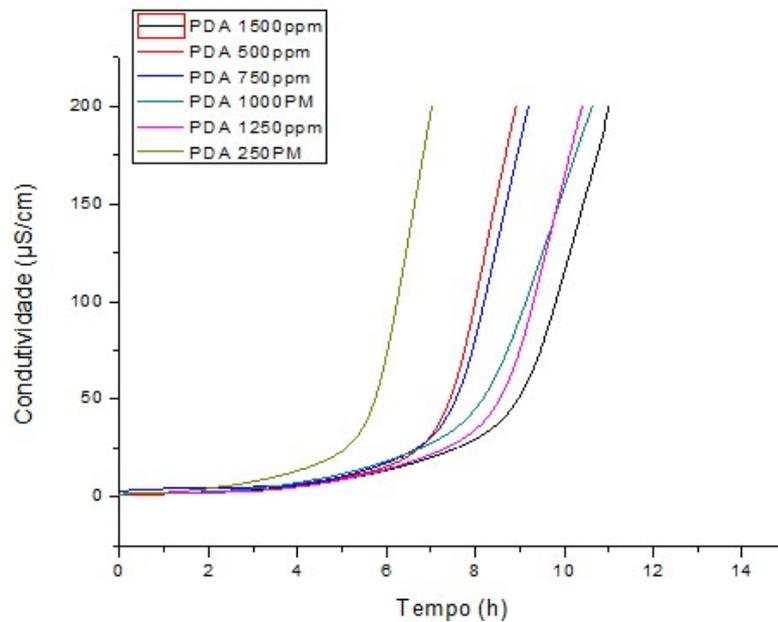
GRÁFICO 2: Curva de condutividade *versus* o tempo para amostra 250 ppm de PDA.



FONTE: Autor, 2019

O comportamento do gráfico 2 também foi observado nas amostras com concentrações 500, 750, 1000, 1250 e 1500ppm, como mostra o gráfico 3.

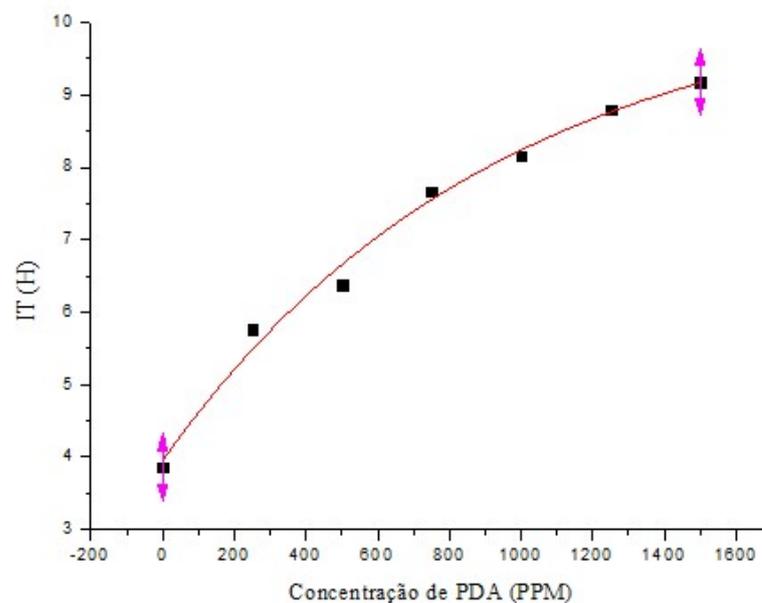
GRÁFICO 3: Comparativo do comportamento da condutividade *versus* tempo, obtidos no equipamento de rancimat para as amostras de PDA



FONTE: Autor, 2019

O aumento gradativo na concentração de aditivo gerou períodos de indução prolongados. O Gráfico 4 demonstra esta tendência.

GRÁFICO 4: Comportamento do IP *versus* concentração ppm de aditivo (PDA)



FONTE: Autor, 2019

4.3 Resultados da estabilidade oxidativa 2,6 diter-butil-4-metilfenol (BHT)

Os testes com o antioxidante 2,6 diter-butil-4-metilfenol também foram realizados em duplicata, os resultados obtidos estão expostos na **Tabela 3**, os resultados são a média aritmética dos dois resultados obtidos no equipamento de Rancimat.

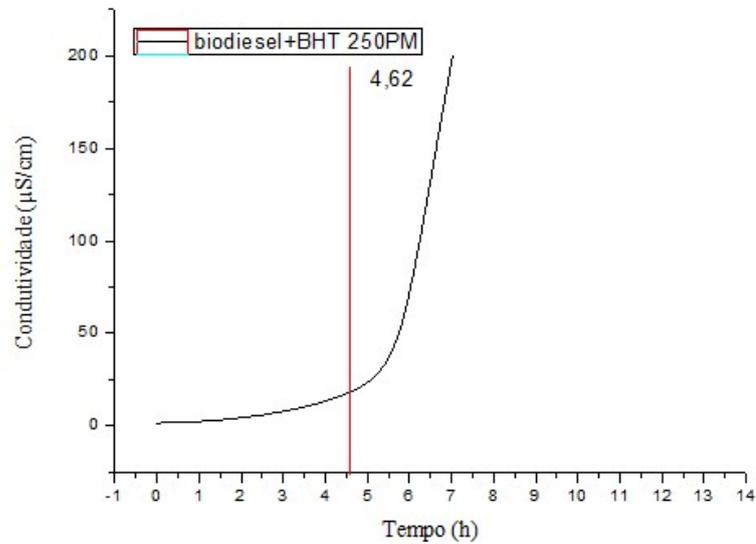
TABELA 3: Resultados do período de indução para amostras biodiesel com BHT

PPM de BHT	TEMPO(HORAS)
250	4,615
500	5,39
750	5,995
1000	6,225
1250	6,38
1500	6,555

FONTE: Autor, 2019

Comparando o resultado obtido para a amostra 250 ppm com IP de 4,62 horas com o do biodiesel puro com IP de 4,17 horas, verifica-se um pequeno aumento no período de indução comprovando a ação do antioxidante atribuída à presença de grupos ativadores no anel aromático nas posições *orto* e *para*, eles contribuem para que a carga resultante da doação do radical hidrogênio seja melhor deslocalizada e estabiliza os radicais oriundos do antioxidante (LITWINIENKO et al., 1999). Nenhum dos resultados obtidos pelas amostras de BHT na faixa de estudo obteve período de indução necessário para atender as normas da ANP. O Gráfico 5 expõe os resultados obtidos pela amostra 250 ppm.

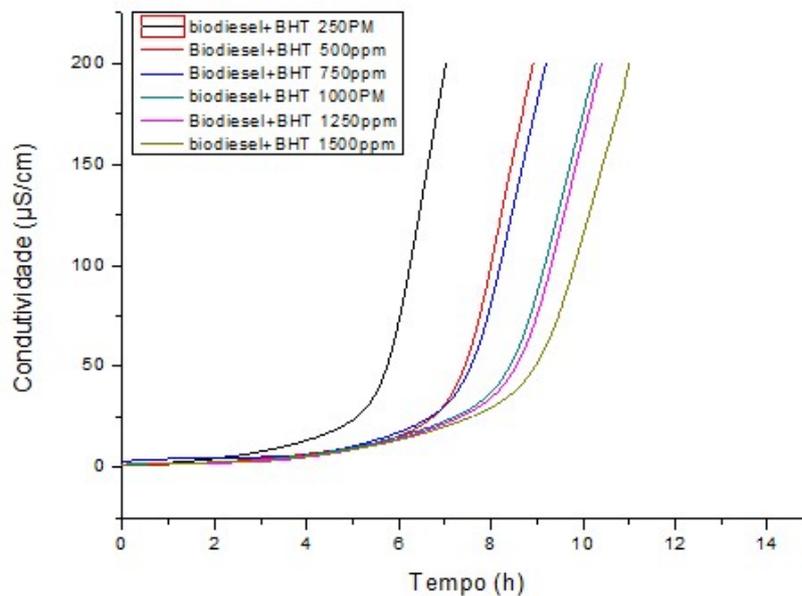
GRÁFICO 5: Curva condutividade da água *versus* tempo para amostra BHT 250 ppm



FONTE: Autor, 2019

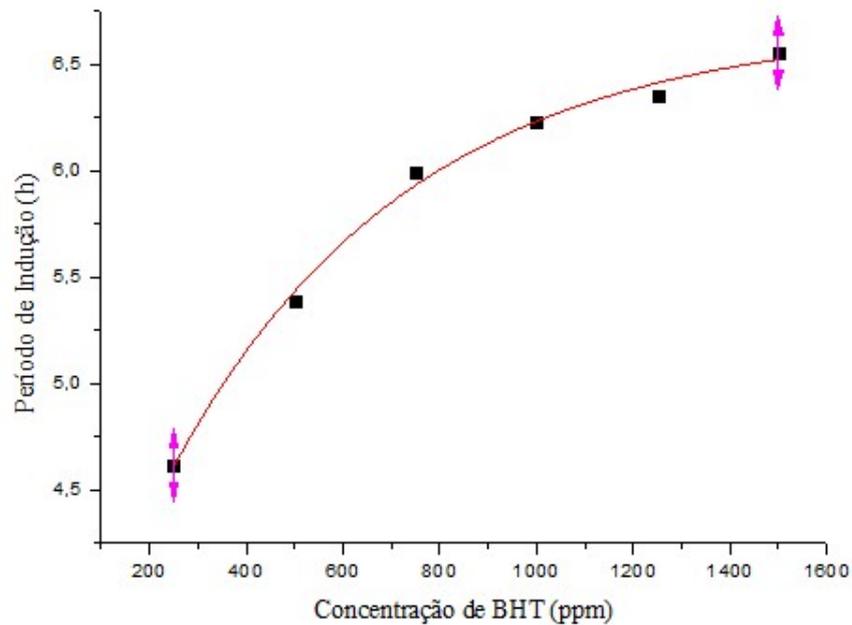
O mesmo comportamento apresentado no **Gráfico 5** também foi observado para o restante das amostras 500, 750, 1000, 1250 e 1500 ppm. Como mostra o Gráfico 6

GRÁFICO 6: Comparativo dos resultados de condutividade *versus* tempo, obtidos no equipamento de rancimat para as amostras de BHT



FONTE: Autor, 2019

O Gráfico 7 mostra que o período de indução das amostras cresce com aumento na concentração de aditivo, apesar de que em uma taxa pequena.

GRÁFICO 7: Comportamento do IP *versus* concentração em ppm de aditivo (BHT)

FONTE: Autor, 2019

4.4 Resultados da estabilidade oxidativa (TBHQ)

Os testes com o antioxidante TBHQ também foram realizados em duplicata, os resultados obtidos estão expostos na **Tabela 4**, os resultados são a média aritmética dos resultados obtidos no equipamento Rancimat.

TABELA 4: Resultados do período de indução para amostras biodiesel com TBHQ

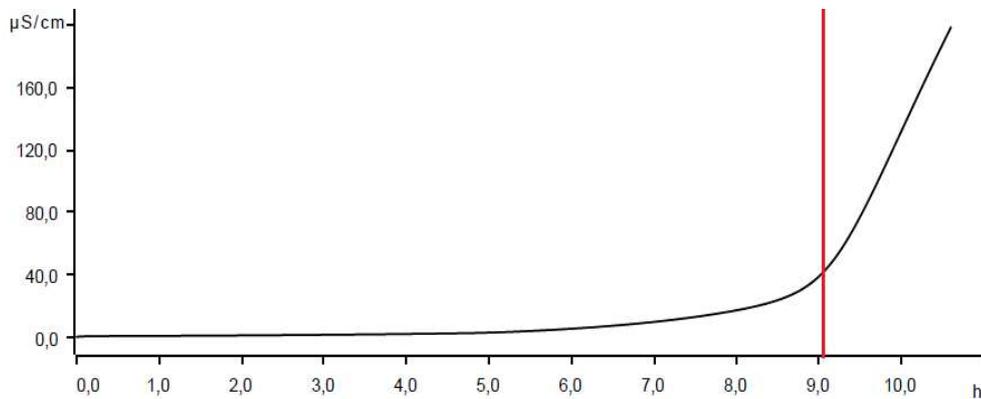
PPM de TBHQ	TEMPO(HORAS)
250	9,05
500	15,19
750	15,22
1000	18,55
1250	22,14
1500	23,94

FONTE: Autor, 2019

Como exposto na Tabela 4, a amostra menos concentrada de TBHQ obteve período de indução 9,05 horas que comparado ao do biodiesel puro 4,17 horas, houve um aumento significativo, este resultado atende as exigências da ANP, já que ultrapassa 8 horas. O **Gráfico**

8 apresenta o comportamento dos dados obtidos no equipamento Rancimat. A linha vermelha no gráfico representa o momento em que o período de indução é obtido.

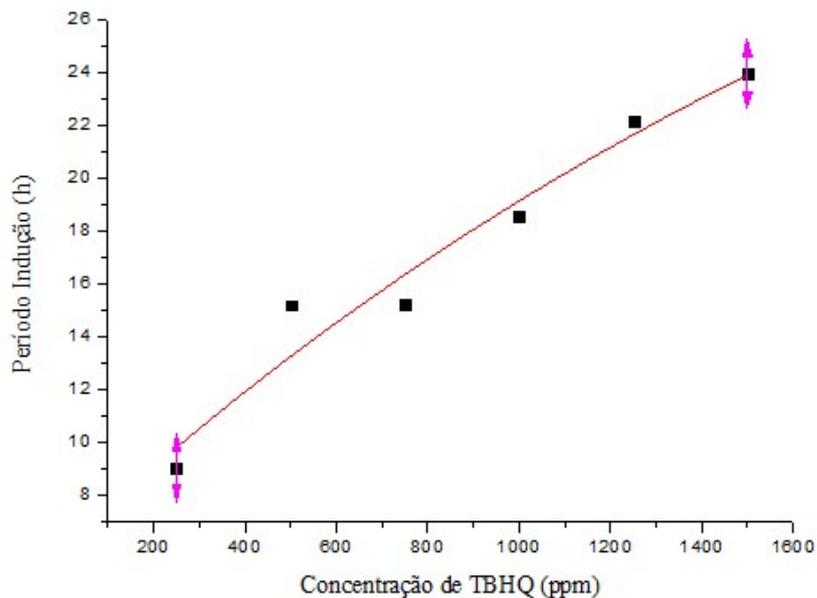
GRÁFICO 8: Curva condutividade da água *versus* tempo para amostra BHT 250 ppm



FONTE: Autor, 2019

O mesmo comportamento do **Gráfico 8** foi observado nas demais amostras. O gráfico produzido mostra que o aumento da concentração de antioxidante gerou um acréscimo significativo no período de indução. O **Gráfico 9** expõe estes resultados.

GRÁFICO 9: Comportamento do período de indução *versus* concentração de aditivo (TBHQ).



FONTE: Autor, 2019

5.5 Resultados Gerais

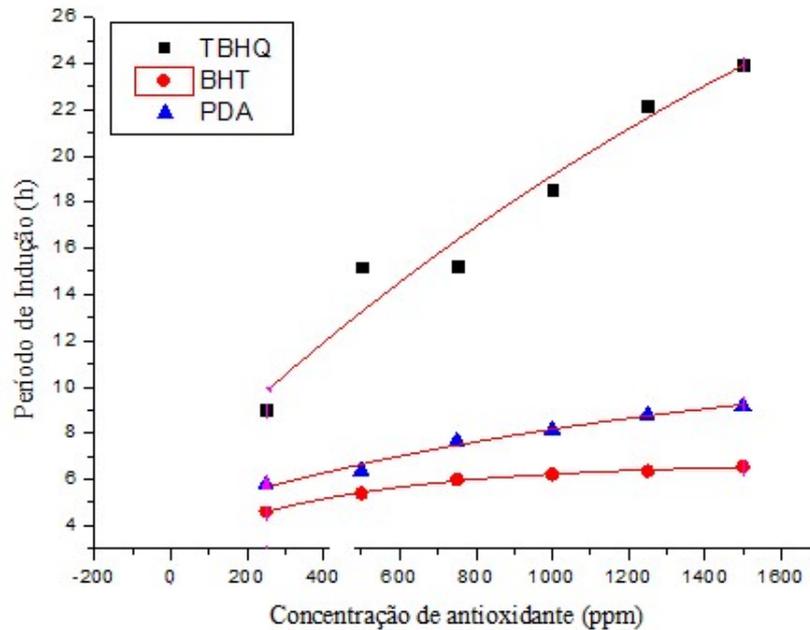
A **Tabela 5** expõe todos os períodos de indução obtidos nas análises realizadas no equipamento de Rancimat.

TABELA 5: Resultados para os antioxidantes BHT, TBHQ e PDA

CONCENTRAÇÃO DE ADITIVO(PPM)	TBHQ	BHT	PDA
250	9,05 h	4,615 h	5,43 h
500	15,19 h	5,39 h	6,37 h
750	15,22 h	5,995 h	7,67 h
1000	18,55 h	6,225 h	8,16 h
1250	22,14 h	6,38 h	8,8 h
1500	23,94 h	6,35 h	9,18 h

FONTE: Autor, 2019

Comparando os resultados, observa-se que o aditivo TBHQ apresentou desempenho bastante superior aos demais isto pode ocorrer devido a presença de um segundo grupo hidroxila (OH) na posição *orto* já que após a doação de um radical hidrogênio, o radical resultante do antioxidante possui a capacidade de doar outro radical hidrogênio, e como produto há a formação de um composto estruturalmente semelhante a p-benzoquinona o que o torna bastante estável, ou seja, sua capacidade de atuar nas etapas de propagação do processo oxidativo do biodiesel torna-se bem pequena (WANASUNDARA, SHAHIDI, 2005). O TBHQ em sua menor concentração apresentou período indução próxima a amostra mais concentrada do aditivo PDA, enquanto o antioxidante BHT demonstrou resultados bastante inferiores, isto pode ter relação com a quantidade de moléculas presente nas amostras, pois devido a massa molar do TBHQ ser de 166,22 g inferior a massa do BHT 220,35g e do PDA 220,36g, a quantidade de moléculas de antioxidante nas soluções de biodiesel e TBHQ será maior que as soluções de biodiesel e dos demais antioxidantes. Em todas as concentrações estudadas o antioxidante TBHQ obteve período de suficiente para atender a norma ANP, enquanto o antioxidante PDA só obteve o mesmo resultado em concentrações próximas e ou superiores a 1000 ppm, por outro lado o antioxidante BHT não atingiu o período de indução mínimo de 8 horas em nenhuma das concentrações estudadas. O Gráfico 10 mostra a comparação dos resultados obtidos.

GRÁFICO 10: Comparação dos dados obtidos entre os antioxidantes BHT, PDA e o TBHQ

FONTE: Autor, 2019

Mittelbach e Schober realizaram estudos com BHA, BHT e TBHQ em ésteres metílicos derivados de óleo de girassol, óleo de canola, óleo frito e sebo, usando concentrações variando entre 100 e 1000 ppm de cada antioxidante. Em seus estudos determinaram que o antioxidante TBHQ foi o mais eficiente em ésteres metílicos. Em seu estudo Dunn recomendou o uso dos antioxidantes TBHQ e BHA para ésteres metílicos derivados de óleo de soja. Estes resultados assemelham-se com os obtidos neste trabalho em que o TBHQ apresentou maior potencial antioxidante que os demais.

6 CONCLUSÃO

O biodiesel uma das melhores escolhas para a substituição dos combustíveis fósseis como matriz energética, possui baixa resistência a oxidação, logo faz-se necessário uso de técnicas para a solução deste problema, entre elas a adição de aditivos antioxidantes. Este trabalho apresentou um estudo da capacidade antioxidante dos aditivos 2,6 diter-butyl-4-metilfenol (BHT), N'N di-sec-butyl-p-fenilenodiamina (PDA) e Terc-butyl-hidroquinona (TBHQ), em biodiesel proveniente de óleo de soja.

Por meio de análises feitas no equipamento Rancimat segundo a norma EN 14214 e pelo método EN 14112 observou-se um acréscimo no período de indução das amostras estudadas.

O aumento do período de indução da amostra de biodiesel de soja, adequou-se a Resolução ANP N° 45 de 25/08/2014, que exige 8 horas mínimas em ensaios acelerado via Rancimat até que a amostra seja considerada oxidada, apenas os antioxidantes TBHQ, em todas as suas concentrações, e PDA em concentrações próximas a 1000ppm ou superiores, entretanto nenhuma das concentrações utilizadas nesse estudo para o antioxidante BHT obtiveram sucesso em atender a norma.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, J.B.; PINTO, A.C. ; GUARIEIRO, L.L.N *et al*; **J. Braz. Chem. Soc.** **16**, 2005, 1313.

BECK, A.; POLCZMANN, G.; ELLER, Z.; HANCSOK, J. (2014). **Investigation of the Effect of Detergent - Dispersant Additive on the Oxidation Stability of Biodiesel, biodiesel fuels.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 82, parte 3, p. 2017-2028, 2018.

CANAKCI, M.; EGERPEN, J. V. **Biodeisel production from oils and fats with high free fatty acids.** *T asa* v. 44, p. 1429-1436., 2001.

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

CHOE, E.; MIN, D. B. **Chemistry of deep-fat frying oils.** *Jornal od food Science.*, v. 72n. 5, p.77-86, 2007. **Diesel and their Blends.** *Biomass and Bioenergy*, 60, 328-336.

DODOS, G. S.; TSESMELI, C. E.; ZANNIKOS, F. **Evaluation of the antimicrobial activity of synthetic and natural phenolic type antioxidants in biodiesel fuel,** *Fuel*, v. 209, p. 150-161, 2017.

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

FRANKEL, E. **In Search of Better Methods to Evaluate Natural Antioxidants and Oxidative Stability in Food Lipids.** *Trends in Food Science and Technology*, Vol.4, 220-225.

FREEDAMAN, B.; BAGBY, M. O. **Heats of Combustion of Fatty Esters and Triglycerides.** *Journal of the American Oil Chemis's Society*, v. 66, p. 1601-1605, 1989.

GARCIA, C. M.. **Transesterificação de óleos vegetais.** 2006. Dissertação (Mestrado em Química) - UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, Campinas-SP, 2006. Disponível em: <http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/vtls000386845.pdf>. Acesso em 28 maio 2019.

GUNSTONE, F.D.; PADLEY, F.B. **Lipid Technologies and Applications,** M.Dekker: New York (1997) cap. 30, 31.

JAIN, S.; SHARMA, M. **Thermal Stability of Biodiesel and its Blends: a Review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2011, p.438-448.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel.** Curitiba: Blucher, 2006.

KUMAR, N. **Oxidative Stability of Biodiesel: Causes, effects and prevention.** *Fuel*, 190, 2017, p. 328-350.

LAPUERTA, M.; RODRIGUEZ-FERNÁNDEZ, J.; RAMOS, Á.; ALVVAREZ, B. **Effect of tge test temperature and anti-oxidant addition on the oxidation stability of comercial biodiesel fuels.** Fuel v.93, 2012, p.391-396.

LITWINIEKO, G; KASPRZSYCKA-GUTTMAN, T; JAMANEK, D., DSC study of antioxidante properties of dihydroxyphenols, **Thermochim. Acta.** V.331,p.79,1999.

MACHADO, Y. de L. **Avaliação da estabilidade oxidativa e determinação da cinética de oxidação de óleos vegetais, ácido oleico e biodiesel utilizando o método PetrOXY (ASTM D7545).** 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, NATAL-RN, 2014. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/21671/1/YguatyaraDeLunaMachado_TESE.pdf. Acesso em: 23 maio 2019.

MAIA, C. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas. Campinas (2005).

MITTELBAACH, M.; SCHOBER, S. **The influence of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel.** J Amer Oil Chem Soc, 2003, v.80: p. 817-823.

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

NETO, C. R, P.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. **The utilization of used frying oil for the production of biodiesel.** Química Nova, v. 23, n. 4, p. 531–537, 2000.

NETO, C.; R, P.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. The utilization of used frying oil for the production of biodiesel. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531–537, 2000.

RAMALHO, V.C.; JORGE, N. **Antioxidantes usados em óleos, gordura e alimentos gordurosos.** Quim. Nova, v. 29, no, 4, p,755-760, 2006.

RAMOS, L.P.; DOMINGOS, A.K.; KUCKED, K.T.; WILHELM, H.M. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento.** 2003, p. 28.

RINALDI, R. *et al.* **Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral.** Quím. Nova, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, out. 2007.

SCHWAB, A.W.; DYKSTRA, E.; SELKE, S.C.; SORENSON, E.H. **Oil Chem. Soc.** 65 (1988) 1781.

STREITWIESER, A; HEATHCOCK, C.H; KOSOWER, E.M. **Introduction to Organic Chemistry.** 4a ed., Macmillan, New York (1992).

VARATHARAJAN, K. CHERALATHAN, M.; **Effect of aromatic amine antiodants on NOx emissions from a soybean biodiesel powered DI diesel engine.** Fuel Processing Technology, v. 106, p. 529-521. 2013.

VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI, D.S.; **Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 82, parte 3, p. 2017-2028, 2018.

VILELA, R. F. **Avaliação de amins aromáticas como antioxidantes para biodiesel**. 2014. Dissertação (Mestrado Química) - Universidade Federal da Paraíba, [S. l.], 2014.

WANASUNDARA, P. K. J. P. D., SHAHIDI F. **Antioxidants: Science, Technology, and Application** [A. de Livro] Shachidi F. *Bailey's Industrial Oil na Fat Product*. s.l: John Wiley & Sons, Inc, 2005, v. Sixt edition, p. 431-489.