



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

IGOR DE MESQUITA FIGUEREDO

**ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE COMPOSTOS FENÓLICOS E AMINADO NO
BIODIESEL DE BABAÇU: AVALIAÇÃO POR RANCIMAT E CALORIMETRIA
EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL**

FORTALEZA

2019

IGOR DE MESQUITA FIGUEREDO

ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE COMPOSTOS FENÓLICOS E AMINADO NO
BIODIESEL DE BABAÇU: AVALIAÇÃO POR RANCIMAT E CALORIMETRIA
EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Processos, equipamentos e sistemas para energias renováveis.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Alexandra de Sousa Rios.

Coorientador: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.

FORTALEZA

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)

F484a Figueredo, Igor de Mesquita.
Atividade antioxidante de compostos fenólicos e aminado no biodiesel de babaçu : avaliação por Rancimat e Calorimetria Exploratória Diferencial / Igor de Mesquita Figueredo. – 2019.
61 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2019.

Orientação: Profa. Dra. Maria Alexandra de Sousa Rios.

Coorientação: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.

1. Antioxidantes. 2. Biodiesel. 3. Estabilidade oxidativa. 4. Rancimat. 5. DSC. I. Título.

CDD 620.1

IGOR DE MESQUITA FIGUEREDO

ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE COMPOSTOS FENÓLICOS E AMINADO NO
BIODIESEL DE BABAÇU: AVALIAÇÃO POR RANCIMAT E CALORIMETRIA
EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Processos, equipamentos e sistemas para energias renováveis.

Aprovada em: 29/08/2019

BANCA EXAMINADORA

Profª. Dra. Maria Alexandra de Sousa Rios (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna (Coorientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire
Universidade Estadual do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais e à minha irmã.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À Profa. Dra. Maria Alexsandra e ao Prof. Dr. Murilo, pelo tempo e orientação dedicados a este trabalho. Ao Prof. Dr. Nivaldo pela disponibilidade, pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões na banca examinadora.

Aos colegas da turma de mestrado, pelas reflexões, críticas e sugestões recebidas.

A todos do NPL e GPSA que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

RESUMO

A atividade antioxidante de compostos fenólicos (cardanol insaturado ou CDN-I e IONOL) e aminado (di-sec-butil-p-fenilendiamina ou PDA) na estabilidade termo-oxidativa do biodiesel de babaçu foi avaliada por condições aceleradas. Biodiesel de babaçu foi obtido através da reação de transesterificação em duas etapas, via catálise alcalina. As amostras de biodiesel puro foram dopadas com os antioxidantes nas concentrações variando de 1 a 1000 mg/kg. Os testes acelerados de oxidação foram de Rancimat (norma EN 14112) e de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) (ASTM E537). As propriedades físico-químicas do biodiesel de babaçu e suas formulações com os antioxidantes estão de acordo com os limites requeridos pela Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (RANP) 45/2014, com exceção da viscosidade cinemática. Em relação à RANP 798/2019, quase todas as formulações superaram o limite mínimo do período de indução (PI) de 12 h, com exceção do biodiesel puro e de suas formulações com até 100 mg/kg de CDN-I. Os outros resultados pelo Rancimat mostraram aumentos significativos nos valores de PI utilizando 100 mg/kg dos antioxidantes sintéticos IONOL e PDA (55 h e 180 h, respectivamente). Por DSC, as análises térmicas mostraram um aumento considerável da temperatura de *onset* extrapolada da amostra com PDA (211,7 °C), indicando uma grande atividade antioxidante do PDA em relação aos dois antioxidantes fenólicos.

Palavras-chave: Antioxidantes. Biodiesel. Estabilidade oxidativa. Rancimat. DSC.

ABSTRACT

The antioxidant activity of phenolic (unsaturated cardanol or CDN-I, and IONOL) and amine (*N,N'*-di-*sec*-butyl-*p*-phenylenediamine or PDA) antioxidants on the thermo-oxidative stability of fatty acid methyl ester (FAME) of babassu oil were evaluated under accelerated conditions. Babassu FAME was obtained using a two-step transesterification reaction, via alkaline catalysis. The FAME samples were doped with the antioxidants at concentrations between 1 and 1000 mg/kg. The oxidation tests used the Rancimat method (EN 14112) and the Differential Scanning Calorimetry (DSC) method (ASTM E537). The physicochemical properties of babassu FAME and its blends with the three antioxidants were within the limits of RANP 45/2014, excepting kinematic viscosity. Regarding RANP 798/2019, almost all formulations exceeded the minimum induction period (IP) limit of 12 h, excepting pure babassu biodiesel and its CDN-I formulations with up to 100 mg/kg. The other results by Rancimat showed a significant improvement in IPs using 100 mg/kg of synthetic antioxidants IONOL and PDA (55 h and 180 h, respectively). By DSC, the thermal analyzes showed a considerable increase of the extrapolated *onset* temperature of the PDA sample (211.7 ° C), indicating a higher antioxidant activity of PDA when compared to the two phenolic antioxidants.

Keywords: Antioxidants. Biodiesel. Oxidative Stability. Rancimat. DSC.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Produção de biodiesel no Brasil em relação à obrigatoriedade da mistura biodiesel/diesel	19
Figura 2	– Principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil (em milhões de m ³)	20
Figura 3	– Ácido Láurico (C12:0)	23
Figura 4	– Alguns produtos formados na oxidação do biodiesel	27
Figura 5	– Posição bis-alílica	28
Figura 6	– Estrutura química do cardanol insaturado	31
Figura 7	– Estruturas químicas das substâncias predominantes no IONOL	32
Figura 8	– Estrutura química do PDA	33
Figura 9	– Suposto mecanismo de ação antioxidante do PDA	34
Figura 10	– Equipamento Rancimat	35
Figura 11	– Esquema do sistema reacional da produção do biodiesel	39
Figura 12	– Biodiesel de babaçu após a primeira etapa (1) e após a segunda etapa (2) .	40
Figura 13	– Esquematização dos principais parâmetros de uma análise DSC	45
Figura 14	– Curvas Rancimat para o biodiesel puro e suas formulações com CDN-I, IONOL e PDA, 100 mg/kg, cada	50
Figura 15	– Concentração de antioxidantes de 0 a 100 mg/kg no biodiesel de babaçu puro vs. PI, por Rancimat. A linha tracejada corresponde ao PI do biodiesel puro, como referência.....	51
Figura 16	– Concentração de antioxidantes de 100 a 1000 mg/kg no biodiesel de babaçu puro vs. PI, por Rancimat. A linha tracejada corresponde ao PI do biodiesel puro, como referência.....	52
Figura 17	– Curvas DSC do biodiesel puro e de suas formulações com CDN-I, IONOL e PDA (100 mg/kg), com os parâmetros da ASTM E537-12 em (a) To, Tp e ΔH e (b) Ts	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificações da ANP	21
Tabela 2 – Etapas da reação de oxidação do biodiesel	26
Tabela 3 – Mecanismo de ação dos antioxidantes primários	29
Tabela 4 – Composição do IONOL	32
Tabela 5 – Propriedades físico-químicas do óleo de babaçu	46
Tabela 6 – Propriedades físico-químicas do biodiesel de babaçu fresco e das amostras dopadas com 100 mg/kg de CDN-I, IONOL e PDA	47
Tabela 7 – Ésteres metílicos do biodiesel de babaçu	48
Tabela 8 – Comparação da variação percentual dos resultados observados no Rancimat e no DSC	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AGL	Ácido Graxo Livre
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
BDE	<i>Bond Dissociation Enthalpy</i>
AOCS	<i>American Oil Chemists' Society</i>
CEN	<i>European Committee for Standardization</i>
CG	Cromatografia Gasosa
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
EIA	<i>U.S. Energy Information Agency</i>
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAME	<i>Fatty Acids Methyl Ester</i>
IEA	<i>International Energy Agency</i>
LCC	Líquido da Casca de Castanha de Caju
MS	<i>Mass Spectrometry</i>
MME	Ministério de Minas e Energia
NBR	Norma Brasileira Regulamentar
PI	Período de Indução
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
SMAOFD	<i>Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	14
1.1	INTRODUÇÃO.....	14
1.2	OBJETIVOS.....	15
1.2.1	<i>Objetivo Geral</i>	15
1.2.2	<i>Objetivos Específicos</i>	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1	PANORAMA GERAL DAS ENERGIAS RENOVÁVEIS	17
2.2	BIODIESEL NO BRASIL.....	18
2.2.1	<i>Breve histórico</i>	18
2.2.2	<i>Especificações da ANP</i>	21
2.3	BABAÇU	22
2.4	REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	23
2.5	OXIDAÇÃO DO BIODIESEL	25
2.5.1	<i>Mecanismo da oxidação</i>	25
2.5.2	<i>Fatores que influenciam na oxidação</i>	27
2.5.2.1	<i>Composição estrutural do ácido graxo</i>	27
2.5.2.2	<i>Tempo de armazenagem</i>	28
2.5.2.3	<i>Decomposição térmica</i>	28
2.5.2.4	<i>Presença de metais</i>	28
2.6	ANTIOXIDANTES.....	29
2.6.1	<i>Mecanismo de ação dos antioxidantes</i>	29
2.6.2	<i>Classes de antioxidantes</i>	30
2.6.3	<i>Cardanol insaturado</i>	31
2.6.4	<i>IONOL</i>	32
2.6.5	<i>PDA</i>	32
2.7	RANCIMAT	34
2.8	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL – DSC	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1.	MATERIAIS	38
3.2	PRODUÇÃO DO BIODIESEL DE BABAÇU	38
3.3	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO VEGETAL E DO BIODIESEL DE BABAÇU	41
3.3.1	<i>Índice de acidez</i>	41
3.3.2	<i>Índice de saponificação</i>	42
3.3.3	<i>Teor de ésteres</i>	42
3.3.4	<i>Ponto de fluidez</i>	43
3.3.5	<i>Massa específica e viscosidade cinemática</i>	43
3.4	RANCIMAT	43
3.5	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE BABAÇU	46
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE BABAÇU	47
4.2.1	<i>Propriedades físico-químicas do biodiesel de babaçu</i>	47
4.2.2.	<i>Cromatografia gasosa do biodiesel de babaçu</i>	48
4.3	ESTABILIDADE OXIDATIVA - RANCIMAT	49

4.4	ANÁLISE TERMO-OXIDATIVA – DSC	53
5	CONCLUSÃO	56
	REFERÊNCIAS	57
	APÊNDICE A – CROMATOGRAMA DE AMOSTRAS DE IONOL.....	62
	APÊNDICE B – DADOS DOS TESTES DO RANCIMAT	63

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

A economia global cresce a uma taxa de 3,4 % ao ano, a população mundial, hoje, é de aproximadamente 7,4 bilhões de pessoas e estima-se que será de cerca de nove bilhões em 2040 (*International Energy Agency – IEA, 2017*). Os crescimentos econômico e populacional estão relacionados ao aumento da demanda por energia, necessário para dar suporte a tais crescimentos.

Porém, a maneira como essa energia é produzida e ofertada é um problema que vai ao encontro de conceitos relacionados ao desenvolvimento sustentável, isto é, questões políticas, econômicas e ambientais. Em 2015, segundo a IEA, 82 % do consumo mundial de energia foi proveniente de três combustíveis fósseis: petróleo, carvão e gás natural; o que corresponde a 98 % da emissão de dióxido de carbono na atmosfera, principal gás causador do aquecimento global. Além disso, o setor dos transportes é quase que integralmente movido a combustíveis fósseis, como: gasolina, diesel, gás liquefeito do petróleo e gás natural (DEMIRBAS, 2009).

Apesar dos dados preocupantes, os problemas causados pela crescente demanda de energia são a força motriz para o desenvolvimento da comunidade científica na busca por alternativas menos nocivas ao meio ambiente. Dessa forma, os combustíveis renováveis são úteis nas propostas baseadas em desenvolvimento sustentável (BERGMANN et al., 2013).

Nesse contexto, surge a necessidade de investir em uma forma limpa de energia. A energia renovável divide-se em solar fotovoltaica e térmica, eólica, hidrelétrica, maremotriz, geotérmica e biomassa. Biomassa refere-se ao material proveniente de animais, vegetais, resíduos industriais, resíduos da agricultura, algas, etc.; que podem ser utilizados para a produção de bens, através de diferentes meios de energia. Nessa categoria que se encaixam os biocombustíveis (QUASCHNING, 2016).

Os biocombustíveis são produzidos a partir de materiais naturais e podem ser usados como substitutos dos combustíveis derivados do petróleo. Entre os principais biocombustíveis, podem ser citados o etanol e o biodiesel, que servem de sucedâneos naturais para a gasolina e o diesel mineral, respectivamente (DEMIRBAS, 2007).

O biodiesel é um combustível produzido a partir de triglicerídeos: gordura animal ou óleos vegetais de soja, palma, girassol, babaçu, etc. Quimicamente, o biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos, normalmente produzido pela reação de transesterificação, que

consiste na reação entre o triglicerídeo (óleo ou gordura animal) e um álcool de cadeia curta (geralmente metanol ou etanol), utilizando como catalisador um ácido ou base forte (PARENTE, 2008).

Por possuírem propriedades semelhantes, o biodiesel pode ser utilizado como substituto do diesel mineral, mesmo estes sendo pertencentes a grupos químicos diferentes: ésteres e hidrocarbonetos, respectivamente. Porém, o biodiesel é bem mais susceptível a oxidação do que o diesel mineral, o que representa um problema significativo para os produtores, distribuidores e consumidores do biocombustível (YAKOOB et al., 2014; ZHOU et al., 2017).

Com relação à oxidação do biodiesel, a estrutura química e o elevado número de insaturações presentes são dois fatores importantes para justificar a baixa estabilidade oxidativa deste biocombustível e, conseqüentemente, limitar sua utilização. A baixa estabilidade oxidativa impacta diretamente no manuseio e armazenamento do biodiesel. Como conseqüências, ocorrem alterações nas propriedades físico-químicas do biodiesel, podendo gerar depósitos e problemas no funcionamento do motor diesel (KUMAR, 2017).

Existem diversas maneiras de prevenir ou retardar a oxidação do biodiesel: melhorar a qualidade do armazenamento do biodiesel, produzir biodiesel numa atmosfera a vácuo ou reduzir a pressão parcial do oxigênio em contato com o biodiesel (VARATHARAJAN & PUSHPARANI, 2018). Todavia, o uso de antioxidantes é o mais estudado e tem se mostrado efetivo na tentativa de retardar a oxidação do biodiesel (SOUSA et al., 2014; RODRIGUES et al., 2017; ZHOU et al., 2017; VARATHARAJAN & PUSHPARANI, 2018).

Dentre as classificações existentes, os antioxidantes utilizados na indústria podem ser classificados em sintéticos ou naturais. Como os termos sugerem, os antioxidantes são sintéticos quando oriundos de reações químicas, como o IONOL e o PDA; e naturais se forem provenientes de fontes naturais, como o CDN-I, composto presente no Líquido da Casca da Castanha de caju (LCC) (DUNN, 2008).

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar a atividade antioxidante do biodiesel de babaçu puro e suas formulações com PDA, IONOL e CDN-I por Rancimat e DSC.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Produzir biodiesel a partir do óleo de babaçu;
- Realizar a caracterização físico-química do óleo de babaçu, determinando o índice de acidez, índice de saponificação, massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C e estabilidade oxidativa;
- Realizar a caracterização físico-química do biodiesel de babaçu, determinando, segundo a ANP, as seguintes propriedades: aspecto, índice de acidez, teor de éster, massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C, estabilidade oxidativa e ponto de fluidez;
- Aditivar o biodiesel de babaçu com CDN-I, IONOL e PDA em formulações na faixa de 1 mg/kg até 1000 mg/kg;
- Realizar a caracterização físico-química do biodiesel de babaçu dopado com 100 mg/kg de CDN-I, IONOL e PDA, determinando, segundo a ANP, as seguintes propriedades: aspecto, índice de acidez, massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C, estabilidade oxidativa e ponto de fluidez;
- Realizar testes de estabilidade oxidativa das amostras citadas no Rancimat e no DSC.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão abordados os principais temas relacionados ao trabalho desenvolvido, iniciando-se com um panorama geral das energias renováveis e do biodiesel no Brasil. Em seguida, será apresentada uma abordagem geral sobre a matéria-prima utilizada no trabalho: o babaçu. Ademais, será mostrado como se obtém o biodiesel a partir do óleo vegetal e as condições que influenciam nesse processo. Por fim, serão discutidos os principais tópicos acerca da oxidação do biodiesel, dos antioxidantes, do Rancimat e do DSC.

2.1 Panorama geral das energias renováveis

Em 2016, segundo o Ministério de Minas e Energia (MME), a matriz energética mundial, definida como a demanda total de energia de um país ou região, foi de 13729 Mtep – tonelada equivalente de petróleo, unidade adotada internacionalmente para somar os quantitativos de diferentes fontes de energia. Dos quais, 13,7 % são referentes a fontes de energias renováveis, entre as quais biomassa, hidrelétrica, solar, eólica e outras. No Brasil, a matriz energética foi de 287 Mtep, 48 vezes menor que a demanda mundial, sendo 43,6 % proveniente de fontes renováveis.

A EIA (*U.S. Energy Information Administration*) lançou, em 2017, um boletim sobre as projeções de dados energéticos baseado em dados, leis e políticas atuais. Em resumo, observa-se que o consumo mundial de energia crescerá 28 % entre 2015 e 2050, tendo uma crescente taxa anual de emissão de CO₂ de 0,6 %. Vale salientar que existem algumas variáveis que são muito imprevisíveis e que influenciam diretamente nessas projeções como o preço e a disponibilidade do petróleo.

Porém, há algumas novidades positivas em relação às energias renováveis. A conscientização pública e governamental a respeito do desenvolvimento sustentável traz consequências diretas nessa questão. Por exemplo, em 2016, a energia solar fotovoltaica foi a fonte de energia que mais cresceu no mundo, impulsionada pelas políticas públicas favoráveis na China (IEA, 2017).

No que se refere à geração de energia elétrica, estima-se que, entre 2017 e 2022, haja um aumento de 43 % na geração de energia elétrica proveniente de fontes de energias renováveis. A China, os Estados Unidos e a Índia possuem papel fundamental para que ocorra tal crescimento, inclusive tornando a geração por fontes renováveis mais competitiva, deixando-a menos onerosa em relação à geração por carvão (IEA, 2017).

Em relação aos transportes, estima-se que, em 2022, os biocombustíveis ainda serão a principal fonte renovável utilizada, com cerca de 90 % dentre as fontes renováveis. Nessa projeção, acredita-se muito na capacidade de produção brasileira, na infraestrutura de distribuição americana e em um programa governamental mais favorável na Índia. Ademais, acredita-se que os carros elétricos terão uma maior utilização, atuando como uma fonte complementar aos biocombustíveis e uma alternativa para a menor emissão de gases nocivos ao meio ambiente (IEA, 2017).

2.2 Biodiesel no Brasil

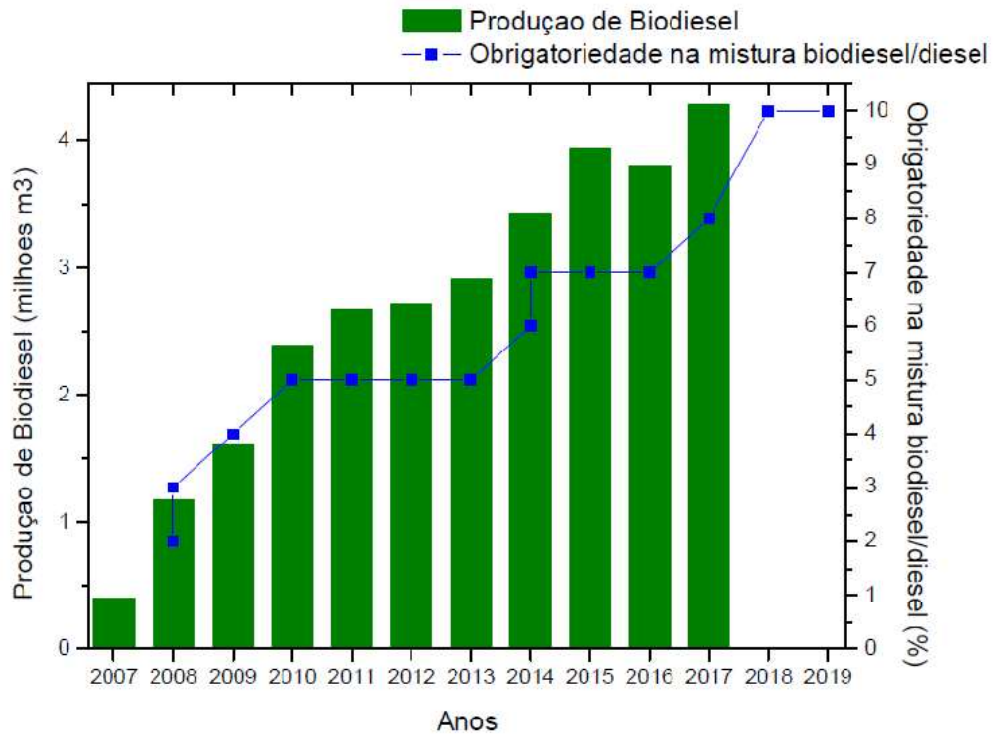
2.2.1 Breve histórico

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é o órgão público que gerencia, regulamenta e supervisiona toda a produção, comercialização e transporte do biodiesel no Brasil. Porém, nem sempre o biodiesel foi tratado como uma alternativa importante ao diesel mineral no país. No final de 2004, o governo federal lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) com o objetivo de introduzir o referido biocombustível na matriz energética brasileira focando no desenvolvimento regional e inclusão social, que estão agregados à produção desse biocombustível (ANP, 2016).

Após a implementação do PNPB, o Brasil se tornou, em 2010, o segundo maior produtor mundial de biodiesel, atrás apenas da Alemanha. Em 2011, perdeu a posição para Estados Unidos e Argentina (BERGMANN et al., 2013). Todavia, o Brasil passou novamente a segundo maior produtor e consumidor de biodiesel no mundo (EIA, 2017). Ainda como parte das medidas do PNPB, a partir de janeiro de 2008, a ANP obrigou que, em todo o território nacional, todo o diesel comercializado tivesse 2 % de biodiesel na sua composição. Ano após ano, o percentual na mistura aumentou, até que, em março de 2018, a obrigatoriedade passou a ser de 10 % (Agência Brasil, 2018).

O aumento da obrigatoriedade na proporção de biodiesel da mistura com o diesel acarretou de forma direta um aumento considerável na produção de biodiesel no Brasil. Segundo o Anuário Estatístico de 2018 da ANP, em 2007, o país produziu 0,40 milhões de metros cúbicos de biodiesel, enquanto que em 2017, a produção passou a ser de 4,29, representando um aumento de mais de 10 vezes. Na Figura 1 é apresentada uma linha do tempo da relação entre os dois fatores supracitados:

Figura 1 – Produção de biodiesel no Brasil em relação à obrigatoriedade da mistura biodiesel/diesel

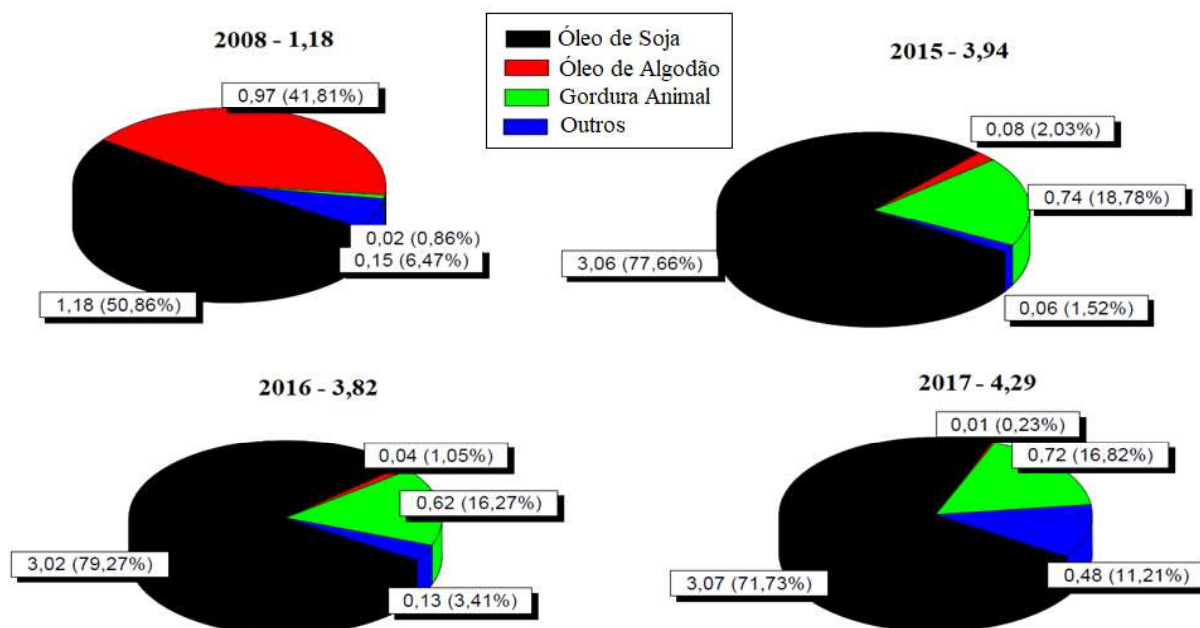


Fonte: Anuário Estatístico ANP (2018). Elaborado pelo autor.

Pode-se constatar a relação entre o aumento na obrigatoriedade da proporção de biodiesel no diesel com o aumento da produção do biocombustível. Os deslocamentos verticais da proporção na mistura nos anos de 2008 e 2014 indicam que houve aumento na obrigatoriedade duas vezes no mesmo ano. Além disso, observa-se que todo ano apresentou um crescimento na produção de biodiesel em relação ao ano anterior, com exceção do ano de 2016, que apresentou uma produção menor que em 2015. A causa disso foi o encerramento das atividades de algumas indústrias de biodiesel devido à crise econômica mundial, mas em 2017, com o aumento da obrigatoriedade para 8 %, a produção voltou a subir (ANP, 2018).

Com relação à matéria-prima, o óleo de soja ainda é a fonte de biodiesel mais utilizada no Brasil. A produção de biodiesel nos anos de 2008, 2015, 2016 e 2017, por matéria-prima, é abordada na Figura 2.

Figura 2 – Principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil (em milhões de m³).



Fonte: Anuário Estatístico ANP (2018).

Observa-se que em 2008, ano de início da obrigatoriedade da mistura diesel/biodiesel, a produção era praticamente toda proveniente dos óleos de soja e de algodão. Com o passar do tempo, a porcentagem de soja cresceu, com oscilações, até chegar ao valor atual de 71,73 %. O restante da produção desse ano foi de 16,82 % de gordura animal e 11,21 % de outras matérias-primas, como óleo residual de fritura, óleo de girassol, óleo de amendoim, óleo de babaçu, etc. Enquanto que praticamente não se produziu biodiesel de óleo de algodão.

Mesmo com o aumento da produção de biodiesel nos últimos três anos (em relação aos anos anteriores), os valores absolutos da produção via óleo de soja se mantiveram praticamente constantes na faixa dos 3,0 milhões de m³. Enquanto isso, houve um aumento considerável na utilização das outras matérias-primas. Isso se deve ao provável uso limite do solo para o cultivo de soja e à concorrência do uso dessa oleaginosa para outras finalidades, como a alimentação humana e animal, conforme relatado por Oliveira e Coelho (2018). Então, houve uma tendência de despolarizar a produção de biodiesel baseado em óleo de soja, explorando outras alternativas.

2.2.2 Especificações da ANP

Como já dito anteriormente, no Brasil, o monitoramento do biodiesel é de responsabilidade da ANP. Desta forma, os ésteres alquílicos só podem ser comercializados como biodiesel após passarem por processos para adequação à especificação de qualidade, sendo destinado principalmente à aplicação em motores diesel (ANP, 2016).

Dessa forma, constam na Resolução N° 45/2014 e no Regulamento Técnico N° 3/2014 as especificações exigidas pela ANP. As propriedades devem ser determinadas através dos métodos da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da “American Society for Testing and Materials” (ASTM), da “International Organization for Standardization” (ISO) e do “Comité Européen de Normalisation” (CEN). Na Tabela 1 estão apresentadas as especificações da ANP para as propriedades medidas nesse trabalho.

Tabela 1 – Especificações da ANP

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN ISO
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	14448	664	14104
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	14103
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	850-900	7148	1298	3675
			14065	4052	12185
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	3104
Ponto de Fluidez	°C	-	-	97	-
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	h	12,0*	-	-	14112
					15751

Fonte: Resolução N° 45/2014. Adaptado pelo autor.

* Novo limite adotado pela RANP N° 798/2019, que entra em vigor em 01/09/2019.

Além disso, a RANP 45/2014 ainda trata sobre outras questões e detalhes referentes ao biodiesel, a saber: definições para o entendimento do documento, comercialização, certificação e documentação fiscal.

A partir de 01/09/2019 entra em vigor uma alteração na RANP 45/2014 por meio da RANP 798/2019. Essa alteração promove a obrigatoriedade da adição de antioxidantes no

biodiesel produzido e comercializado no Brasil. Além de alterar o limite mínimo da estabilidade oxidativa, que passou de 8 h para 12 h. Contudo, há algumas limitações quanto ao uso do antioxidante, conforme o seguinte trecho:

“§ 2º O aditivo antioxidante de que trata o caput deve atender às seguintes condições:

I - Ser isento de elementos formadores de cinzas e organometálicos;

II - Ser compatível com óleos lubrificantes aplicáveis aos motores do ciclo Diesel; e

III - não pode causar efeitos colaterais ao funcionamento do motor, sistema de exaustão e pós-tratamento. (NR) ”

2.3 Babaçu

O babaçu é uma palmeira oleaginosa da família Palmae (Arecaceae), que compreende vários gêneros. Essa gama de gêneros produz frutos distintos, com óleos de diferentes composições e características. Todos esses frutos são comercialmente denominados babaçu. Porém, há um gênero que produz o chamado babaçu *strictu sensu*, que é o *Orbignya phalerata*, espécie muito comum na região Norte, Nordeste e Centro-Oeste do Brasil, principalmente nos Estados do Maranhão, Mato Grosso, Piauí e Tocantins (EMBRAPA, 2008).

Nessas regiões, o babaçu é uma planta que ocorre naturalmente com bastante facilidade, inclusive invadindo áreas de predominância de outras palmeiras. Mesmo com essa facilidade, é comum cultivar e manejar o babaçu a fim de se obter mais controle na produção, sendo a época chuvosa, a mais adequada para o cultivo (CARRAZZA, SILVA, ÁVILA, 2012).

A exploração do babaçu no Brasil é uma atividade muito antiga e que quase nunca houve preocupação em desenvolver tecnologias para o cultivo e reposição dos frutos extraídos. Além disso, os frutos eram extraídos com a finalidade de produzir cosméticos e sabão, deixando em segundo plano a capacidade energética que o fruto do babaçu possui (EMBRAPA, 2008; TEIXEIRA, 2008)

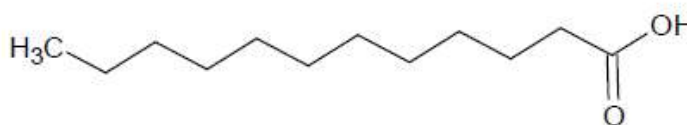
Teixeira (2008) estudou a capacidade energética intrínseca ao fruto do babaçu em todos os seus constituintes: epicarpo, mesocarpo, endocarpo, amêndoa e óleo. O babaçu apresenta um potencial capaz de auxiliar no balanço energético, através de sua biomassa; e no bem-estar social, através das atividades agricultoras que mobilizam as famílias dos estados onde ele é mais presente.

Tamanha a importância social do babaçu, Carrazza, Silva e Ávila (2012) publicaram um manual no qual as comunidades são orientadas a cultivar, manejar e extrair o babaçu de uma maneira sustentável. Todo o cuidado é necessário, pois tal fruto tem aplicação em variadas indústrias, tais quais: alimentícia, veterinária, farmacêutica, química, etc.

Do ponto de vista de produção de biodiesel, o óleo extraído representa cerca de 40 % da amêndoa, que, por sua vez, corresponde a 7 % da massa total do fruto (EMBRAPA, 2011). Segundo Knothe et al. (2006), esse óleo de babaçu possui predominância de ácidos graxos saturados em sua composição, com destaque para os ácidos láurico (40 – 45 %), mirístico (11 – 27 %) e palmítico (5,2 – 11 %), ocasionando um óleo mais leve e menos viscoso que a maioria dos óleos vegetais. Além destes, o ácido oleico, que é insaturado, também é bem presente no óleo de babaçu (9 – 20 %).

Ademais, por possuir entre 84,4 e 96,6 % de ácidos graxos saturados em sua composição, o óleo de babaçu é considerado saturado, mesmo contendo insaturações (MOUZINHO, 2007; PAULA, 2017). Na Figura 3 é ilustrado o ácido láurico, que é o ácido graxo predominante no óleo de babaçu, que contém 12 carbonos e nenhuma insaturação em sua estrutura molecular.

Figura 3 – Ácido láurico (C12:0)



Fonte: elaborado pelo autor.

2.4 Reação de Transesterificação

Os óleos vegetais possuem conteúdo energético capaz de ser utilizado como alternativa ao diesel mineral. Porém, empregar o óleo vegetal diretamente num motor diesel pode causar problemas de lubrificação, entupimento do motor e deposição de carbono. Tais problemas são consequências da alta viscosidade (cerca de 10 a 17 vezes maior que a viscosidade do diesel mineral), da dificuldade de ocorrer a combustão completa e da baixa volatilidade dos óleos. Por sua vez, essas características estão relacionadas com o tamanho e

com a massa molar das moléculas de triglicerídeos presentes no óleo vegetal (MEHER et al., 2006).

Portanto, a quebra ou alguma substituição da cadeia de triglicerídeos se faz necessária para um aproveitamento energético mais eficiente do óleo vegetal. Métodos como a pirólise e a micro emulsificação são utilizados com essa finalidade. Todavia, o método mais utilizado é a reação de transesterificação, que dá origem ao biodiesel (KNOTHE et al., 2006).

Neste processo, óleos vegetais, gordura animal ou óleos residuais de frituras reagem com um álcool, geralmente de cadeia curta (metanol ou etanol). A reação é catalisada por uma base ou um ácido, sendo que meios alcalinos proporcionam processos mais rápidos. A reação é reversível e, por isso, o álcool é colocado em excesso. Os principais produtos da reação são os ésteres alquílicos (biodiesel) e o glicerol, já os intermediários são os mono - e diacilgliceróis (KNOTHE et al., 2006; MEHER et al., 2006).

Segundo Knothe et al. (2006), Meher et al. (2006) e Vieira et al. (2017), vários fatores estão relacionados com a eficiência de uma reação de transesterificação e, conseqüentemente, influenciam diretamente na formação dos produtos. Destacam-se:

- Presença de ácidos graxos livres (AGLs) e de umidade: os AGLs reagem, em meio alcalino, com a água (presente na umidade), formando sais de ácidos graxos, que dificultam a separação, lavagem e secagem do biodiesel;
- Tipo e concentração do catalisador: quanto ao tipo, os catalisadores podem ser alcalinos, ácidos, enzimáticos ou heterogêneos. Cada tipo tem sua peculiaridade, mas o que é determinante é a interação entre o catalisador, o álcool e os triglicerídeos. Os catalisadores alcalinos, por exemplo, são especialmente os hidróxidos de sódio ou de potássio e são utilizados numa concentração de 0,4 % a 2,0 % de massa, em relação à massa inicial de triglicerídeo;
- Razão molar entre álcool e triglicerídeo: a estequiometria da reação de transesterificação exige que a razão seja três mols de álcool para 1 mol de triglicerídeo. Por ser uma reação reversível, adiciona-se excesso de álcool. A razão 6:1 (100 % de excesso) é bastante utilizada, mas, dependendo do éster predominante no triglicerídeo e do álcool utilizado, é necessária uma razão molar diferente a fim de se obter uma boa eficiência;
- Efeito do tempo e temperatura da reação: em linhas gerais, a conversão da reação de transesterificação aumenta com o passar do tempo até alcançar o

valor máximo, que não é necessariamente 100 %. Tal reação pode ocorrer em diversas temperaturas e não há uma regra, visto que depende muito de quais triglicerídeos estão presentes;

- Intensidade da agitação: como o óleo vegetal ou gordura animal são imiscíveis na solução de álcool e catalisador, é fundamental que a agitação seja suficiente para que a mistura ocorra e, conseqüentemente, haja a reação.

2.5 Oxidação do biodiesel

A baixa estabilidade do biodiesel, em relação ao diesel mineral, ao ser armazenado é um inconveniente para sua utilização. A estabilidade no armazenamento de um combustível é definida por quão bem esse combustível resiste às mudanças físicas e químicas impostas pela sua interação com o ambiente (WESTBROOK, 2003).

A estabilidade no armazenamento do biodiesel está relacionada aos seguintes tipos de degradação: oxidação ou autooxidação; decomposição térmica; degradação hidrolítica; ou ainda degradação por contaminação de micróbios e bactérias (KNOTHE et al., 2006; DUNN, 2008; JAKERIA et al., 2014). Nesse trabalho, foi dado foco ao mecanismo de oxidação por autooxidação, que é o mais comum em produtos derivados de ácidos graxos dos óleos vegetais (KUMAR, 2017).

2.5.1 Mecanismo da oxidação

A autooxidação do biodiesel é um processo que ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação. A etapa de iniciação é a etapa mais lenta e, como sugere o termo, é quando começa a reação de oxidação a partir de um agente pró-oxidante como luz, temperatura, umidade ou presença de metais. Essa etapa é caracterizada pela remoção do hidrogênio dos ácidos graxos poli-insaturados (RH) para a formação do radical livre de carbono centrado – $R\bullet$ (Equação 1), que é bastante reativo (KUMAR, 2017; VARATHARAJAN & PUSHPARANI, 2018).

Os radicais $R\bullet$ formados interagem com oxigênio presente na atmosfera, produzindo os radicais peróxidos ($ROO\bullet$) na etapa de propagação (Equação 2). Tal etapa também é chamada de etapa de peroxidação e é caracterizada pelo rápido consumo de oxigênio e formação de peróxidos. Os radicais peróxidos, mesmo menos reativos que os $R\bullet$, propagam a reação em cadeia através da remoção de hidrogênio do substrato RH, formando

novos radicais de carbono ($R\cdot$) e hidroperóxidos – ROOH (Equação 3). Em seguida, os radicais livres de carbono $R\cdot$ recém-formados voltam a reagir com oxigênio e continuam o processo de propagação (Equação 2). Este processo em cadeia continua até a etapa de terminação, quando ocorre a formação de produtos estáveis (YAAKOB et al., 2014; KUMAR, 2017).

Na etapa de terminação, a taxa de degradação do peróxido é maior que a taxa de formação, sendo caracterizada pela formação de produtos estáveis termodinamicamente a partir do rearranjo dos radicais $R\cdot$ e $ROO\cdot$ (Equações 4, 5 e 6). Dentre os produtos estáveis, têm-se polímeros, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos de cadeia curta, etc. Desta forma, a autoxidação do biodiesel chega ao fim. As etapas da autoxidação do biodiesel estão representadas nas equações da Tabela 2:

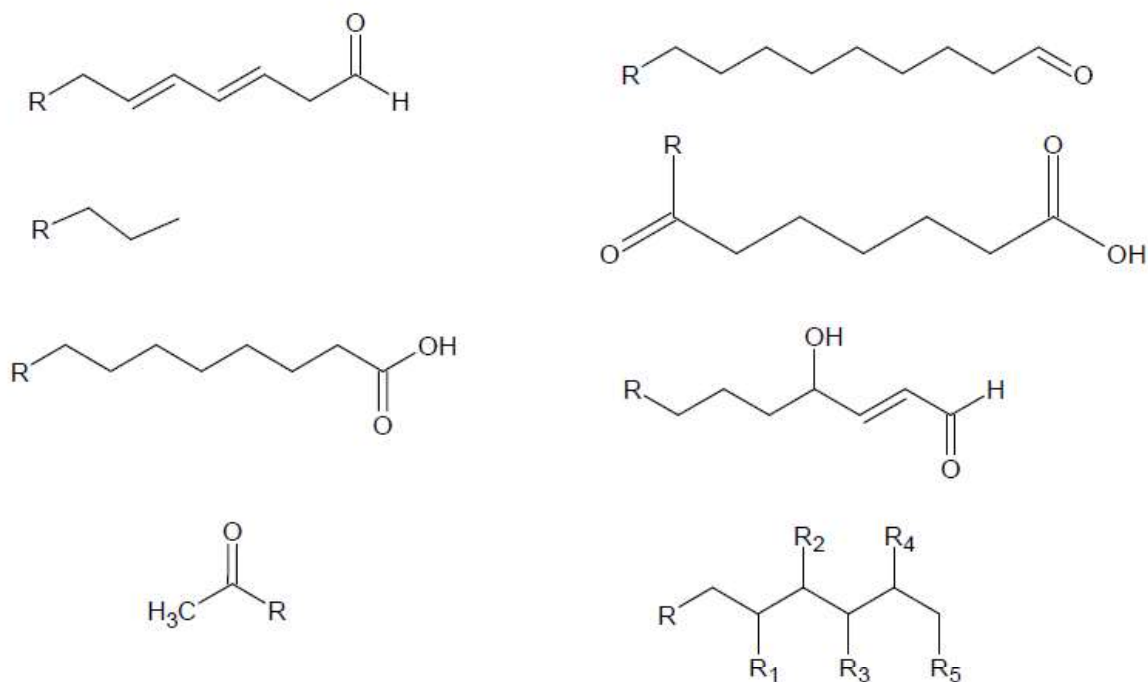
Tabela 2 – Etapas da reação de oxidação do biodiesel

Etapa	Reação	
Iniciação	$RH \rightarrow R\cdot + H\cdot$	(1)
Propagação	$R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$	(2)
	$ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$	(3)
Terminação	$ROO\cdot + R\cdot \rightarrow ROOR$	(4)
	$ROO\cdot + ROO\cdot \rightarrow ROOR + O_2$	(5)
	$R\cdot + R\cdot \rightarrow RR$	(6)

Fonte: elaborado pelo autor.

Como já mencionado, os produtos da reação de oxidação do biodiesel podem pertencer a variados grupos químicos, dependendo das condições da reação de oxidação e da quantidade de produtos intermediários formados. São justamente os produtos estáveis formados na fase de término que impactam fortemente a qualidade do combustível, tais quais aldeídos, dienos, alcanos, ácidos orgânicos, polímeros de alta massa molar, etc., conforme ilustrado na Figura 4:

Figura 4 – Alguns produtos formados na oxidação do biodiesel



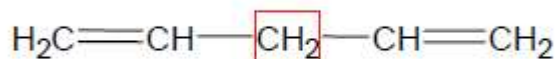
Fonte: adaptado de Yaakob et al. (2014). Elaborado pelo autor.

2.5.2 Fatores que influenciam na oxidação

2.5.2.1 Composição estrutural do ácido graxo

Composição estrutural do ácido graxo: os ácidos graxos podem ser saturados ou insaturados. Os saturados praticamente não sofrem oxidação. Portanto, as ligações duplas presentes nas cadeias dos ácidos graxos são os locais mais propícios para a iniciação de uma reação de oxidação (VARATHARAJAN & PUSHPARANI, 2018). As taxas de reação de oxidação aumentam de acordo com o número de posições bis-alilicas presentes nos ácidos graxos. As ligações duplas ao redor da posição bis-alilica atraem os elétrons, deixando o hidrogênio do grupo metileno (CH_2) mais ácido, que é retirado mais facilmente na etapa de iniciação da oxidação. Por exemplo, tal posição é presente nos ácidos linoleico (no carbono 11) e linolênico (nos carbonos 11 e 14), que são componentes no biodiesel de soja, tornando tal biodiesel mais susceptível à oxidação (KNOTHE & RAZON, 2017). Na Figura 5 está ilustrada a posição bis-alilica:

Figura 5 – Posição bis-álílica



Fonte: elaborado pelo autor.

2.5.2.2 Tempo de armazenagem

A autoxidação do biodiesel é um processo natural e progressivo. Desta forma, conforme os estudos de Christensen & McCormick (2014) e Jakeria et al. (2014), mesmo com a utilização de antioxidantes, sob condições adequadas de armazenagem (sem exposição ao ar, nem luz solar), o biodiesel não é capaz de suportar longos períodos de armazenagem (acima de 12 meses) sem que haja alterações significativas em suas propriedades.

2.5.2.3 Decomposição térmica

A temperatura tem um papel importante em várias propriedades de combustíveis em geral, inclusive na estabilidade oxidativa do biodiesel. A decomposição causada por altas temperaturas causa uma maior possibilidade de reações de oxidação dos ésteres do biodiesel (JAKERIA et al., 2014). Além disso, a estrutura do éster é determinante para o estudo do seu comportamento térmico. Por exemplo, Santos et al. (2011) observaram que, a partir de estudos de degradação térmica, o ricinoleato é mais estável à oxidação do que os ésteres oleato e linoleato. Em outras palavras, o biodiesel de mamona, rico em ricinoleato, é mais estável do que o biodiesel de soja, predominantemente formado por oleato e linoleato.

2.5.2.4 Presença de metais

Constituintes indesejados resultantes do processo de produção do biodiesel podem contribuir para acelerar a oxidação do biocombustível. Os metais, mesmo em baixas concentrações, funcionam como catalisadores na etapa de iniciação na oxidação do biodiesel. Os principais metais que aumentam a taxa de degradação dos ésteres são cobre, zinco, chumbo e bronze (JAKERIA et al., 2014; KUMAR, 2017).

2.6 Antioxidantes

Os antioxidantes são compostos que retardam, controlam ou inibem o processo de autoxidação de substratos orgânicos, tal qual o biodiesel. Esses compostos devem ser adicionados logo após a produção do biodiesel, pois uma dopagem tardia pode não apresentar o mesmo efeito (VARATHARAJAN & PUSHPARANI, 2018).

Os antioxidantes ideais para o biodiesel devem atender a alguns requisitos, como: não ser tóxico; ter baixa volatilidade; ter efetividade em concentrações menores que 1000 mg/kg); ter alta estabilidade térmica; ter alta solubilidade no biodiesel; ter longo período de validade; e, por fim, ser viável economicamente (DUNN, 2008; EMBUSCADO, 2015; VARATHARAJAN & PUSHPARANI, 2018).

2.6.1 Mecanismo de ação dos antioxidantes

Os antioxidantes primários (AH) ou, de uma tradução literal do inglês, quebradores de cadeia (*chain breaking*), reagem com os radicais dos peróxidos – ROO• (Equação 7) e dos hidroperóxidos – ROOH• (Equação 8), interrompendo as reações em cadeia da etapa de propagação. Os produtos dessas reações dos AH são inativos e não têm a capacidade de formar novos radicais livres (FATTAH et al., 2015; VARATHARAJAN & PUSHPARANI, 2018). O esquema do mecanismo da ação de antioxidantes primários está representado na Tabela 3:

Tabela 3 – Mecanismo de ação dos antioxidantes primários

Reações	
$ROO \cdot + AH \rightarrow ROOH + A \cdot$	(7)
$ROOH + A \cdot \rightarrow ROOA$	(8)

Fonte: elaborado pelo autor.

Já os antioxidantes secundários atuam na decomposição dos hidroperóxidos (*hydroperoxides decomposers*), no reabastecimento do hidrogênio dos antioxidantes primários ou na eliminação do oxigênio, de íons metálicos ou de enzimas pró-oxidativas. Nos últimos anos, surgiram antioxidantes binários, que são capazes de agir tanto como primários, como secundários (AL-MALAIKA, 2012; VARATHARAJAN & PUSHPARANI, 2018).

2.6.2 Classes de antioxidantes

Além da classificação em primários e secundários, os antioxidantes podem ser agrupados de acordo com o grupo químico dominante em sua estrutura, a saber: fenólicos, aminados e tiofenólicos. Os tiofenólicos não são utilizados como aditivos em combustíveis devido à emissão de compostos derivados de enxofre. Vale salientar que, devido à interação existente entre os diferentes ésteres biodiesel e o antioxidante, um mesmo antioxidante pode ser muito efetivo em retardar a oxidação de um determinado biodiesel, mas ineficiente em outro (VARATHARAJAN & PUSHPARANI, 2018).

Os compostos fenólicos são muito utilizados na indústria do biodiesel por causa do seu baixo custo, de sua disponibilidade e de sua efetividade em retardar a oxidação. Dentre os mais utilizados estão o hidroxitolueno butilado (BHT), *tert*-butil hidroquinona (TBHQ) e o pirogalol (PY). Cada antioxidante tem suas peculiaridades nas condições e no modo de agir. O BHT, por exemplo, tem baixa estabilidade térmica e melhor efeito doador de hidrogênio quando atua em meio ácido (BUOSI et al., 2016; KUMAR, 2017; VARATHARAJAN & PUSHPARANI, 2018).

Os antioxidantes aminados mais utilizados são as aminas aromáticas secundárias, em detrimento das primárias e terciárias. As aminas aromáticas primárias não possuem habilidades antioxidantes, enquanto que as terciárias atuam mais como promotoras de oxidação do que inibidoras. A ação antioxidante das aminas aromáticas secundárias acontece devido à formação de nitróxidos e benzoquinonas (ADAMIC, BOWMAN, INGOLD, 1970; VARATHARAJAN & PUSHPARANI, 2018).

As principais vantagens dos antioxidantes aminados em relação aos fenólicos são: maior capacidade de doar hidrogênio, visto que as ligações N–H das aminas são menos fortes que as ligações O–H dos compostos fenólicos; e os fenólicos conseguem, por molécula, atacar apenas dois radicais peróxidos, enquanto que os aminados podem capturar, por molécula, entre 50 e 500 radicais peróxidos, dependendo do tipo de amina. Em outras palavras, a quantidade de antioxidantes aminados necessária para estabilizar o biodiesel é bem menor que a de antioxidantes fenólicos (VARATHARAJAN & PUSHPARANI, 2018).

Já as desvantagens dos aminados em relação aos fenólicos são devido ao fato de que as aminas aromáticas mudam a cor do biodiesel e de que os compostos resultantes do seu processo de oxidação são insolúveis, podendo causar os mesmos problemas de deposição e entupimento apresentados pelo biodiesel sem aditivos (VARATHARAJAN & PUSHPARANI, 2018).

No geral, a indústria prefere utilizar os antioxidantes sintéticos, preterindo os antioxidantes naturais por estes tenderem a ser menos efetivos do que àqueles (DUNN, 2008). Apesar de efetivos em retardar a oxidação do biodiesel, muitos dos antioxidantes sintéticos possuem baixa biodegradabilidade e liberam compostos tóxicos. Nesse contexto, os antioxidantes naturais vêm ganhando espaço em estudos científicos, principalmente os tocoferóis, por serem menos nocivos ao meio ambiente, como reportado por Spacino et al. (2015).

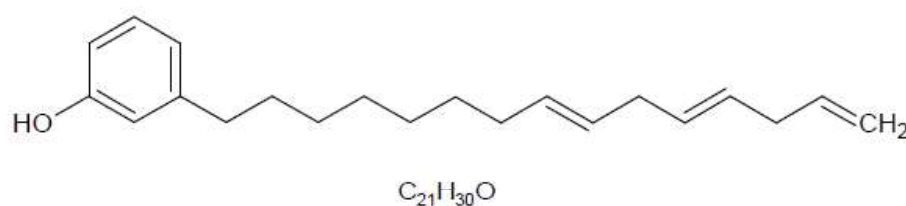
Gondim (2009) avaliou o efeito da adição de BHT e de α -tocoferol, que também é basicamente fenólico, nas propriedades relacionadas à estabilidade termo-oxidativa do biodiesel de algodão, produzido via rota metílica e etílica. Para ambos os álcoois utilizados na transesterificação, o BHT foi mais efetivo no retardo à oxidação do biodiesel de algodão do que o α -tocoferol.

Buosi et al. (2016) compararam a ação de antioxidantes fenólicos naturais, extraídos de condimentos utilizados em alimentos, com antioxidantes fenólicos sintéticos (TBHQ, BHA, BHT) no biodiesel de soja. Todos os antioxidantes se mostraram eficientes em retardar a oxidação do biodiesel de soja, mas o TBHQ apresentou os melhores resultados, seguido por antioxidantes naturais, BHT e BHA, em ordem decrescente.

2.6.3 Cardanol insaturado

Conforme Maia et al. (2012), o cardanol insaturado (CDN-I) é um composto natural derivado do líquido da casca da castanha de caju (LCC). Durante o processamento industrial do caju, o LCC é gerado como um coproduto renovável, de baixo custo, mas também de baixo valor agregado. Além disso, tal líquido é uma fonte de fenóis insaturados de cadeias longas como o ácido anacárdico, o cardanol, o cardol e o 2-metilcardol. A estrutura molecular predominante no CDN-I está ilustrada na Figura 6.

Figura 6 – Estrutura química do CDN-I



Fonte: Maia et al. (2012). Adaptado pelo autor.

2.6.4 IONOL

O IONOL é um conjunto de compostos fenólicos que compreende uma série de antioxidantes utilizados em diversas aplicações na indústria, tal qual a adição em lubrificantes, biocombustíveis, óleos de corte e óleos de turbina (SANTOS, 2013; PMCSG, 2018). O IONOL utilizado neste trabalho tem a composição descrita na Tabela 4:

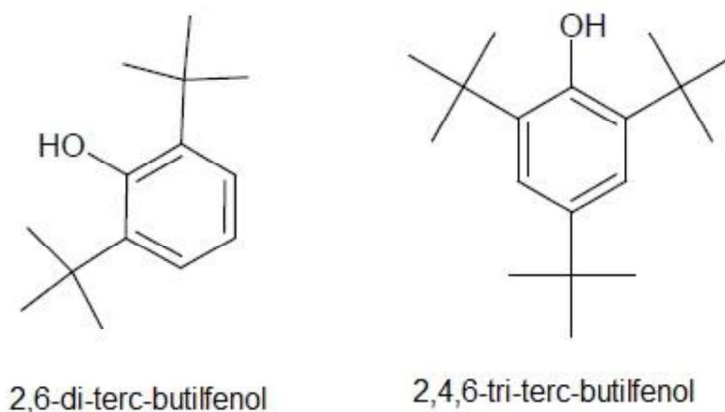
Tabela 4 – Composição do IONOL

Composto	Composição
2,6-di-terc-butilfenol	57,49 %
2,4,6-tri-terc-butilfenol	18,68 %
2-terc-butilfenol	8,19 %
2,4-di-terc-butilfenol	5,15 %
Outros	10,49 %

Fonte: Ver apêndice A.

O hidrogênio da hidroxila do fenol é o que será doado para o radical peróxido do éster metílico a fim de interromper a autoxidação do biodiesel. As duas substâncias predominantes no IONOL estão ilustradas na Figura 7:

Figura 7 – Estruturas químicas das substâncias predominantes no IONOL



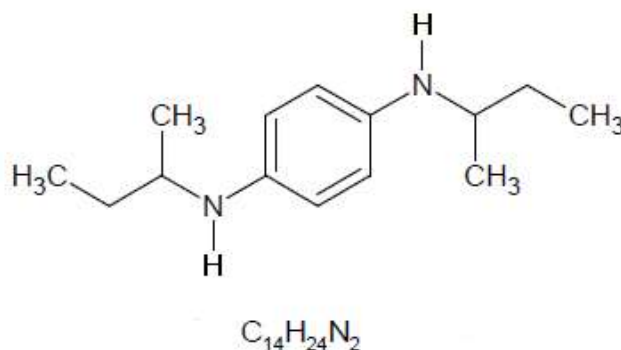
Fonte: elaborado pelo autor.

2.6.5 PDA

O di-sec-butil-p-fenilendiamina (PDA), de nome comercial Naugalube 403, é um composto químico produzido pela *Chemtura Indústria Química do Brasil LTDA* e utilizado,

dentre outras aplicações, como antioxidante em biolubrificantes. Tal produto é um líquido vermelho-escuro, viscoso (em comparação ao biodiesel), corrosivo e tóxico. O PDA é uma diamina secundária, conforme ilustrado na Figura 8:

Figura 8 – Estrutura química do PDA

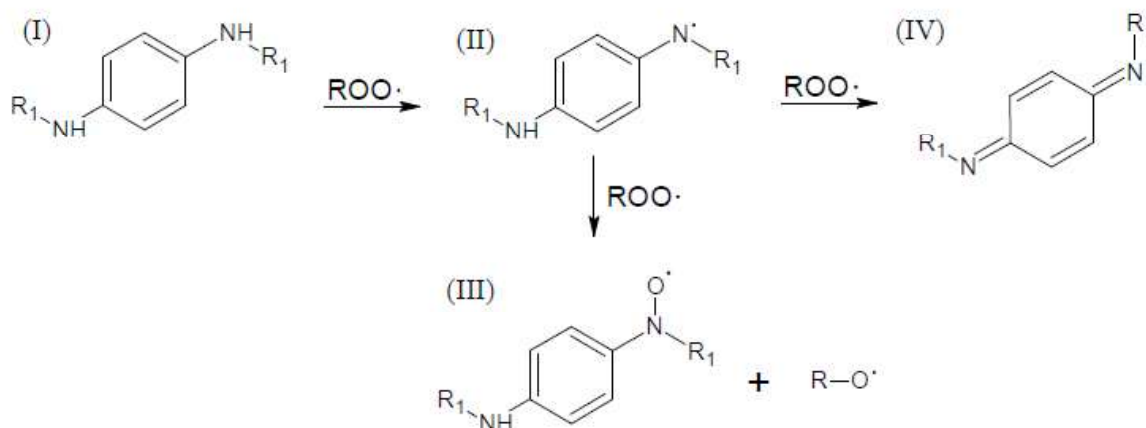


Fonte: elaborado pelo autor.

Na literatura, há uma discussão de como o PDA realmente atua no retardo da oxidação do biodiesel. Como mencionado anteriormente, há a versão de que ele atua como antioxidante primário, cedendo os dois átomos de hidrogênio presentes nas ligações N-H ao radical peróxido do substrato (ALBERICI et al., 2010; VARATHARAJAN & PUSHPARANI, 2018).

Além dessa versão, existe outro mecanismo, proposto por Cibulkova et al. (2005) e Breza (2008), apresentado na Figura 9. Genericamente, o suposto mecanismo antioxidante do PDA se inicia com o ataque dos radicais peróxidos ($ROO\bullet$) na molécula de antioxidante (I), gerando radicais aminados (II). Por sua vez, II pode reagir novamente com os radicais $ROO\bullet$ de duas maneiras distintas, a depender das condições reacionais (principalmente a temperatura), produzindo radicais nitroxil (III) ou moléculas do grupo benzoquinonadi-imina (IV). Então, III reage com novas moléculas de $ROO\bullet$, com alta capacidade de regeneração dos radicais III, enquanto IV tem facilidade de reagir com os radicais de carbono centrado do substrato ($R\bullet$). Lembrando que os radicais $R\bullet$ são muito instáveis e reagem com facilidade com o oxigênio presente na atmosfera para a formação do radical peróxido na etapa de propagação.

Figura 9 – Suposto mecanismo de ação antioxidante do PDA



Fonte: adaptado de Cibulkova et al. (2005) e Breza (2008).

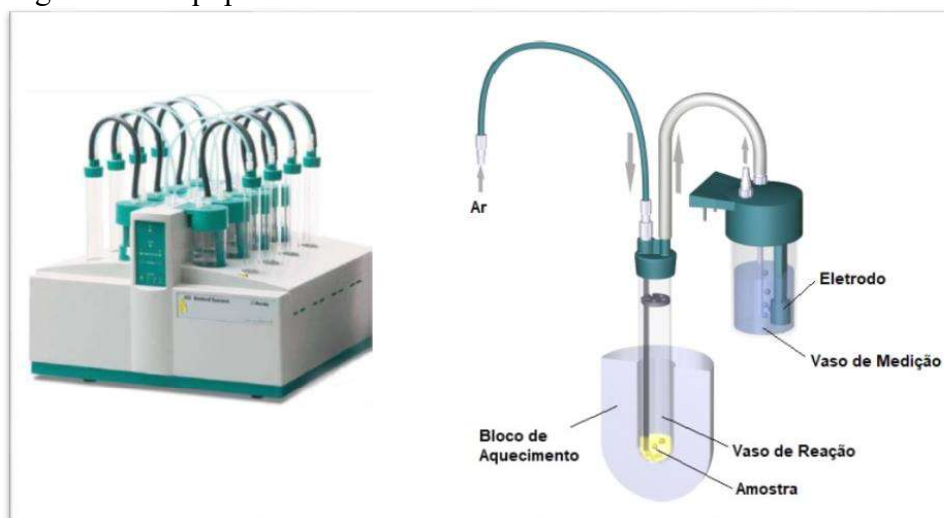
Resumidamente, tal tipo de antioxidante reage com os radicais R^{\bullet} e ROO^{\bullet} , potencializando a atividade antioxidante dessas substâncias. Observa-se que o mecanismo apresentado na Figura 9 é genérico para todas N,N' -alquil-fenilendiamina, No caso específico do PDA, o radical R_1 refere-se à ramificação C_4H_9 .

2.7 Rancimat

Segundo a Metrohm, empresa desenvolvedora do Rancimat, tal aparelho é utilizado para medir a estabilidade oxidativa de derivados de óleos e gorduras, principalmente o biodiesel. O método consiste em, através de um tubo, injetar ar atmosférico dentro do vaso de reação contendo a amostra de biodiesel. O vaso de reação, contendo o biodiesel, fica embutido num bloco de aquecimento mantido à temperatura constante. À medida que ocorre o processo de oxidação da amostra, os compostos voláteis são liberados e carreados pelo fluxo de ar para um recipiente denominado vaso de medição (JAIN & SHARMA, 2010).

Dentro do vaso de medição contém água deionizada, que está em contato com um eletrodo que mede sua condutividade. Durante a análise, com o passar do tempo, a condutividade aumenta gradativamente. Quando ocorre a dissociação dos ácidos carboxílicos voláteis, a condutividade cresce de maneira brusca, caracterizando o momento da oxidação da amostra, denominado período de indução (PI) (JAIN & SHARMA, 2010). Na Figura 10 está apresentado o aparelho Rancimat.

Figura 10 – Equipamento Rancimat



Fonte: adaptado de Metrohm.

A norma EN 14112 descreve dois métodos para encontrar o PI de uma amostra numa curva típica de condutividade versus tempo: o método manual e o método automático. O método manual consiste em traçar tangentes na curva da condutividade *versus* tempo. O ponto de encontro das tangentes corresponde ao PI. Já o método automático identifica o instante no qual a derivada segunda da curva da condutividade *versus* tempo é máximo, caracterizando o PI.

Focke, Westhuizen e Oosthuysen (2016) estudaram maneiras de “automatizar” o método manual de modo que o valor do PI possa ser gerado diretamente pelo software, sem necessariamente haver a interpretação do operador, diminuindo a probabilidade de erro.

Em relação ao uso do Rancimat, Jain e Sharma (2010) estudaram alguns dos principais métodos desenvolvidos para a avaliação da estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel. Desta forma, concluíram que o teste de Rancimat, em comparação com outros métodos, apresentou uma maior simplicidade, menor possibilidade de erro, boa repetitividade e alta reprodutibilidade, caracterizando-o como um método adequado para o estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel.

Assim, Kleinberg et al. (2017) estudaram, pelo teste de Rancimat, a efetividade dos antioxidantes sintéticos e naturais, em diversas concentrações, no biodiesel de sebo bovino. Contudo, diferente do que ocorre na maioria dos estudos, os antioxidantes foram adicionados ao sebo bovino e não ao seu biodiesel, isto é, a adição ocorreu antes da reação de transesterificação. Vale salientar que a recomendação é que o antioxidante seja adicionado somente imediatamente após a produção do biodiesel (Varatharajan & Pushparani, 2018). De

qualquer maneira, os antioxidantes aumentaram em até 150 vezes o PI do biodiesel de sebo bovino sem aditivos, sendo o TBHQ o mais eficiente (KLEINBERG et al., 2017).

Porém, o Rancimat não é útil apenas para avaliar o PI de uma amostra de biodiesel. Rodrigues et al. (2017) utilizaram o método do Rancimat, em 6 temperaturas diferentes (100, 105, 110, 115, 120 e 125 °C), para avaliar a cinética e os parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo de degradação do biodiesel de óleo de víscera de peixe aditivado com o antioxidante BHA.

Nessa mesma linha de estudo, Zhou et al. (2016) reportaram o uso do teste de Rancimat na determinação dos parâmetros cinéticos da reação de oxidação do biodiesel de óleo de fritura residual aditivado com diversos antioxidantes sintéticos. Através de tais parâmetros, os autores estipularam que, dentre os aditivos testados, o TBHQ foi o antioxidante mais eficiente em retardar a reação de oxidação do biodiesel de óleo de fritura residual.

2.8 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

A curva de DSC é a representação gráfica da variação do fluxo de calor (no eixo y) *versus* o tempo ou temperatura (no eixo x) quando a amostra é submetida a um programa de variação de temperatura. O pico (desvio da linha de base) corresponde a um evento físico ou químico, no qual se convencionou que picos apontados para cima são exotérmicos e os orientados para baixo são endotérmicos.

Diversas são as aplicações de uma análise térmica de DSC, podendo ser utilizada para determinar cinética de degradação, pureza, oxidação, resistência térmica, propriedades a frio, etc. de diversas substâncias como óleos vegetais, combustíveis, alimentos, polímeros, etc. (BERNAL et al. 2002).

Garcia-Pérez et al. (2010), por exemplo, utilizaram o DSC para avaliar a estabilidade oxidativa e as propriedades de fluido a frio de misturas de biodiesel de gordura de aves e “bio-óleo” (óleo resultante do processo industrial de pirólise de madeiras de pinheiros). Já Leng et al. (2019) utilizaram o DSC com a mesma finalidade, porém com amostras de biodiesel de óleo de fritura contendo micro emulsões de agentes surfactantes. Em outras palavras, ambos os autores fizeram uso do DSC para estudar como a adição de outras substâncias no biodiesel pode melhorar a sua estabilidade à oxidação e suas propriedades de fluido a frio.

Desse modo, em ambos os trabalhos, os autores determinaram por curvas de DSC, a temperatura na qual suas amostras oxidaram em um processo de aquecimento numa atmosfera de oxigênio puro, isto é, num ambiente que acelera a reação de oxidação das amostras de biodiesel.

Pardauil et al. (2011) estudaram por DSC e Rancimat a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais de maracujá, de buriti e das sementes da seringueira com interesse voltado para a indústria de alimentos e de cosméticos. Tal trabalho concluiu que, por ambos os métodos, o óleo de buriti foi o que apresentou maior estabilidade à oxidação. Além disso, segundo os autores, o DSC é o melhor método para avaliar a estabilidade oxidativa desse tipo de matéria prima, visto que faz uso de pouca quantidade de amostra, tem menor tempo de execução e apresentar resultado semelhante ao método de Rancimat.

Além das aplicações já citadas, o uso do DSC para a determinação de parâmetros cinéticos foi reportado por Micic et al. (2015) e Paula et al. (2019). Micic et al. (2015) utilizaram técnicas isotérmicas e não-isotérmicas para determinar os parâmetros cinéticos da oxidação de óleos vegetais de framboesa e amora. Já Paula et al. (2019) utilizaram o método de Borchardt-Daniels (não-isotérmico) para determinar os parâmetros cinéticos de amostras de biodiesel de mamona, babaçu e suas misturas entre si. Após o cálculo de tais parâmetros, principalmente a energia de ativação e taxa de reação, os autores conseguem determinar qual amostra apresentou maior estabilidade. Por sinal, as condições experimentais das análises de DSC utilizadas por Paula et al. (2019) foram semelhantes às utilizadas neste trabalho, citadas na seção 3.5.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

O óleo de babaçu foi adquirido no comércio local de Teresina-PI. Os reagentes de grau analítico utilizados foram: metanol (Synth – Brasil; > 99,8 % g/g), hidróxido de potássio (Synth – Brasil, 85 % g/g), hidróxido de sódio (Synth – Brasil; 99,5 % g/g), etanol (Synth – Brasil; > 99,8 % g/g) e sulfato de sódio (Vetec Química – Brasil; > 99,0 % g/g). As amostras de IONOL (Sigma-Aldrich, EUA) e cardanol insaturado foram gentilmente cedidas pelo Grupo de Inovações Tecnológicas e Especialidades Químicas – GRINTEQUI/UFC. Enquanto que o PDA foi cedido pela Chemtura (Brasil).

Todas as análises foram realizadas no Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes Prof. Ícaro Moreira – NPL/UFC; no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes – LCL/UFC; e no Laboratório de Referência em Biocombustíveis – LARBIO/NUTEC.

3.2 Produção do biodiesel de babaçu

O biodiesel de babaçu fresco foi produzido a partir da reação óleo de babaçu com o álcool metílico (metanol), com hidróxido de potássio (KOH) como catalisador. Inicialmente, o óleo de babaçu foi submetido a testes de índices de saponificação e acidez. Com os valores obtidos, foi calculada, pela Equação 9 a quantidade de álcool a ser utilizada para reagir com o óleo vegetal.

$$m_{\text{álcool}} = \frac{(IS - IA) \times MM_{\text{álcool}} \times m_{\text{óleo}} \times 2}{MM_{\text{catalisador}} \times 1000} \quad (9)$$

Em que: IS: índice de saponificação; IA: índice de acidez; $MM_{\text{álcool}}$: massa molar do álcool; $MM_{\text{catalisador}}$: massa molar do catalisador. O fator multiplicador x2 na Equação 9 refere-se ao fato de que a proporção em número de mols foi de 6:1 mols de álcool, em relação ao número de mols do óleo vegetal.

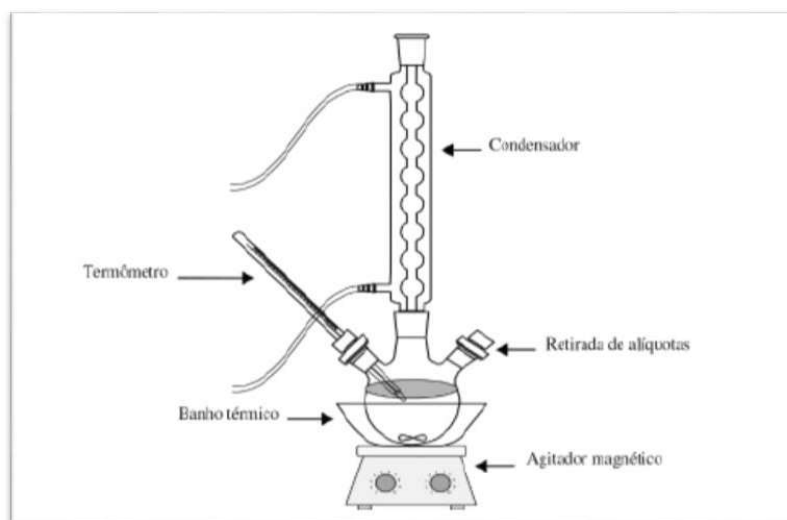
A porcentagem de catalisador utilizada foi de 1,5 % m/m em relação à massa de óleo vegetal. O cálculo da massa de catalisador foi realizado a partir da Equação 10:

$$m_{\text{catalisador}} = \frac{\%_{\text{catalisador}} \times m_{\text{óleo}}}{\text{pureza}_{\text{catalisador}} \times 100} \quad (10)$$

A fim de se obter um melhor rendimento, a reação ocorreu em duas etapas: a primeira foi realizada com as massas de metanol e KOH calculadas nas Equações 9 e 10, respectivamente; e a segunda com 15 % das massas de metanol e KOH utilizadas na primeira etapa. Ambas as etapas ocorreram por 1 hora e à temperatura de 60 °C.

Após os testes iniciais, a pesagem do óleo vegetal e os cálculos estequiométricos, a primeira etapa para a produção do biodiesel de babaçu foi a preparação do catalisador alcalino. Em um erlenmeyer, o metanol foi adicionado ao KOH e submetido à agitação até que toda a base se dissolvesse no álcool. Simultaneamente, o óleo foi aquecido a 60 °C, por aproximadamente 30 min, para a retirada de umidade do óleo. Após a diluição do KOH no metanol, a solução foi adicionada ao óleo em um sistema de refluxo e banho de aquecimento de silicone, sob agitação com barra magnética, dando início à primeira etapa da reação. O esquema do sistema reacional está apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Esquema do sistema reacional da produção de biodiesel



Fonte: adaptado de Saboya (2012).

Após a primeira hora de reação, a amostra foi retirada e transferida para um funil de decantação, no qual, após aproximadamente 10 minutos, a glicerina separou-se da mistura de ésteres metílicos. Para a segunda etapa, uma nova solução catalisadora foi preparada com 15 % das massas iniciais de metanol e KOH. No mesmo sistema reacional, a solução catalisadora foi adicionada à mistura de ésteres metílicos, permanecendo sob agitação por 1 hora, na temperatura de 60 °C.

Já após a segunda etapa de reação, a amostra foi transferida para o funil de decantação para a separação das fases. Porém, como houve a formação de pouca glicerina em

relação à quantidade de ésteres metílicos, a separação não foi evidente. Para a retirada da glicerina, bem como a retirada de algum catalisador ainda presente na mistura, foram necessárias 7 lavagens com, aproximadamente, 15 % do volume (em ml) de água destilada em relação à massa (em g) inicial de óleo vegetal. As lavagens foram feitas de modo que a água retirada do funil obtivesse pH 7, indicando que não havia mais catalisador a ser retirado pela água.

Na Figura 12 está apresentada a mistura de ésteres metílicos na etapa de separação de fases. A Figura 12.1 é o momento logo após a primeira etapa da reação, quando foram observadas duas fases bem definidas. A fase inferior, mais escura, é a glicerina e a fase superior, mais clara, é a mistura dos ésteres metílicos do babaçu. Já a Figura 12.2 corresponde ao momento logo após a primeira lavagem ao final da segunda etapa. Dessa vez, a fase inferior é a água destilada com alguma quantidade de glicerina, produzida na segunda etapa e hidróxido de potássio. A fase superior é a mistura de ésteres metílicos do babaçu.

Figura 12 – Biodiesel de babaçu após a primeira etapa (1) e após a segunda etapa (2)



Fonte: elaborado pelo autor.

Após a etapa de lavagem, foi realizada a operação de secagem utilizando um destilador do tipo Rotavapor®. A temperatura do banho foi de 80 °C e a rotação foi de 120 rpm por um período de 30 min. Essa etapa é importante para a retirada do metanol residual e da água presentes na mistura com ésteres metílicos.

O último procedimento da produção do biodiesel foi a filtragem dos ésteres metílicos em sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4). Como os ésteres metílicos do babaçu possuem

baixa viscosidade, não se faz necessário um sistema de filtração a vácuo, mas para óleos vegetais mais viscosos, como o de mamona, o sistema a vácuo é essencial. Após essa etapa é que se chega ao fim do processo e o conjunto dos ésteres metílicos de babaçu passa a ser denominado biodiesel de babaçu, caso possua conversão igual ou superior de 96,5 % (de acordo com a RANP 45/2014).

As condições de reação, ou seja, razão estequiométrica, temperatura e tempo de reação, foram escolhidos após uma série de testes baseados nas especificações da ANP, especialmente no teor de ésteres. Quando a reação ocorria nas mesmas condições descritas, mas com a duração de 1 hora, por exemplo, observa-se que havia a formação de uma emulsão no momento da lavagem do biodiesel. Isso ocorria, provavelmente, devido à presença de mono e diglicerídeos, indicando que a reação de transesterificação foi incompleta, resultado de uma baixa conversão (MEHER et al., 2006).

3.3 Caracterização físico-química do óleo vegetal e do biodiesel de babaçu

3.3.1 Índice de acidez

O procedimento foi feito em duplicata e consistiu em, primeiramente, adicionar duas gotas de fenolftaleína em um erlenmeyer contendo 110 ml de álcool 95%. Feito isso, o próximo passo foi neutralizar o álcool com uma solução de NaOH 0,01 N até o aparecimento de uma cor levemente rósea. Então, em dois erlenmeyers foram colocados de 5,0 g a 10,0 g de amostra e adicionado 50 ml do álcool neutralizado. Logo em seguida, cada amostra foi titulada com a solução de NaOH sob agitação. Os volumes necessários para que as amostras ficassem de cor levemente rósea por 15 segundos foram então anotados. O cálculo para a determinação do índice de acidez se deu pela Equação 11:

$$IA = \frac{V \times 56,11 \times N \times f}{m} \quad (11)$$

Em que: IA = índice de acidez em mg KOH/g; V = volume (ml) de solução de NaOH gasta; N = normalidade da solução de NaOH; f = fator de correção da solução de NaOH; m = massa da amostra.

3.3.2 Índice de saponificação

O índice de saponificação corresponde à massa de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos de 1 g de amostra, no caso o óleo de babaçu. O teste analítico foi feito utilizando 1,0 g de óleo de babaçu em um balão de fundo chato. Em seguida, foram adicionados 50 ml de álcool etílico neutralizado e 25,0 ml de hidróxido de potássio 0,5 N nesse balão. A mistura foi acondicionada em um sistema reacional com refluxo, por uma hora, a temperatura de 80 °C. Por fim, após a mistura esfriar, foi realizada a titulação com solução de ácido clorídrico (HCl) 0,5 N, utilizando o indicador fenolftaleína até o desaparecimento da cor rósea.

O procedimento foi realizado em quadruplicata. O cálculo do índice de saponificação foi feito utilizando a Equação 12.

$$IS = \frac{(V_b - V_a) \times 56,11 \times N \times f}{m} \quad (12)$$

Em que: IS = índice de saponificação em mg KOH/g; V_b = volume (ml) de solução de ácido gasta no branco; V_a = volume (ml) de solução de ácido gasta em cada amostra; N = normalidade da solução de HCl; f = fator de correção da solução de HCl; m = massa (g) da amostra.

3.3.3 Teor de ésteres

O teor de ésteres foi medido em um cromatógrafo a gás (CG-FID, modelo GC 450, Varian), com coluna CP-Wax 52 CB. O teor de ésteres fornece a conversão da reação, isto é, a proporção dos ésteres metílicos formados a partir da transesterificação do óleo vegetal de babaçu.

O método utilizado foi uma adaptação da ABNT NBR 15764, que é a norma vigente para a metodologia do teor de ésteres, segundo a resolução nº45/2014 da ANP. A adaptação se fez necessária devido às condições laboratoriais. A massa utilizada foi de aproximadamente 250 mg de biodiesel diluídos em 5 ml de uma solução padrão de heptadecanoato de metila com hexano. O resultado é dado em percentual de ésteres totais da amostra.

As condições do método adaptado foram as seguintes:

- Volume injetado de amostra: 1,0 µl;
- Temperatura do injetor: 250 °C;
- *Split ratio*: 150;
- Programação do forno: temperatura de início de 80 °C, mantida por 2 min; taxa de aquecimento de 15 °C/min até a temperatura de 200 °C; temperatura de 200 °C por 28 min;
- Tempo total da análise: 38 min;
- Vazão do gás de arraste (nitrogênio): 1,0 ml/min;
- Temperatura do detector: 250 °C;
- Vazão do gás de make-up (nitrogênio): 25,0 ml/min;
- Vazão dos gases de combustão: 30 ml/min (hidrogênio) e 300 ml/min (ar).

3.3.4 Ponto de fluidez

Os testes do ponto de fluidez das amostras de biodiesel de babaçu e de suas formulações com 100 mg/kg de cada antioxidante foram realizados seguindo as instruções da ASTM D97, utilizando o equipamento CPP 5 Gs (Grabner Instruments).

3.3.5 Massa específica e viscosidade cinemática

A massa específica e a viscosidade cinemática para óleo vegetal, para o biodiesel de babaçu e para as amostras com 100 mg/kg de cada antioxidante foram medidas utilizando o viscodensímetro digital Anton Paar (modelo SVM 3000, Stabinger). A norma que rege a medição dessas propriedades, segundo a ANP, é a ASTM D7042.

3.4 Rancimat

Os testes de estabilidade oxidativa foram realizados utilizando o aparelho de Rancimat (893 Professional Biodiesel Rancimat, Metrohm), seguindo a norma internacional EN 14112. Essa norma determina que a taxa de injeção de ar atmosférico na amostra seja de 10 L/min e que a temperatura no qual a amostra é aquecida seja mantida constante em $110 \pm 0,9$ °C, sendo os testes aplicados em quadruplicata com $3,0 \pm 0,1$ g, por amostra. Além disso, água contida no vaso de medição deve possuir condutividade inicial menor que 5,0 µS.

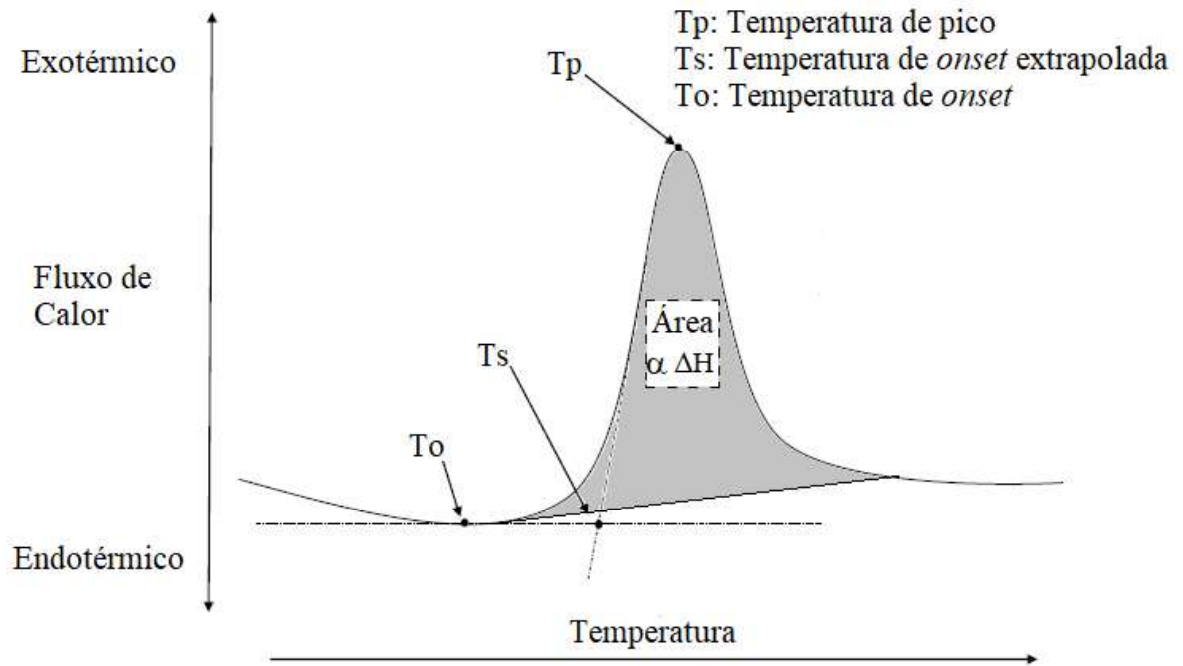
A adição de antioxidantes ao biodiesel foi feita imediatamente após a produção do biocombustível, como sugerem Varatharajan & Pushparani (2018). As misturas do biodiesel de babaçu com os antioxidantes foram feitas para as concentrações de 1000 mg/kg, 500 mg/kg, 250 mg/kg, 100 mg/kg, 50 mg/kg, 10 mg/kg, 5 mg/kg e 1 mg/kg. Tais misturas foram deixadas 24 horas agitando a fim de se obter uma maior homogeneidade entre o biodiesel e o antioxidante.

3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises termo-oxidativas foram realizadas utilizando o aparelho DSC 1 500 2624 Mettler Toledo (EUA), calibrado com amostras puras de Índio e Zinco. Para a análise, foram pesados aproximadamente 5 mg de amostra em um cadinho de alumínio padrão de 40 μ l. Os experimentos foram realizados sob pressão atmosférica, com injeção de ar sintético a uma taxa de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 5 $^{\circ}$ C/min e uma faixa de temperatura de 30 até 500 $^{\circ}$ C. As curvas obtidas foram geradas no software STARe SW 12.10, fornecido pela Mettler Toledo.

Segundo a ASTM E537-12, os principais parâmetros para a análise térmica de DSC são a temperatura de *onset* (T_o), temperatura de *onset* extrapolada (T_s), temperatura de pico (T_p) e entalpia (ΔH). T_o é definida como o primeiro ponto que se identifica um desvio da linha de base e, dependendo do operador, pode causar certa imprecisão. Já a determinação da T_s é mais assertiva, visto que tal parâmetro é definido pela interseção entre a extrapolação da linha de base e a tangente do pico exotérmico de qualquer evento térmico. T_p é a temperatura referente ao ponto mais distante da linha de base naquele pico. Por fim, o ΔH é numericamente igual à área compreendida entre o pico e a linha de base, conforme apresentado na Figura 13:

Figura 13 – Esquematização dos principais parâmetros de uma análise DSC



Fonte: elaborado pelo autor.

Os parâmetros termo-oxidativos (ΔH , T_o , T_s e T_p) foram obtidos a partir dos critérios estabelecidos na norma ASTM E537 (2012).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização físico-química do óleo vegetal de babaçu e do biodiesel de babaçu; da composição de ésteres do biodiesel; e dos testes de estabilidade oxidativa no Rancimat e no DSC do biodiesel puro e do biodiesel aditivado com CDN-I, IONOL e PDA. Além disso, será apresentada uma discussão acerca dos resultados obtidos.

4.1 Caracterização físico-química do óleo de babaçu

A determinação das propriedades físico-químicas do óleo de babaçu foi necessária para saber se o óleo é adequado para ser utilizado na produção de biodiesel, de acordo com os padrões pré-estabelecidos pela ANP. Na Tabela 5 estão apresentados os resultados para a caracterização físico-química do óleo de babaçu:

Tabela 5 – Propriedades físico-químicas do óleo de babaçu

Propriedade	Resultados	Unidade	Norma
Índice de Acidez	0,28	mg KOH/kg	SMAOFD 2.201
Índice de saponificação	251,45	mg KOH/kg	SMAOFD 2.202
Massa Específica a 20 °C	0,923	kg/m ³	ASTM D4052
Viscosidade Cinemática a 40 °C	28,28	mm ² /s	ASTM D445
Estabilidade à Oxidação, 110 °C	52,92	h	EN ISO 14112
Ponto de Fluidez	21	°C	ASTM D97

Fonte: elaborado pelo autor.

Segundo Knothe et al. (2006), o índice de acidez com valores abaixo de 1 mg KOH/kg é satisfatório para haver um bom rendimento na reação de transesterificação. Quando o índice de acidez possui um valor acima desse limite, pode ser um indicador que o óleo não foi armazenado da maneira correta, podendo apresentar em sua composição ácidos graxos livres (AGL), que são resultantes do processo de oxidação do óleo (CARVALHO et al., 2013).

Além disso, os elevados valores da viscosidade cinemática e da estabilidade à oxidação em relação ao estabelecido pela ANP para o biodiesel estão de acordo com a estrutura dos ésteres dos ácidos graxos presentes no óleo vegetal. Por exemplo, a viscosidade

do biodiesel é cerca de 10 a 15 vezes menor do que a viscosidade do seu óleo vegetal de origem (KNOTHE et al., 2006). Portanto, de acordo com as propriedades medidas, o óleo de babaçu utilizado neste trabalho está em conformidade para a produção de biodiesel via reação de transesterificação.

4.2 Caracterização do biodiesel de babaçu

4.2.1 Propriedades físico-químicas do biodiesel de babaçu

A qualidade do biodiesel fresco (sem aditivos) e das formulações de biodiesel dopado com 100 mg/kg de CDN-I, IONOL e PDA, cada, foi avaliada de acordo com a Resolução ANP 45/2014. Os resultados encontrados são expostos na Tabela 6:

Tabela 6 – Propriedades físico-químicas do biodiesel de babaçu fresco e das amostras dopadas com 100 mg/kg de CDN-I, IONOL e PDA.

Propriedade	Limite (ANP)	Biodiesel puro	CDN-I	IONOL	PDA
Aspecto	LII ^a	LII	LII	LII	LII
Índice de Acidez (mg KOH/kg)	0,5. Máx.	0,39	0,42	0,41	0,44
Teor de ésteres (%)	96,5. Mín.	> 96,5	-	-	-
Massa Específica a 20 °C (kg/m³)	850 – 900	871	871	871	871
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm²/s)	3,0 – 6,0	2,83	2,84	2,86	2,85
Ponto de fluidez (°C)	-	-6	-6	-6	-6

Fonte: elaborado pelo autor.

^a : LII: aspecto Límpido Isento Impurezas, a 25 °C.

Com exceção da viscosidade cinemática, as propriedades físico-químicas do biodiesel de babaçu citadas na Tabela 6 estão de acordo com o exigido pela ANP. É bem verdade que valores muito baixos de viscosidade causam problemas na ignição do motor diesel (KNOTHE et al., 2006). Porém, segundo a ASTM D6751, a faixa de 1,9 a 6,0 mm²/s é adequada para o biodiesel ser utilizado como combustível.

Observa-se também que a adição de 100 mg/kg de cada antioxidante não altera significativamente nenhuma das propriedades físico-químicas medidas.

4.2.2. Cromatografia gasosa do biodiesel de babaçu

Os ésteres metílicos presentes no biodiesel de babaçu foram analisados por Cromatografia Gasosa (CG), como descrito na seção 3.3.3. Tal análise teve o objetivo de determinar a proporção dos ésteres no biodiesel e quantificar a conversão da reação de transesterificação.

Como era esperado, os ésteres metílicos encontrados no biodiesel de babaçu são os mesmos derivados dos ésteres de ácidos graxos presentes no seu óleo vegetal de origem. Os valores correspondentes calculados nessa análise estão presentes na Tabela 7. Os perfis foram semelhantes para todos os testes e obtiveram conversão maior que 96,5 %.

Tabela 7 – Ésteres metílicos do biodiesel de babaçu

Nome do ácido de origem do éster metílico	Fórmula Molecular do éster	Massa molar ^a	Teor
Ácido capróico	C ₇ H ₁₄ O ₂	130,19	0,33
Ácido caprílico	C ₉ H ₁₈ O ₂	158,24	5,35
Ácido cáprico	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	186,29	5,49
Ácido láurico	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	214,35	50,99
Ácido mirístico	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242,40	17,43
Ácido palmítico	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270,46	8,23
Ácido linoleico	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294,48	2,76
Ácido oleico	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296,50	7,81
Ácido esteárico	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298,51	1,61
Saturados	-	-	89,43
Insaturados	-	-	10,57

^a : Dados da massa molar (KNOTHE et al., 2006).

Fonte: elaborado pelo autor.

A partir dos resultados da análise, observa-se que o biodiesel de babaçu produzido apresenta uma grande quantidade de ésteres metílicos saturados, aproximadamente 89,43 %. Além disso, mais de 50 % do biodiesel é composto pelo éster metílico do ácido láurico (C12:0), um ácido graxo saturado e de baixa massa molar, se comparado com os ácidos graxos predominantes em outros óleos vegetais.

Esses resultados da composição do biodiesel, também chamado de FAME (do inglês, *Fatty Acids Methyl Ésters*), estão de acordo com Ferreira et al. (2011) e Paiva et al. (2013), que estudaram a composição do óleo de babaçu. Tais características composicionais e estruturais impactam diretamente nas propriedades do biodiesel, levando à baixa viscosidade e maior estabilidade oxidativa, quando em comparação com o biodiesel de soja, por exemplo. (ALBERICI et al., 2010; BUOSI et al., 2016)

4.3 Estabilidade oxidativa - Rancimat

Conforme relatado na seção 3.4, os testes de estabilidade oxidativa em Rancimat foram realizados para o biodiesel puro e para suas formulações com cada um dos três antioxidantes, variando entre 1 e 1000 mg/kg.

O biodiesel puro (antes de sofrer oxidação era denominado biodiesel fresco) apresentou o resultado de PI de 10,92 h, coerente com a baixa quantidade de insaturações presente na cadeia carbônica do FAME de babaçu. Geralmente, as amostras de biodiesel apresentam menores valores de PI, conforme reportado Alberici et al. (2010), Buosi et al. (2016) e Zhou et al. (2017).

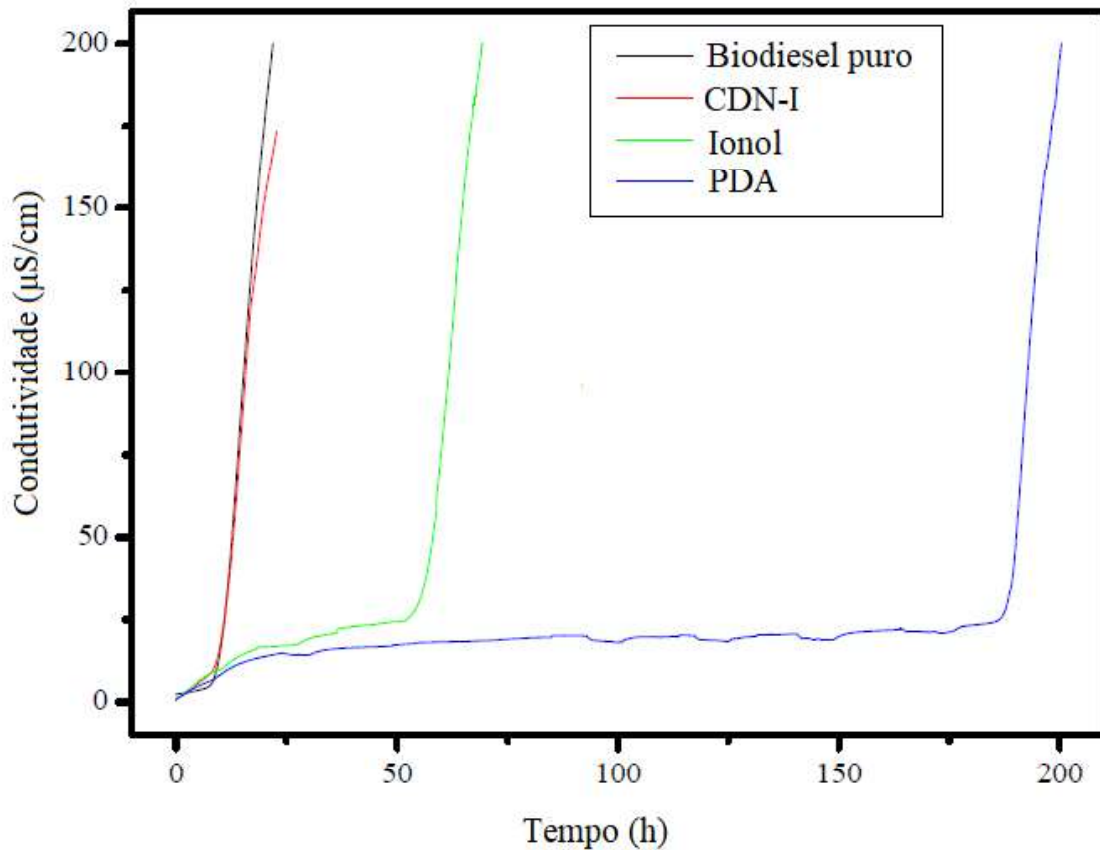
Porém, Xin et al. (2008) encontrou o valor de 14,7 h para o PI de biodiesel de palma, que apresenta 43,6 % de ácidos graxos saturados. Além disso, de acordo com Ferreira et al. (2011), a presença de compostos fenólicos no óleo utilizado para produzir o biodiesel é responsável por promover atividade antioxidante, podendo contribuir para o valor de PI do biodiesel de babaçu encontrado.

Em relação às formulações, os antioxidantes agem interrompendo a etapa de propagação da reação de autooxidação, através da doação de átomos de hidrogênio aos radicais livres e, conseqüentemente, da formação de produtos mais estáveis termodinamicamente. Para o CDN-I e IONOL, os átomos de hidrogênio são cedidos pelo grupo hidroxila (OH), enquanto que para o PDA a cessão é proveniente do grupo nitroxil (NH) (MAIA et al., 2015; VARATHARAJAN & PUSHPARANI, 2018).

Os dados de Rancimat para o biodiesel puro e para as formulações de 100 mg/kg são apresentados na Figura 14. Observa-se que a amostra pura e a formulação com CDN-I apresentaram praticamente o mesmo valor de PI, com as curvas se sobrepondo. Já o IONOL e o PDA preveniram por muito mais tempo a formação de compostos voláteis provenientes da reação de oxidação do biodiesel, sendo o PDA o mais efetivo. Tais dados corroboram com o

estudo de Dunn (2011), mostrando que, geralmente, os antioxidantes sintéticos tendem a ser mais efetivos do que os naturais.

Figura 14 – Curvas Rancimat para o biodiesel puro e suas formulações com CDN-I, IONOL e PDA, 100 mg/kg, cada

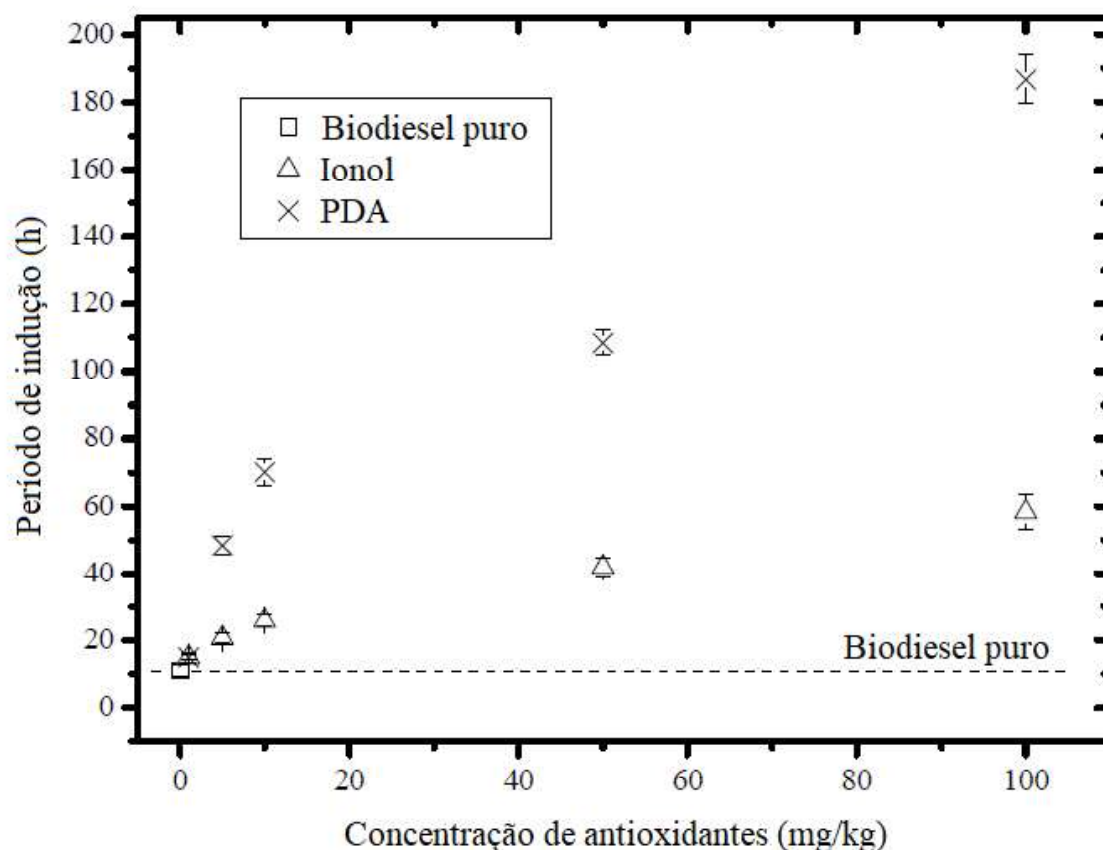


Fonte: elaborado pelo autor.

Os outros resultados obtidos dos testes de Rancimat foram organizados em dois grupos: o primeiro grupo analisa o desempenho dos antioxidantes na faixa de concentração de 0 a 100 mg/kg, enquanto que o segundo grupo é referente à faixa de 100 a 1000 mg/kg. Na Figura 15 são apresentados os resultados do primeiro grupo de formulações. Para observar os resultados médios, inclusive com os desvios, verifique o Apêndice B.

Observa-se que o PDA e o IONOL apresentam resultados relevantes de PI desde a concentração de 1 mg/kg. Sendo que, a atividade antioxidante do PDA apresenta um crescimento mais rápido do que a do IONOL, o que pode ser notado a partir das formulações de 5 mg/kg.

Figura 15 – Concentração de antioxidantes de 0 a 100 mg/kg no biodiesel de babaçu puro vs. PI, por Rancimat. A linha tracejada corresponde ao PI do biodiesel puro, como referência



Fonte: elaborado pelo autor.

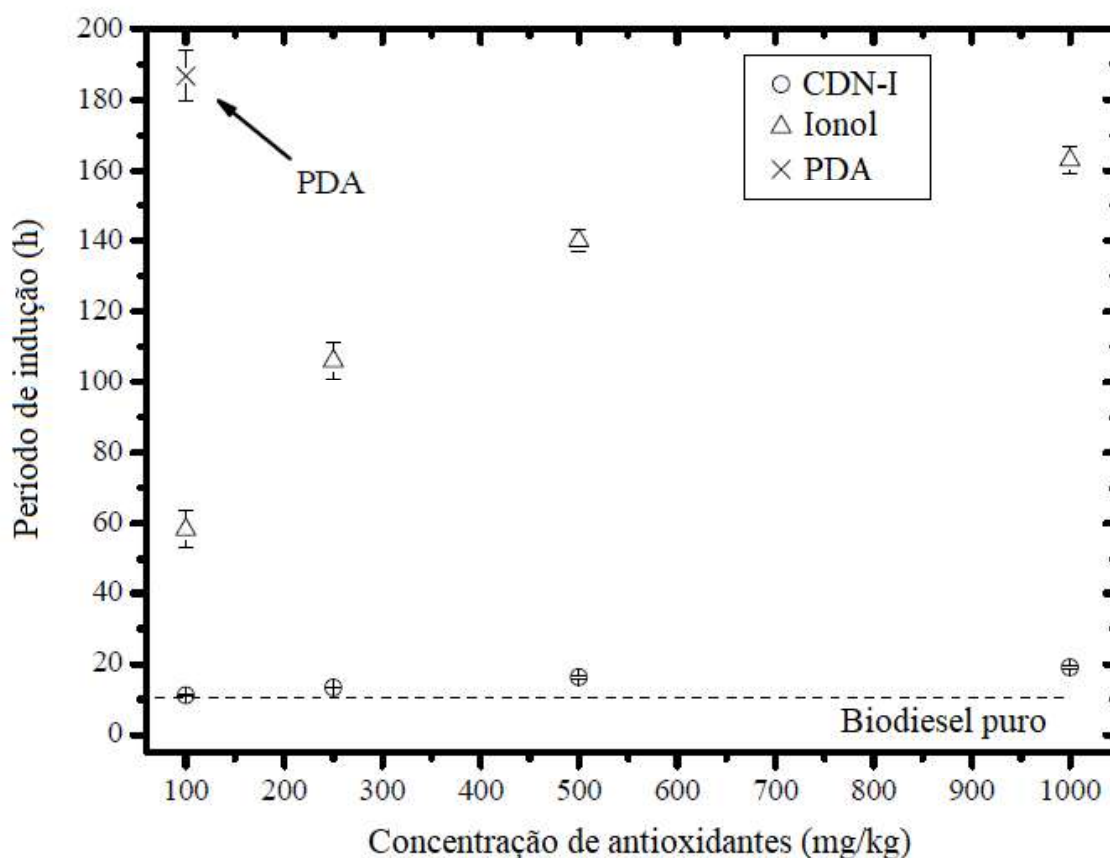
Alguns fatores podem explicar as diferenças entre os resultados de PI dos antioxidantes observados na Figura 15. Primeiro, a ligação N-H não é tão forte quanto a ligação O-H, isto é, compostos aminados têm maior facilidade de doar átomos de hidrogênio do que compostos fenólicos. Segundo, o grupo nitroxil pode atacar muitos radicais peróxidos, por molécula de antioxidante, em um processo cíclico que tal grupo é regenerado várias vezes antes de ser destruído (VARATHARAJAN & PUSHPARANI, 2018). Por outro lado, antioxidantes fenólicos podem reagir com 2 radicais peróxidos por molécula (HORSWILL, HOWARD e INGOLD, 1966).

Além disso, o número de grupos doadores influencia a atividade antioxidante, ou seja, compostos com mais grupos doadores tendem a ser mais eficientes do que aqueles que possuem menos grupos (VARATHARAJAN & PUSHPARANI, 2018). Dentre os antioxidantes utilizados nesse trabalho, o PDA possui dois grupos NH, enquanto que o

IONOL e CDN-I possuem apenas um grupo OH, cada. Assim, esses três fatores representam uma explicação coerente para a maior eficiência das formulações de PDA em relação às de IONOL e CDN-I.

Os resultados do PI para as formulações entre 100 e 1000 mg/kg de antioxidantes no biodiesel de babaçu estão mostrados na Figura 16. Nessa situação, o PDA ultrapassa 200 h de análise, que foi o limite máximo adotado neste trabalho. Tal resultado comprova a elevada atividade antioxidante do PDA.

Figura 16 – Concentração de antioxidantes de 100 a 1000 mg/kg no biodiesel de babaçu puro vs. PI, por Rancimat. A linha tracejada corresponde ao PI do biodiesel puro, como referência



Fonte: elaborado pelo autor.

Para os antioxidantes fenólicos, é apresentado na Figura 16 que o IONOL tem maior atividade antioxidante que o CDN-I, que, por sua vez, não aumenta significativamente a estabilidade oxidativa do biodiesel puro, mesmo em concentrações maiores. Possíveis explicações para tal efeito são a entalpia de dissociação da ligação (BDE, do inglês *Bond Dissociation Enthalpy*) e a massa molar dos antioxidantes.

A BDE é definida pela força motriz para transferir um átomo de hidrogênio dos antioxidantes para os radicais livres durante a etapa de propagação da oxidação (LI & PRATT, 2015). Desta forma, quanto maior a diferença de BDE entre os antioxidantes e os radicais, mais eficiente é o antioxidante. Por exemplo, o átomo de hidrogênio pertencente à hidroxila do fenol tem aproximadamente a mesma BDE que os radicais livres, implicando baixa atividade antioxidante (ZHU, ZHANG e FRY, 1997). De acordo com Zhu et al. (1997), a adição de grupos t-butil ao fenol diminui a BDE mais do que a adição de grupos alquil, o que significa que fenóis t-butilados têm melhor efeito antioxidante do que fenóis alquilados.

Além disso, o IONOL possui massa molar de 220,82 g/mol, enquanto o CDN-I tem massa molar de 298,46 g/mol. Isto é, para 1 g de antioxidante, o IONOL tem cerca de 35 % mais quantidade de grupos OH do que o CDN-I. De fato, um composto de menor massa molar pode alcançar mais facilmente o substrato e misturar melhor com o biodiesel, quando comparado com composto de maior massa molar (VARATHARAJAN & PUSHPARANI, 2018). Tais fatos podem explicar o melhor efeito antioxidante do IONOL em relação ao CDN-I, como exposto na Figura 16.

É importante salientar que diversos outros fatores estão envolvidos na escolha de um antioxidante para um determinado biodiesel, tais quais volatilidade, compatibilidade, cor, odor, concentração ideal, tipo de biodiesel, etc. (ZHU, ZHANG e FRY, 1997; VARATHARAJAN & PUSHPARANI, 2018). Nesse contexto, mesmo as formulações de PDA apresentando os melhores resultados de PI, as alterações de cor e odor em relação ao biodiesel puro representam um problema para a comercialização desse antioxidante como aditivo.

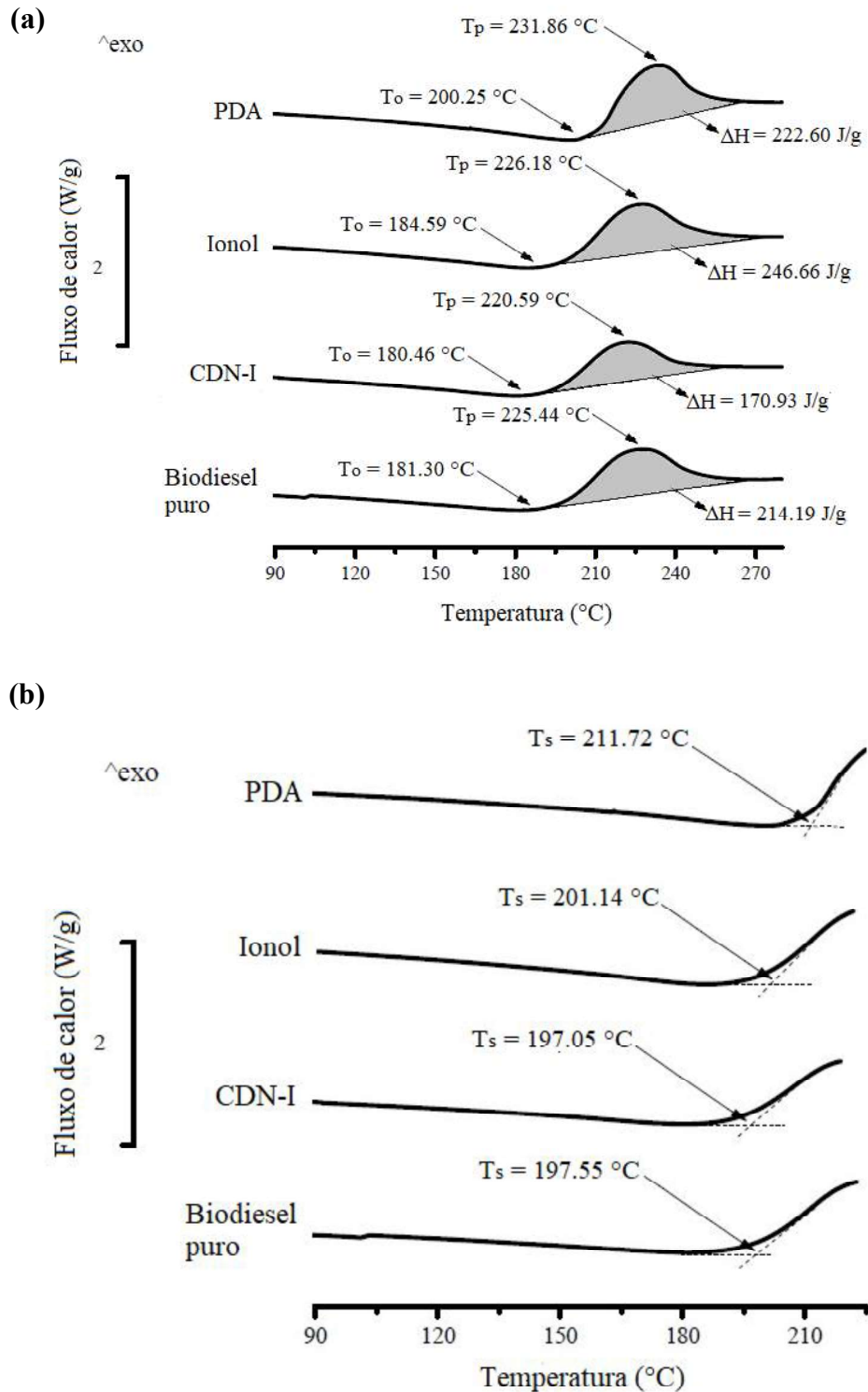
4.4 Análise termo-oxidativa – DSC

As análises de DSC foram realizadas para o biodiesel de babaçu puro e suas formulações de 100 mg/kg de CDN-I, IONOL e PDA, cada. Após cada análise, praticamente toda a massa contida no cadinho, o que indica completa degradação das amostras. As curvas são apresentadas na Figura 17a, mostrando alguns dos principais parâmetros requeridos pela norma ASTM E537-12. Já os valores de T_s são destacados na Figura 17b.

Considerando que o primeiro pico exotérmico se refere à formação de hidroperóxidos, esse pico foi o adotado para a avaliação da estabilidade oxidativa por DSC (MICIC et al., 2015). Além disso, de acordo com Litwinienko et al. (1998), Galvão et al.

(2011) e Yadav et al. (2017), T_s é o principal parâmetro para avaliar o início do processo de oxidação.

Figura 17 – Curvas DSC do biodiesel puro e de suas formulações com CDN-I, IONOL e PDA (100 mg/kg), com os parâmetros da ASTM E537-12 em (a) T_o , T_p e ΔH e (b) T_s



Fonte: elaborado pelo autor.

Da Figura 17b, observa-se que a T_s de todas as amostras está dentro da faixa de 100 a 250 °C, que corresponde ao intervalo de oxidação de óleos e gorduras. Alteração na linha de base após essa faixa de temperatura significa degradação térmica (ULKOWSKI et al., 2005; MARTÍNEZ-MONTEAGUDO et al., 2012).

Conforme mostrado na Figura 17b, a T_s de cada curva, destacando o início da oxidação, apresentou valor de 197,55 °C para o biodiesel puro. Então, comparando com a T_s das amostras dopadas, nota-se que houve aumento de 7,17 % e 1,82 % para as amostras de PDA e IONOL, respectivamente, e uma diminuição de 0,25 % para o CDN-I. Desta forma, por DSC, o antioxidante PDA é o que garante maior estabilidade oxidativa ao biodiesel puro, quando comparado ao IONOL e ao CDN-I.

A relação entre os resultados encontrados nos testes de Rancimat e análises de DSC está apresentada na Tabela 8, ambos para amostras na concentração de 100 mg/kg de antioxidantes:

Tabela 8 – Comparação da variação percentual dos resultados observados no Rancimat e no DSC

Amostra	Rancimat		DSC	
	Período de indução (h)	Varição	T_s (°C)	Varição
Biodiesel puro	10,92	NA*	197,55	NA*
CDN-I	11,15	+ 2,11 %	197,05	- 0,25 %
IONOL	58,39	+ 434 %	201,14	+ 1,82 %
PDA	186,73	+ 1600 %	211,72	+ 7,17 %

NA*: Não se aplica.

Fonte: elaborado pelo autor.

Portanto, observa-se que os resultados das análises de DSC estão de acordo com os obtidos no teste de Rancimat: a amostra de PDA foi a mais resistente à oxidação, seguida pela amostra de IONOL e, de longe, pela amostra de CDN-I, que praticamente se sobrepôs à amostra de biodiesel puro. Desta forma, observa-se um padrão entre os ambos os métodos, mesmo que com diferenças percentuais acentuadas. Vale destacar que não cabe uma comparação direta entre Rancimat e DSC, visto que tais técnicas são completamente diferentes dos pontos de vista de fundamentos envolvidos e condições aplicadas.

5 CONCLUSÃO

O óleo de babaçu pode ser utilizado como matéria prima para produzir biodiesel através da reação de transesterificação de duas etapas. A composição de metil ésteres apresentou altos índices de laureato (C12:0) e outros ésteres metílicos saturados, o que afeta diretamente as propriedades físico-químicas do biodiesel.

Com base na regulamentação vigente da ANP, todas as propriedades físico-químicas medidas para o biodiesel puro estão de acordo com os limites requeridos, com exceção da viscosidade cinemática e da estabilidade oxidativa. Em relação às formulações com antioxidantes, a viscosidade cinemática também não atingiu o mínimo exigido de 3,0 mm²/s. Em relação à estabilidade oxidativa, o biodiesel puro e suas formulações com menos de 250 mg/kg CDN-I não atingiram o limite mínimo exigido de 12 h. Todas as outras formulações, incluindo as amostras de PDA e IONOL, apresentaram valores de PI superiores à resolução.

A respeito dos parâmetros de estabilidade oxidativa, o biodiesel de babaçu puro mostrou ser mais resistente do que vários outros biodieseis encontrados na bibliografia, como o de soja. Além disso, as amostras de PDA e de IONOL foram muito eficientes em melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel puro, avaliadas tanto por Rancimat quanto por DSC. Já a atividade antioxidante do CDN-I é praticamente negligenciável quando comparada à atividade dos sintéticos. Dentre os antioxidantes estudados, o PDA foi o que apresentou maior efeito antioxidante ao ser misturado ao biodiesel de babaçu, sendo efetivo ainda que em baixas concentrações, diminuindo o custo da formulação e aumentando o tempo de vida útil do biodiesel, o que é importante para fins industriais.

REFERÊNCIAS

- ADAMIC, K.; BOWMAN, D. F.; INGOLD, K. U. The inhibition of autoxidation by aromatic amines. **Journal of the American Oil Chemists Society**, [s.l.], v. 47, n. 4, p.109-111, abr. 1970. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02640396>.
- AL-MALAIKA, S. **Reactive antioxidants for polymers**. London: Blackie Academic and Professional, 2012.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução N° 45/2014**. Disponível em <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/agosto&item=ranp-45-2014>. Acesso em: 12/02/2019.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução N° 798/2019**. Disponível em <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-%20%20anp/resol-anp/2019/agosto&item=ranp-798-2019>. Acesso em: 15/08/2019.
- ASTM E537-American Society for Testing and Materials. **E 537**: Standard Test Method for the Thermal Stability of Chemicals by Differential Scanning Calorimetry. West Conshohocken: Astm International, 2012.
- BERGMANN, J. C. et al. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 21, p.411-420, May 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.058>.
- BERNAL, C. et al. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC. **Química Nova**, S.i, v. 25, n. 5, p.849-855, mar. 2002.
- BREZA, M. N-H or C-H Bonds Cleavage in N-phenyl-N'-alkyl-p-phenylenediamine antioxidants? In: MARÍN, D.; GARCÍA, P. (Ed.). **New Research on Antioxidants**. Nova York: Nova Science Publishers, Inc., 2008. Cap. 7. p. 203-231.
- BUOSI, G. M. et al. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil: Comparison between synthetic and natural antioxidants. **Fuel**, [s.l.], v. 181, p.759-764, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.056>.
- CARVALHO, A. K. F. et al. Assessing the potential of non-edible oils and residual fat to be used as a feedstock source in the enzymatic ethanolysis reaction. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 50, p.485-493, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.07.040>.
- CARRAZZA, L. R.; SILVA, M. L.; ÁVILA, J. C. C. **Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto do Babaçu**. Brasília – DF. Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN). Brasil, 2012.
- CIBULKOVÁ, Z.; SIMON, P.; LEHOCKY, P.; BALKO, J. Antioxidant activity of p-phenylenediamines studied by DSC. **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 87, n. 3, p.479-486, mar. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.10.004>.

DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. **Energy Policy**, [s.l.], v. 35, n. 9, p.4661-4670, set. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enpol.2007.04.003>.

DEMIRBAS, A. Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review. **Applied Energy**, [s.l.], v. 86, p.108-117, nov. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.04.036>.

DUNN, R. O. Antioxidants for improving storage stability of biodiesel. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, [s.l.], v. 2, n. 4, p.304-318, jul. 2008. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/bbb.83>.

EMBUSCADO, M. E. Herbs and spices as antioxidants for food preservation. **Handbook of Antioxidants for Food Preservation**, [s.l.], p.251-283, 2015. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-1-78242-089-7.00011-7>.

FATTAH, I. M. R. et al. Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 30, p.356-370, fev. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.10.026>.

FOCKE, W. W.; WESTHUIZEN, I.; OOSTHUYSEN, X. Biodiesel oxidative stability from Rancimat data. **Thermochimica Acta**, [s.l.], v. 633, p.116-121, jun. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2016.03.023>.

GALVÃO, L. P. F. C. et al. Comparative study of oxidative stability of sunflower and cotton biodiesel through P-DSC. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s.l.], v. 106, n. 2, p.625-629, 27 fev. 2011. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-011-1411-2>.

GARCIA-PEREZ, M. et al. DSC studies to evaluate the impact of bio-oil on cold flow properties and oxidation stability of bio-diesel. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 101, n. 15, p.6219-6224, ago. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.002>.

GONDIM, A. D. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão e do efeito da adição de antioxidantes (α -tocoferol e BHT)**. 2009. 247f. Tese (Doutorado em Química) – Curso de Química, Centro de Ciências Exatas da Natureza, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 14, n. 7, p.1937-1947, set. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2010.04.011>.

JAKERIA, M. R.; FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A. Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 30, p.154-163, fev. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.09.024>.

KLEINBERG, M. N. et al. Influence of Synthetic and Natural Antioxidants on the Oxidation Stability of Beef Tallow Before Biodiesel Production. **Waste And Biomass Valorization**, [s.l.], v. 10, n. 4, p.797-803, 2 nov. 2017. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s12649-017-0120-x>.

KNOTHE, G. et al (Ed.). **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgar Blucher, 2006. 340 p. Tradução de Luiz Pereira Ramos.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 86, n. 10, p.1059-1070, jun. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.002>.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, [s.l.], v. 58, p.36-59, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.001>.

KUMAR, N. Oxidative stability of biodiesel: Causes, effects and prevention. **Fuel**, [s.l.], v. 190, p.328-350, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.001>.

LENG, L. et al. Surfactant assisted upgrading fuel properties of waste cooking oil biodiesel. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 210, p.1376-1384, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.027>.

LITWINIENKO, G.; KASPRZYCKA-GUTTMAN, T. A DSC study on thermoxidation kinetics of mustard oil. **Thermochimica Acta**, s.l, v. 395, p.185-191, maio 1998. Elsevier Science B.V.

MARTÍNEZ-MONTEAGUDO, S. I.; SALDAÑA, M. D. A.; KENNELLY, J. J. Kinetics of non-isothermal oxidation of anhydrous milk fat rich in conjugated linoleic acid using differential scanning calorimetry. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [s.l.], v. 107, n. 3, p.973-981, 26 maio 2011. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-011-1649-8>.

MICIC, D. M. et al. Kinetics of blackberry and raspberry seed oils oxidation by DSC. **Thermochimica Acta**, [s.l.], v. 601, p.39-44, fev. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.12.018>.

MOUZINHO, A. M. C. **Produção de Biodiesel a partir do Óleo Vegetal de Babaçu (Orbignya martiniana) Empregando Catalisadores Heterogêneos Comerciais**. 112f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luis, 2007.

OLIVEIRA, F. C.; COELHO, S. T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 75, p.168-179, ago. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.10.060>

PARDAUIL, J. J. R. et al. Determination of the oxidative stability by DSC of vegetable oils from the Amazonian area. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 102, n. 10, p.5873-5877, maio 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.022>.

PARENTE, E. J. **Produtor de Biodiesel**. Fortaleza: Edições Demócrito Rocha, 2008.

PAULA, R. S. F. **Análise da estabilidade térmica dos biodieseis de algodão, mamona e babaçu via Rancimat e DSC**. 2017. 60 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Petróleo, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

PAULA, R. S. F. et al. Castor–babassu biodiesel blends: estimating kinetic parameters by Differential Scanning Calorimetry using the Borchardt and Daniels method. **Sn Applied Sciences**, [s.l.], v. 1, n. 8, 20 jul. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s42452-019-0917-2>.

QUASCHNING, V. **Understanding Renewable Energy Systems**. 2. ed. London: Earthscan, 2016.

RODRIGUES, J. S. et al. Study of kinetics and thermodynamic parameters of the degradation process of biodiesel produced from fish viscera oil. **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 161, p.95-100, jun. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.03.013>.

SABOYA, R. M. A. **Produção de Biodiesel Empregando Catalisadores Nanoestruturados do Tipo Sba-15 Modificada com Lantânio**. 2012. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

SOUSA, L. S. et al. Use of natural antioxidants in soybean biodiesel. **Fuel**, [s.l.], v. 134, p.420-428, out. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.007>.

SPACINO, K. R. et al. Determination of kinetic and thermodynamic parameters of the B100 biodiesel oxidation process in mixtures with natural antioxidants. **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 137, p.366-370, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.05.006>.

TEIXEIRA, M. A. Babassu—A new approach for an ancient Brazilian biomass. **Biomass and Bioenergy**, [s.l.], v. 32, n. 9, p.857-864, set. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.12.016>.

ULKOWSKI, M.; MUSIALIK, M.; LITWINIENKO, G. Use of Differential Scanning Calorimetry To Study Lipid Oxidation. 1. Oxidative Stability of Lecithin and Linolenic Acid. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [s.l.], v. 53, n. 23, p.9073-9077, nov. 2005. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf051289c>.

VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI, D. S. Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 82, p.2017-2028, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.020>.

VIEIRA, J. S. et al. Esterificação e Transesterificação Homogênea de Óleos Vegetais Contendo Alto Teor de Ácidos Graxos Livres. **Química Nova**, [s.l.], v. 41, n. 1, p.10-16, nov. 2017. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170148>.

YADAV, C. et al. Thermo-analytical characterizations of biodiesel produced from edible and non-edible oils. **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 167, p.395-403, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.07.026>.

YAAKOB, Z. et al. A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 35, p.136-153, jul. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.03.055>.

ZHOU, J.; XIONG, Y.; SHI, Y. Antioxidant Consumption Kinetics and Shelf-Life Prediction for Biodiesel Stabilized with Antioxidants Using the Rancimat Method. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 30, n. 12, p.10534-10542, 18 nov. 2016. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02199>.

ZHOU, J.; XIONG, Y.; LIU, X. Evaluation of the oxidation stability of biodiesel stabilized with antioxidants using the Rancimat and PDSC methods. **Fuel**, [s.l.], v. 188, p.61-68, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.026>.

APÊNDICE A – CROMATOGRAMA DE AMOSTRAS DE IONOL

Figura A.1 – Cromatograma do IONOL

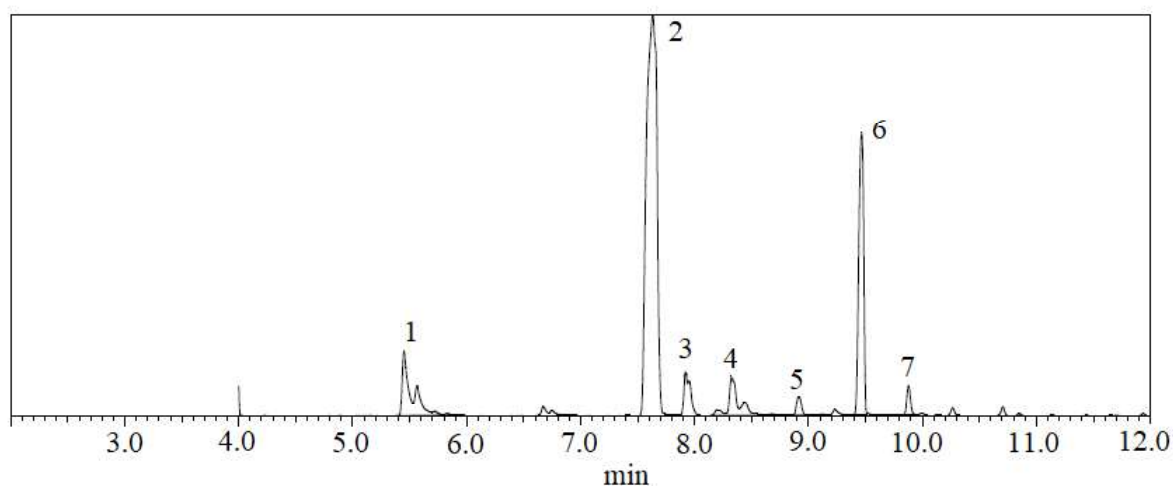


Tabela A.1 – Resultado do CG-MS do IONOL

Número do pico	Tempo (min)	g/g %	Nome da substância
#1	5,47	8,19	2-terc-butilfenol
#2	7,64	57,49	2,6-di-terc-butilfenol
#3	7,96	3,78	2,6-di-terc-butil-p-benzoquinona
#4	8,35	5,15	2,4-di-terc-butilfenol
#5	9,92	1,30	2,5-di-terc-butilfenol
#6	9,47	18,68	2,4,6-tris-terc-butilfenol
#7	9,88	1,56	2-metil-4,6-di-terc-butilfenol
#8*	32,86	3,85	1,1',3,3'-tetrakis(1,1-dimetiletil)-ferroceno

* O pico de número 8 não aparece na Figura A.1, pois seu tempo de resposta é de 32,86 min e o cromatograma foi truncado em 12 min.

APÊNDICE B – DADOS DOS TESTES DO RANCIMAT

Tabela B.1 – Resultados da estabilidade oxidativa em Rancimat

	CDN-I	IONOL	PDA
RANP 798/2019		12 h, mín.	
Biodiesel puro		10,92 ± 1,64 h	
1 mg/kg	-	14,96 ± 0,73 h	14,86 ± 1,37 h
5 mg/kg	-	20,70 ± 1,53 h	48,37 ± 2,84 h
10 mg/kg	-	25,79 ± 1,83 h	70,11 ± 3,97 h
50 mg/kg	-	41,89 ± 2,87 h	108,44 ± 3,75 h
100 mg/kg	11,15 ± 0,15 h	58,39 ± 3,78 h	186,73 ± 7,21 h
250 mg/kg	13,38 ± 0,12 h	106,07 ± 5,20 h	> 200 h
500 mg/kg	16,28 ± 0,67 h	140,03 ± 3,16 h	> 200 h
1000 mg/kg	19,09 ± 0,52 h	163,10 ± 3,88 h	> 200 h

Fonte: elaborado pelo autor.