

CLAUDIA SCHLINDWEIN



**AÇÃO DE ANTIOXIDANTES NATURAIS NA ESTABILIDADE
OXIDATIVA DO BIODIESEL**

GUARAPUAVA-PR

2017

CLAUDIA SCHLINDWEIN

**AÇÃO DE ANTIOXIDANTES NATURAIS NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO
BIODIESEL**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Everson do Prado Banczek

Orientador

GUARAPUAVA-PR

2017

Catálogo na Publicação
Biblioteca Central da Unicentro, Campus Cedeteg

S344a Schlindwein, Claudia
Ação de antioxidantes naturais na estabilidade oxidativa do biodiesel /
Claudia Schlindwein. -- Guarapuava, 2017
xiv, 67 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste,
Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em
Biocombustíveis, 2017

Orientador: Everson do Prado Banczek
Banca examinadora: Everson Do Prado Banczek, André Lazarin
Gallina, Cynthia Beatriz Furstenberger

Bibliografia

1. Bioenergia. 2. Biocombustíveis. 3. Biocombustível. 4.
Transesterificação. 5. Soja. 6. Oxidação. 7. Rancimat. I. Título. II. Programa
de Pós-Graduação em Bioenergia.

CDD 660

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE EQUAÇÕES	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1. Biodiesel	4
3.2 Matérias-primas para a produção de Biodiesel	5
3.3 Esterificação	6
3.4 Transesterificação	7
3.4.1 Álcool.....	9
3.4.2 Temperatura de reação	10
3.4.3 Catalisadores	10
3.4.3.1 Catalisadores homogêneos	11
3.4.3.2 Catalisadores heterogêneos	13
3.4.3.3 Catalisadores enzimáticos	15
3.5 Estabilidade oxidativa.....	16
3.6 Antioxidantes.....	20
3.6.1 Tanino	23
3.6.2 Ácido cítrico	25
3.6.3 Vitamina D.....	27
3.6.4 Vitamina E	28
3.6.5 Cafeína	29
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	31
4.1 Produção do biodiesel.....	31
4.2 Purificação do biodiesel.....	32
4.3 Secagem do biodiesel	32
4.4 Caracterização do Biodiesel	32

4.4.1 Teor de éster.....	33
4.4.2 Massa específica	33
4.4.3 Cor e aspecto visual	33
4.4.4 pH.....	33
4.4.5 Índice de acidez	33
4.4.6 Teor de umidade	34
4.4.7 Ponto de fulgor.....	34
4.4.8 Estabilidade Oxidativa	35
4.5 Determinação das concentrações de antioxidantes.....	35
4.6 Estudo cinético	35
5. RESULTADOS	36
5.1 Características físico-química do biodiesel	36
5.2 Teor de umidade	38
5.3 Determinação da concentração de antioxidantes a 110 °C	40
5.3.1 BHT	40
5.3.2 Tanino.....	42
5.3.3 Ácido cítrico	43
5.3.4 Vitamina D	44
5.3.5 Vitamina E.....	45
5.3.6 Cafeína.....	47
5.4 Curvas de condutividade versus tempo	50
5.5 Estudo cinético	51
5.6 Determinação do tempo de indução em condições de temperatura ambiente.....	61
6. CONCLUSÕES	64
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
8. ANEXOS 1	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de esterificação.....	7
Figura 2 - Reação global de formação de ésteres via transesterificação.....	8
Figura 1 - Processos produtivos do biodiesel.....	11
Figura 4 - Protonação do grupo carbonila de materiais graxos por um ácido de Brønsted - Lowry	13
Figura 5 - Interação ácido-base entre o grupo carbonila com o sítio ácido de um catalisador de Lewis. “L” representa um sítio ácido de Lewis.....	14
Figura 6 - Interação ácido-base entre o álcool utilizando como agente de transesterificação e o sítio básico de um catalisador de Lewis. “B” representa um básico ácido de Lewis.....	15
Figura 7 - Equipamento PetroOXY	17
Figura 8 - Representação esquemática do funcionamento do Rancimat.....	18
Figura 9 - Curva de condutividade elétrica versus tempo obtida pelo Rancimat.....	19
Figura 10 - Mecanismo de ação dos antioxidantes.....	21
Figura 11 - Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos: (A) BHA, (B) BHT, (C) PG e (D) TBHQ.....	21
Figura 12 - Estrutura química do tanino, ácido gálico e ácido elágico.....	22
Figura 13 - Estrutura química da procianidina, um exemplo de tanino condensado.....	24
Figura 14 - Estrutura química da vitamina D (a) D ₃ - colecalciferol e (b) D ₂ - ergocalciferol.....	27
Figura 15 - Estrutura química do α -tocoferol.....	28
Figura 16 - Estrutura química da cafeína (a) e trigonelina (b).....	29
Figura 17 - Estrutura molecular dos ácidos clorogênicos.....	30
Figura 18 - Aparato para a reação de transesterificação do biodiesel.....	31
Figura 19 - Aparelho utilizado para a medida de ponto de fulgor.....	34
Figura 20 - Imagem da amostra do biodiesel.....	36
Figura 21 - Variação do tempo de indução em função da quantidade de umidade no biodiesel.....	39
Figura 22 - Variação do tempo de indução em função do aumento da concentração de BHT.....	41
Figura 23 - Variação do tempo de indução em função do aumento da concentração de tanino.....	42
Figura 24 - Variação do tempo de indução em função do aumento da concentração de ácido cítrico.....	44
Figura 25 - Variação do tempo de indução em função do aumento da concentração de vitamina D.....	45
Figura 26 - Variação do tempo de indução em função do aumento da concentração de vitamina E.....	46
Figura 27 - Variação do tempo de indução em função do aumento da concentração de cafeína.....	47
Figura 28 – Estruturas de ressonância do BHT.....	49
Figura 29 – Estruturas de ressonância do ácido gálico.....	49
Figura 30 - Curvas de estabilidade oxidativa para as amostras de biodiesel com antioxidantes naturais a 110 °C.....	50
Figura 31 - Curvas de estabilidade oxidativa com maiores tempos de indução para as amostras de biodiesel a 110 °C.....	51
Figura 32 - Gráfico de ordem zero (A) e primeira ordem (B) para a amostra de biodiesel B100 a temperatura de 110 °C.....	53
Figura 33 - Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel B100 a temperatura de 90 (A)	

100 (B) e 120 °C (C).....	54
Figura 34 - Gráfico de relação entre temperatura e constante de velocidade do biodiesel de soja.....	56
Figura 35 - Gráfico de relação entre temperatura e tempo de indução do biodiesel de soja.....	57
Figura 36 - Energia de ativação para o biodiesel de soja.	58
Figura 37 - Extrapolação do tempo de indução do biodiesel de soja.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação entre a catálise alcalina e a catálise enzimática (utilizando lipases) para produção de biodiesel.....	15
Tabela 2: Dados obtidos nas análises de taninos condensados e taninos hidrolisáveis dos frutos e cascas de aroeira.....	25
Tabela 3. Relação Teor de umidade (ppm) x Tempo de indução (h).....	36
Tabela 4. Caracterização físico-química do biodiesel de soja.....	38
Tabela 5. Tempo médio de indução do biodiesel B100 e do biodiesel B100 com antioxidante BHT.....	40
Tabela 6. Tempo médio de indução do biodiesel B100 e do biodiesel B100 com antioxidante tanino.....	42
Tabela 7. Tempo médio de indução do biodiesel B100 e do biodiesel B100 com antioxidante ácido cítrico.....	43
Tabela 8. Tempo médio de indução do biodiesel B100 e do biodiesel B100 com antioxidante vitamina D.....	45
Tabela 9. Tempo médio de indução do biodiesel B100 e do biodiesel B100 com antioxidante vitamina E.....	46
Tabela 10. Tempo médio de indução do biodiesel B100 e do biodiesel B100 com antioxidante cafeína.....	47
Tabela 11. Tempo médio de indução do biodiesel B100 e do biodiesel B100 com antioxidante.....	49
Tabela 12. Equações para o calculo da ordem de reação utilizando a variação da condutividade.....	54
Tabela 13. Constantes de velocidade obtidas dos cálculos de ordem de reação para a oxidação do biodiesel.....	57
Tabela 14. Resultado do estudo cinético das amostras de antioxidantes.....	60
Tabela 15. Tempo médio de indução e energia de ativação para as amostras de biodiesel com antioxidantes.....	61
Tabela 16. Tempo médio de indução a 110°C e extrapolação do tempo de indução a 20°C para as amostras de biodiesel com antioxidante.....	63

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1.....	8
Equação 2.....	8
Equação 3.....	8
Equação 4.....	9
Equação 5.....	59

RESUMO

SCHLINDWEIN, Claudia. **Ação de antioxidantes naturais na estabilidade oxidativa do biodiesel**. 2017. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO. Guarapuava - PR. 2017.

O biodiesel de soja possui baixa estabilidade oxidativa devido a sua composição química, estando sujeito à degradação por foto-oxidação. A estabilidade à oxidação é, portanto, um parâmetro de grande importância para o controle da qualidade do biodiesel. O controle da oxidação de óleos vegetais e biodiesel é feito pelo uso de antioxidantes que, em alguns casos, são sintéticos. O uso de antioxidantes sintéticos pode causar efeitos nocivos ao ser humano, por conta disso, o uso de substâncias naturais é uma alternativa que deve ser estudada para substituição de produtos sintéticos inibidores de oxidação. O presente trabalho tem como objetivo testar antioxidantes alternativos e ambientalmente corretos para a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja. O biodiesel de soja foi obtido via catálise homogênea alcalina com metanol, o qual foi caracterizado por ensaios de teor de éster, massa específica, cor e aspecto visual, potencial hidrogeniônico (pH), índice de acidez, teor de umidade, ponto de fulgor e estabilidade oxidativa o qual foi determinada a partir de medidas de Rancimat. Também foi realizado estudo cinético da degradação do biodiesel em ausência e presença de antioxidante. Os antioxidantes testados foram vitamina E, vitamina D, Tanino, Cafeína e Ácido Cítrico. Para comparação dos resultados foi empregado o antioxidante sintético Butil Hidroxil Tolueno (BHT). As amostras contendo tanino e BHT foram as que apresentaram melhores características antioxidantes em relação aos demais antioxidantes naturais. Obtendo-se valores de tempo de indução superiores às 8h exigidas para comercialização do biodiesel de acordo com a Agência Nacional do Petróleo (ANP).

Palavras-Chave: biocombustível, transesterificação, soja, oxidação, Rancimat.

ABSTRACT

SCHLINDWEIN, Claudia. **Action of natural antioxidants on the oxidative stability of biodiesel**. 2017. Thesis (Mastering in Bioenergy) – State University of Centro Oeste, UNICENTRO. Guarapuava - PR. 2017.

Soybean biodiesel has low oxidative stability due to its chemical composition leading to a degradation by photo-oxidation. Therefore, the stability to oxidation is a parameter of great importance regarding biodiesel quality control. The control of oxidation in vegetable oils and biodiesel is carried out by using antioxidants which, in some cases, are synthetic. The use of synthetic antioxidants may cause harmful effects to humans; for this reason, the use of natural substances is a possible alternative to be studied for the substitution of oxidation-inhibitor synthetic products. The objective of this paper is to test environmentally appropriate alternative antioxidants for soybean biodiesel oxidative stability. Soybean biodiesel was obtained through homogeneous alkaline catalysis with methanol, characterized through tests of ester content, specific mass, color and visual aspect, hydrogenionic potential (pH), acidity index, moisture content, flash point, and oxidative stability, which was established from Rancimat measurements. We also conducted a kinetic study on biodiesel degradation regarding the absence or presence of antioxidant. The antioxidants tested were Vitamin E, Vitamin D, Tannin, Caffeine, and Citric Acid. For the comparison of the results, we employed the synthetic antioxidant Butylhydroxytoluene (BHT). The samples containing tannin and BHT presented the most satisfactory antioxidant characteristics in relation to the remaining natural antioxidants. The values of induction time above 8h demanded for biodiesel commercialization were obtained, according to the *Agência Nacional do Petróleo* (ANP – National Petroleum Agency).

Keywords: biofuel, transesterification, soybean, oxidation, Rancimat.

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são utilizados em grande escala como fonte de energia, sendo que a maior parte desta energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão mineral e do gás natural. Além de serem recursos finitos e com previsão de esgotamento para o futuro, são altamente poluidores. Em busca de fontes alternativas de energia, limpas e renováveis, o estudo dos biocombustíveis tem se apresentado viável para a solução deste problema (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

Dentre os biocombustíveis destaca-se o biodiesel, um combustível alternativo renovável, não tóxico além de apresentar competitividade com o diesel em termos de propriedades combustíveis. Tornando-se cada vez mais importante e contribuindo para minimizar a dependência pelos combustíveis a base de petróleo (LLERI, KOÇAR, 2014).

No entanto, diferente dos combustíveis fósseis, que são relativamente inertes e matem suas características essenciais pouco alteradas ao longo de sua estocagem; o biodiesel possui algumas desvantagens, pois se degrada facilmente exposto ao ar, na presença de luz, umidade e calor, podendo alterar suas propriedades químicas gerando compostos como aldeídos, cetonas, ácidos, peróxidos, polímeros, reduzindo a qualidade do combustível ao longo de sua estocagem (LLERI, KOÇAR, 2014).

A instabilidade oxidativa do biodiesel é, portanto, uma grande barreira ao aumento da aceitação do biodiesel por fabricantes de motores e, conseqüentemente, ao aumento do mercado para esse combustível. Dependendo do desenvolvimento de tecnologias que aumentem a resistência à oxidação durante longos tempos de estocagem (BORSATO et al., 2010).

As pesquisas apontam a importância dos antioxidantes na produção e armazenamento do biodiesel, solucionando problemas ligados ao processo de oxidação. Sendo um parâmetro essencial no controle da propriedade do biodiesel. Diante disso, os compostos de ação antioxidante vêm ganhando atenção no mercado (TAN; MAN, 2002; PETSCHER, 1996).

Com a finalidade de inibir ou retardar a oxidação de óleos são utilizados antioxidantes. Substâncias essas, capazes de inibir ou retardar a oxidação lipídica de óleos, gorduras e alimentos gordurosos; adicionados ao biodiesel, podem aumentar sua estabilidade oxidativa mantendo suas propriedades por um maior período. Os antioxidantes sintéticos como butil-hidroxi-tolueno (BHT), butil-metil-hidroxianisol (BHA), propil galato (PG) e terc-butil-hidroquinona (TBHQ) foram aplicados para este papel e são bastante utilizados na indústria [SERQUEIRA, et al, 2015].

Todavia, estudos realizados pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) relatam problemas provocados pelo consumo de antioxidantes sintéticos, pois reações oxidativas promovem a formação de radicais livres e diversas substâncias que podem apresentar efeito carcinogênico em animais e possivelmente em humanos; além de doenças do coração e envelhecimento. Sendo que, em vários países o uso destes antioxidantes é limitado já que podem causar efeitos indesejáveis para saúde humana. Desta forma, pesquisas tem direcionado grande atenção a encontrar produtos naturais que possuam propriedades antioxidantes (FOGAÇA et al., 2013; BHA... 2015).

A toxicidade das substâncias antioxidantes sintéticas tem direcionado a atenção à pesquisa de antioxidantes naturais que são derivados de plantas e frutas. Atualmente, na literatura, muitos trabalhos científicos já foram desenvolvidos a cerca dos efeitos dos antioxidantes sintéticos no biocombustível. No entanto, poucos estudos foram realizados a respeito dos antioxidantes naturais para fins automotivos (FERRARI, SOUZA, 2009; OLIVEIRA, 2012).

Assim, estudos dirigidos às formas alternativas de antioxidantes eficientes e mais viáveis, principalmente os naturais, por ser uma tecnologia mais limpa, que gera menos resíduo e que são menos prejudiciais ao meio ambiente devem ser cada vez mais buscados e investidos, visto que os mesmos ajudam a garantir a qualidade do biodiesel, mostrando-se eficaz no retardamento ou na inibição da oxidação no biodiesel (PETSCHER, 1996).

Os antioxidantes naturais são moléculas presentes em pequenas quantidades em plantas e nos alimentos que inibem a formação de radicais livres podendo melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel. Dentre eles os tocoferóis, caroteno, ácido ascórbico e flavonoides são exemplos de antioxidantes naturais biodegradáveis e não tóxicos utilizados na indústria em geral (SOUSA, et al, 2014).

Levando em conta também um menor custo de produção, pois a indústria pode contar com uma matéria prima abundante e de baixo custo; pois os antioxidantes naturais podem ser extraídos de fontes vegetais diversas, tendo apenas o gasto da extração onde não há a necessidade de consumo de reagentes para sintetizar um antioxidante.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar substâncias naturais como a cafeína, vitamina E, vitamina D, tanino e ácido cítrico; substâncias com potencial antioxidante possam retardar a oxidação do biodiesel de soja.

2. OBJETIVOS

a. Objetivo geral:

Testar antioxidantes alternativos e ambientalmente corretos para a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja.

b. Objetivos específicos:

1. Preparar e caracterizar o biodiesel de soja obtido por transesterificação homogênea básica com hidróxido de potássio e metanol;
2. Determinar por ensaio de Rancimat as concentrações ótimas dos antioxidantes cafeína, vitamina D, vitamina E, ácido cítrico, taninos e BHT;
3. Estudar a cinética de oxidação do biodiesel de soja por ensaios de estabilidade oxidativa na ausência e presença de antioxidantes.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Biodiesel

Biodiesel pode ser definido como sendo um mono-alquil éster de ácido graxo de cadeia longa, derivado de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores do ciclo Diesel) (FERRARI; SOUZA, 2009; MEHER; VIDYASAGAR; NAIK, 2006).

O biodiesel de qualidade deve ser produzido seguindo especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A ANP por meio da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, definiu o biodiesel com “Biocombustível derivado da biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento para outra geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”.

Segundo Salvador, *et al.* (2008), este combustível proveniente de fontes renováveis aponta algumas vantagens e desvantagens sendo:

- A utilização do biodiesel é de grande vantagem por ser uma energia renovável. No Brasil há muitas terras cultiváveis que podem produzir uma enorme variedade de oleaginosas, principalmente nos solos menos produtivos, com um baixo custo de produção.

- O uso como combustível proporciona ganho ambiental para todo o planeta, pois colabora para diminuir a poluição e o efeito estufa, já que todo o gás carbônico emitido na queima do combustível é capturado pelas plantas.

Outra grande vantagem é que através da produção de biodiesel há a geração de mais empregos no setor primário evitando assim o fluxo migratório para as cidades.

- O biodiesel é um ótimo lubrificante e pode aumentar a vida útil do motor. Devido ao seu baixo risco de explosão, é facilmente transportado e armazenado e ainda, é atóxico (SILVA, 2006).

É um combustível menos tóxico, pois sua utilização provoca redução substancial na emissão de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂); é livre de enxofre e aromáticos, o que impede a formação de fuligem; possui alto número de cetano, maior viscosidade e maior ponto de fulgor em relação ao diesel convencional (KHAN, 2002).

Porém, apesar de todas as vantagens do biodiesel no Brasil, uma das maiores dificuldades para sua implementação é o preço do óleo diesel mineral, que apresenta um valor

muito baixo em relação aos outros derivados do petróleo (SALVADOR, 2009).

Outra dificuldade a ser citada são as normas nacionais que não especificam a produção e a utilização do biodiesel. Isto pode ser solucionado adotando as normas mundiais pré-existentes. Além disso, em alguns motores, pode haver um ligeiro aumento do consumo de combustível e diminuição da potência. Em média, há uma redução de aproximadamente 10% na potência (KHAN, 2002).

Os métodos mais utilizados para obtenção do biodiesel são as reações de esterificação, normalmente utilizada para conversão de ácidos graxos livres (gordura animal), e transesterificação utilizada para conversão de triglicerídeos (óleos vegetais) (MEDEIROS, 2012).

3.2 Matérias-primas para a produção de biodiesel

As matérias-primas e os processos para a produção de biodiesel dependem da região considerada. A maior parte do biodiesel produzido no Brasil é baseada no óleo de soja, utilizando metanol e catalisador alcalino (ANP, 2011).

As principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel são óleos vegetais, gordura animal e dependendo da região e da disponibilidade óleos e gorduras residuais. O custo de armazenamento e o desempenho como biocombustível determinam qual o potencial de uma matéria-prima para ser utilizada na produção de biodiesel (KNOTHE et al., 2006).

Óleos e gorduras são substâncias hidrofóbicas constituídas de um mol de glicerol e três mols de ácidos graxos, chamados de triglicerídeos. Os triglicerídeos de óleos e gorduras contêm diferentes tipos de ácidos graxos. Os ácidos graxos podem variar de acordo com o tamanho da cadeia carbônica, grau de insaturação e presença de outras funções químicas. Como cada ácido graxo apresenta propriedades químicas peculiares, o perfil de ácidos graxos é o parâmetro de maior influência sobre as propriedades dos óleos e gorduras (MONTEIRO et al., 2008).

Além de óleos vegetais e gordura animal, outros materiais como óleos usados em frituras também são utilizados para a produção de biodiesel, necessitando, no entanto, de mudanças no procedimento de reação devido à presença de água e ácidos graxos livres (KNOTHE et al., 2006).

Para a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais se faz necessário um processo, chamado de degomagem, pelo qual, as gomas e fosfatídeos são eliminados do óleo cru. O

processo consiste na hidratação de gomas até atingir o seu ponto de precipitação, seguida da sua remoção por meio de centrifugação. Os fosfatídeos (lecitinas, cefalinas), precisam ser extraídos antes da neutralização por vários motivos (BARKSI 2008):

*Alto teor de goma na neutralização leva ao maior consumo de agentes neutralizantes, isto é, maior consumo de hidróxido.

* Provoca o arraste de óleo neutro, reduzindo o rendimento entre óleo consumido e neutralizado.

*Na neutralização, durante o processo de centrifugação, há mistura de várias fases, como: óleo, sabões, gomas. E o uso de soda em excesso somente prejudica nesta fase de separação, refletindo em altos teores de sabões, tendo como consequência, nas próximas fases do processo variações de qualidade do produto. (ERICKSON,1995).

Segundo BARKSI (2008) a remoção dos fosfatídeos permite a produção do biodiesel sem que ocorra saponificação na reação de transesterificação ou após a reação formação de gomas de óleo no biodiesel dificultando a lavagem. O uso de óleo degomado para a produção de biodiesel é cerca de 10 a 15% mais barato que o óleo refinado (KNOTHE et al., 2006).

A soja é umas das oleaginosas que apresentam maior destaque nacional, devido esta ser uma das principais culturas do país. A semente de soja por ser uma excelente fonte de proteína, é muito utilizada na alimentação humana e animal. Suas sementes são excelentes fontes de óleo, com aproximadamente 18% em grão, contém em torno de 85 % de ácidos graxos insaturados em sua composição, sendo de 50% de ácido linoléico, 23,3 % de ácido oleico e 7% de ácido linolênico e também apresenta ácidos graxos saturados, tais como 4 % de ácido esteárico e 11% de ácido palmítico (FUENTES, 2011; ALMEIDA et al, 2013).

Além das composições citadas a cima, óleo vegetal bruto contem ainda pequenas quantidades de componentes não-glicéricos, tais como fitoesteróis, ceras, carotenóides, tocoferóis e fosfatídeos. Dentre estes merece destaque os tocoferóis. Os tocoferóis são componentes antioxidantes que conferem aos óleos brutos maior estabilidade à rancidez. Entretanto, durante as etapas de refino, há uma perda substancial de tais agentes de estabilização e o óleo vegetal passa a apresentar maior tendência à rancificação, obviamente agravada pelo seu alto teor de ácidos graxos insaturados (RAMOS 2017).

3.3 Esterificação

A esterificação é o processo de obtenção de ésteres, formado a partir da substituição de uma hidroxila (-OH) de um ácido por um radical alcóxila (-OR). O método mais comum é

a reação reversível de um ácido carboxílico com um álcool, havendo eliminação de água conforme Figura 1.

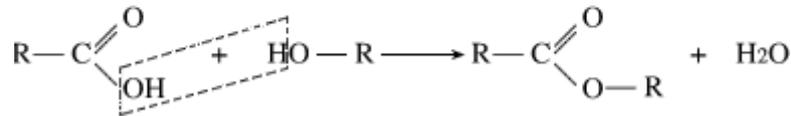


Figura 1 - Reação de esterificação (Fonte: próprio autor)

No processo de esterificação a estequiometria da reação é de 1 mol de álcool para cada mol de ácido graxo, o sub produto da reação é a água, o que representa uma vantagem ambiental quando comparado com uma reação de transesterificação, que gera glicerol em grande quantidade (MBARAKA *et al.* 2003).

O processo de esterificação de ácidos graxos é usado na produção do biodiesel quando é utilizado matérias-primas com alta acidez. Esta reação, também denominada pré-tratamento, é seguida pela etapa de transesterificação alcalina. Quando se comparam a etapa de transesterificação ácida, com o processo anterior de esterificação, pode-se verificar que a esterificação é relativamente mais rápida, visto que a transesterificação ácida é lenta (MACHADO, 2013).

3.4 Transesterificação

Comercialmente, o método mais utilizado para a produção do biodiesel é a transesterificação que consiste por meio de um ataque do nucleófilo (álcool) ao carbono da carboxila do éster (eletrófilo), originando um álcool pesado (glicerol) e o respectivo éster, este depende do tamanho da cadeia original do triglicerídeo. A reação é acelerada pela presença de um catalisador (GERHARD *et al.*, 2006). A reação de transesterificação é reversível e o equilíbrio é deslocado com o uso de álcool em excesso. A reação global é apresentada na figura 2 (SALVI; PANWAR, 2012).

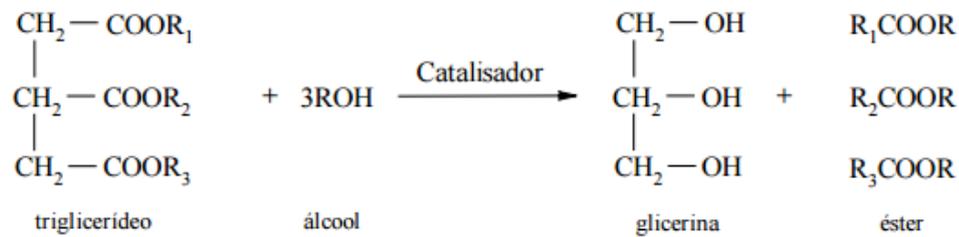
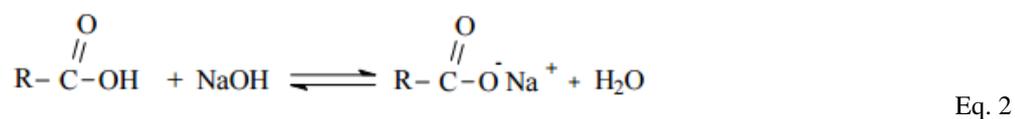
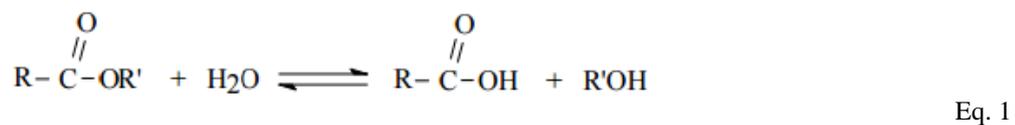


Figura 2 - Reação global de formação de ésteres via transesterificação (Fonte: próprio autor).

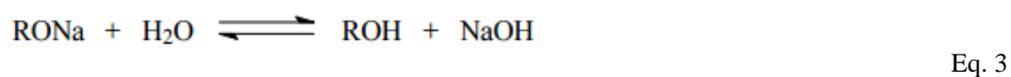
Na Figura 2, R1, R2 e R3 representam as cadeias longas de átomos de carbono e hidrogênio, também chamados cadeias de ácidos graxos. Esta reação requer um catalisador, que pode ser básico, ácido ou enzimático, e um excesso de álcool em razão da reversibilidade da reação. A catálise homogênea proporciona reações mais rápidas quando comparadas com a catálise heterogênea, porém, requer a separação do catalisador do produto final (LIU et al., 2008).

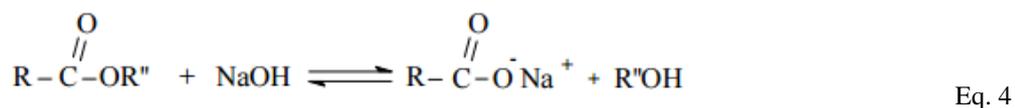
A reação do óleo vegetal com o metanol pode ser realizada sem a presença de catalisador, em condições supercríticas, eliminando etapas posteriores de purificação por lavagem aquosa. No entanto, altas temperaturas e grandes excessos de metanol são exigidos, tornando o processo mais caro (KNOTHE et al., 2006).

De acordo com Teixeira (2005), Para se maximizar a reação de transesterificação, o álcool utilizado deve ser livre de umidade e o conteúdo de ácidos graxos livres do óleo vegetal não deve ultrapassar a 0,5%. A ausência de umidade no meio reagente é importante, porque ela pode proporcionar a hidrólise ácida de ésteres alquílicos e triglicerídeos e aumentar a quantidade de ácidos graxos livres, de acordo com a Equação (1), com a subsequente formação de sabão, conforme Equação (2).



Segundo Teixeira (2005), vê-se que outras reações envolvendo a água concorrem para o aumento da formação de sabões, por meio da hidrólise alcalina de ésteres, diminuindo o rendimento final da reação. Essas reações são representadas nas Equações (3) e (4), a seguir:





A transesterificação atinge rendimento variável dependendo de fatores como: tempo de reação, tipo de catalisador, temperatura de reação e razão molar álcool:óleo. O controle destes mecanismos é necessário para obter biodiesel em condições adequadas, visando evitar danos futuros aos motores dos veículos.

O tempo de reação é necessário para que ocorra a transesterificação lembrando que o tempo está diretamente relacionado com o tipo de catálise utilizada. As reações com catalisadores alcalinos são relativamente rápidas, dependendo da temperatura, concentração, agitação e razão molar óleo:álcool. Por outro lado, a catálise ácida geralmente é mais lenta. As reações catalisadas por enzimas são extremamente lentas, normalmente realizadas em etapas, totalizando entre quatro e quarenta horas de reação (VAN GERPEN et al., 2004).

3.4.1 Álcool

Para que ocorra a reação de transesterificação é necessária à utilização de um álcool. O tipo de álcool utilizado pode ser metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico. Porém, os mais utilizados são o etanol e o metanol que, devido ao tamanho da cadeia, proporciona menor impedimento estérico e a reação se processa com maior rendimento e menor tempo (SILVEIRA, 2011).

O metanol, álcool metílico ou também conhecido como o “álcool da madeira”, é usado como matéria-prima na produção de formaldeído, ácido acético, cloreto de metila, metiléster e biodiesel entre outros muitos produtos além de ser usado como um combustível de queima limpa (BARSKI, 2008). A produção do metanol tem evoluído muito nos últimos anos, desde quando era produzido a partir da destilação seca da madeira. A indústria mudou a tecnologia baseada em madeira para a tecnologia de catalisadores, usando gás de síntese como matéria prima na alimentação, isto é, uma mistura de CO, CO₂ e H₂ e com esta mudança no processo, ocorre o aumento do volume de produção e o custo para o seu processamento reduz consideravelmente (FELDER, 2005).

O metanol utilizado no processo de produção do biocombustível deve ser anidro ou com umidade inferior a 50 ppm. O metanol com umidade excessiva desativa o catalisador e quando ocorre esta desativação a reação vai requerer mais adição de catalisador aumentando o risco de emulsão, atraso na reação, formação de altos níveis de ácidos graxos livres no produto final e consequente aumento na cor no produto (BARSKI, 2008).

Uma das variáveis mais importantes que influenciam a reação de transesterificação é a razão molar entre o óleo e o álcool. A estequiometria da reação requer três mols de álcool e um mol de triacilglicerol para formar três mols de éster de ácido graxo e um mol de glicerol. Um excesso de álcool é normalmente utilizado para que o equilíbrio seja deslocado no sentido de formação dos produtos (FREEDMAN et al., 1984; MA, HANNA, 1999).

Lin et al. (2009) demonstraram que uma quantidade excessiva de álcool no meio reacional prejudica a separação do glicerol proporcionando uma queda no rendimento. Foram avaliadas razões molares entre o óleo e o metanol de 1:3, 1:5, 1:6, 1:7 e 1:10 na transesterificação alcalina de óleo de farelo de arroz e a melhor conversão foi obtida com razão molar de 1:6.

A escolha da razão molar também está associada ao tipo de catalisador utilizado. Freedman et al. (1986) estudaram a transesterificação de óleo de soja com butanol utilizando catálise básica e ácida. Na catálise básica, com butóxido de sódio, as maiores conversões foram obtidas com razão molar óleo:álcool de 1:6. Nas mesmas condições de reação, quando foi utilizado H_2SO_4 como catalisador, a razão molar óleo:álcool de 1:3 proporcionou os melhores resultados.

3.4.2 Temperatura de reação

A transesterificação pode ocorrer em diferentes temperaturas, dependendo do óleo utilizado e catalisador (MA, HANNA, 1999). Segundo Van Gerpen (2004), em seu estudo utilizando temperaturas na faixa de 25 a 85°C mostra que a temperatura de reação acima de 65 °C deve ser evitada, pois esta tende a acelerar a saponificação dos glicerídeos pelo catalisador alcalino antes da completa alcoólise. Além disso, a transesterificação pode ser realizada satisfatoriamente a temperatura ambiente (LIN et al., 2009).

3.4.3 Catalisadores

Os catalisadores podem ser definidos como compostos que aceleram as reações químicas sem serem consumidos ou alterar o equilíbrio termodinâmico da reação (SILVEIRA, 2011). Geralmente, os catalisadores são adicionados em pequena quantidade ao meio reacional, isto porque como não são consumidos a mesma molécula pode catalisar várias vezes. Existem duas classificações principais para os catalisadores: podendo ser divididos em

homogêneos e heterogêneos. (VIOMAR 2013).

A produção do biodiesel pode ser realizada por via catalítica ou não catalítica, dentro da via catalítica ela pode ser dividida em homogênea e heterogênea, e dentro desta classificação ela ainda se subdivide, como pode se observar na figura 3.

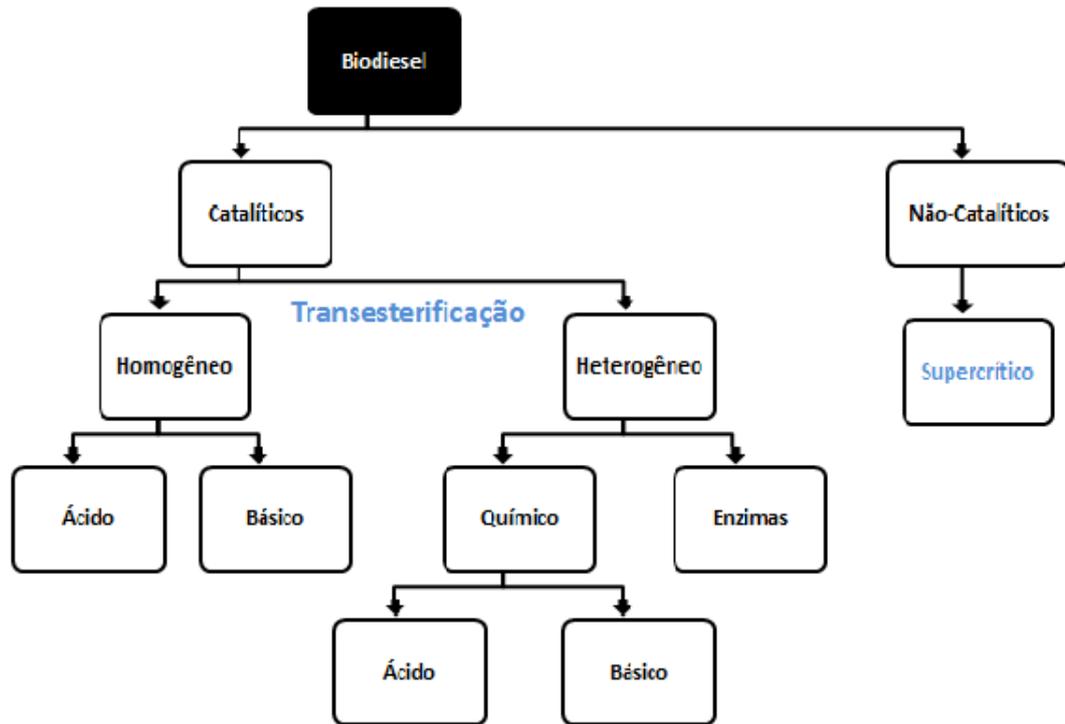


Figura 2 - Processos produtivos do biodiesel (Fonte próprio autor).

O método não catalítico supercrítico pode ser realizado utilizando craqueamento térmico ou pirólise, que consiste na conversão de uma substância em outra por meio do uso de calor, isto é, pelo aquecimento da substância, na ausência de ar ou oxigênio, a temperaturas superiores a 450 graus centígrados (WEISZ *et al.*, 1979).

Diferentemente de mistura direta, gordura pode ser objeto de pirólise para a produção de compostos de menores cadeias. A pirólise de gorduras tem sido investigada há mais de 100 anos, especialmente em países com pequenas reservas de petróleo (WOLFF *et al.*, 2008). No entanto, a produção de biodiesel utilizando catalisadores ainda é o método mais utilizado, onde se destaca a catálise homogênea básica.

3.4.3.1 Catálise homogênea

A catálise homogênea pode ser ácida ou básica, entre os catalisadores básicos os

hidróxidos de sódio e de potássio são os mais utilizados. Pois são relativamente baratos, e também muito ativos. Já os catalisadores ácidos são geralmente mais lentos, requerem temperaturas mais altas, tem um potencial corrosivo maior que a básica, produção de resíduos mais perigosos porém previne a formação de sabão. Os catalisadores ácidos homogêneos mais comuns são oxoácidos minerais e ácidos sulfônicos (MEHER et al 2006).

Na catálise homogênea alcalina são utilizados NaOH, KOH, carbonatos e os alcóxidos de sódio e potássio correspondentes, tais como metóxido de sódio, etóxido de sódio, propóxido de sódio e butóxido de sódio. Na transesterificação, os catalisadores mais empregados são os catalisadores homogêneos alcalinos, pois são mais eficientes, promovendo altos rendimentos, além de apresentarem um baixo custo e facilidade na execução das etapas envolvidas no processo. A catálise homogênea alcalina é cerca de 4000 vezes mais rápida do que a catálise ácida homogênea. Além disso, os catalisadores alcalinos também são preferidos nos processos industriais por serem menos corrosivos. (GHESTI, 2006; FERRARI, 2005).

De acordo com Knothe et al., (2006), a transesterificação atinge 99% de rendimento em quatro horas, se a temperatura da reação for de 32°C e o catalisador utilizado for o NaOH ou KOH. Em temperaturas acima de 60°C e razões molares álcool/óleo pelo menos igual a 6:1, as reações podem se completar em 1 hora, produzindo ésteres metílicos, etílicos ou butílicos a partir de óleos vegetais refinados. Os óleos brutos também podem ser transesterificados, porém os rendimentos das reações poderão ser inferiores, devido à presença de gomas e materiais de outra natureza química, presentes em quantidades variáveis nos óleos vegetais.

A catálise homogênea ácida fornece um alto rendimento de em ésteres etílicos, porem a reação é lenta, normalmente requer altas temperaturas (>100C) e mais de 3 horas para atingir a conversão. Loreto et al (2005) e Meher et al (2006) mostram que o tempo de conversão variam entre 3 a 50 horas. A temperatura é fundamental na conversão do biodiesel via catalise acida, quanto maior a temperatura de reação menor o tempo de reação.

As razões molares entre álcool e o óleo vegetal, utilizada na catálise ácida são maiores quando comparadas com a catálise básica, para se obter o mesmo rendimento de reação é necessário uma relação de 30/1 de álcool/óleo vegetal para catálise ácida em quanto para catalise básica a razão molar é de 6/1 (LORETO et al 2005).

Apesar das reações com catalisador ácido levar um longo tempo de reação e temperaturas altas, os catalisadores ácidos apresentam uma importante vantagem com respeito os catalisadores básicos, o desempenho dos catalisadores ácido não é afetado pela presenta de ácidos graxos livres (SCHULCHARDT et al 1998).

(ZHENG et al. 2006) realizou um estudo de análise econômica e verificou que o procedimento de catálise ácida necessitam de razões molares maiores entre o álcool e óleo. Enquanto a catálise básica requer uma razão molar de 6:1 a catálise ácida utiliza 30:1.

3.4.3.2 Catálise heterogênea

A catálise heterogênea, ou catálise de contato, ocorre em sistemas onde o catalisador encontra-se em uma fase distinta dos demais reagentes, geralmente sólido. Neste caso, a reação acontece na interface formada entre as fases existentes e a velocidade da reação está relacionada com a área de contato (SANTOS, 2007).

Várias pesquisas têm sido realizadas no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, básicos, ácidos e enzimáticos, para a transesterificação de óleos e gorduras, buscando as vantagens como a possibilidade de reutilização do catalisador; simplificação do processo de purificação do biodiesel, pois os catalisadores heterogêneos são facilmente removidos por um simples processo de filtração, reduzindo assim a geração de efluentes; além de evitar a formação de sabão e suportar condições extremas de reação (LOBO; FERREIRA, 2009).

Atualmente algumas classes de compostos químicos têm sido propostos como catalisadores em potencial para a produção do biodiesel e, entre estes, pode-se citar: zeólitas, óxidos inorgânicos, sais inorgânicos, compostos de coordenação, resinas trocadoras de íons, líquidos iônicos, ácidos orgânicos, bases orgânicas, hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e óxidos estruturas oriundos da calcinação de HDLs, hidroxissais lamelares e carboxilatos lamelares. Em geral, a ação catalítica destes materiais se deve a sítios ácidos de Brønsted-Lowry e/ou a sítios ácidos ou básicos de Lewis (RAMOS et al., 2011).

Resinas trocadoras de íons e zeólita do tipo H β , são exemplos de catalisadores heterogêneos ácidos de Brønsted - Lowry. Este tipo de catalisador gera prótons de sólidos que apresentam acidez capaz de protonar a carbonila de ácidos graxos e/ou acilgliceróis, levando a formação de carbocátions. Estes sofrem um ataque nucleofílico de alcoóis utilizados como agentes de esterificação e/ou transesterificação, levando a formação de monoésteres graxos (Figura 4) (CORDEIRO et al., 2011).

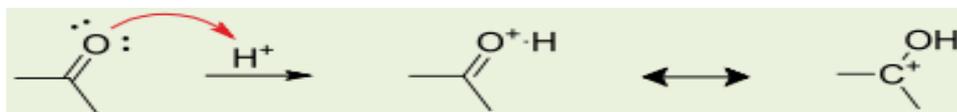


Figura 4 - Protonação do grupo carbonila de materiais graxos por um ácido de Brønsted - Lowry (CORDEIRO et al., 2011).

Catalisadores que possuem sítios ácidos de Lewis podem ser empregados em reações de esterificação de ácidos graxos, os carboxilatos de zinco e óxidos de Nióbio são exemplos deste tipo de catalisador. A Figura 5 mostra a ação de catalisadores que possuem sítios ácidos de Lewis. A carbonila dos ácidos graxos e/ou acilgliceróis são adsorvidas na superfície do catalisador devido à interação ácido-base entre par de elétrons do oxigênio carbonílico e o metal presente na estrutura do catalisador. Isto aumenta a densidade de carga positiva no carbono carbonílico, potencializando o ataque nucleofílico do álcool utilizando como agente de esterificação e/ou de transesterificação (RAMOS et al., 2011).

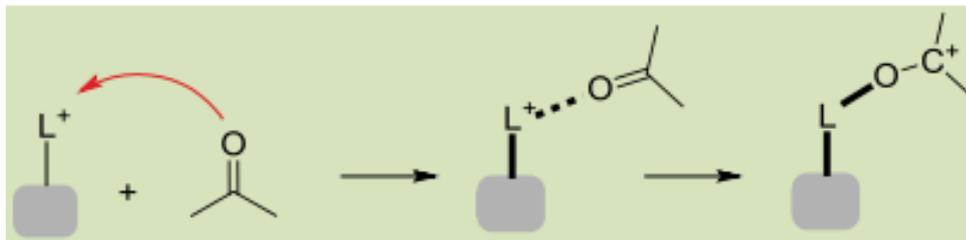


Figura 5 - Interação ácido-base entre o grupo carbonila com o sítio ácido de um catalisador de Lewis. “L” representa um sítio ácido de Lewis (RAMOS et al., 2011).

Viomar (2013), utilizando catalisador heterogêneo obtido pelo método Pecchini, em que o precursor utilizado foi um complexo amoniacal de nióbio, realizou a transesterificação utilizando óleo de soja refinado e etanol anidro em um reator artesanal, este foi fechado e submetido a temperaturas de 80, 100, 130 e 150°C por 12 horas. Após 6 horas de ensaio apenas havia na amostra ácidos carboxílicos. Realizados os testes para investigar a amostra, a autora verificou que o método utilizado para transesterificação por catalisador sólido causa a degradação térmica do óleo de soja.

Sólidos catalíticos que possuem sítios básicos de Lewis são utilizados na produção de biodiesel. Neste caso, a interação ácido-base se dá entre o sítio básico e hidrogênio da hidroxila do álcool utilizado como agente de transesterificação (Figura 6). Esta interação favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons não ligantes do oxigênio da hidroxila alcoólica sobre o carbono do grupo carbonila do éster reagente, já que há um aumento na densidade de carga negativa no oxigênio supracitado. As guanidinas são exemplos de catalisadores que possuem sítios ativos básicos (RAMOS et al., 2011).

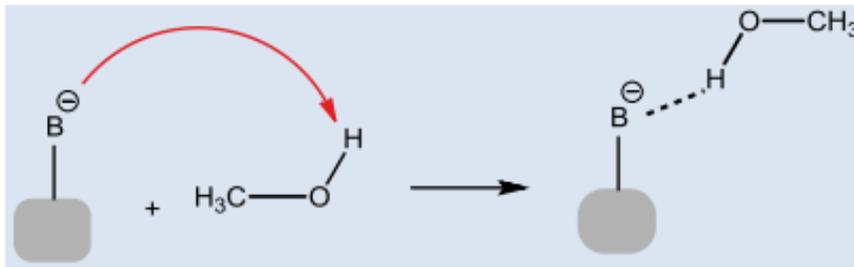


Figura 6 - Interação ácido-base entre o álcool utilizado como agente de transesterificação e o sítio básico de um catalisador de Lewis. “B” representa um básico ácido de Lewis (RAMOS et al., 2011).

No entanto, o custo de operação para recuperação de catalisadores heterogêneos ainda não possibilitaram que esse tipo de catálise supere a catálise homogênea (ABBASZAADEH et al, 2012).

3.4.3.3. *Catálise enzimática*

Embora a catálise química seja realizada industrialmente em muitos países para produção de biodiesel, devido ao seu alto rendimento, a reação apresenta algumas desvantagens como o consumo elevado de energia, dificuldade na transesterificação de gorduras com alto teor de ácido gordos livres, dificuldade de recuperação de glicerol, a remoção de sais inorgânicos e água do produto e o tratamento de águas residuais alcalinas são processos complexos e representam em custos adicionais (Ren et al., 2011). Por este motivo, os estudos enzimáticos têm recebido, nos últimos tempos, maior atenção, uma vez que a utilização de biocatalisadores permite condições moderadas de reação, síntese de ésteres alquila específicos, fácil recuperação do glicerol e a transesterificação de óleos com alto teor de ácido gordos livres (Ren et al., 2011). Posto isto, na tabela 1 podemos verificar que a catálise enzimática utilizando a lipase tem grandes vantagens quando comparada com a alcalina.

Tabela 1. Comparação entre a catálise alcalina e a catálise enzimática (utilizando lipases) para produção de biodiesel (MACEDO; MACEDO, 2004).

	Catálise alcalina	Catálise enzimática
Temperatura de reação	60 – 70°C	30 – 40°C
Ácidos gordos livres no óleo não refinado	Produtos saponificados	Ésteres metílicos
Água na matéria – prima	Interferência na reação	Sem influência
Rendimento de ésteres metílicos	Médio	Alto
Recuperação do glicerol	Difícil	Fácil

Purificação de ésteres metílicos	Lavagens consecutivas	Nenhum
Tempo de reação	60 – 90 min	40 – 60 horas

Porém, o custo de produção das lipases é consideravelmente maior que dos catalisadores químicos, representando um grande obstáculo à sua utilização. Este custo pode ser contornado através da produção de lipases de alta produtividade, seletividade e estabilidade operacional e da imobilização das mesmas, viabilizando a sua reutilização seguida em várias reações (Macedo e Macedo, 2004).

Outra grande preocupação na produção de biodiesel através de enzimas é seu tempo de reação, Hama e colaboradores 2007, encontraram um tempo de reação de 29 horas com um rendimento de 75,5% de ésteres metílico utilizando a enzima lipase imobilizada *Rhizopus oryzae* em um sistema pre-emulsinado por ultrassom. Já Kaieda et al estudaram produção de biodiesel através da metólise do óleo de soja, catalisadas pela lipase *Rhizopus oryzae*, em sistema contendo água e livres de solvente orgânico. Este processo atingiu um rendimento de conversão de 80 a 90%, com um tempo de 70 horas.

3.5 Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa do biodiesel está diretamente relacionada com o grau de insaturações dos alquilésteres presentes. Quanto maior o número de insaturações, mais susceptível a molécula está à degradação, diminuindo a qualidade e o desempenho das máquinas que operem com este tipo de combustível (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006).

A determinação da estabilidade oxidativa de uma amostra é realizada com equipamentos comerciais, tais como PetroOXY e PDSC e Rancimat.

O método PetroOXY está de acordo com a norma europeia EN 16091, trata-se de um teste rápido de oxidação em pequena escala que permite avaliar a estabilidade de armazenamento do combustível. Teste de baixo tempo de análise (normalmente menos de uma hora), sendo os resultados de fácil compressão, limpeza simples, e a operação é totalmente automática (LUNA et al., 2011).

O equipamento é formado por uma pequena câmara de ensaio fechada onde 5 mL da amostra são adicionados. A câmara então recebe um fluxo de gás oxigênio a uma pressão inicial de 700 kPa elevando a pressão interna até o limite máximo que é registrado pelo equipamento. O sistema todo é aquecido à temperatura de 140°C. Durante o processo, o consumo do oxigênio pela amostra resulta em uma oxidação acelerada, promovendo a queda

da pressão interna dentro da câmara. Neste método, a estabilidade oxidativa é diretamente proporcional para se alcançar uma queda de 10% da pressão máxima no recipiente do teste, indicando o consumo de oxigênio pela amostra, o seu período de indução é então estabelecido (NEUMANN, JEBENS, WIEBICKI, 2008).



Figura 7 - Equipamento PetroOXY (NEUMANN, JEBENS, WIEBICKI, 2008).

O método PDSC – calorimetria exploratória diferencial pressurizada é uma análise que mede a liberação de energia da reação de oxidação ao invés de qualquer produto específico de oxidação. É uma análise realizada diretamente na amostra usando fluxo de calor diferencial entre a amostra e o termopar de referência sob variação de temperatura e pressão (DUNN, 2006).

A técnica PDSC tem vantagens em relação ao Rancimat, pois é uma análise que apresenta boa sensibilidade, uso de pequena quantidade de amostra, menor tempo de análises; além de ter alta reprodutibilidade, podendo ser aplicada em óleos com baixa ou alta estabilidade oxidativa (KODALI, 2005).

Utiliza-se uma célula de pressão acoplada ao equipamento de análise, onde empregando altas pressões inibe a taxa de volatilização da amostra, elevando seu ponto de ebulição e saturação da fase líquida com o oxigênio, o que permite o aumento da interação do gás oxidante com a amostra. Os parâmetros determinados na avaliação da estabilidade oxidativa, por meio desta técnica, podem ser obtidos tanto utilizando o modo isotérmico quanto não isotérmico. No modo isotérmico, determina-se o tempo de indução oxidativo; enquanto no não isotérmico é encontrada a temperatura de oxidação (EPAMINONDAS, 2009).

O método Rancimat desenvolvido pela Metrohm é aceito como padrão na norma EN 14112 para análise da estabilidade oxidativa do biodiesel, com valor mínimo de tempo de indução de 6h. Rancimat é um equipamento que simula em condições extremas os dois principais parâmetros que afetam a estabilidade a oxidação do biodiesel, que são a ação das temperaturas elevadas e a presença de oxigênio (OLIVEIRA, 2012).

A oxidação é induzida pela passagem de ar pela amostra, mantida à temperatura constante de 110°C. Os produtos voláteis da reação são transportados pelo fluxo de ar para outro recipiente contendo água deionizada, onde a presença dos ácidos orgânicos é detectada pelo aumento da condutividade no sistema, o que vai gerar uma curva de condutividade elétrica versus tempo, determinando o tempo de indução pela elevação abrupta da condutividade (FATTAH et al., 2014).

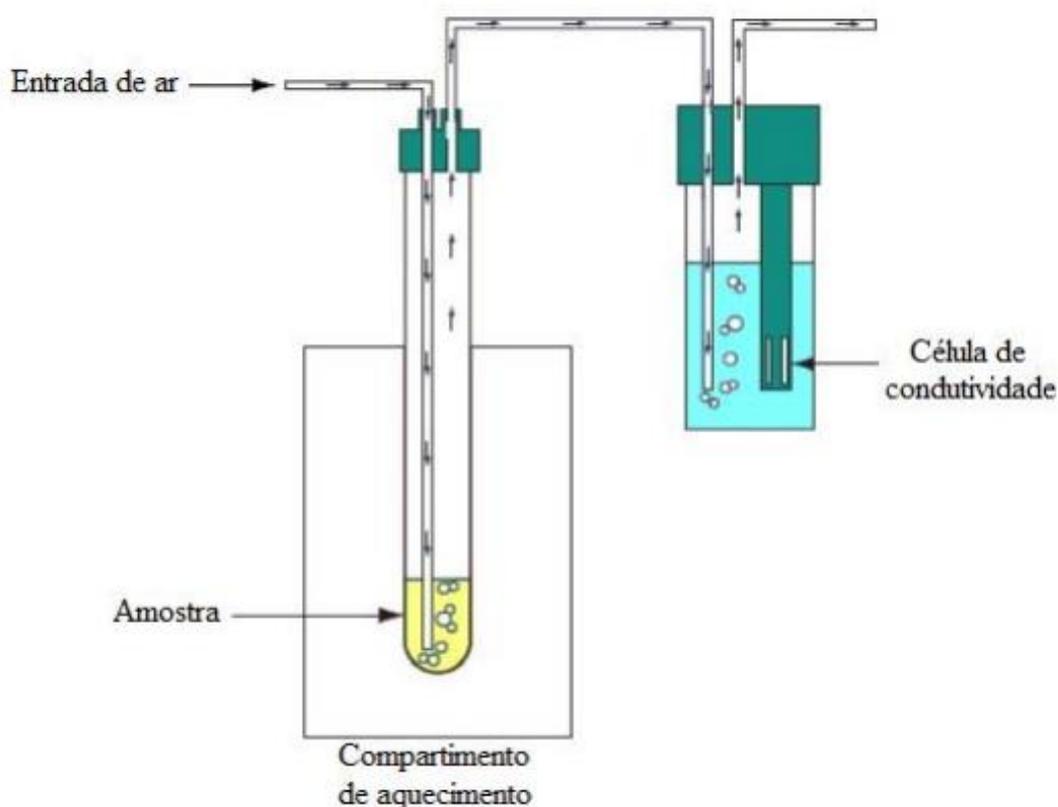


Figura 8 - Representação esquemática do funcionamento do Rancimat (JAIN; SHARMA, 2010).

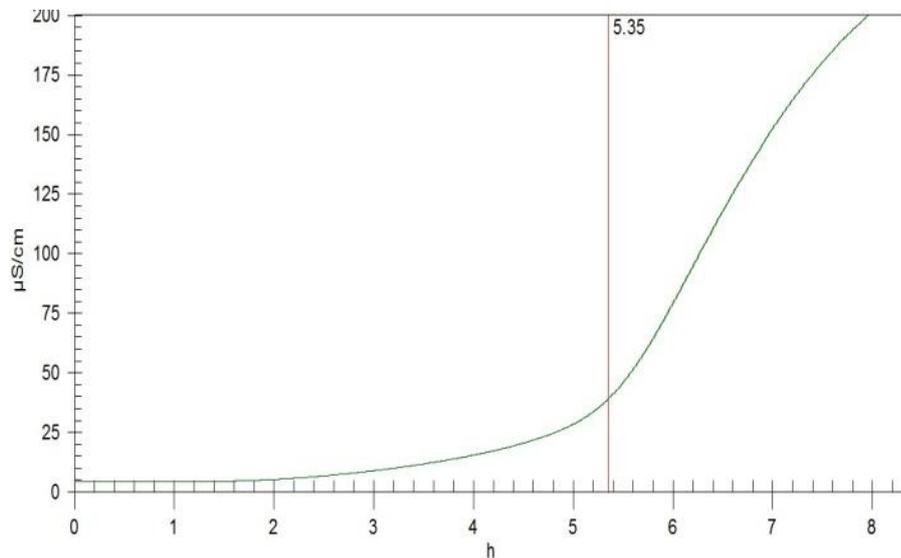


Figura 9 - Curva de condutividade elétrica versus tempo obtida pelo Rancimat (Fonte próprio autor).

A curva determinada pelo equipamento (figura 9) possui duas regiões distintas: antes do período de indução, onde ocorre de forma lenta a oxidação e após o período de indução, onde há um aumento brusco da condutividade, havendo a formação de ácidos carboxílicos voláteis. A partir da interseção das retas tangentes à curva permitirá determinar o tempo de indução, que indica o tempo em horas em que o óleo resiste ao processo de oxidação (MATOS, 2013).

Santos (2010) avaliou a estabilidade oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino sem adição de antioxidantes, ao comparar os resultados obtidos a autora verificou que o biodiesel de dendê é o que apresenta maior tempo de indução (OIT) à 110°C de 17,47 horas, seguido pelo biodiesel de sebo bovino com OIT à 110°C de 7,53 horas, fato que não era esperado, pois B100 de sebo possui menos compostos insaturados, no entanto ao comparar a composição destes, foi constatado que o dendê possui compostos poli-insaturados, com duplas conjugadas, que são termodinamicamente mais estáveis do que as dos dienos isolados, por isso o OIT do dendê foi superior.

Para o biodiesel de girassol e algodão Santos (2010) obteve tempo de indução a 110°C de 2,88 horas e 2,93 horas, respectivamente. Observa-se que o OIT destes são bem próximo, a autora atribui este fato a similaridade na composição destes, pois ambos possuem alto teor de compostos insaturados, justificando a baixa estabilidade de ambos.

Melo (2010) determinou estabilidade oxidativa do biodiesel derivado do Mamão (*Carica papaya L.*), o tempo de indução obtido para o biodiesel metílico foi superior a 25 horas e neste período não houve nenhuma variação súbita de condutividade elétrica até 200

$\mu\text{S cm}^{-1}$ como indicado na norma. O resultado demonstrou uma estabilidade oxidativa acentuada tendo em vista que o tempo de indução obtido foi muito superior ao limite de mínimo de 6h recomendado pela ANP. O autor ressalta que este resultado está de acordo com o esperado para este material, pois possui uma composição em ácidos graxos monoinsaturados muito superiores aos óleos vegetais alimentícios convencionais como soja, girassol, colza, milho entre outros que possuem elevado teor de ácidos graxos di-insaturados; e que por esta razão, não originam biodieseis com estabilidade oxidativa recomendada pela ANP, sendo necessária a adição de antioxidantes.

A estabilidade oxidativa de biodiesel de pinhão manso, obtido a partir de diferentes processos de purificação foi analisada por Cordeiro (2013), as vias de purificação utilizadas foram três úmidas com processos de secagem diferente (em estufa a vácuo, em estufa convencional e com sulfato de sódio anidro) e uma via seca (purificação com adsorvente silicato de magnésio). Utilizou como matéria prima uma safra recente e outra de dois anos. O biodiesel foi obtido através de transesterificação etílica, utilizando catálise alcalina. As amostras de biodiesel que apresentaram melhor estabilidade oxidativa, foram as da matéria prima recente e purificação úmida com secagem química utilizando sulfato de sódio anidro, e secagem com estufa a vácuo, as quais obtiveram estabilidade oxidativa de 6 horas no Rancimat no tempo de estocagem de 0 dias. Em relação às amostras de safra de dois anos, nenhuma amostra alcançou tempo de indução de 6 horas. Demonstrando que o tempo de estocagem das sementes interfere para obtenção de um biodiesel com melhor estabilidade oxidativa.

3.6 Antioxidantes

Com a finalidade de inibir ou retardar a oxidação de óleos, gorduras, podendo aumentar a estabilidade dos biocombustíveis mantendo suas propriedades por um maior período, são empregados compostos químicos conhecidos como antioxidantes que podem ser sintéticas ou naturais (DINKOV, 2009; BORSATO, 2010).

A grande maioria dos antioxidantes doa um átomo de hidrogênio para os radicais livres que são formados durante a iniciação ou propagação da reação, reduzindo o tempo para que ocorra o processo oxidativo tal como pode ser observado na figura 10 (ANGELO; JORGE, 2008).



Onde:

$\text{ROO} \bullet$ e $\text{R} \bullet$: Radicais Livres

AH : Antioxidantes

$\text{A} \bullet$: Radical Inerente

Figura 10 - Mecanismo de ação dos antioxidantes (ROCHA, 2008).

Os antioxidantes sintéticos mais utilizados para o aumento da estabilidade do biodiesel são aqueles que apresentam em sua estrutura aminas aromáticas e fenóis, como o 3,5-di-tertbutil-4-hidroxitolueno (BHT), 2,3-tertbutil-4-metil-metoxifenol (BHA), 3,4,5-ácido trihidroxibenzóico-propil galato (PG) e tertbutil-hidroquinona (TBHQ). As suas estruturas podem ser visualizadas na figura 11.

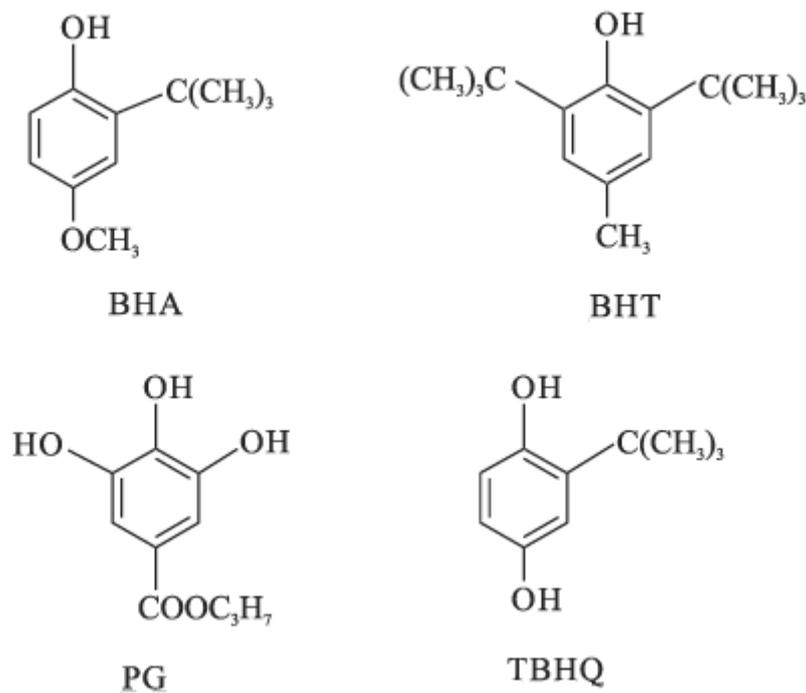


Figura 11 - Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos BHA, BHT, PG e TBHQ (Fonte próprio autor).

Dentre eles, o BHA e BHT são substâncias nocivas à saúde que estão presentes em

alimentos e cosméticos amplamente utilizados na indústria. Estudos realizados pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) tem demonstrado a possibilidade de estes antioxidantes apresentarem efeito carcinogênico em animais e possivelmente em humanos.

Resultados concluíram que o uso de BHA combinado com outros componentes, induz modificações no DNA, iniciando a mutagênese, sendo este classificado como possivelmente carcinogênico de acordo com a IARC.

O BHT apesar de apresentar mesmo comportamento que o BHA quando combinado com outros componentes, não se classifica como carcinogênico para humanos, de acordo com a IARC. Pois as evidências são limitadas e os resultados dos experimentos com animais não oferecem bases suficientes para tais conclusões (BHA... 2016; BOTTERWECK, 2000).

O TBHQ costuma estar presente na maioria dos alimentos processados, considerado o melhor antioxidante para óleos de frituras, pois resiste ao calor e proporciona uma excelente estabilidade para os produtos acabados (DZIEZAC, 1986).

O uso destes antioxidantes em alimentos é limitado em vários países, visto que há possibilidade de causarem efeitos indesejáveis para saúde humana. O TBHQ não é permitido no Canadá e na Comunidade Econômica Europeia. No Brasil, o uso destes antioxidantes é controlado pelo Ministério da Saúde que limita 200 mg.kg^{-1} para o BHA e o TBHQ, e 100 mg.kg^{-1} para o BHT mg.kg^{-1} , como concentrações máximas permitidas. Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o BHA e BHT são permitidos nas embalagens para alimentos (REISCHE, 2002).

De acordo com JAIN e SHARMA (2010), a eficácia de diferentes antioxidantes para o melhoramento da estabilidade de oxidação do biodiesel, é relatada com concentrações que variam entre 200 e 7000 ppm. Em geral, o TBHQ e o Pirogalol (PY) apresentaram os melhores resultados, sendo que os antioxidantes sintéticos sempre tiveram melhor desempenho do que os naturais (SOUZA, 2014).

Ferrari e Souza (2009), estudando a avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes, obtiveram melhores resultados de tempo de indução com antioxidante com 0,5% de TBHQ, chegando a 6 horas e 30 minutos; já os antioxidantes de BHA e BHT não elevaram o período de indução de 6 horas. Sendo o mais indicado para utilização de TBHQ em ésteres etílicos de óleo de girassol.

Autores como Ileri e Kocar (2014) realizaram uma Investigação experimental do efeito de aditivos antioxidantes sobre as emissões de NOx de um motor diesel com biodiesel de soja B20, onde o tempo de indução aumentou com adição de antioxidantes TBHQ, BHA e EHN com uma concentração de 1000 ppm. Sendo que o melhor desempenho de aumento da

estabilidade de oxidação foi o TBHQ com 38,7 horas. Já estabilidade à oxidação de BHA foi de 24,8 horas respectivamente o EHN foi o menos eficaz em comparação com biocombustível B20 sem antioxidante.

Os antioxidantes naturais como, por exemplo, o tanino, ácido cítrico, vitamina E, vitamina D e cafeína são moléculas que estão presentes em pequenas quantidades nos alimentos e são capazes de diminuir a velocidade das reações de oxidação dos compostos lipídicos. São encontrados em grande variedade de frutas, vegetais, cereais e especiarias (SOARES, 2002).

3.6.1 Tanino

Os antioxidantes naturais são encontrados em plantas na forma de compostos fenólicos (flavonoides, ácidos, álcoois, estilbenos, tocoferóis, tocotrienóis), ácido ascórbico e carotenoides.

Os taninos são compostos fenólicos presentes na maioria das plantas, que podem ter sua concentração variando de acordo com os tecidos vegetais, bem como em função da idade e tamanho da planta, da parte coletada, da época ou, ainda, do local de coleta (MONTEIRO et al., 2005).

Existem dois grupos principais de tanino, com as estruturas muito diferentes entre si, embora todos tenham molécula poli-hidroxifenóis ou seus derivados (BATTESTIN et al., 2004). Os pertencentes ao primeiro grupo são denominados taninos hidrolisáveis e incluem os galitaninos e os elagitaninos, polímeros derivados dos ácidos gálico e elágico (figura 12). Este grupo de taninos pode ser detectado em elevadas concentrações principalmente em madeiras, cascas de árvores, folhas e galhos (MUELLER-HARVEY, 2001).

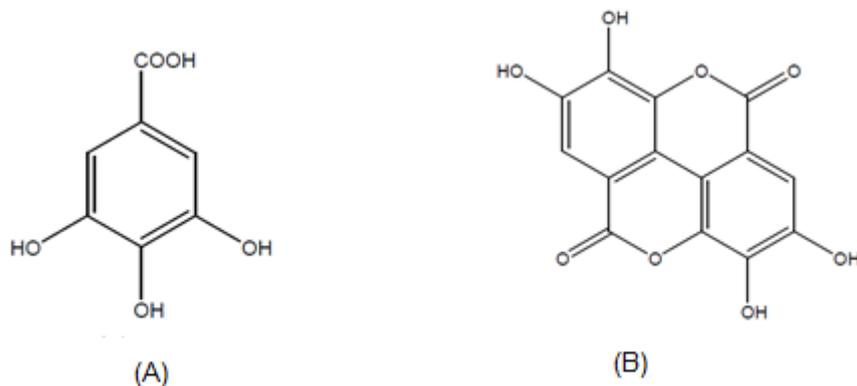


Figura 12 - Estrutura química do tanino ácido gálico (A) e ácido elágico (B) (Fonte próprio autor).

Segundo Schofield et al., (2001) O segundo tipo de tanino envolve os condensados os quais quimicamente compreendem um grupo de polihidroxi-flavan-3-ol e apresentam uma estrutura semelhante aos flavonoides, com coloração variando do vermelho ao marrom conforme mostra a figura 13.

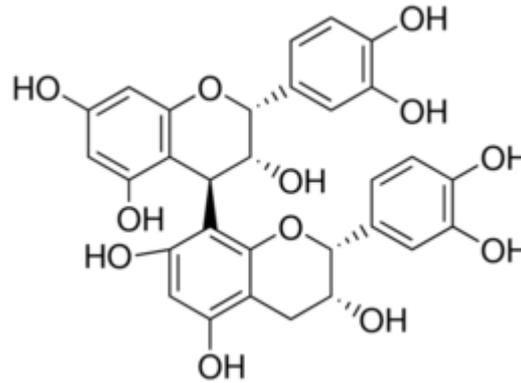


Figura 13 - Estrutura química da procianidina, um exemplo de tanino condensado (Fonte próprio autor).

Os taninos condensados estão presentes em diversos produtos de origem vegetal, o que confere às frutas, hortaliças e condimentos um alto valor nutritivo e boas propriedades terapêuticas. Autores como Lachman et al., (2010); Zhang et al., (2010), demonstram que um grande número de fontes vegetais biossintetizam compostos que possuem atividade antioxidante e podem ser utilizados como uma fonte natural de substâncias que possuem a capacidade de sequestrar os radicais livres.

Segundo (BATTESTIN et al., 2004) conteúdo de taninos nas plantas pode variar de acordo com as condições climáticas e geográficas, além de elas poderem apresentar uma composição química variada, sendo muitas vezes pouco conhecida. Bernardes et al 2011, mostra na tabela 2, os teores de taninos condensados e hidrolisáveis encontrados durante a análise dos frutos inteiros (inclui casca e semente), e das cascas dos frutos de aroeira.

Amostras	Taninos condensados (%)	Taninos hidrolisáveis (%)
Fruto de aroeira	2,70	Não detectáveis
Casca do fruto de aroeira	2,54	Não detectáveis

Tabela 2: Dados obtidos nas análises de taninos condensados e taninos hidrolisáveis dos frutos e cascas de aroeira (Bernardes et al 2011).

Ainda o autor constatou baixo teor de fenóis das cascas dos frutos de aroeira. Um fator responsável por essa baixa concentração pode ser a metodologia de extração, que é um fator limitante para a observação do conteúdo fenólico das plantas (AGOSTINI-COSTA et al., 2003). Podendo justificar seu uso popular como antioxidante e possível alimento funcional.

Silva (2015) avaliou a atividade do antioxidante natural tanino, no controle do processo oxidativo do biodiesel de soja metílico. Para adicionar o tanino ao biodiesel, primeiramente o mesmo foi dissolvido em n-butildietanolamina (BDEA), monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) e hidropropilamina (HPA), nas concentrações de 0, 100, 200, 300 e 500 ppm. As concentrações de tanino foram de 0 ou 300 ppm, a escolha desta concentração é devido aos bons resultados que pode-se obter mesmo em baixa concentração deste antioxidante.

3.6.2 *Ácido cítrico*

O ácido cítrico ou citrato de hidrogênio, de nome oficial ácido 2-hidroxi- 1,2,3-propanotricarboxílico, é um ácido orgânico fraco, que pode ser encontrado nos citrinos. É um ácido orgânico tricarboxílico presente na maioria das frutas, sobretudo em cítricos como o limão e a laranja. Sua fórmula química é $C_6H_8O_7$ (DE PAOLI 2008).

O ácido cítrico é comercializado como anidro monohidratado e como sal sódico. Na indústria alimentícia é usado como aditivo (acidulante e antioxidante) na fabricação de refrigerantes, sobremesas, conservas de frutas, geleias, doces e vinhos. Previne a turbidez, auxilia na retenção da carbonatação, potencializa os conservantes, confere sabor frutal

característico, prolonga a estabilidade, reduz alterações de cor, realça os aromas e tampona o meio (FIORUCCI, SOARES, CAVALHEIRO 2002).

O ácido cítrico vem sendo estudado por diversos autores como Santos (2012), onde é empregado o ácido cítrico com ácido ascórbico como antioxidantes no biodiesel de soja já que sua temperatura inicial de decomposição térmica é maior que 110°C, onde pode realizar medidas de antioxidação através método rancimat.

Segundo Pokorný (2007), os antioxidantes secundários contribuem para retardar a autoxidação por mecanismos de ação diferentes dos antioxidantes primários. Nesta categoria, encontram-se:

*Agentes quelantes (ou desativadores de metais): complexam íons metálicos, principalmente cobre e ferro, que catalisam a oxidação do biodiesel. Um par de elétrons não compartilhado na sua estrutura molecular promove ação de complexação. Os mais comuns são ácido cítrico e seus sais, fosfatos e sais de ácido etileno diamino tetra acético (EDTA)

* Removedores de oxigênio: capturam o oxigênio presente no sistema reacional por meio de reações químicas estáveis, impedindo a atuação de peróxidos e hidroperóxidos como propagadores da autoxidação

* Sinergistas: são substâncias com pouca ou nenhuma atividade antioxidante. Podem aumentar a atividade dos antioxidantes primários quando usados em combinação adequada com eles, sendo o ácido cítrico o mais conhecido. Alguns antioxidantes primários, quando usados em combinação, podem atuar sinergicamente.

Silva (2011) estudou os efeitos dos metais cobre, ferro, zinco, manganês, níquel, cobalto e cromo, e ligas metálicas (aços inox – 22 Cr, 316 e 316L – e aços-carbono – N80, P110 e 516) sobre a estabilidade oxidativa de dois biodiesel de soja, puro e em misturas com antioxidantes. Foram utilizados quatro antioxidantes comerciais: A - bifenólico, B - fenólico, C - hidroquinona + ácido cítrico e D – amina + fenol. A estabilidade oxidativa do biodiesel IVIG (Instituto Virtual Internacional de Mudanças Globais) sem adição de antioxidante foi de 0,17 h, e o biodiesel - Candeias sem antioxidante 4,96 h. Dentre os antioxidantes avaliados, o C foi o que mais atuou no biodiesel Candeias com 13,80 h, enquanto o desempenho do D foi maior no biodiesel IVIG com 10,82h.

Com base nos resultados obtidos, pode-se dizer que a atuação de cada antioxidante é função da composição química do biodiesel, assim como da estrutura química do princípio ativo de cada antioxidante utilizado.

Com relação aos efeitos dos metais sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel Silva (2011), observou que dos metais utilizados, o cobre foi o que provocou um maior decréscimo

da estabilidade oxidativa, seguido do ferro e do cromo. Níquel e zinco apresentaram uma baixa atividade catalítica nas soluções. Em relação aos aços, percebe-se que as superfícies metálicas atuaram sobre o biodiesel e que o 316L foi o mais adequado para ambos os biodieseis. Os antioxidantes com estruturas bifenólica e fenólica foram eficientes sobre o contato do biodiesel com as superfícies metálicas. De um modo geral, os antioxidantes comerciais não atuaram de forma efetiva sobre os contaminantes metálicos.

3.6.3 Vitamina D

A vitamina D, é considerada um nutriente, que pode ser obtido através de via endógena ou por exógena. Por sua estrutura química ser semelhante aos hormônios esteroides (SCURACHIO, 2015). Na figura 14 esta apresentada as estruturas químicas da vitamina D.

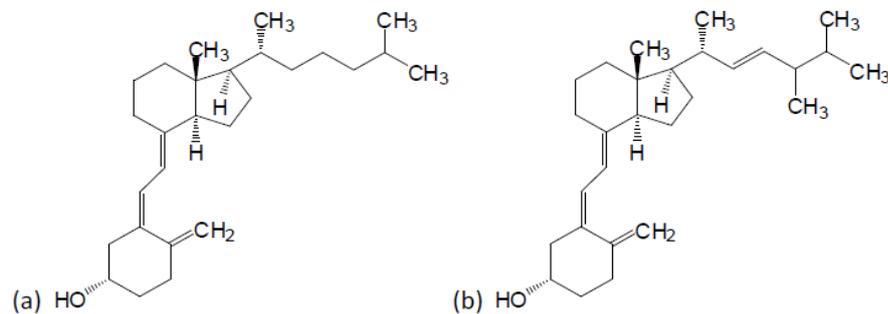


Figura 14 - Estrutura química da vitamina D (a) D₃ - colecalciferol e (b) D₂- ergocalciferol (Fonte próprio autor)

Ambos os compostos são usados na forma sintética para fortificação de alimentos. O colecalciferol é formado na pele humana mediante a exposição de luz solar, já o ergocalciferol é uma forma exclusivamente sintética da vitamina D, a qual é formada pela irradiação comercial do fitoesterol (um esterol vegetal), com luz ultra violeta (DAMODARAN, PARKIN, VENNEMA, 2010; SCURACHIO 2015).

A vitamina D é suscetível à degradação pela luz, em fortificação de alimentos lácteos a degradação ocorre em embalagens de leite de vidro, durante o armazenamento. Assim como outros componentes solúveis na gordura insaturada de alimentos, os compostos da vitamina D são sensíveis à degradação oxidativa (DAMODARAN, PARKIN, VENNEMA, 2010).

3.6.4 Vitamina E

Alguns nutrientes essenciais como a vitamina E podem atacar diretamente os radicais de oxigênio. A vitamina E (alfa-tocoferol) é o maior antioxidante lipossolúvel presente em todas as membranas celulares e, portanto, atua na proteção contra a lipoperoxidação (KAY et al., 1986). Ela pode reagir diretamente com uma variedade de oxiradicais, como o superóxido, a hidroxila, etc., e também com o oxigênio singlet (MACHLIN, BENDICH, 1987).

Primeiramente, o alfa-tocoferol inativo reage com o oxigênio singlet e poderia, portanto, proteger a membrana contra essa espécie. Durante a sua ação antioxidante (destruindo a cadeia de lipoperoxidação) nas membranas, o alfa-tocoferol é consumido e convertido em forma de radical. A vitamina E pode também proteger contra a peroxidação modificando a estrutura da membrana (HALLIWELL, GUTTERIDGE, 1989).

Desse modo, o principal papel biológico da vitamina E é bloquear a sucessão de reações que ocorrem durante o processo de oxidação lipídica, preservando a membrana celular, impedindo a deterioração lipídica e, conseqüentemente, a formação de hidroperóxidos. A vitamina E atua no organismo como um excelente antioxidante interruptor de cadeia, que previne a propagação dos danos causados pelos radicais livres nas membranas biológicas (CATANIA; BARROS; FERREIRA, 2009; SHILS et al., 2009).

O α -tocoferol é conhecido como a Vitamina E, sendo o β , γ e δ -tocoferol seus isômeros. Evans et al. (2002), demonstraram que a concentração para inibir a oxidação do óleo de soja foi de 100 ppm do α -tocoferol e valores maiores do que 300 ppm de γ -tocoferol, sendo que para o δ -tocoferol, não foi obtido uma concentração ótima para aumentar a estabilidade oxidativa do óleo de soja.

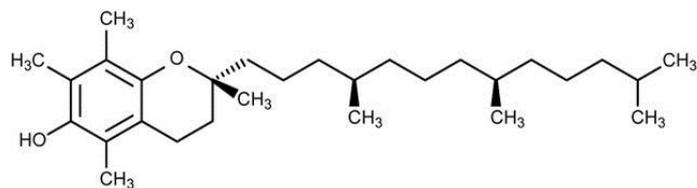


Figura 15 - Estrutura química do α -tocoferol (Fonte próprio autor)

Dunn (2002) avaliou a eficácia de um antioxidante natural, o α -tocoferol, adicionado ao biodiesel. Neste estudo verificou o efeito da oxidação do biodiesel comercial (B100) produzido a partir de óleo de soja acrescentado de 2000 ppm de TBHQ e o α -tocoferol.

Berbel (2015) utilizou a vitamina E como antioxidante natural no biodiesel de girassol, justificou esta escolha devido este estar presente nos óleos vegetais, às concentrações utilizadas 7, 8 e 9% (m/m), foram determinadas com base na cromatografia gasosa do óleo de

girassol. Utilizou também as concentrações 500, 1000 e 1500 ppm.

3.6.5 Cafeína

A cafeína é um alcalóide farmacologicamente ativo, pertencente ao grupo das xantinas conforme mostra a figura 16. Ela é inodora e possui sabor amargo bastante característico, contribuindo com uma nota de amargor importante para o sabor e aroma da bebida do café (TRUGO, 1984).

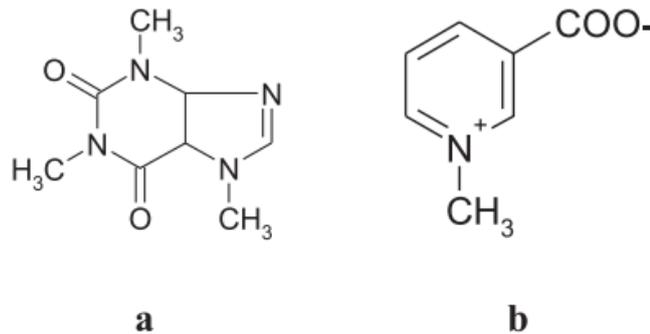


Figura 16 - Estrutura química da cafeína (a) e trigonelina (b) (Fonte próprio autor).

A trigonelina é uma N-metil betaína, importante para o sabor e aroma do café. Ela contribui para o aroma por meio da formação de produtos de degradação durante a torra e, entre esses produtos, estão as piridinas e o N-metilpirro (MOREIRA, 1999). Durante a torrefação, a trigonelina sofre desmetilação para formar a niacina, em quantidades que podem chegar próximo a 20 mg 100 g⁻¹ de café torrado (MONTEIRO, TRUGO 2005).

Os compostos fenólicos são conhecidos por suas características antioxidantes *in vitro*; entre eles figuram os ácidos clorogênicos (ACG), que são considerados os mais importantes e os que se apresentam em maior quantidade no café (figura 17).

Atualmente, de acordo com a sistematização de Clifford (1985), podemos dizer que os ácidos clorogênicos são um conjunto de cinco grupos principais de compostos fenólicos e seus isômeros formados, principalmente, pela esterificação do ácido químico com um dos seguintes ácidos derivados do ácido cinâmico: o ácido cafeico, o ferúlico, ou o p-cumárico. Estes grupos são ácidos cafeoilquínicos, com três isômeros principais (3, 4, 5); os ácidos dicafeoilquínicos, cujos isômeros principais são 3,4; 3,5; 4,5; ácidos feruloilquínicos (3, 4, 5), ácidos p-cumaroilquínicos, e os ácidos cafeoilferuloilquínicos.

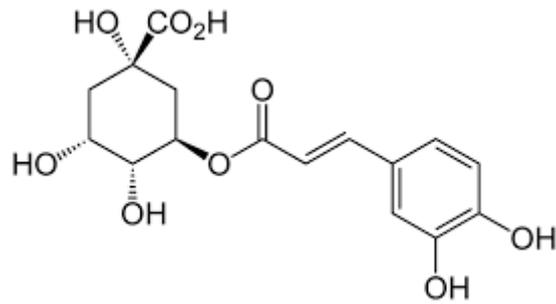


Figura 17 - Estrutura molecular do ácido clorogênico (Fonte próprio autor).

Durante a torrefação, os ácidos clorogênicos são progressivamente degradados, contribuindo amplamente para a formação do aroma e sabor final da bebida e outros produtos do café torrado podendo ocorrer perdas de até 90% do conteúdo inicial de ácidos clorogênicos após torrefação severa dos grãos (TRUGO et al., 1991).

Estudos do departamento de Bioquímica da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) demonstraram que o café como bebida é a que tem maior capacidade antioxidante disparado. De acordo com a Nutricionista /Coordenadora de Projetos da ABIC (Associação Brasileira da Indústria de Café) Mônica Pinto, ‘’Nos últimos anos tem sido descobertos no café inúmeros compostos, do grupo dos polifenóis, com ação antioxidante. Isto significa que têm um conjunto de benefícios para o organismo, neutralizando a ação dos radicais livres. Na prática, ajudam a retardar o envelhecimento das células e podem contribuir para a prevenção de problemas de saúde como as doenças cardiovasculares e o cancro’’, acrescentou.

A empresa Delta Cafés tem um projeto inovador para reaproveitamento da borra de café o qual investiga a sua reutilização energética e possível reaproveitamento para a extração de óleos essenciais para a produção de biodiesel, indústria de produtos naturais, e também antioxidantes, já que muitos dos produtos anticelulíticos e de beleza têm como componente ativa a cafeína.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Produção do Biodiesel

A matéria prima utilizada para a obtenção do biodiesel foi o óleo de soja in natura, cedido pela empresa Agroindustrial Cooperativa – COAMO da cidade Campo Mourão - PR. O biodiesel foi obtido a partir de uma rota de transesterificação do óleo de soja em metanol na razão molar 1:6, utilizando o hidróxido de potássio como catalisador na proporção de 3,5% (m/m) em relação à quantidade de óleo (SHARMA et al., 2008).

Primeiramente o óleo de soja foi aquecido a 60°C em um balão de fundo redondo com três bocas, ao qual foi acoplado um termômetro, um condensador e um funil para adição dos demais reagentes.

Em um béquer, foi aquecida a 40°C uma mistura de metanol com hidróxido de potássio. O metanol já contendo o catalisador foi adicionado ao óleo aquecido onde se deixou reagir por 60 minutos sob agitação magnética e temperatura de 60°C.

Após a agitação foi transferido o conteúdo para um funil de decantação por 24h onde foi feita a separação física do glicerol (fase inferior) do biodiesel (fase superior).



Figura 18 – Aparato para a reação de transesterificação do biodiesel (Fonte próprio autor).

4.2. Purificação do Biodiesel

Após a separação de fases foi feita a purificação do biodiesel que consiste basicamente de duas etapas: separação de fases e lavagem. Durante essa etapa, foram removidas impurezas, como resíduos do glicerol, metanol, ácidos graxos e sabões formados durante a reação.

O método mais simples de se fazer a purificação é a lavagem com água. Praticamente todas as impurezas do biodiesel são solúveis em água, e o biodiesel é muito pouco solúvel nela.

Foram realizadas três lavagens de 300 mL cada; a primeira foi uma solução 0,5% (v/v) de HCl adicionado ao biodiesel sob agitação e posteriormente separada. O mesmo procedimento foi realizado em seguida com uma solução saturada de NaCl e depois com água destilada.

4.3. Secagem do biodiesel

Feito a purificação do biodiesel aplicaram-se processos de secagem diferentes a fim de observar qual deles é mais eficiente de modo a não comprometer a qualidade da matéria prima. Utilizaram-se dois métodos diferentes: utilização de secantes e aquecimento do biodiesel sob agitação.

O sal utilizado foi Sulfato de magnésio ($MgSO_4$), o qual foi seco por 1h a 100 °C; em seguida, adicionou-se 10% da massa de óleo em sal. Transcorrido o tempo de 24h filtrou-se com papel de filtro.

O aquecimento do biodiesel foi realizado em diferentes temperaturas 80, 90, 100 e 110°C sob agitação em tempo que variaram de 15 minutos às 2h.

Ao fim das etapas analisaram-se o teor de umidade de todas as amostras.

4.4. Caracterização do Biodiesel

Na Europa, as especificações físico-químicas de qualidade para o biodiesel estão definidas na norma EN 14214. Nos Estados Unidos estas são regulamentadas pela norma ASTM D6751, enquanto no Brasil o mesmo é feito através da Resolução nº 45 de 25/08/2014 da ANP.

4.4.1 Teor de éster

O teor de éster foi determinado a partir de um aparelho Analisador de Combustível – ERASPEC, seguindo a norma EN 14103. Cujas porcentagem mínima exigida de éster é de 96,5% (m/m).

4.4.2 Massa específica

A determinação da massa específica de acordo com o método NBR 7148 foi determinada a 20°C utilizando um densímetro de vidro com haste graduada que varia entre 0,800 a 0,900 g.cm⁻³; o ensaio foi realizado por meio da imersão deste densímetro em uma proveta de 500 mL contendo a amostra do combustível.

Caso a temperatura ambiente seja diferente de 20°C o valor da densidade encontrado deve ser corrigido, com o auxílio de uma tabela de conversão, obtendo assim, a densidade do combustível à 20°C (ANP, 2015).

4.4.3 Cor e aspecto visual

As análises foram realizadas adicionando 50 mL de biodiesel em uma proveta de vidro observando atentamente quanto à presença de impurezas, e/ou água no fundo do recipiente e a coloração amarela escura do produto (ANP, 2015).

4.4.4 Potencial hidrogeniônico (pH)

A medida foi realizada com fita indicadora de pH, inserindo esta na amostra durante 30 segundos; posteriormente, a coloração formada foi comparada com as cores características de cada faixa de pH impressas na embalagem do produto (ANP, 2015).

4.4.5 Índice de acidez

O índice de acidez foi realizado de acordo com o método ASTM D664. Uma massa de 2g de biodiesel foi pesada e transferida para um erlenmeyer de 125 mL. Adicionou-se 25 mL de uma solução éter-álcool etílico (2:1) (m/m) e agitou-se; em seguida, foram adicionados 2

gotas de fenofaleína e titulou-se a mistura com NaOH a $0,1 \text{ molL}^{-1}$.

4.4.6 Teor de umidade

Para a realização do teste de umidade do biodiesel usou-se o aparelho Karl Fisher. Inicialmente foram pesados certa quantidade de amostra de biodiesel metílico de soja em uma seringa propicia para Karl Fisher. Em seguida injetou a seringa com a amostra dentro da solução padrão utilizada para este tipo de análise e determinou-se o teor de umidade da amostra. Como base foi utilizada a norma ASTM D6304.

4.4.7 Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor foi realizado através do equipamento PENSKY-MARTENS – modelo PENSKY-MARTENS, como mostra a figura 19, juntamente com um termômetro com escala de 0 a 200°C .

Inicialmente, a cuba de cobre é completada com a amostra de biodiesel até a marca de referência e a temperatura é elevada sobre agitação constante. A cada 1°C , aplica-se a chama, quando houver o primeiro “lampejo”, evidenciada por uma pequena chama levantada através do orifício da cuba tem-se o ponto de fulgor. A determinação do ponto de fulgor foi baseado no método ASTM D93.



Figura 19 - Aparelho utilizado para a medida de ponto de fulgor (GALLINA, 2011).

4.4.8 Estabilidade oxidativa

O teste de estabilidade oxidativa constitui em determinar a oxidação das amostras com e sem a presença de substâncias antioxidantes. A estabilidade à oxidação foi medida no aparelho Rancimat, da marca METROHM, modelo 873, segundo a norma EN 14112, utilizando amostras de 3g de biodiesel as quais foram analisadas sob aquecimento a temperatura de 110 °C e fluxo de ar constante de 10Lh⁻¹ durante 6h. Cada ensaio foi realizado em triplicata para a obtenção dos tempos de indução.

4.5 Determinação das concentrações de antioxidantes

Ao biodiesel de soja foram adicionados antioxidantes a fim de avaliar sua eficiência quanto à estabilidade oxidativa. Sendo esses antioxidantes a cafeína, vitamina D, vitamina E, o tanino, ácido cítrico e o BHT. Serão adicionadas diretamente na amostra de biodiesel a 250, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000 e 10000 ppm para cada antioxidante para posterior análise no Rancimat.

4.6 Estudo cinético

A partir das curvas de estabilidade oxidativa foi realizado um estudo cinético a fim de encontrar a ordem de reação, a constante de velocidade e a energia de ativação para a concentração de antioxidantes mais eficientes. Os dados cinéticos foram determinados para as temperaturas de 80, 90, 100, 110 e 120 °C.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização do biodiesel

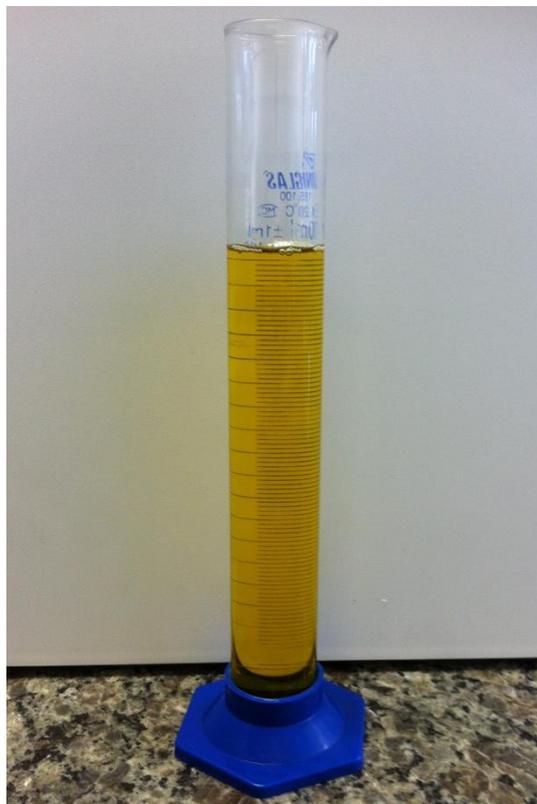
Os resultados obtidos da caracterização do biodiesel encontram-se na tabela 3. Os resultados demonstram que a amostra preparada por transesterificação está em conformidade com as especificações da ANP, sugerindo que este biodiesel pode ser utilizado como biocombustível.

Tabela 3. Caracterização físico-química do biodiesel de soja.

Biodiesel de Soja	Resultados Obtidos	Norma ANP
Cor e aspecto visual	LII*	LII
Massa Específica (kg.m^{-3})	877 ± 1	850 a 900
Potencial hidrogeniônico (pH)	7,0	-
Índice de Acidez (mg KOH g^{-1})	$0,45 \pm 0,03$	Limite máximo 0,50
Ponto de fulgor ($^{\circ}\text{C}$)	110 ± 3	Limite mínimo 100
Teor de éster ($\% \text{ m.m}^{-1}$)	$99,9 \pm 0,01$	96,5
Teor de Umidade (mg.kg^{-1})	194 ± 5	200

*LII - Límpido e isento de impurezas. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.

O teste foi realizado em figura 20.



visual da amostra de biodiesel uma proveta, como mostra a

Figura 20 - Imagem da amostra do biodiesel (Fonte próprio autor).

Na figura 20 pode ser observado que o biodiesel apresenta-se límpido e também não apresenta qualquer impureza visível, podendo assim ser classificado como límpido e isento de impurezas, também se observa que a cor do biodiesel é amarelo escuro conforme a norma da ANP determina.

O valor de massa obtido foi de $875,3 \text{ kg.m}^{-3}$ para a massa específica a 20°C . Sendo um valor ideal para estocagem do biodiesel.

RODRIGUES et al (2016) obteve valores de massa específica de 858 kg.m^{-3} e 860 kg.m^{-3} para o biodiesel obtido a partir de óleo residual, de acordo com o processo de secagem utilizado; o primeiro utilizando secante e o segundo estufa.

O índice de acidez no biodiesel é de grande importância durante a estocagem, pois valores maiores que a especificação, para este parâmetro, podem alterar as características do combustível. Maiores valores de índice de acidez estão associados à presença de água (Lobo et al., 2009). Como pode ser observado na tabela 4 o índice de acidez esta abaixo da norma da ANP, o qual garante a conformidade do biodiesel estocado.

Silva Filho (2010) determinou o índice de acidez por titulação de uma amostra de biodiesel obtida a partir de óleos e gorduras residuais, pelo mesmo método utilizado neste trabalho e obteve valores de índice de acidez de $2,3 \text{ mg de KOH.g}^{-1}$ de óleo. Também obteve valores de massa específica de 920 kg.m^{-3} . Ambos os valores acima do limite considerável aceitável.

Nascimento et al. (2009) utilizando o mesmo método de titulação já descrito, determinou o índice de acidez de amostra de biodiesel produzido a partir de óleo de coco de babaçu onde obteve valores de índice de acidez $0,530 \text{ mg de KOH.g}^{-1}$ de óleo.

Souza et al (2014) obteve valores de índice de acidez de $0,15 \text{ mg de KOH/g}$ de óleo para o biodiesel de soja; o ponto de fulgor foi determinado usando aparelho Pensky-Martens FP93 5G2 onde obteve o ponto de inflação em $176,5^\circ\text{C}$, ambos os resultados encontram-se dentro dos parâmetros que a norma da ANP exige.

O valor do ponto de fulgor obtido foi de 110°C (tabela 3), acima do limite mínimo de 100°C que a norma determina. Segundo Lobo et al (2009), o ponto de fulgor é um parâmetro muito importante quanto à segurança no armazenamento e no transporte, principalmente quando a transesterificação foi realizada com metanol que, além de altamente inflamável, apresenta elevada toxidez.

Kivevele e Huan (2015) testando o ponto de fulgor em amostras de biodiesel produzido a partir de óleos não comestíveis de origem África Oriental - *Moringa oleífera* (MOME) e *Croton megalocarpus* (COME), a partir do método ASTM D93 onde obtiveram valores de 205 °C e 195 °C respectivamente.

Serqueira et al (2015) utilizando o método EN ISSO 3679 para o ponto de fulgor obteve valor de 166 °C. Já a cromatografia gasosa foi realizada utilizando um 7890A (Agilent, EUA) cromatógrafo de fase gasosa, onde os autores obtiveram valores 99,86 % em teor de éster.

A composição dos ésteres presente no biodiesel de soja segundo Souza (2014) foi de 99,9 %, o qual foi determinado por cromatografia gasosa, utilizando um Cromatógrafo Gasoso Ultra (Thermo Scientific) acoplado a um espectrômetro de massa; mesmo valor obtido pelo Analisador de Combustível – ERASPEC utilizado neste trabalho, como pode ser observado na tabela 4.

5.2. Teor de umidade

Para determinação do teor de umidade foram realizados vários ensaios, submetendo o biodiesel de soja em condições diferentes, utilizando secantes no biodiesel e também aquecimento sob agitação; a fim de obter o teor de umidade de acordo com a norma da ANP, na qual o limite é de até 200 ppm.

Na tabela 4 estão os resultados do teor de umidade determinados em relação à condição em que o biodiesel foi submetido, como também a relação do teor de umidade com o tempo de indução.

Tabela 4. Relação Teor de umidade (ppm) x Tempo de indução (h).

Condição		Teor de Umidade (ppm)	Tempo de Indução (h)
Biodiesel sem aquecimento		1945,2	3,01
MgSO₄	24h	1524,2	3,12
Biodiesel com aquecimento			
80 °C	1h	1514,5	3,35
90 °C	1h	1237,1	3,47
100 °C	1h	1005,4	3,67

110 °C	15min	1107,5	3,71
	30min	937,3	3,78
	45min	630,7	3,91
	60min	433,6	4,00
	1h 30min	396	4,15
	2h	194	4,07

Nota-se pelos resultados da tabela 4 que os piores resultados foram onde o processo de secagem se fez com sulfato de magnésio e aquecimento das amostras de biodiesel sob agitação em baixas temperaturas (80, 90 e 100°C); obtendo-se teores de umidade acima de 1000 ppm. O melhor processo de secagem foi onde se submeteu o biodiesel sob agitação por 2h a 110°C, o teor de umidade foi de 194 ppm dentro dos parâmetros estabelecidos pela ANP. Também pode se observar que o teor de umidade influencia diretamente na estabilidade oxidativa do biodiesel, pois há a tendência em aumentar o tempo de indução com a diminuição dos teores de umidade como pode ser observado na figura 21.

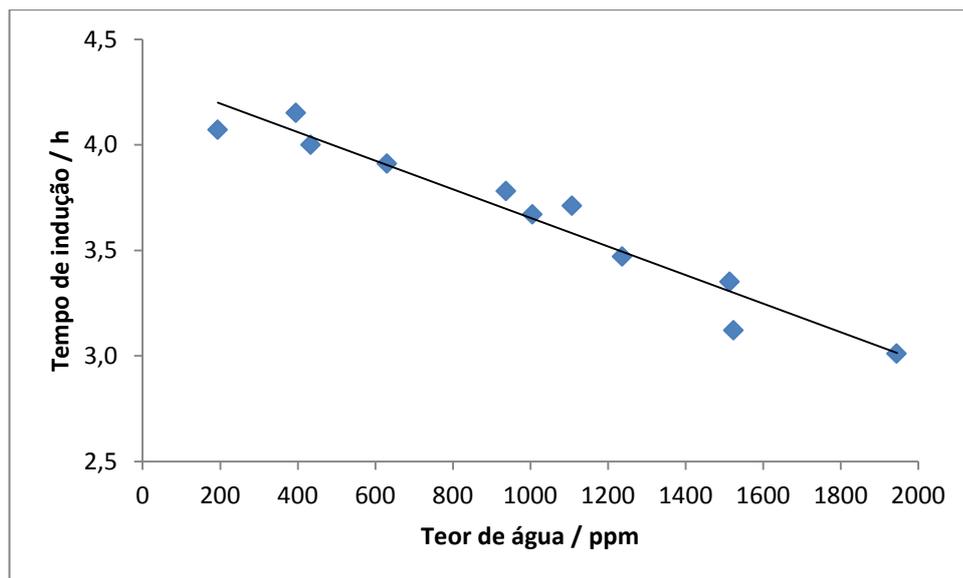


Figura 21 - Variação do tempo de indução em função da quantidade de umidade no biodiesel.

Leão et al (2010) afirma que uma grande quantidade de água promove a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, também está associada a proliferação de micro organismos e favorece a oxidação. Isto pode ser decorrente de uma má secagem no final de

produção do mesmo.

PORTELA et al (2015) utilizou $MgSO_4$ como secante em biodiesel produzido a partir de óleo residual. O sal foi seco por 2h a $200^\circ C$, em seguida, adicionou-se 10% da massa do óleo em sal e mantiveram-se sob agitação por 2h. Transcorrido o tempo filtrou-se com papel de filtro. O teor de umidade obtida foi de 576,26 ppm e o tempo de indução foi de 3,38h. Outro método utilizado pelos autores foi o uso de estufa em temperaturas de $120^\circ C$ onde o biodiesel permaneceu por 24h; teor de umidade obtido foi de 159,55 ppm e o tempo de indução de 1,99h.

RODRIGUES et al (2016) também utilizou dois processos de secagem distintos para o biodiesel obtido a partir de óleos de frituras. O primeiro método consistiu em adição de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) ao biodiesel, repouso de 24h e filtração; o segundo método foi realizado em estufa em temperaturas constante de $105^\circ C$, onde o biodiesel permaneceu por 24h. Os valores de teor de umidade obtidos pelos dois métodos, respectivamente foram de 160,2 ppm e 162,1ppm, dentro dos parâmetros estabelecidos pela ANP.

5.3. Determinação da concentração de antioxidantes a $110^\circ C$

Os resultados de estabilidade oxidativa foram utilizados para a determinação do tempo de indução e determinação das melhores concentrações de antioxidantes nas amostras de biodiesel. O período de indução indica o tempo em horas em que o biodiesel resiste ao processo de oxidação que é evidenciado pelo aumento brusco da condutividade.

5.3.1 BHT

A tabela 5 apresenta os tempos médios de indução do biodiesel B100 com antioxidante BHT.

Tabela 5. Tempo médio de indução do biodiesel B100 e do biodiesel B100 com antioxidante BHT.

AMOSTRA	B100	250	500	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000	10000
(ppm)											
Tempo de indução (h)	4,1	6,3	6,7	7,4	9,9	11,3	13,2	15,6	16,4	16,8	19,1

Os resultados da tabela 5 podem ser observados na figura 22, onde apresenta a variação do tempo de indução do biodiesel em relação ao aumento da concentração do antioxidante BHT.

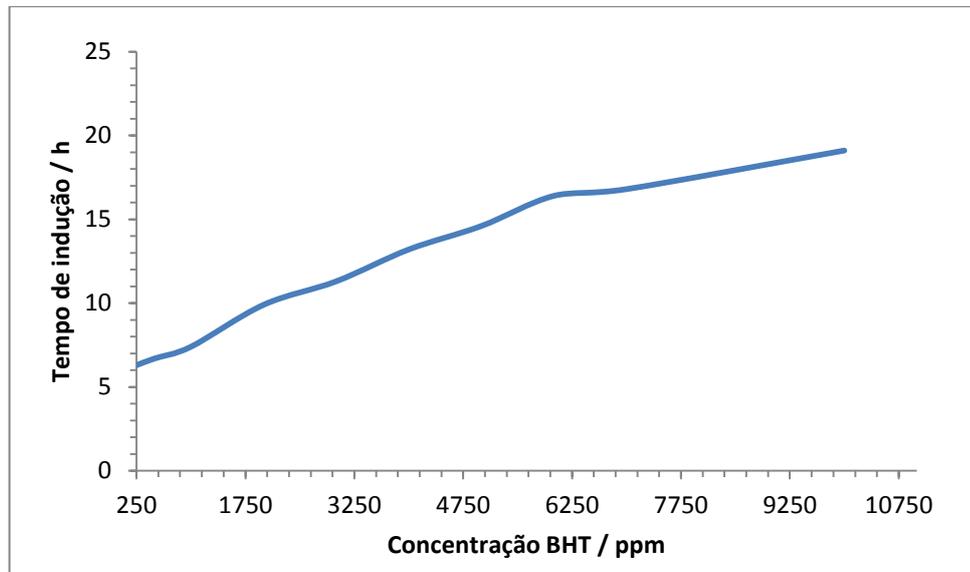


Figura 22 - Variação do tempo de indução em função do aumento da concentração de BHT.

Todas as amostras de biodiesel de soja adicionadas de BHT em concentrações acima de 2000 ppm tiveram tempos de estabilidade oxidativa superior a 8h, de acordo com as especificadas da ANP.

Silva (2015) avaliando a estabilidade oxidativa do BHT em biodiesel de soja metílico obteve tempo de indução de 7h a 400 ppm, muito próximo do valor obtido a 500 ppm que foi de 6,7 h como pode ser observado na tabela 5.

Ileri e Koçar (2014) estudando o efeito de antioxidantes sintéticos em biodiesel B20 produzido a partir de óleo de canola observaram o aumento da estabilidade à oxidação com a adição dos antioxidantes. Onde a estabilidade a oxidação de B20 sem antioxidante foi de 6,9h, já com a adição de antioxidantes o melhor desempenho de estabilidade oxidativa foi o TBHQ a uma concentração de 1000 ppm com 38,7h, posteriormente BHA, BHT e NHE com 24,8h, 11h e 9,8h respectivamente.

Serqueira et al (2015) investigaram a estabilidade oxidativa do biodiesel metílico produzido a partir de sementes de algodão (CMB) e óleos de cozinha residuais (RMB); obtiveram tempos de indução de 3,5 e 2,7h respectivamente sem adição de antioxidante. O mesmo biodiesel adicionado de BHT em concentrações que variaram de 300 a 1000 ppm obtiveram valores satisfatórios de tempo de indução, acima de 6h; para 300 ppm 6,7h (CMB)

e 5,7 h (RMB) de estabilidade oxidativa, para 600 ppm 6,8 h e 7,1 h respectivamente e para 1000 ppm 8,4 h para ambas as amostras.

A comparação dos resultados deste trabalho com os da literatura demonstram que os resultados estão de acordo.

5.3.2 Tanino

A tabela 6 apresenta os tempos médios de indução do biodiesel B100 com antioxidante tanino.

Tabela 6. Tempo médio de indução do biodiesel B100 e do biodiesel B100 com antioxidante tanino.

AMOSTRA	B100	250	500	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000	10000	15000
(ppm)												
Tempo de indução (h)	4.1	6,0	5,5	6,2	6,2	6,2	5,9	5,4	7,0	7,1	6,7	8,96

Os resultados da tabela 6 podem ser observados na figura 23, onde apresenta a variação do tempo de indução do biodiesel em relação ao aumento da concentração do antioxidante tanino.

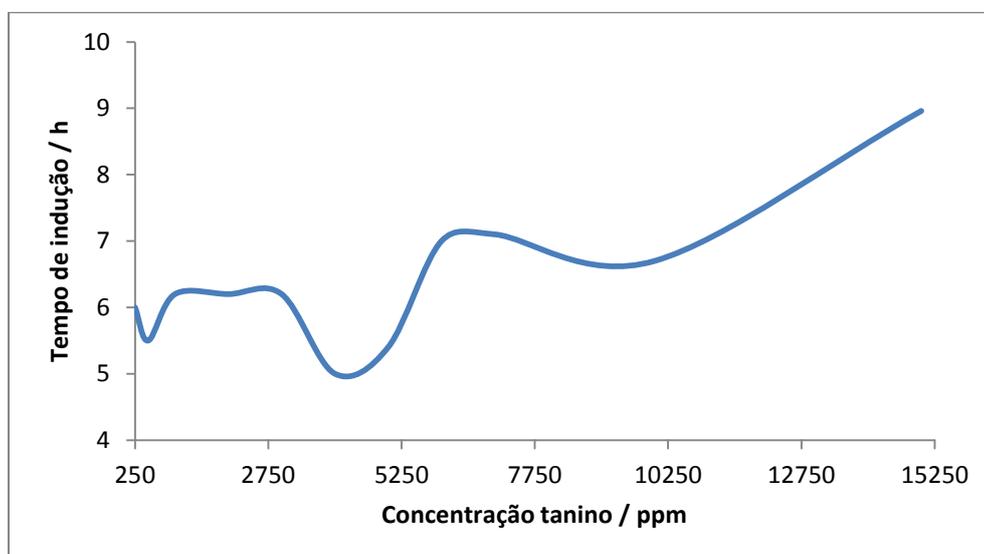


Figura 23 - Variação do tempo de indução em função do aumento da concentração de tanino.

De acordo com a tabela 6 é possível observar que o melhor tempo de indução obtido foi de 8,96 h à concentração de 15000 ppm, acima das 8h exigidas pela ANP.

Silva (2015) avaliando a atividade antioxidante natural do tanino (de 0 a 300 ppm) em misturas de biodiesel de soja metílico (50g) com MEA, DEA, BDEA e HPA em diferentes concentrações (de 100 a 500ppm) obtiveram tempos de estabilidade oxidativa acima de 6h para todos os compostos testados pelo Rancimat. Sendo que a melhor composição de amostra obtida por Silva foi tanino/BDEA/biodiesel em 300 e 100 ppm respectivamente em 50 g de biodiesel, onde obteve tempo de indução de 9h.

Realizando uma comparação entre os antioxidantes sintéticos como o BHA e BHT em 500 ppm e o antioxidante natural, tanino, Silva (2015) verificou que mesmo na menor concentração de tanino/BDEA/biodiesel totalizando 400 ppm, fornece uma estabilidade oxidativa maior. Exemplificando: para o tanino em uma concentração de 400 ppm, a estabilidade oxidativa é de 9 h, para o BHA aproximadamente 6 h e BHT de 7 h, ou seja, é mais viável a utilização do antioxidante natural, tanino, já que mesmo em menores concentrações seus resultados são mais eficazes que antioxidantes sintéticos, sendo estes utilizados em maiores concentrações.

5.3.3 Ácido cítrico

A tabela 7 apresenta os tempos médios de indução do biodiesel B100 com antioxidante ácido cítrico.

Tabela 7. Tempo médio de indução do biodiesel B100 e do biodiesel B100 com antioxidante ácido cítrico.

AMOSTRA	B100	250	500	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000	10000	15000
(ppm)												
Tempo de indução (h)	4.1	5,9	5,5	6,4	6,6	6,5	6,6	6,2	6,5	6,3	6,9	6,6

Os resultados da tabela 7 podem ser observados na figura 24, onde apresenta a variação do tempo de indução do biodiesel em relação ao aumento da concentração do antioxidante tanino.

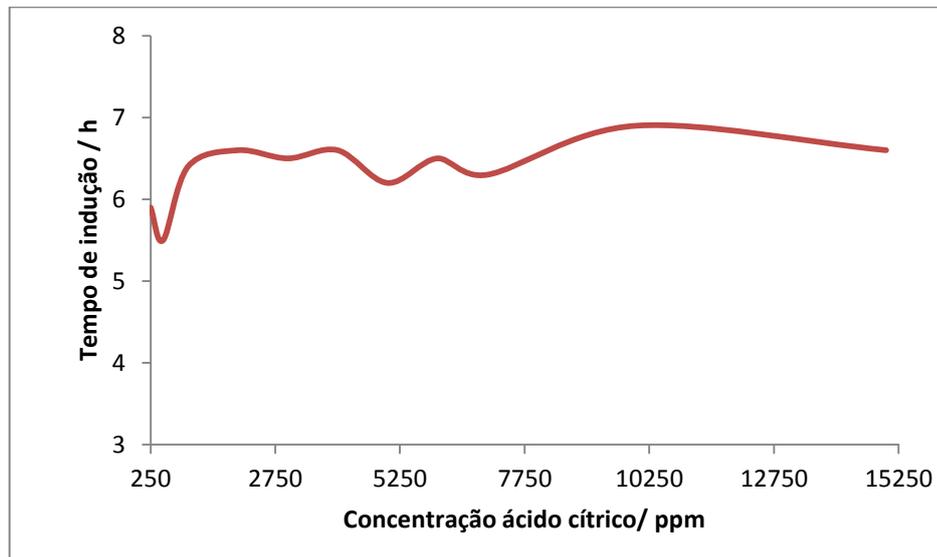


Figura 24 - Variação do tempo de indução em função do aumento da concentração de ácido cítrico.

É possível observar na tabela 7 que todas as concentrações de ácido cítrico obteve-se valores de tempo de indução acima do biodiesel B1000; no entanto, nenhuma concentração chegou a mínimo de 8h exigido pela ANP.

Silva (2011) avaliando a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja sem adição de antioxidante obteve valores de tempo de indução de 0,17h para o biodiesel IVIG, e 4,96h para o biodiesel Candeias. Os mesmos biodieseis acrescidos de antioxidante hidroquinona + ácido cítrico na concentração de 2000 ppm, tiveram tempos de indução de 5,6h (IVIG) e 13,8h (Candeias).

Senzikiene et al (2005) avaliando a estabilidade oxidativa do biodiesel produzido a partir de óleo de canola, acrescido de antioxidante BHA e BHT misturados com ácido cítrico a 20%, na concentração de 400 ppm, alcançaram a estabilidade oxidativa de 6 horas. No entanto, fixando-se a concentração de 400 ppm de antioxidante e variando as misturas de óleo de origem vegetal e animal, foi possível elevar o ponto de indução em até 23,2 horas, sendo o BHA (20% ácido cítrico) mais eficiente que o BHT (20% ácido cítrico).

5.3.4 Vitamina D

A tabela 8 apresenta os tempos médios de indução do biodiesel B100 com antioxidante vitamina D.

Tabela 8. Tempo médio de indução do biodiesel B100 e do biodiesel B100 com antioxidante vitamina D.

AMOSTRA	B100	250	500	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000	10000	15000
(ppm)												
Tempo de indução (h)	4,1	2,5	3,0	3,10	3,3	2,6	2,9	2,9	2,6	3,7	4,1	3,97

Os resultados da tabela 8 podem ser observados na figura 25, onde apresenta a variação do tempo de indução do biodiesel em relação ao aumento da concentração do antioxidante vitamina D.

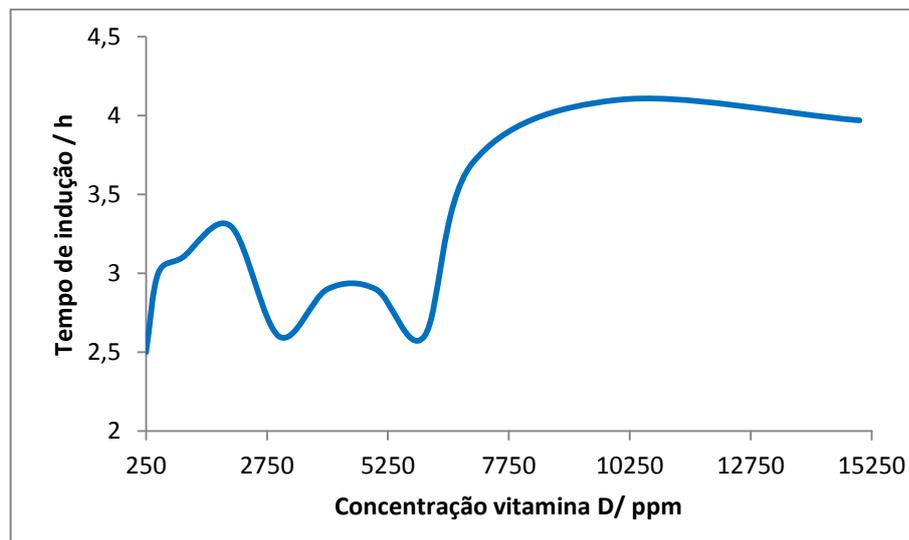


Figura 25 - Variação do tempo de indução em função do aumento da concentração de vitamina D.

A partir da tabela 8 e da figura 25 é possível observar que a vitamina D não apresentou potencial antioxidante, uma vez que, em nenhuma concentração se obteve valores de tempo de indução superior ao biodiesel B100 que foi de 4,1h. Demonstrando não ser viável para o uso em biodiesel para o aumento da estabilidade oxidativa. Na literatura não são encontrados trabalhos que utilizam vitamina D em uso no biodiesel.

5.3.5 Vitamina E

A tabela 9 apresenta os tempos médios de indução do biodiesel B100 com antioxidante vitamina E.

Tabela 9. Tempo médio de indução do biodiesel B100 e do biodiesel B100 com antioxidante vitamina E.

AMOSTRA	B100	250	500	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000	10000	15000
(ppm)												
Tempo de indução (h)	4,1	3,1	3,4	2,6	3,1	3,7	3,7	4,2	1,6	2,2	3,3	5,56

Os resultados da tabela 9 podem ser observados na figura 26, onde apresenta a variação do tempo de indução do biodiesel em relação ao aumento da concentração do antioxidante vitamina E.

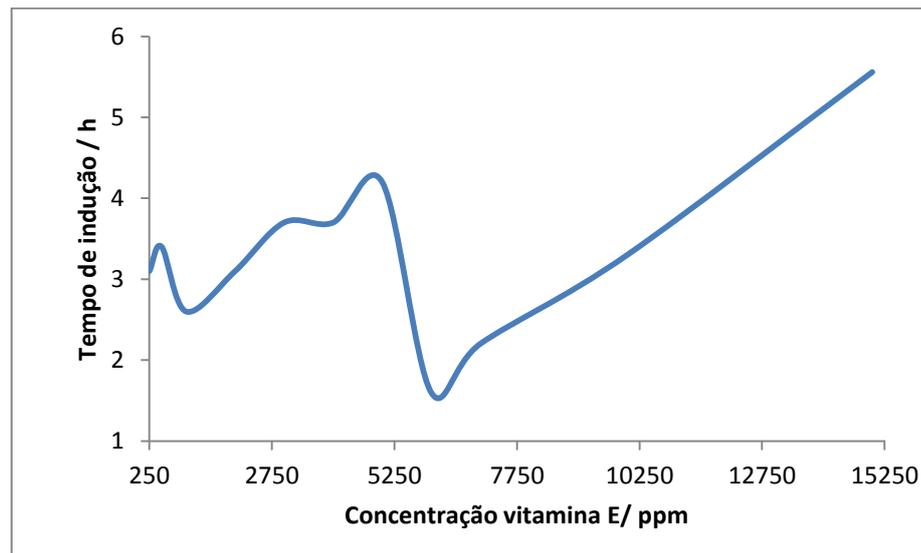


Figura 26 - Variação do tempo de indução em função do aumento da concentração de vitamina E.

Na tabela 9 é possível observar que somente as concentrações de 5000 e 15000 ppm obtiveram tempos de estabilidade oxidativa superior as 4,1h do biodiesel B100, que foram de 4,2 e 5,56h respectivamente.

Berbel (2015) obteve tempo de indução para o biodiesel produzido a partir de óleo de girassol comercial sem adição de antioxidantes de 1,15 h; somente os ensaios com 500 e 1000 ppm de vitamina E aumentaram o tempo de indução para 1,26 horas e 1,22 horas respectivamente, as concentrações 7, 8 e 9% (m/m) reduziram o tempo de indução para 0,87, 0,89 e 0,90 horas, respectivamente, e a concentração de 1500ppm diminuiu a estabilidade oxidativa para 1,00 hora.

Dunn (2002) avaliando a eficácia do antioxidante α -tocoferol e do TBHQ, adicionado ao biodiesel (B100) em concentrações de 2000 ppm constatou que ambos os antioxidantes obtiveram períodos de indução mínimos de 6 horas.

Os autores Chu e Hsu (1999), já haviam observado este comportamento do antioxidante tocoferol; estes estudaram os efeitos da adição de antioxidantes em óleo de amendoim e relataram um aumento da estabilidade oxidativa quando aditivado de 500 a 1000 ppm de tocoferol. Na adição de cargas superiores de α -tocoferol foi relatada uma inversão de estabilidade, agindo como pró-oxidante.

5.3.6 Cafeína

A tabela 10 apresenta os tempos médios de indução do biodiesel B100 com antioxidante vitamina cafeína.

Tabela 10. Tempo médio de indução do biodiesel B100 e do biodiesel B100 com antioxidante cafeína.

AMOSTRA	B100	250	500	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000	10000	15000
(ppm)												
Tempo de indução (h)	4,1	4,8	5,0	5,0	4,2	4,4	3,9	4,8	4,5	3,3	4,7	7,47

Os resultados da tabela 10 podem ser observados na figura 27, onde apresenta a variação do tempo de indução do biodiesel em relação ao aumento da concentração do antioxidante cafeína.

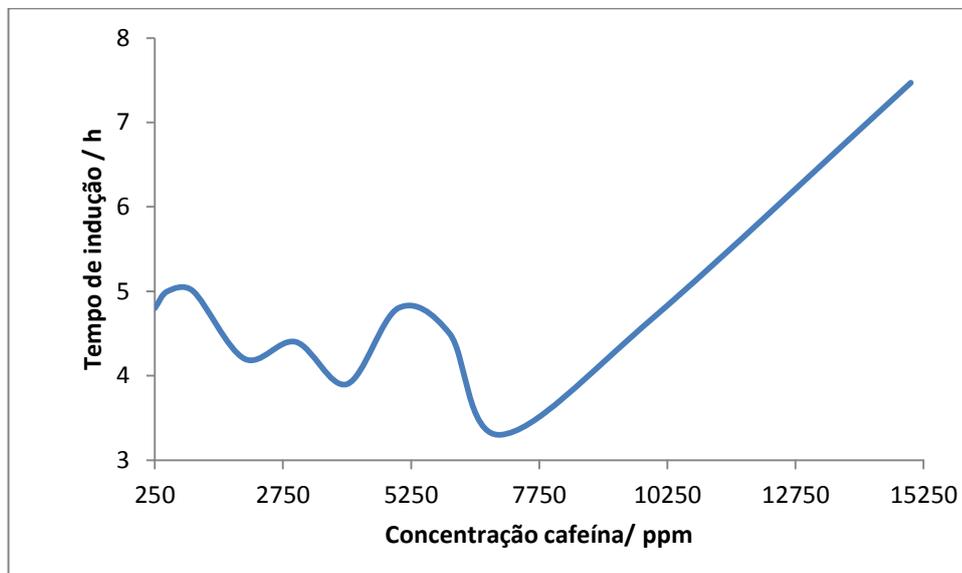


Figura 27 - Variação do tempo de indução em função do aumento da concentração de cafeína.

A partir na tabela 10 observa-se que a concentração de cafeína em 15000 ppm no biodiesel B100 foi a concentração que chegou mais próximo do mínimo exigido pela norma, sendo de 7,47h, mas que não é aceito pela especificação da ANP.

Também pode-se observar que há alguns valores de tempo de indução obtidos abaixo do biodiesel B100, que foram de 3,9h e 3,3h em concentrações de 4000 e 7000ppm respectivamente.

Este resultados podem ser justificados pela capacidade da cafeína atuar com antioxidante e/ou pro-oxidante; de acordo com os autores Andueza, Cid e Nicoli (2004) estes resultados contraditórios podem ser explicados considerando que, as fortes propriedades oxidantes da cafeína estão atribuídas à presença de fenólicos naturais tais como ácidos clorogênicos, ácido cafeico, felúrico e cumárico; já as propriedades pro-oxidantes são atribuídas à degradação térmica de polifenóis. As variedades do café também influenciam na capacidade antioxidante e/ou pró-oxidante.

Na literatura se encontra estudos realizados do uso da cafeína em alimentos, cosméticos, na medicina, mas não em biodiesel; Chu et al. 2012 em estudos realizados sobre a ingestão de glicose com cafeína bruta descobriram que a mesma possui propriedades bioativas inesperadas, verificou-se que a cafeína bruta continha níveis substanciais de atividade antioxidante hidrofílica e lipófila enquanto que a cafeína pura tinha valores extremamente baixos.

Na Tabela 11 estão os resultados dos antioxidantes que apresentaram os maiores tempos de indução e suas respectivas concentrações. Também foi avaliada a estabilidade oxidativa da mistura destes antioxidantes, no caso tanino +cafeína, tanino + ácido cítrico, vitamina E + D.

De acordo com a tabela 11 pode-se observar que todos os compostos testados, exceto a vitamina D e E apresentam características antioxidantes uma vez que o tempo de indução das amostras de biodiesel com antioxidante foi superior ao biodiesel B100. As amostras que apresentaram melhores resultados foram às amostras de biodiesel B100 na presença de BHT, e o tanino, onde os valores de tempo de indução foram superiores as 8 h, de acordo com o que prevê a norma na ANP.

As misturas dos antioxidantes naturais foram feitas a partir das concentrações que apresentaram melhor tempo de indução para cada antioxidante.

Tabela 11. Tempo médio de indução do biodiesel B100 e do biodiesel B100 com

antioxidante.

Amostra	Tempo médio de Indução (h)	Concentração (ppm)
B100	4,1	-
Vitamina D	4,1	10000
Vitamina E	5,6	15000
Vitamina E + D	4,8	15000 + 10000
Cafeína	7,5	15000
Ác. Cítrico + Tanino	6,0	10000 + 15000
Tanino + Cafeína	6,4	15000 + 15000
Ác. Cítrico	6,9	10000
Tanino	8,9	15000
BHT	19,1	10000

Um dos fatores que pode explicar a diferença de estabilidade oxidativa entre os antioxidantes se deve ao fato das estruturas ressonantes dos compostos e sua estabilidade. Sabe-se que quanto maior o número de estruturas contributoras estável e mais semelhante a sua contribuição, maior a estabilização do híbrido de ressonância.

Nas figuras 28 e 29 encontram-se as estruturas ressonâtes do BHT e do tanino (ácido gálico), cujos compostos apresentaram maior tempo de indução.

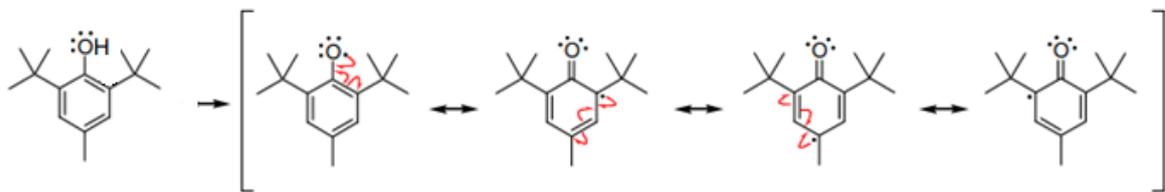


Figura 28 – Estruturas de ressonância do BHT (Fonte próprio autor).

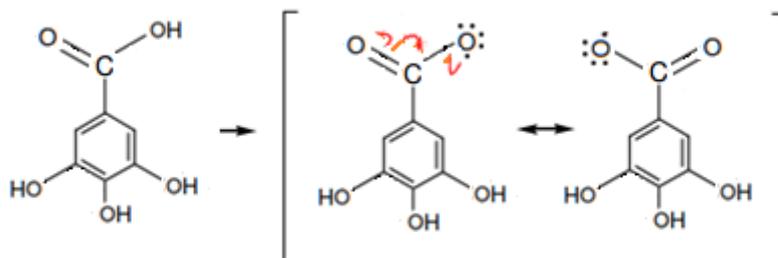


Figura 29 – Estruturas de ressonância do ácido gálico (Fonte próprio autor).

Podem-se observar na figura 28 quatro tipos diferentes de estruturas equivalentes de ressonância para o BHT, onde os produtos intermediários formados pela ação deste antioxidante são relativamente estáveis, devido à estabilização por ressonância com o anel aromático; o grupamento fenólico é o principal responsável pela estabilização de radicais livres.

Esta metodologia não se aplica ao tanino, pois conforme as estruturas de ressonância mostradas na figura 29, os carbonos na posição *orto* em relação à carbonila apresentam densidade de carga positiva para o ácido gálico. Isto porque os substituintes carbonílicos são grupos desativantes. Este fato impede que ocorra uma substituição eletrofílica no anel aromático. Apresentando desta forma duas estruturas ressonantes.

5.4 Curvas condutividade versus tempo

Na Figura 30 estão os gráficos de estabilidade oxidativa para as amostras de biodiesel com antioxidantes naturais para os maiores tempos de indução determinados em concentrações de até 10000 ppm.

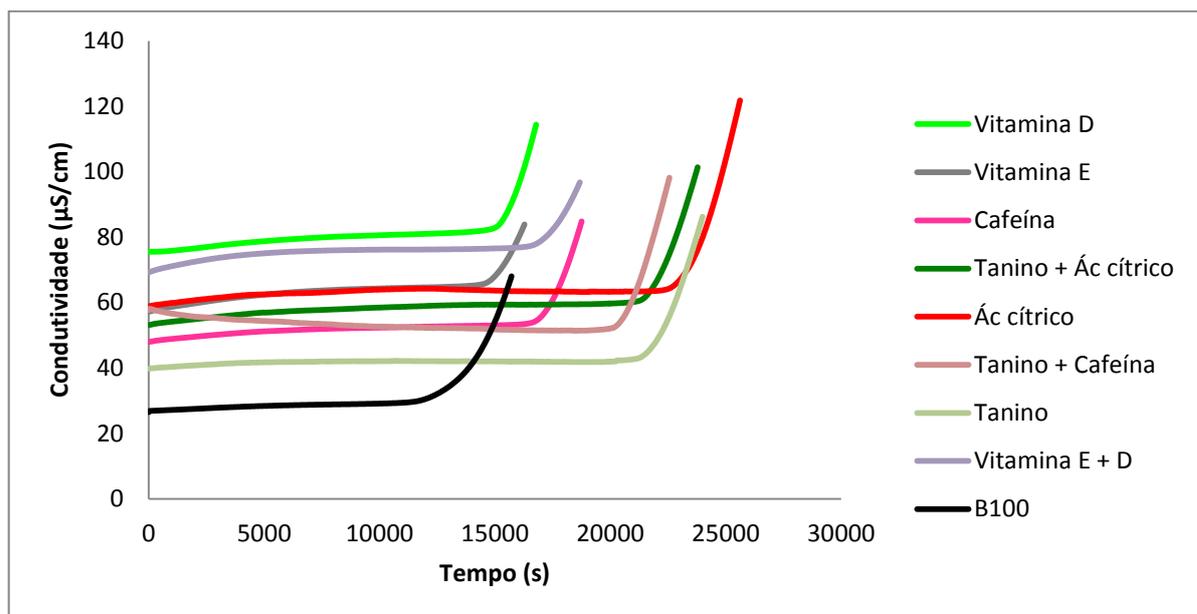


Figura 30 - Curvas de estabilidade oxidativa para as amostras de biodiesel com antioxidantes naturais a 110 °C.

Os resultados da figura 30 apresentam o perfil do comportamento do tempo de indução para a adição dos antioxidantes no biodiesel e observa-se que não há uma variação significativa no tempo de indução para os antioxidantes naturais testados. Entretanto, o

antioxidante comercial apresentou variação no tempo de indução maior em função da concentração de 10000 ppm, como se pode observar na tabela 11 e figura 31.

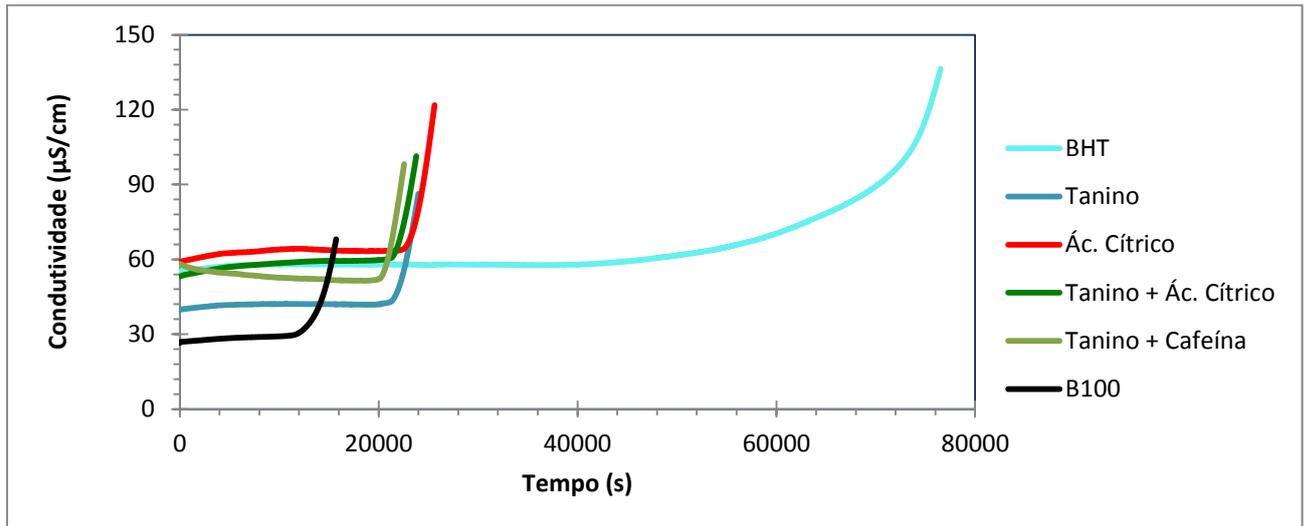


Figura 31 - Curvas de estabilidade oxidativa com maiores tempos de indução para as amostras de biodiesel a 110 °C.

Pode-se observar na figura 31 que a melhor amostra foi em presença de BHT, seguido de tanino e ácido cítrico; posteriormente a combinação entre tanino, ácido cítrico e cafeína. Apesar das substâncias naturais apresentarem menores tempos de indução, observa-se o potencial destas como antioxidantes.

5.5. Estudo Cinético

A partir dos resultados de estabilidade oxidativa determinados por Rancimat foi realizado estudo cinético a fim de encontrar a ordem de reação e energia de ativação. O estudo realizado foi baseado na metodologia apresentada por Gallina (2011).

A ordem de uma reação química pode ser calculada de acordo com a redução da concentração de um ou mais reagentes ao longo do tempo; no entanto, muitas vezes não é possível mensurar diretamente a concentração, assim utiliza-se de métodos indiretos, como neste caso a variação da condutividade em função do tempo (GALLINA, 2011).

À medida que o biodiesel se oxida ácidos voláteis são liberados e aumentam a condutividade, logo a condutividade em função do tempo pode ser considerada um parâmetro válido para o cálculo da ordem da reação de oxidação do biodiesel (VIOMAR, 2013).

As equações convencionalmente utilizadas oriundas das leis da cinética, que relacionam a variação da concentração com o tempo, foram adaptadas considerando que a concentração dos produtos está relacionada com a condutividade do meio de acordo com a

Tabela 12.

Tabela 12. Equações para o cálculo da ordem de reação utilizando a variação da condutividade

	Equação convencional	Equação adaptada
Ordem Zero	$A = A_0 - kt$	$\Lambda = \Lambda_0 - kt$
Primeira Ordem	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$	$\ln\Lambda = \ln\Lambda_0 - kt$

A figura 32 apresenta os resultados dos ajustes dos modelos cinéticos para a determinação da ordem de reação de oxidação do biodiesel de soja B100 cuja estabilidade oxidativa foi avaliada a 110° C.

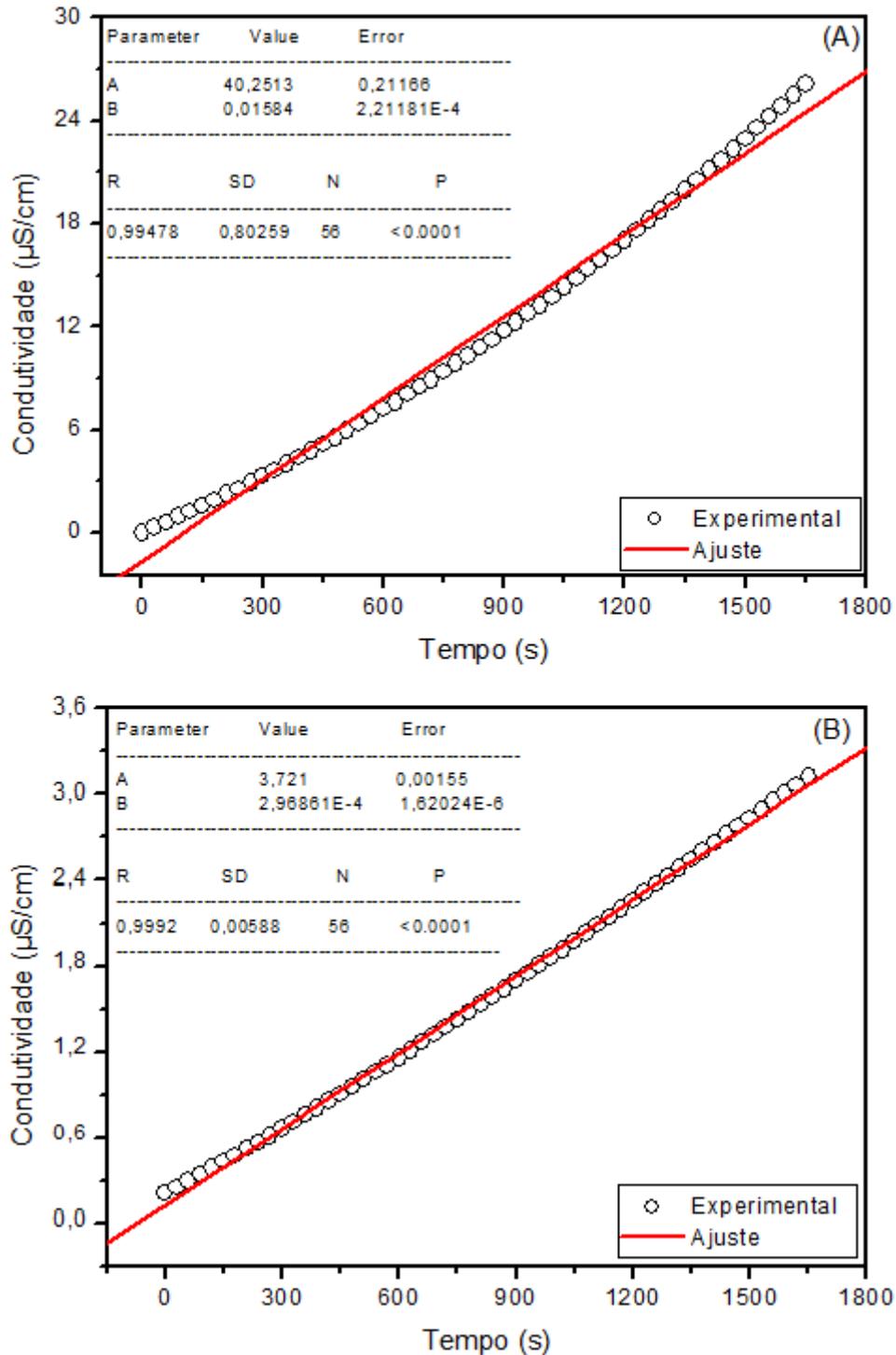


Figura 32 - Gráfico de ordem zero (A) e primeira ordem (B) para a amostra de biodiesel B100 a temperatura de 110 °C.

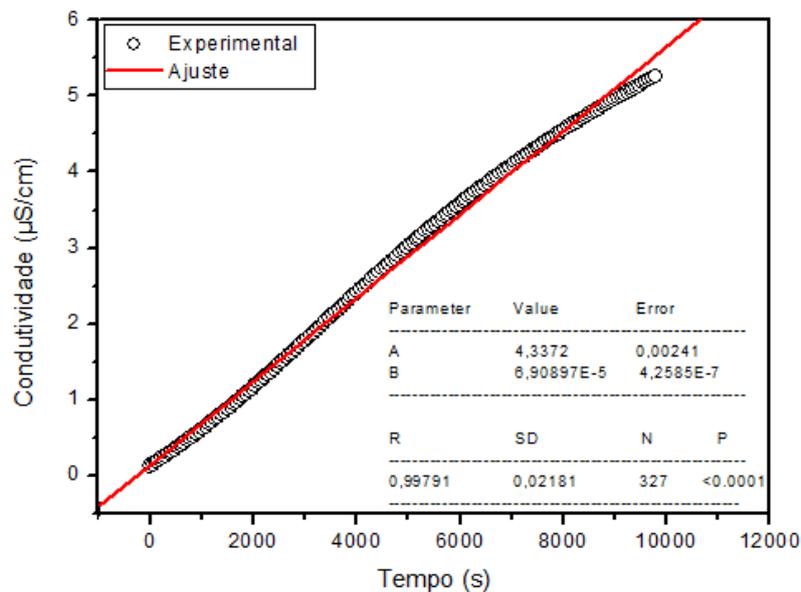
Com análise dos gráficos da figura 32, observa-se que o gráfico de primeira ordem apresenta um coeficiente de correlação mais próximo de 1 ($R = 0,9992$) quando comparado ao gráfico de ordem zero ($R = 0,99478$), indicando que o modelo cinético de primeira ordem se ajusta mais adequadamente aos dados experimentais. No mesmo gráfico pode ser extraído outro dado importante, a constante de velocidade, representada pela inclinação da reta ou

coeficiente B, o seu valor foi determinado em $2,97.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Como a lei de velocidade de primeira ordem representa melhor os pontos, esta lei foi testada para as demais temperaturas.

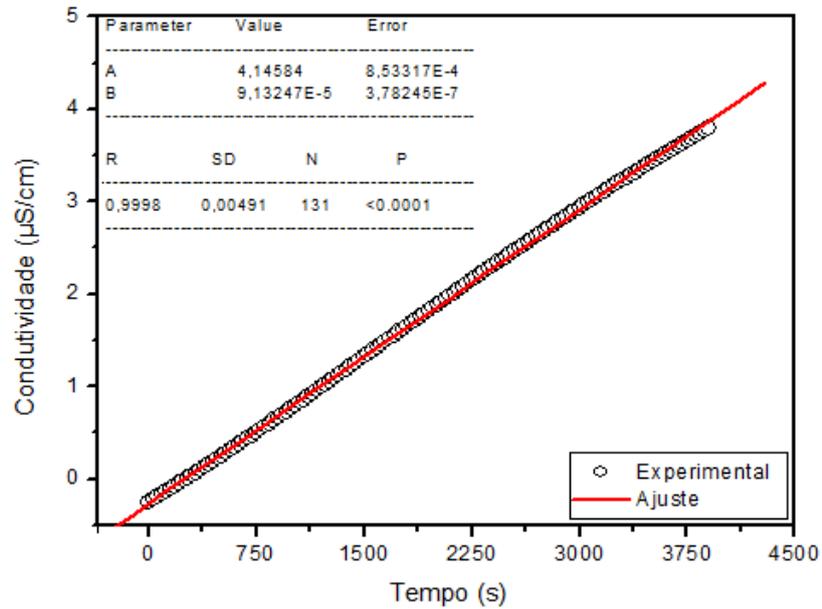
A Figura 33 apresenta o gráfico do ajuste do modelo cinético de primeira ordem para o biodiesel de soja B100 cuja estabilidade oxidativa foi determinada a 90, 100 e 120 °C.

Para todas as temperaturas o coeficiente de correlação foi de 0,999 indicando que o modelo cinético de primeira ordem se ajusta adequadamente aos dados experimentais indicando que o modelo está adequado à cinética de oxidação do biodiesel.

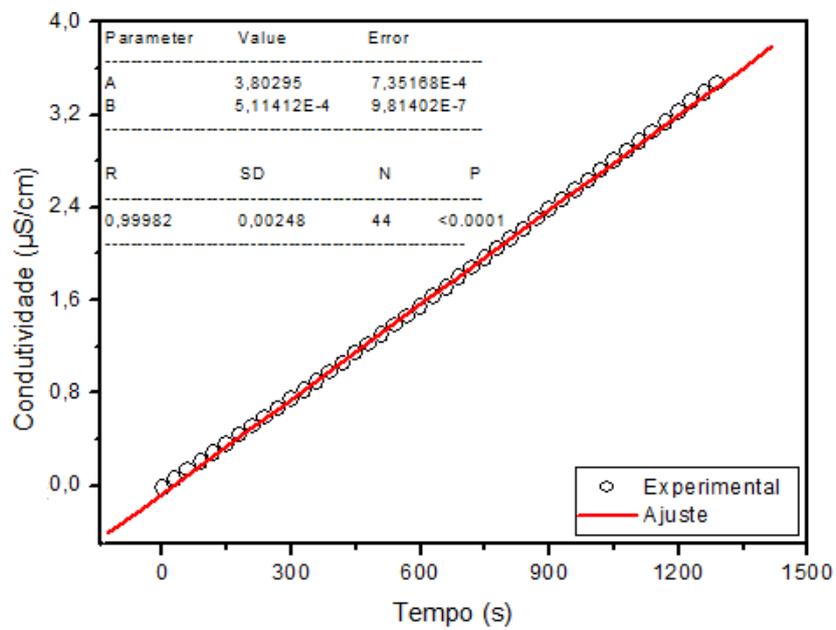
A partir dos ajustes foi possível determinar as constantes de velocidade com a obtenção do coeficiente angular da reta e os resultados estão apresentados na tabela 13.



(A)



(B)



(C)

Figura 33 - Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel B100 a temperatura de 90 (A) 100 (B) e 120 °C (C).

Tabela 13. Constantes de velocidade obtidas dos cálculos de ordem de reação para a oxidação do biodiesel.

Temperatura (°C)	Constante de velocidade (s ⁻¹)	Tempo de Indução (h)
90	6,91 x10 ⁻⁵	24,99
100	9,13 x10 ⁻⁰⁵	10,52
110	2,97 x10 ⁻⁴	4,00

Viomar (2013) calculou valores de constantes de velocidade para o biodiesel de soja nas mesmas temperaturas, 90°, 100°, 110° e 120° C, cujas constantes de velocidade são respectivamente $7,13 \cdot 10^{-5}$, $9,01 \cdot 10^{-5}$, $4,57 \cdot 10^{-4}$ e $3,45 \cdot 10^{-4} \mu\text{S} \cdot \text{s}^{-1}$.

Gallina (2009) realizou o mesmo estudo para o biodiesel de soja, onde calculou as constantes de velocidade para a reação de oxidação para as temperaturas de 90°, 100°, 110° e 120° C, o qual obteve os seguintes valores de constantes $7,13 \times 10^{-5}$, $9,01 \times 10^{-5}$, $4,57 \times 10^{-4}$ e $3,45 \times 10^{-4} \mu\text{S} \cdot \text{s}^{-1}$.

Ambos os resultados confirmam que, quanto maior a temperatura maior é a constante de velocidade, conseqüentemente menor é o tempo para que a reação de oxidação ocorra; o mesmo comportamento pode-se observar na tabela 13.

Na figura 34 pode-se observar o comportamento apresentado na tabela 13 da relação do aumento da temperatura do biodiesel com a constante de velocidade.

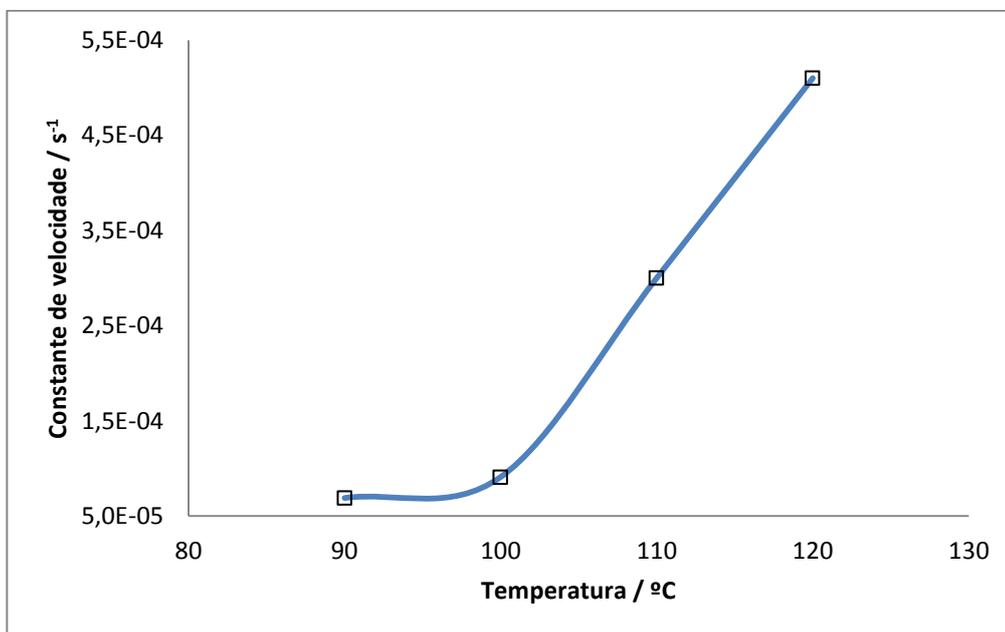


Figura 34 - Gráfico de relação entre temperatura e constante de velocidade do biodiesel de soja.

Na figura 35 pode-se observar o comportamento apresentado na tabela 13 da relação do aumento da temperatura do biodiesel e o tempo de indução.

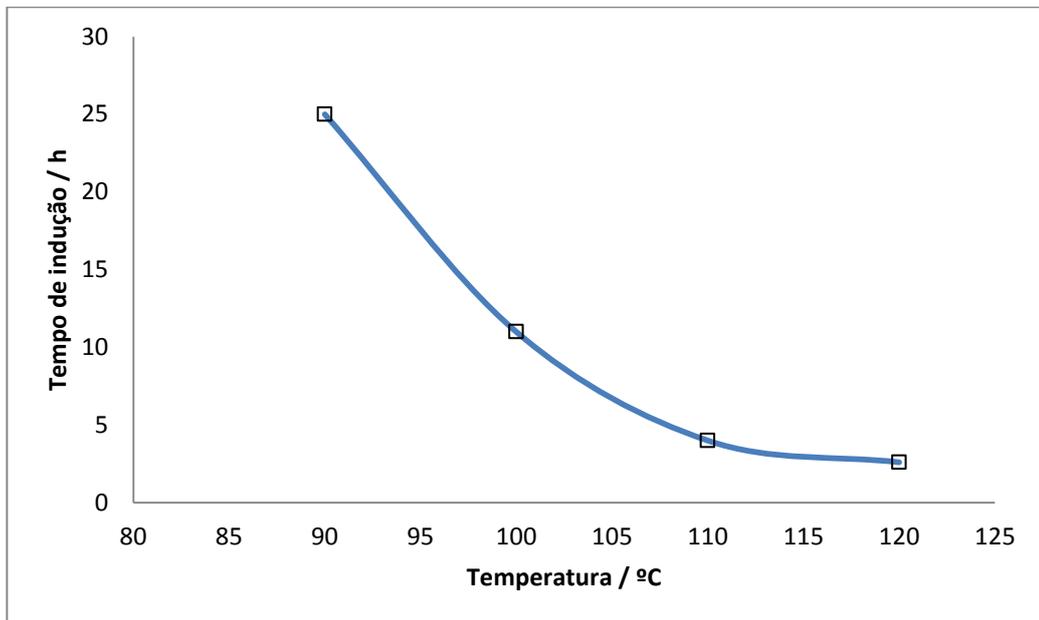


Figura 35 - Gráfico de relação entre temperatura e tempo de indução do biodiesel de soja.

As figuras 34 e 35 confirmam o que vem apresentado na tabela 13, quanto maior a temperatura do biodiesel maior são suas constantes de velocidade; e quanto maior a temperatura menor são os tempos de indução do biodiesel.

Para calcular a Energia de Ativação da reação de oxidação do biodiesel de soja, utilizou-se a equação de Arrhenius, equação 5.

Equação 5. Equação de Arrhenius

$$\ln K = \ln A - \frac{Ea}{R} \frac{1}{T}$$

A partir da variação da constante de velocidade com a temperatura e fazendo um gráfico de $\ln k$ versus $1/T$, obteve-se a equação da reta descrita pela equação de Arrhenius. Assim a inclinação da reta será a $-Ea/R$ como se pode observar na figura 36.

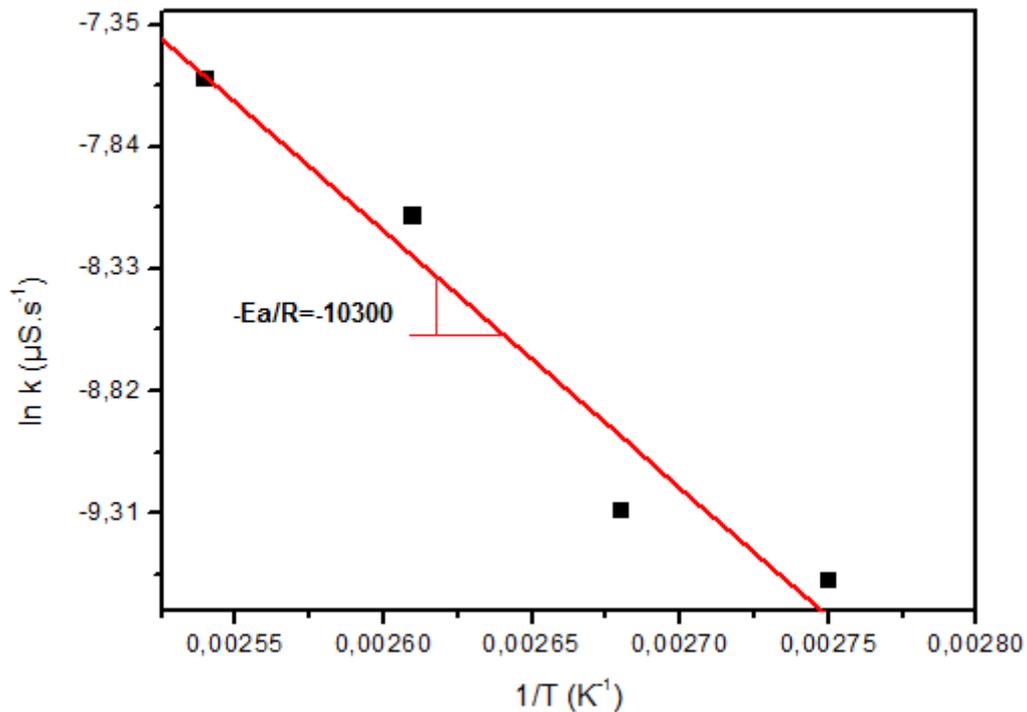


Figura 36 - Energia de ativação para o biodiesel de soja.

Utilizando os dados da regressão linear foi possível calcular valor médio da energia de ativação para a oxidação do biodiesel de soja, e valor encontrado foi de $85,64 \text{ kJ.mol}^{-1}$; muito próximo do valor encontrado por Dantas (2006) para o biodiesel produzido a partir do óleo de algodão que foi de 84 kJ.mol^{-1} .

Gallina (2011) obteve 76 KJ.mol^{-1} de energia de ativação para biodiesel produzido a partir da erva daninha *Cyperus esculentus* (popularmente conhecida como Tiririca), Viomar (2013) obteve valor de energia de ativação de $66,802 \text{ KJ.mol}^{-1}$ para biodiesel de soja.

Para as amostras de biodiesel com antioxidantes foram aplicados os modelos cinéticos de zero e primeira ordem. Na tabela 14 encontram-se os resultados do coeficiente de correlação R referente ao estudo.

Tabela 14. Resultado do coeficiente de correlação R amostras de biodiesel com antioxidantes.

Antioxidante	Concentração	Temperatura °C	R	
			Zero Ordem	1ª Ordem
Vitamina E	5000 ppm	90	0,989	0,998
		100	0,992	0,998
		110	0,987	0,991

Vitamina D	10000 ppm	90	0,996	0,999
		100	0,992	0,997
		110	0,997	0,998
Vitamina E + D		90	0,991	0,992
		100	0,993	0,999
		110	0,978	0,983
Cafeína	1000 ppm	100	0,997	0,998
		110	0,990	0,991
		120	0,996	0,999
Tanino	7000 ppm	100	0,994	0,998
		110	0,989	0,995
		120	0,982	0,987
Tanino + Ác. Cítrico		100	0,997	0,998
		110	0,991	0,997
		120	0,995	0,999
Ác. Cítrico	10000 ppm	100	0,996	0,999
		110	0,988	0,997
		120	0,992	0,998
Tanino + Cafeína		100	0,997	0,999
		110	0,992	0,998
		120	0,990	0,993
BHT	10000 ppm	100	0,991	0,999
		110	0,992	0,998
		120	0,988	0,993

Na tabela 14 pode-se observar que para todas as amostras de biodiesel adicionadas de antioxidantes, a lei de velocidade de primeira ordem possui os coeficiente de correlação muito perto de 1, em relação a lei de velocidade de zero ordem. Indicando que a primeira ordem explica melhor os dados coletados, como pode ser comprovado a partir do ajuste dos gráficos de primeira ordem no anexo1.

A partir dos ajustes dos gráficos de primeira ordem foi possível obter os coeficientes angular e linear da reta permitindo o cálculo das constantes de velocidade e, com a equação de Arrhenius, determinou-se a energia de ativação do processo de oxidação do biodiesel em presença dos antioxidantes (tabela 15).

Tabela 15. Resultado do estudo cinético de Primeira Ordem para as amostras de biodiesel com antioxidantes.

Antioxidante	Concentração	Temperatura °C	K	Ea KJ.mol⁻¹
Vitamina E	5000 ppm	90	$5,09 \times 10^{-5}$	88,5
		100	$1,42 \times 10^{-4}$	
		110	$2,26 \times 10^{-4}$	
Vitamina D	10000 ppm	90	$6,01 \times 10^{-5}$	86,5
		100	$9,13 \times 10^{-5}$	
		110	$2,19 \times 10^{-4}$	
Vitamina E + D		90	$4,83 \times 10^{-5}$	91,5
		100	$1,28 \times 10^{-4}$	
		110	$2,25 \times 10^{-4}$	
Cafeína	1000 ppm	100	$1,07 \times 10^{-4}$	95,6
		110	$2,45 \times 10^{-4}$	
		120	$5,32 \times 10^{-4}$	
Tanino	7000 ppm	100	$9,41 \times 10^{-5}$	105,7
		110	$2,00 \times 10^{-4}$	
		120	$5,59 \times 10^{-4}$	
Tanino + Ác. Cítrico		100	$1,09 \times 10^{-4}$	97,9
		110	$2,07 \times 10^{-4}$	
		120	$5,71 \times 10^{-4}$	
Ác. Cítrico	10000 ppm	100	$9,95 \times 10^{-5}$	103,3
		110	$2,00 \times 10^{-4}$	
		120	$5,70 \times 10^{-4}$	
Tanino + Cafeína		100	$9,71 \times 10^{-5}$	102,2
		110	$2,13 \times 10^{-4}$	
		120	$5,43 \times 10^{-4}$	
BHT	10000 ppm	100	$4,25 \times 10^{-6}$	298,7
		110	$1,30 \times 10^{-4}$	
		120	$6,45 \times 10^{-4}$	

Na tabela 15 estão os resultados do estudo cinético para as melhores amostras de biodiesel adicionadas de antioxidante, em concentrações de até 10000 ppm. O estudo cinético das amostras de 15000ppm não foi realizado devido ao fato de serem amostras realizadas no final da pesquisa e estarem fora do planejamento inicial.

Na tabela 16 estão relacionados os melhores valores de tempo médio de indução a 110 °C para as amostras de biodiesel (com e sem antioxidante) com seus respectivos valores de energia de ativação.

Tabela 16. Tempo médio de indução e energia de ativação média para as amostras de biodiesel com antioxidantes.

Amostra	Tempo médio de Indução (h)	Ea kJ.mol ⁻¹
B100	4,07	85,64
Vitamina D	4,14	86,51
Vitamina E	5,56	88,49
Vitamina E + D	4,76	91,46
Cafeína	7,47	95,62
Ác. Cítrico + Tanino	6,01	97,99
Tanino + Cafeína	6,41	102,15
Ác. Cítrico	6,87	103,34
Tanino	8,89	105,72
BHT	19,13	298,74

Observa-se na tabela 16 que os resultados de tempo de oxidação do biodiesel de soja apresentam relação direta com a energia de ativação das amostras; Quanto maiores os valores de tempo de indução, maiores os valores de energia de ativação.

Observa-se que a vitamina E e vitamina E + D são exceções ao que foi dito. Isto pode ser explicado a partir de que se trata de valores médios de tempo de indução, e valores médios de energia de ativação; não são valores exatos. Os dados podem conter pequenos erros ao longo das análises.

5.6 Determinação do tempo de indução em condições de temperatura ambiente

O ensaio de oxidação acelerada pode ser feito em várias temperaturas, que variam de 80° até 140° C, pois quando os tempos de indução são conhecidos em diferentes temperaturas, pode-se fazer estimativas relacionadas ao tempo que o biodiesel, pode ser armazenado a temperaturas menores (20° C), sem que sofra oxidação (MAIA et al., 2011).

O tempo de indução para o biodiesel B100 sem antioxidante foi determinado por extrapolação da temperatura a 20 °C de acordo com a figura 37.

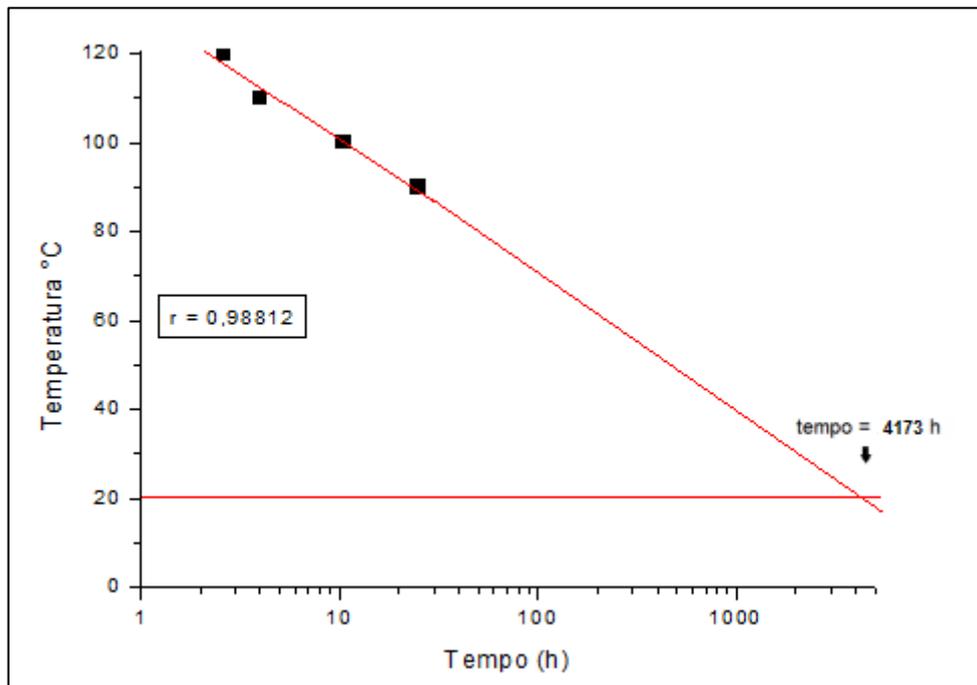


Figura 37 - Extrapolação do tempo de indução do biodiesel de soja.

Observa-se no gráfico da Figura 37, que o tempo de indução do biodiesel de soja a uma temperatura de 20°C é de 4173 horas ou em torno de 5 meses e 23 dias; isso implica que, este biodiesel terá que ser comercializado antes desse tempo, pois ainda não perdeu suas propriedades de biocombustível.

Galina (2009) obteve tempo de indução de 3676h para biodiesel de soja a uma temperatura de 20°C - em torno de 5 meses, e para o biodiesel produzido a partir do óleo de Tiririca; Viomar (2013) obteve para o biodiesel de soja 3165 h – em torno de 4,5 meses. Ambos os valores foram abaixo do valor obtido neste trabalho.

Para as demais amostras de biodiesel acrescido de antioxidantes foram feita a extrapolação do tempo de indução a uma temperatura de 20°C obtendo os valores que se encontram na tabela abaixo:

Tabela 17. Tempo médio de indução a 110°C e extrapolação do tempo de indução a 20°C para as amostras de biodiesel com antioxidante.

Amostra	Tempo médio de Indução (h) 110°C	Extrapolação do tempo de indução a 20°C (h)	Extrapolação do tempo de indução a 20°C (dias)
B100	4,07	4173	173
Vitamina D	4,14	4176	174
Vitamina E	5,56	4430	184

Vitamina E + D	4,76	4872	203
Cafeína	7,47	4989	207
Ác. Cítrico + Tanino	6,01	6300	262
Tanino + Cafeína	6,41	6551	272
Ác. Cítrico	6,87	7813	325
Tanino	8,89	7893	329
BHT	19,13	20447	852

Pode-se observar na tabela 17 que à medida que o tempo médio de indução das amostras a 110°C aumentam, a extrapolação do tempo de indução a 20°C também aumentam.

6. Conclusões

O biodiesel de soja sintetizado apresentou resultados satisfatórios quanto a suas características físico-químicas, onde todas suas propriedades encontraram-se dentro dos limites estabelecidos pela resolução da ANP.

Os períodos de indução determinado pelo método Rancimat das amostras de biodiesel de soja com Vitamina E, Vitamina D, cafeína, ácido cítrico e as misturas de Vitamina E + D, ácido cítrico + tanino, tanino + cafeína encontraram-se abaixo do limite mínimo de 8 horas estabelecido pela Resolução da ANP.

As amostras contendo tanino foram às amostras que apresentaram melhores características antioxidantes em relação aos demais antioxidantes naturais. Obtendo-se valores de tempo de indução superiores às 8h. Enquadrando-se dentro da norma de comercialização de biodiesel da ANP, onde se admite valores de tempo de indução igual ou superior às 8h.

O antioxidante comercial sintético BHT apresentou tempo de indução muito superior ao exigido pela ANP que foi de 19,13h.

Os resultados do estudo cinético da oxidação do biodiesel indicaram uma relação direta entre o parâmetro de energia de ativação e tempo de indução das amostras.

A vitamina D foi à única amostra que não apresentou características antioxidantes, uma vez que o tempo de indução de amostras de biodiesel contendo Vitamina D não foram superiores ao biodiesel B100.

Todas as demais amostras apresentaram características antioxidantes, pois tanto o período de indução com a energia de ativação das amostras contendo antioxidantes foram superiores ao biodiesel B100. No entanto, as únicas amostras que seriam aprovadas para comercialização de acordo com a ANP seriam BHT e o tanino.

7. Referências Bibliográficas

AGOSTINI-COSTA, T. S. et al. Determinação de tanino em pedúnculo de caju : método da vanilina versus método do butanol ácido. *Química Nova*, v. 26, p. 763-765, 2003.

ALBUQUERQUE, G. A. Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*brassica napus*). Dissertação de mestrado. João Pessoa, 2006.

ALMEIDA, K. M de; MEDEIROS, E. P. de; GOMES, J. P.; SOUSA, E. P. de; SANTOS, J. W. dos. **Caracterização físico-química de misturas de óleos vegetais para fins alimentares.** *Revista Verde*, 2013, v. 8, p. 218.

ANDRADE, Caroline Tavares de et al. **AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA NA PRESENÇA DO ANTIOXIDANTE DE MORINGA OLEIFERA LAM.** 2015. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/biocom/2015/trabalhos/70/6427-20159.html>>. Acesso em: 14 dez. 2016.

ANDUEZA, Susana; CID, Concepción; NICOLI, Maria Cristina. Comparison of antioxidant and pro-oxidant activity in coffee beverages prepared with conventional and “Torrefacto” coffee. *Lwt - Food Science And Technology*, [s.l.], v. 37, n. 8, p.893-897, dez. 2004.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim Mensal do Biodiesel. Referência: Março de 2015.** Rio de Janeiro, RJ, 2015, 9p.

ANP, 2011. Agencia Nacional do Petroleo, Gas Natural e Biocombustíveis. Relatório Mensal do Biodiesel. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/?pg=58819&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1325941677039>> Acesso em: 18 de jun. de 2016.

ATADASHI, I. M; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. Biodiesel separation and purification: A review. *Renewable Energy*. v. 36, p. 437-443, 2011.

BARSKI, A. A. **Gestão de Efluentes e Resíduos:** estudo de caso em uma produção de metiléster e biocombustível a partir do óleo de soja. 2008. 167 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Produção) - Faculdade de engenharia, arquitetura e urbanismo, Universidade Metodista de Piracicaba, Santa Bárbara do Oeste.

BATTESTIN, V. et al. Fontes e aplicações de taninos e tanases em alimentos. *Alimentos e Nutrição*, v.15, p. 63-72, 2004.

BERBEL, Larissa Oliveira. **Estabilidade oxidativa do biodiesel metílico do óleo de girassol do tipo convencional e alto oleico.** 2015. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Bioenergia, Universidade Estadual do Centro - Oeste, Guarapuava, 2015.

BORSATO, Dionísio et al . Aplicação do delineamento simplex-centroide no estudo da cinética da oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos. *Quím. Nova*, São Paulo , v. 33, n. 8, p. 1726-1731, 2010 .

BOTTERWECK, AA. et al. Intake of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene and stomach cancer risk: results from analyses in the netherlands cohort study. **Food Chem Toxicol** v. 38 p. 599-605, 2000.

CATANIA, A. S.; BARROS, C. R. B.; FERREIRA, S. R. G. Vitaminas e minerais com propriedades antioxidantes e risco cardiometabólico: controvérsias e perspectivas. *Arquivos Brasileiros de Endocrinologia e Metabologia*, São Paulo, v. 53, n. 2, p. 550-559, 2009.

CHU, Yi-fang et al. Bioactivities of crude caffeine: Antioxidant activity, cyclooxygenase-2 inhibition, and enhanced glucose uptake. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 131, n. 2, p.564-568, mar. 2012.

CHU, Y. H.; HSU, H. F. Effects of Antioxidants on Peanut Oil Stability. **Food Chemistry**, v.66 (1), p. 29 -34, 1999).

Clifford, M. N.; Coffee – botany, biochemistry and production of beans and beverage, **Croom Helm**: London, England, 1985.

CORDEIRO, Claudiney Soares et al . Heterogeneous catalysts for biodiesel production.**Quím. Nova**, São Paulo , v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011 .

CORDEIRO, Diego Oliveira. **Avaliação oxidativa do biodiesel de pinhão manso em diferentes processos de purificação**. 2013. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - Rn, 2013.

DAMODARAN, Srinivasan; PARKIN, Kirk L; VENNEMA, Ouwen R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4. ed. Sao Paulo: Artmed. p 875, 2010.

DANTAS, H. J. Estudo termoanalítico cinético e reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão (*Gossypium hisutum*). Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

DE PAOLI, M.A. Degradação e Estabilização de Polímeros. 2ª versão online (revisada). Campinas: Chemkeys, 2008. 228p.

DINKOV, Rosen et al. Effect of commercially available antioxidants over biodiesel/diesel blends stability. **Fuel**, [s.l.], v. 88, n. 4, p.732-737, abr. 2009.

DIX, Thomas A.; AIKENS, John. Mechanisms and biological relevance of lipid peroxidation initiation. **Chem. Res. Toxicol.**,[s.l.], v. 6, n. 1, p.2-18, jan. 1993.

DUNN, R. O. Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate (biodiesel). **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 79 (9): 915 -920, 2002.

DUNN, R. O. Oxidative stability of biodiesel by dynamics mode pressurized – differential scanning calorimetry (PDSC). **American Society of Agricultural and Biological Engineers**, v.49, n.5, p.1633-1641, 2006.

EPAMINONDAS, P. S. **Caracterização físico-química e termo-oxidativa das sementes de linhaça (*Linum usitatissimum L.*) e de seus respectivos óleos.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009. p103.

ERICKSON, DAVID R.. **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization.** St. Louis- Missouri, 1995.

EVANS, J. C; KODALI, D. R; ADDIS, P. B. **Optimal tocopherol concentration to inhibit soybean oil oxidation.** *Journal of the American oil chemists' society*, v. 79, p. 47-51, 2002.

FATTAH, I.m. Rizwanul et al. Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, Malaysia, v. 30, p.356-370, fev. 2014.

FELDER, RICHARD M.; ROUSEAU, RONALD W. **Princípios Elementares dos Processos Químicos.** Rio de Janeiro, 2005, 3ª Edição.

FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A. **Biodiesel de soja** – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*. V. 28, nº.1, p.19-23, 2005.

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 32, n. 1, p. 106-111, 2009 .

FIORUCCI, A. R. ; SOARES, M. H. F. e CAVALHEIRO, E. T. G. Ácidos Orgânicos: dos primórdios da química experimental á sua presença em nosso cotidiano. *Química Nova na Escola*, n. 15, p. 6-10, 2002.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 63, nº 10, p.1375-1380, 1986.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 61, nº. 10, p. 1638-1643, 1984.

FUKUDA H., KONDO A., NODO H.; Review - Biodiesel fuel production by transesterification of oils, **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, p. 405- 416, 2001.

GALLINA, A. L. Uma alternativa sustentável para a produção de biocombustível: *Cyperus Esculentus*. 2009. 103 p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, PR.

GERHARD, K.; GERPEN, J.V.; RAMOS, L.P. **Manual do Biodiesel.** São Paulo: Edgard Blücher, 2006. 352 p.

GHESTI, G. F. **Estudo de catalisadores para obtenção de biodiesel por transesterificação e determinação do rendimento por espectroscopia Raman**. 2006. 119 p. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

HALLIWELL, B. & GUTTERIDGE, J.M.C. *Free radicals in Biology and Medicine*. Oxford: Clarendon Press, 1989, 543 p.

HAMA. S.; Yamaji. H.; Fukumizu. T.; Numata. T.; Tamalampudi. S.; Kondo. A.; Noda. H.; Fukuda. H. *Biochemical Engineering Journal* 2007. 34. 273-278.

İLERI, Erol; KOÇAR, Günnur. Experimental investigation of the effect of antioxidant additives on NOx emissions of a diesel engine using biodiesel. **Fuel**, [s.l.], v. 125, p.44-49, jun. 2014.

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

KAIEDA. M.; Samukawa. T; Kondo. A.; Fukuma. H. *Journal Of and Bioengineering* 2001. 91. 12-15.

KAY, M.M.B.; BOSMAN, G.J.C.G.M.; SHAPIRO, S.S.; BENDICH, A.; BASSEL, P.S. Oxidation as a possible mechanism of cellular aging: Vitamin E deficiency causes premature aging and IgG binding to erythrocytes. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, v.83, p.2463-2467. 1986.

KHAN, A K. **Research into Biodiesel: Kinetics catalyst and development**. Tese (Mestrado de Engenharia Química) – Faculdade de engenharia Química, Universidade de Queensland. Brisbane, Queensland, Australia, 2002.

KIVEVELE, Thomas; HUAN, Zhongjie. Influence of metal contaminants and antioxidant additives on storage stability of biodiesel produced from non-edible oils of Eastern Africa origin (Croton megalocarpus and Moringa oleifera oils). **Fuel**, [s.l.], v. 158, p.530-537, out. 2015.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P., **Manual de biodiesel. Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 88, n. 7, p.669-677, jul. 2007.

KODALI, D. R. Oxidative stability measurement of high-stability oils by pressure differential scanning calorimeter (PDSC). *J Agric Food Chem*, v.53, n. 20, p.7649-7653, 2005.

LACHMAN, J. et al. Evaluation of antioxidant activity and total phenolics of selected Czech honeys. *Food Science and Technology*, v.43, p. 52–58, 2010.

LEÃO, T. P., MARTINS, M. A., SANTOS, S. B., CARNEIRO, A. C. O. Determinação do teor de água em etanol pela técnica de condutividade elétrica. *Gl. Sci. Technol.*, 3(2), p.19-29, 2010.

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

- LIN, L.; YING, D.; CHAITAP, S.; VITTAYAPADUNG, S. **Biodiesel production** v. 70, p. 1-15, 1999.
- LIU, X.; PIAO, X.; WANG, Y.; ZHU, S.; HE, H. **Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol**. *Fuel*, v.87, p.1076-1082, 2008.
- LOBO, Ivon Pinheiro; FERREIRA, Sérgio Luis Costa; CRUZ, Rosenira Serpa da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009 .
- LORETO, E.; Liu, Y. J.; Lopes. D. E; Suwannakarn. K.; Bruce. D. A. Goodwin. L. G. *Industrial and engineering Chemistry Research* 2005. 44. 5353-5263
- LUNA, F. M. T.; ROCHA, B. S.; ROLA JR., E. M.; ALBUQUERQUE, M. C. G.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE Jr., C. L. Assessment of biodegradability and oxidation stability of mineral, vegetable and synthetic oil samples. *Industrial Crops and Products*, v. 33(3): p. 579-583, 2011.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, Ed. Edgard Blucher, Sao Paulo, 2006, 340p.
- MACEDO, G. A., Macedo J. A. (2004). Produção de Biodiesel por Transesterificação de Óleos Vegetais, Biodiesel. *Biotecnologia Ciencia & Desenvolvimento* nº32 (pp.30-46), Brasil.
- MACHADO, S.A. **Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (Acrocomia aculeata) pela rota etílica**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.
- MACHLIN, L.J. & BENDICH, A. Free radical tissue damage: protective role of antioxidant nutrients. *FASEB J.* 1 ed., 1987, p. 441-445.
- MAIA. E. C. R. et.al, Study of the biodiesel B100 oxidative stability in mixture with antioxidants, *Fuel Processing Technology*, v. 92, Issue 9, , Pag .1750-1755, 2011.
- MATOS, Larissa Aparecida Corrêa. **ESTUDO DA CORROSÃO DE LIGAS FERROSAS EM DIESEL E BODIESEL**. 2013. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Guarapuava, 2013.
- MBARAKA, I. K., RADU, D. R., LIN, V. S. Organosulfonic Acid Functionalized Mesoporous Silicas for the Esterification of Fatty Acid. *J. Catal.*, v. 219, p. 329-336, 2003.
- MEHER, L; VIDYASAGAR, D; NAIK, S. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 10, n. 3, p.248-268, jun. 2006.
- MELO, Maria Ladjane Sodr e de. **Caracteriza o, estabilidade oxidativa e determina o do potencial energ tico do biodiesel derivado do mam o (carica papaya L.): uma fonte**

não convencional. 2010. 130 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química Orgânica, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

MONTEIRO, J. M. et al. Taninos: uma abordagem da química à ecologia. *Química Nova*, v. 28, p. 892-896, 2005.

MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIAO, L. M.; FERREIRA, A. G. **Critical review on analytical methods for biodiesel characterization.** *Talanta*, v. 77, p.593-605, 2008.

MOREIRA, Ricardo Felipe Alves; TRUGO, Luiz Carlos; DE MARIA, Carlos Alberto Bastos. Componentes voláteis do café torrado. Parte II. Compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 23, n. 2, p. 195-203, Apr. 2000.

MOURE, A. et al. Natural antioxidants from residual sources. *Food Chemistry*, v. 72, p. 145-171, 2001.

MUELLER-HARVEY, I. Analysis of hydrolysable tannins. *Animal Feed and Technology*, v. 91, p. 3-20, 2001.

NASCIMENTO, Ulisses Magalhães et al. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de coco de babaçu com aquecimento por microondas. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 4, p.1-11, out. 2009.

NEUMANN, A.; JEBENS, T.; WIEMBICKI, V.; A method for determining oxidation stability of petrodiesel, biodiesel, and blended fuels. *Am Lab* 40:22–23, 2008.

NOUREDDINI; Hossein. System and process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two (32) degrees Fahrenheit. USPTO Patent Full. Patent n0 6.174.501. p. 4-14. 2001.

OLIVEIRA, Ricardo Sonsim de. **Avaliação da ação antioxidante de produtos naturais no biodiesel B100 (Glycine max).** 2012. 60 f. Tese (Doutorado) - Curso de Bioenergia, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2012.

PETERSON, C. L. et al. CONTINUOUS FLOW BIODIESEL PRODUCTION. **Applied Engineering In Agriculture**, Moscow, v. 18, n. 1, p.5-11, jul. 2001.

PETSCHER, Michael. Pollution prevention and conversion coating in the automobile industry. **Metal Finishing**, [s.l.], v. 94, n. 9, p.26-29, set. 1996.

PITARO, S.P.; FIORANI, L.V.; JORGE, N.. Potencial antioxidante dos extratos de manjeriço (*Ocimum basilicum* Lamiaceae) e orégano (*Origanum vulgare* Lamiaceae) em óleo de soja. **Rev. bras. plantas med.**, Botucatu, v. 14, n. 4, p. 686-691, 2012.

POKORNÝ, J.; SCHMIDT, S.; PARKÁNYIOVÁ, J. **Ultraviolet-visible Spectrophotometry in the Analysis of Lipid Oxidation.** In: KAMAL-ELDIN, A.; POKORNÝ, J. (Eds.). *Analysis of Lipid Oxidation*. Champaign: AOCS Press, 2005, p. 17-39.

PORTELA, F. M. et al. **Estudo da secagem de óleos vegetais para a produção de biodiesel**. 2010. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/biocom/2010/trabalhos/21-6781.htm>>. Acesso em: 06 jan. 2017.

RAMALHO, Valéria Cristina; JORGE, Neuza. Antioxidants used in oils, fats and fatty foods. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 755-760, July 2006.

RAMOS, L. P. et al. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, Curitiba - Pr, v. 3, n. 5, p.385-405, 22 out. 2011.

RAMOS, Luiz Pereira. **A Qualidade da Matéria-Prima para a Produção de Biodiesel**. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/ramos/qualidade-materia-prima-producao-biodiesel-2.htm>>. Acesso em: 10 jan. 2017

Reische DW, Lillard DA, Eitenmiller RR. Antioxidants. In: Akoh CC, Min DB. Food lipids: chemistry, nutrition and biotechnology. Marcel Dekker, New York, 2002, p. 489-516.

REN H, Du W., Lv L., Liu D. (2011). Study on Free Lipase-Catalyzed Ethanolysis for Biodiesel Preparation in an Oil/Water Biphasic System. *J Am Oil Chem Soc.*, 88, 1551–1555.

ROCHA, D. C. **Pré-tratamento biológico da água residuária de lavagem do biodiesel de óleo de soja por micro-organismos produtores de lipase**. 2010. 70 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual Do Oeste Do Paraná, Cascavel.

RODRIGUES, M. C. et al. **Avaliação do rendimento da secagem do biodiesel utilizando dois métodos distintos a partir de óleos residuais**. 2015. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/biocom/2015/trabalhos/70/6440-17885.html>>. Acesso em: 06 jan. 2017.

SALVADOR, N.; BENEZ, S. H.; MION, R. L. Consumo de combustível na operação de subsolagem realizada antes e depois de diferentes sistemas de preparo periódico do solo. **Revista Engenharia Agrícola**, v. 28, n. 02, p. 256-262, 2009.

SALVI, B. L.; PANWAR, N, L. Biodiesel resources and production technologies – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 16, p. 3680-3689, 2012.

SANTOS, Anne Gabriella Dias. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino**. 2010. 183 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - Rn, 2010.

SANTOS, Natali Albuquerque dos. **influencia de metais de transição no processo oxidativo do biodiesel de soja**. 2012. 130 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal da Paraíba, Joao Pessoa, 2012.

SENDZIKIENE, E. et al. Oxidation Stability of Biodiesel Fuel Produced from Fatty Wastes. **Polish Journal Of Environmental Studies**, Lithuania, v. 14, n. 3, p.335-339, jan. 2005.

SERQUEIRA, Dalyelli S. et al. Tetrahydrocurcuminoids as potential antioxidants for biodiesels. **Fuel**, [s.l.], v. 160, p.490-494, ago. 2015.

SCHOFIELD, P. et al. Analysis of condensed tannins: a review. **Animal Feed Science and Technology**, v. 92, p. 21-40, 2001.

SCHUCHARDT, Ulf; SERCHELI, Ricardo; VARGAS, Rogério Matheus. Transesterification of vegetable oils: a review. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo , v. 9, n. 3, p. 199-210, May 1998 .

SCURACHIO, Regina Sprigcio. **Reatividade de lipídeos e metabolitos da cafeína frente a estados excitados de flevina**. 2015. 130 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2015.

SHARMA, Y.c.; SINGH, B.; UPADHYAY, S.n.. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel**, [s.l.], v. 87, n. 12, p.2355-2373, set. 2008.

SILVA FILHO, João Batista da. **Produção de biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais (OGR) em reator químico de baixo custo**. 2010. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

SILVA, Nayana Cristina da. **Desenvolvimento de aditivo antioxidante para o biodiesel a partir de taninos**. 2015. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

SILVA, N. F. **Fontes de energia renováveis complementares na expansão do setor elétrico brasileiro: o caso da energia eólica**. 2006. 267p. Tese (Doutorado em Ciências em Planejamento Energético) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SILVA, Silmara Furtado da. **Avaliação do Efeito de Ligas de Aço e Metais na Estabilidade Oxidativa do Biodiesel de Soja**. 2011. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

SILVEIRA, B. I. Produção de biodiesel: análise e projeto de reatores químicos. São Paulo: Biblioteca24h, 2011, 413 p.

SOARES, Sergio Eduardo. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Rev. Nutr.**, Campinas , v. 15, n. 1, p. 71-81, Jan. 2002 .

SOUSA, Leanne Silva de et al. Use of natural antioxidants in soybean biodiesel. **Fuel**, [s.l.], v. 134, p.420-428, out. 2014.

TAN, C.p; MAN, Y.b Che. Recent developments in differential scanning calorimetry for assessing oxidative deterioration of vegetable oils. **Trends In Food Science & Technology**, [s.l.], v. 13, n. 9-10, p.312-318, set. 2002.

TEIXEIRA, L. C. Produção de biodiesel. Informe Agropecuário, v. 26, n. 229, p. 79-86, 2005b.

Trugo, L. C.; De Maria, C. A. B.; Werneck, C. C.; Food Chem. 1991, 42, 81.

Trugo, L. C.; PhD Thesis, University of Reading, England, 1984.

VAN GERPEN, J.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. **Biodiesel Production Technology**. Midwest Research Institute, National Renewable Energy Laboratory, Colorado, United States, 2004, 105p.

VIOMAR, A. estudo das variáveis da produção de biodiesel. 2013. 91 p. Dissertação (Mestrado em bioenergia) Universidade Estadual do Centro-oeste. Guarapuava.

WEISZ PB, Haag WO, Rodewald PG. “**Catalytic production of high-grade fuel gasoline) from biomass compounds by shape-selective catalysis.**” Science, 1979.

WOLFF. A. S; BAGGIO. B. S; ANTUNES, F. S. **Produção Enzimática de Biodiesel**. 2008. 29p. Monografia (Engenharia Bioquímica) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

ZHANG, Z. et al. Chemical modification and influence of function groups on the in vitro-antioxidant activities of porphyrin from *Porphyra haitanensis*. *Carbohydrate Polymers*, v. 79, p. 290–295, 2010.

ZHENG. S. Kates. M.; Dube. M. A.; Mclean.D. D. Biomass and bioenergy. 2006. Vol. 30. 267-272

Anexo 1

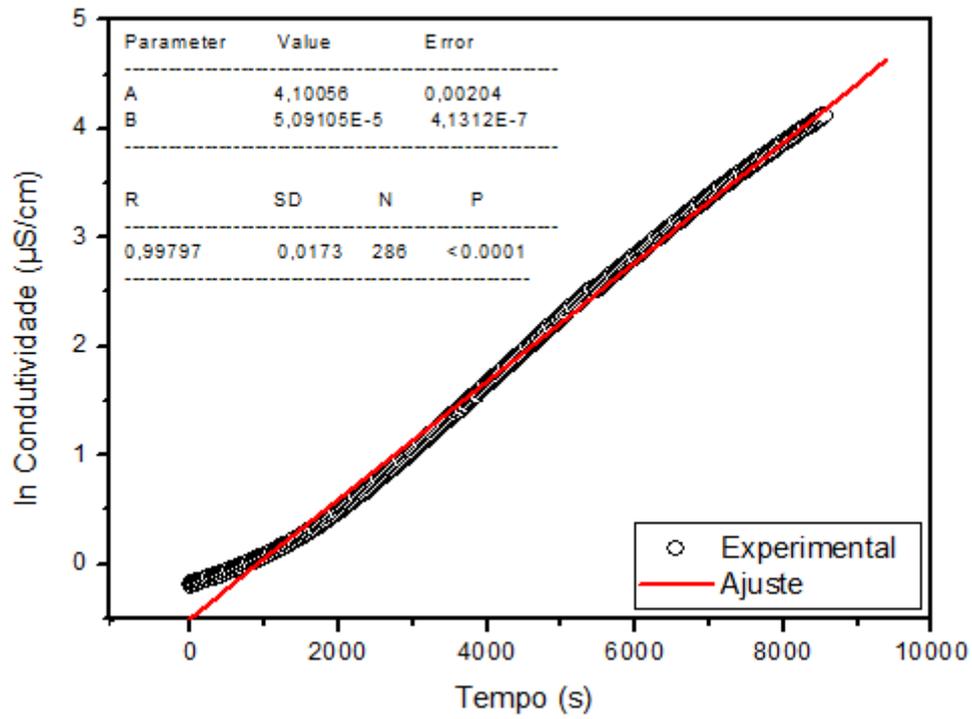


Figura 7. Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel + Vitamina E a temperatura de 90 °C.

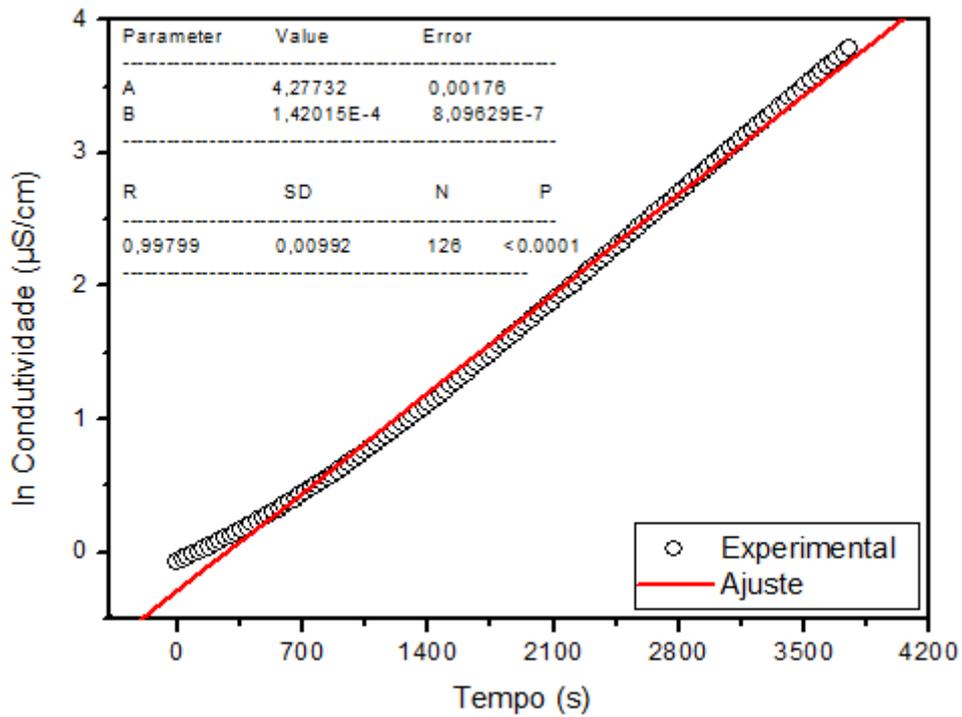


Figura 8. Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel + Vitamina E a temperatura de 100 °C.

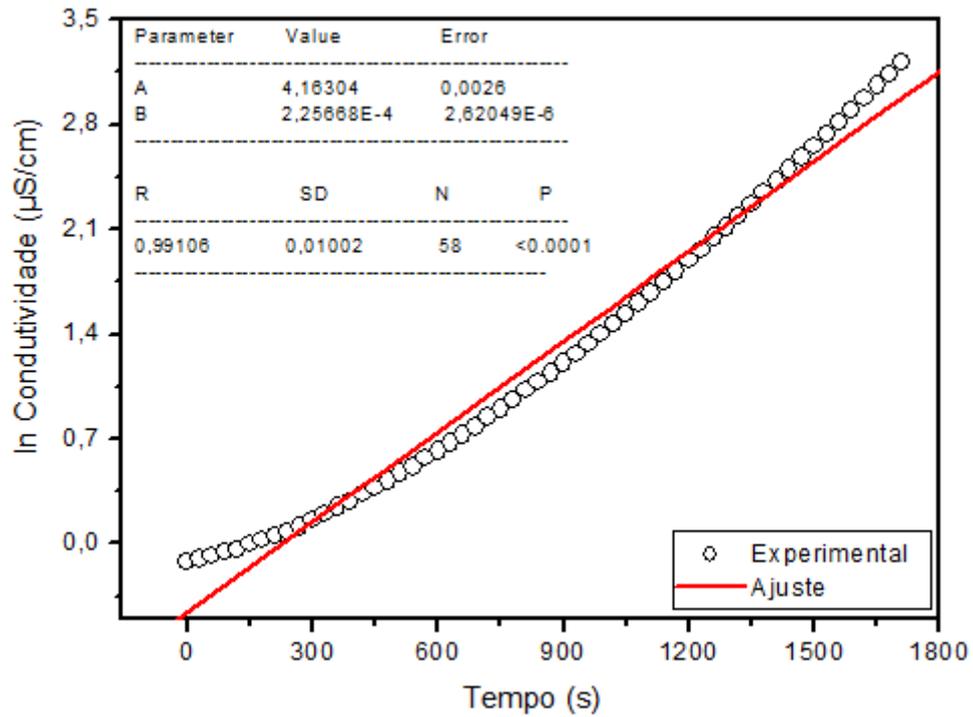


Figura 9. Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel + Vitamina E a temperatura de 110 °C.

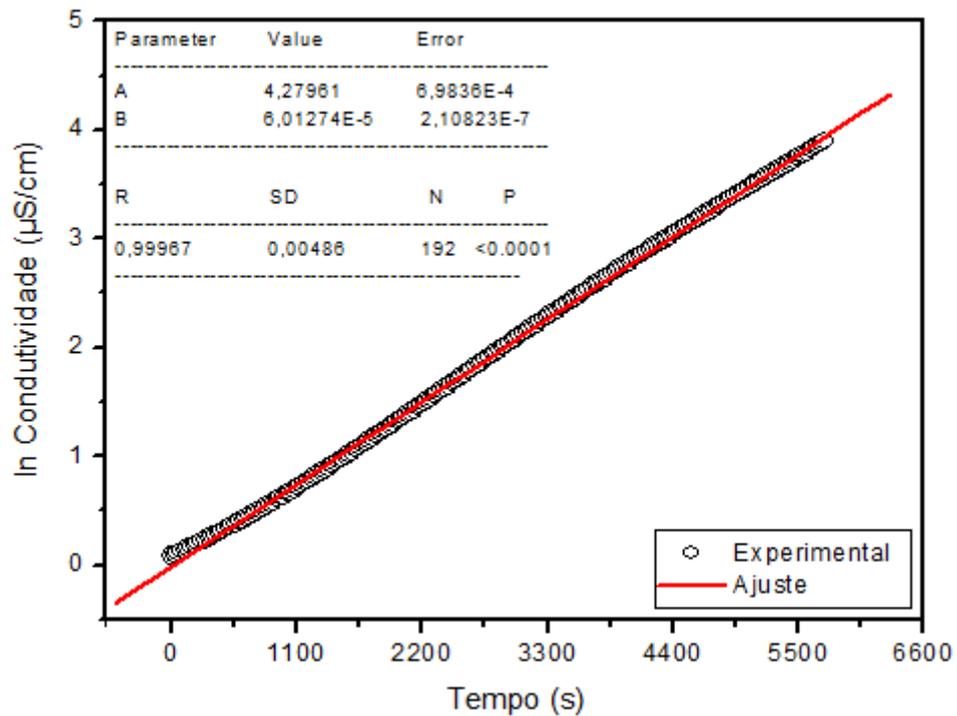


Figura 10. Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel + Vitamina D a temperatura de 90 °C.

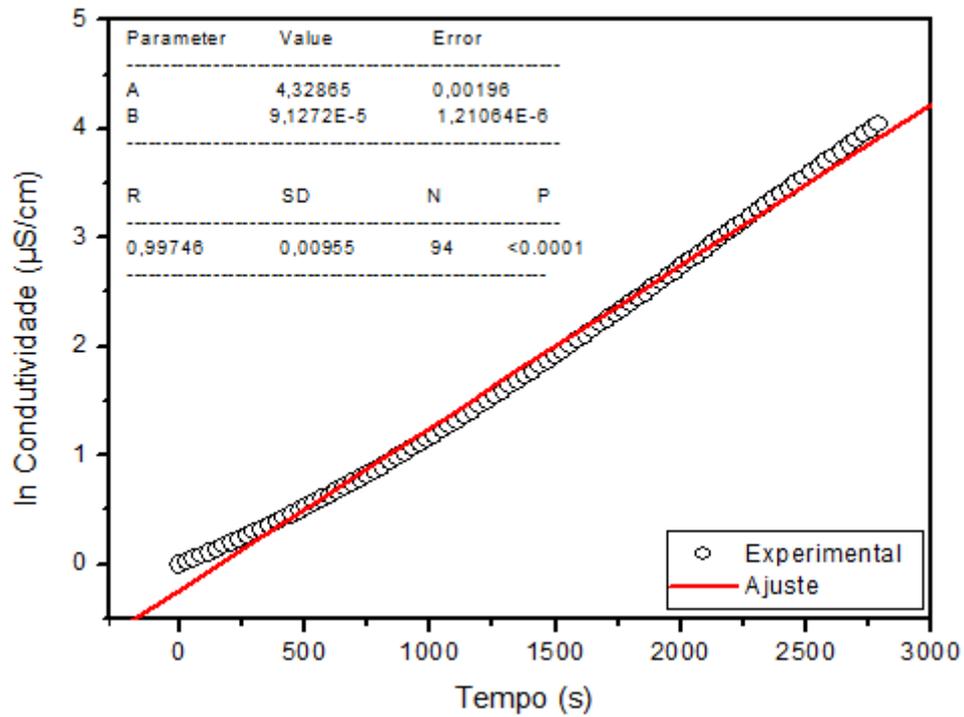


Figura 11. Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel + Vitamina D a temperatura de 100 °C.

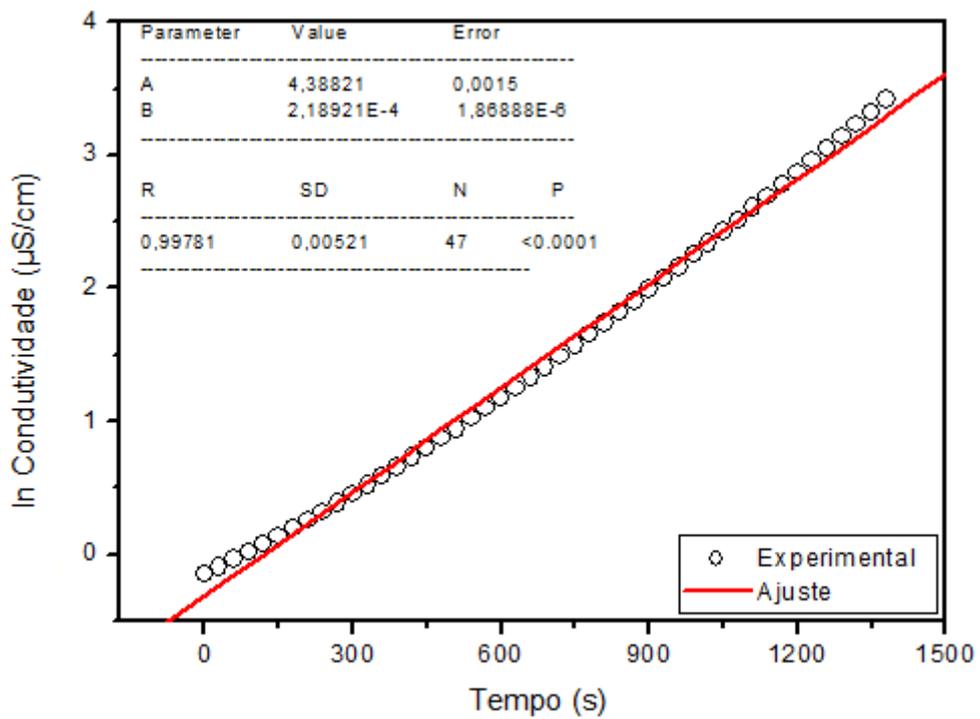


Figura 12. Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel + Vitamina D a temperatura de 110 °C.

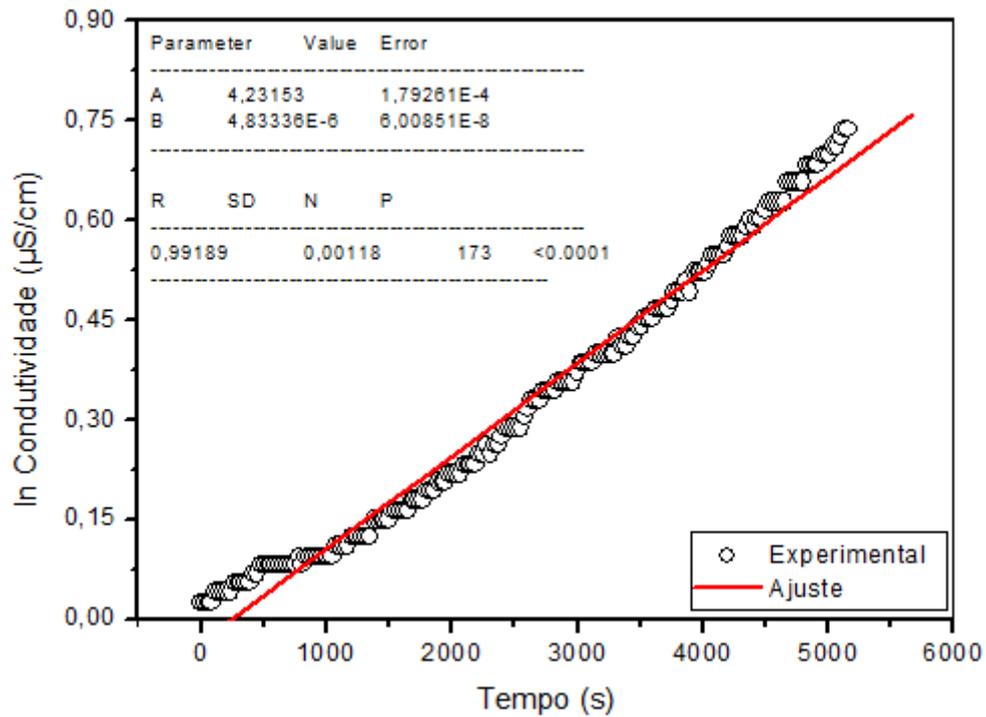


Figura 13. Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel com Vitamina D + Vitamina E a temperatura de 90 °C.

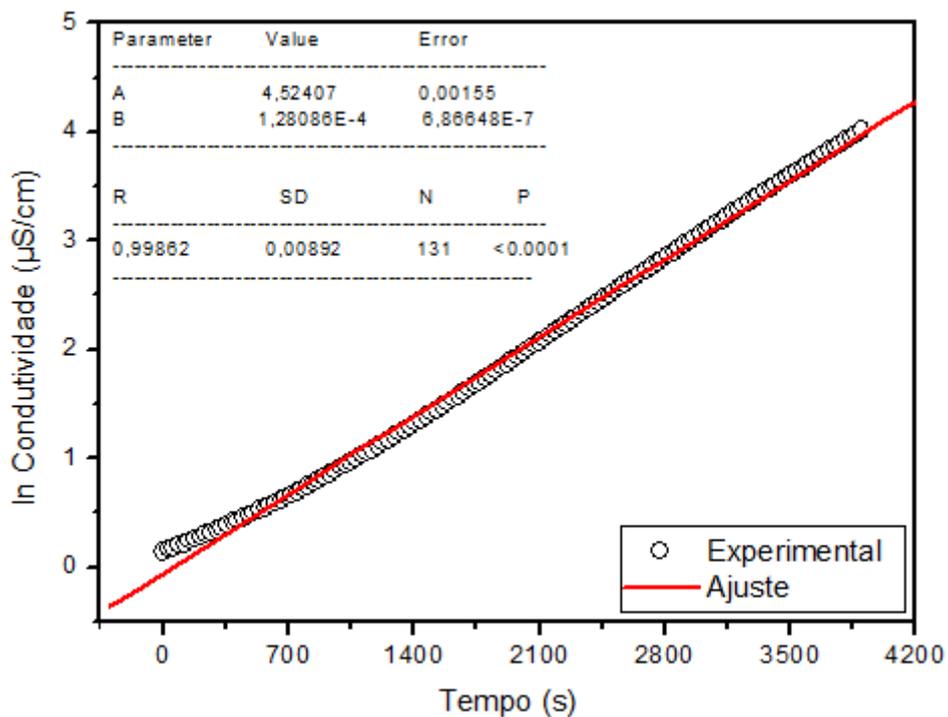


Figura 14. Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel com Vitamina D + Vitamina E a temperatura de 100 °C.

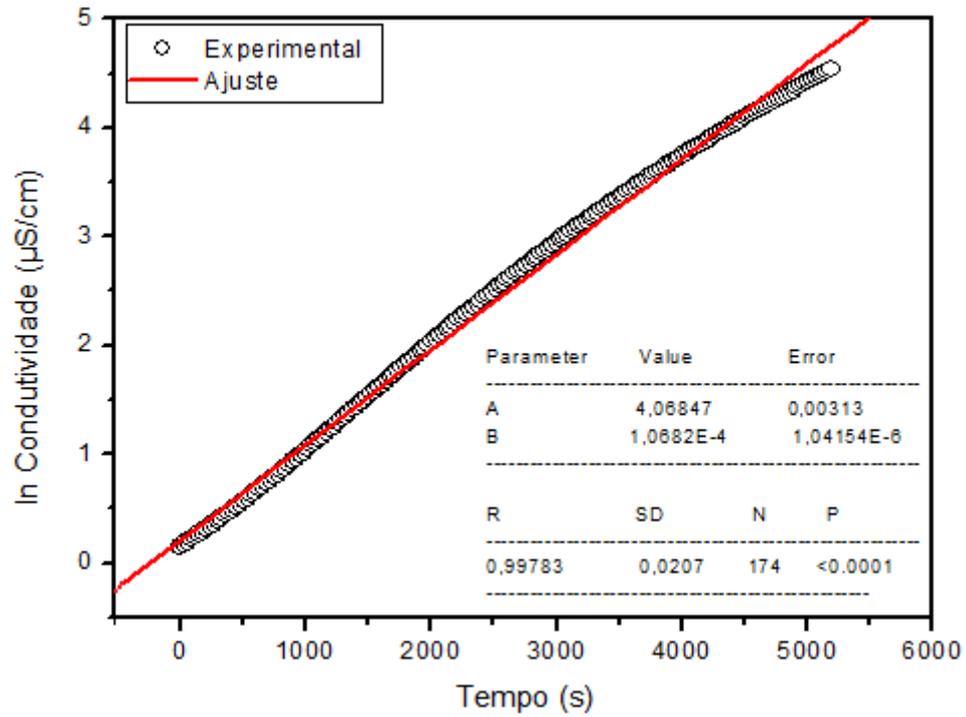


Figura 16. Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel + Cafeína a temperatura de 100 °C.

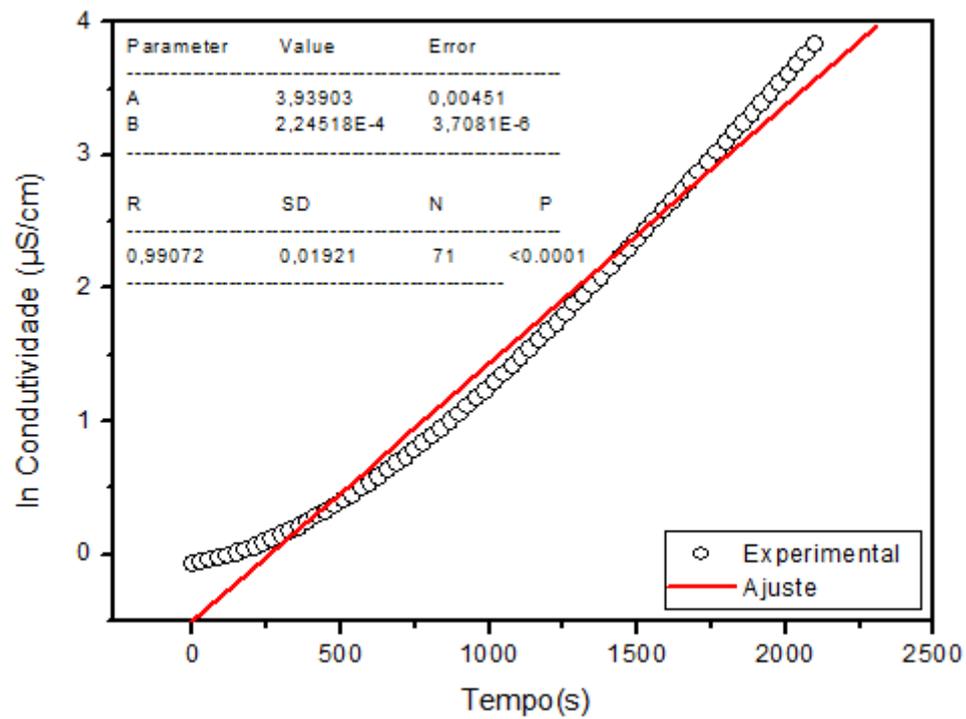


Figura 17. Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel + Cafeína a temperatura de 110 °C.

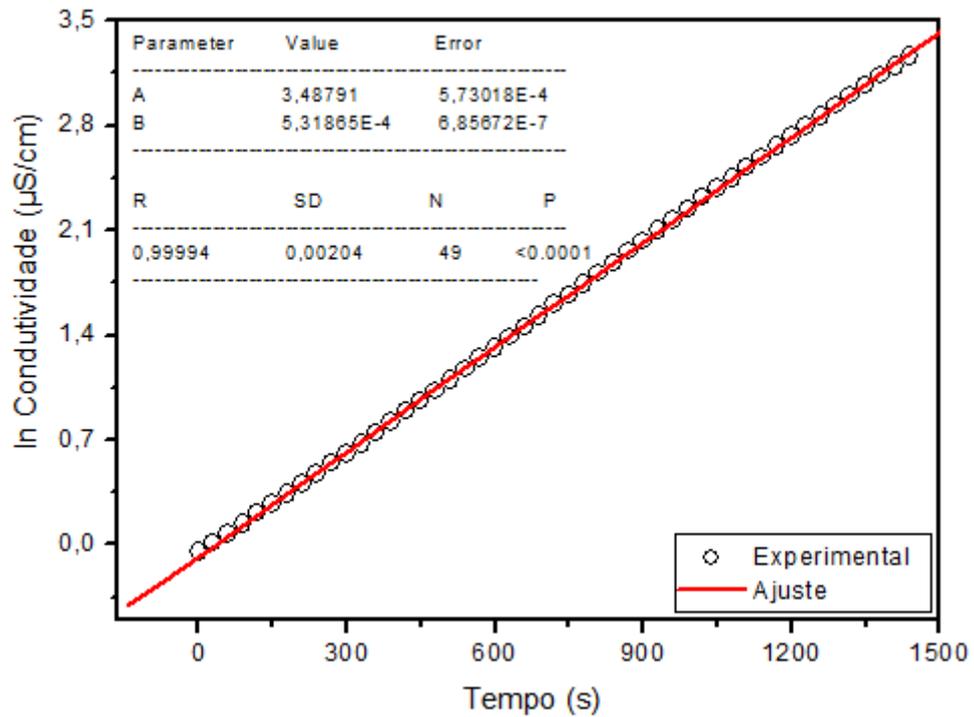


Figura 18. Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel + Cafeína a temperatura de 120 °C.

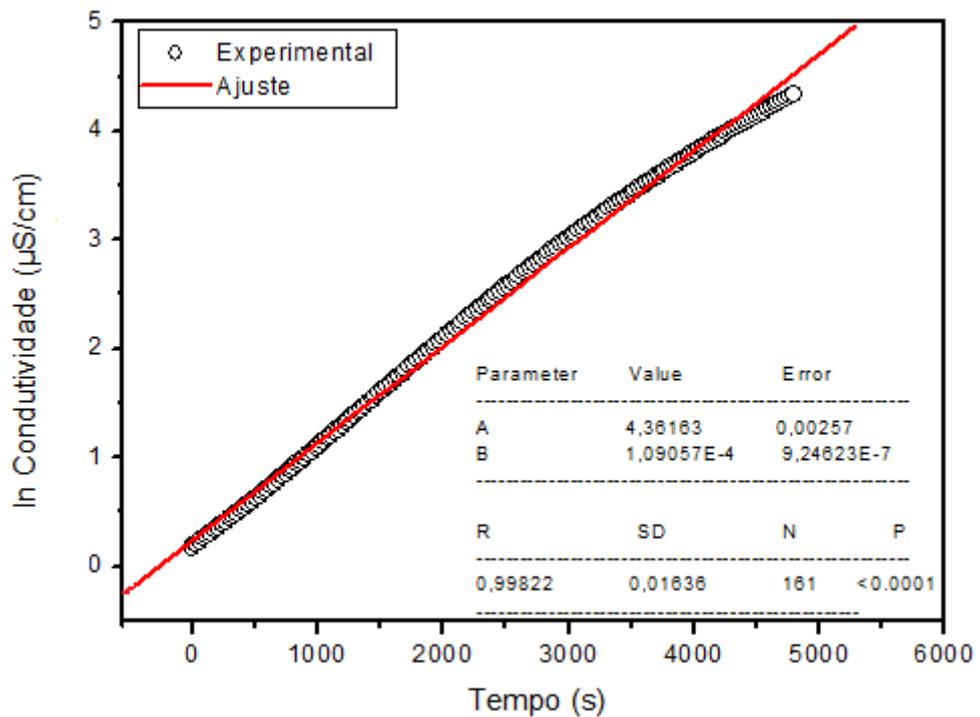


Figura 19. Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel com Tanino + Ác. Cítrico a temperatura de 100 °C.

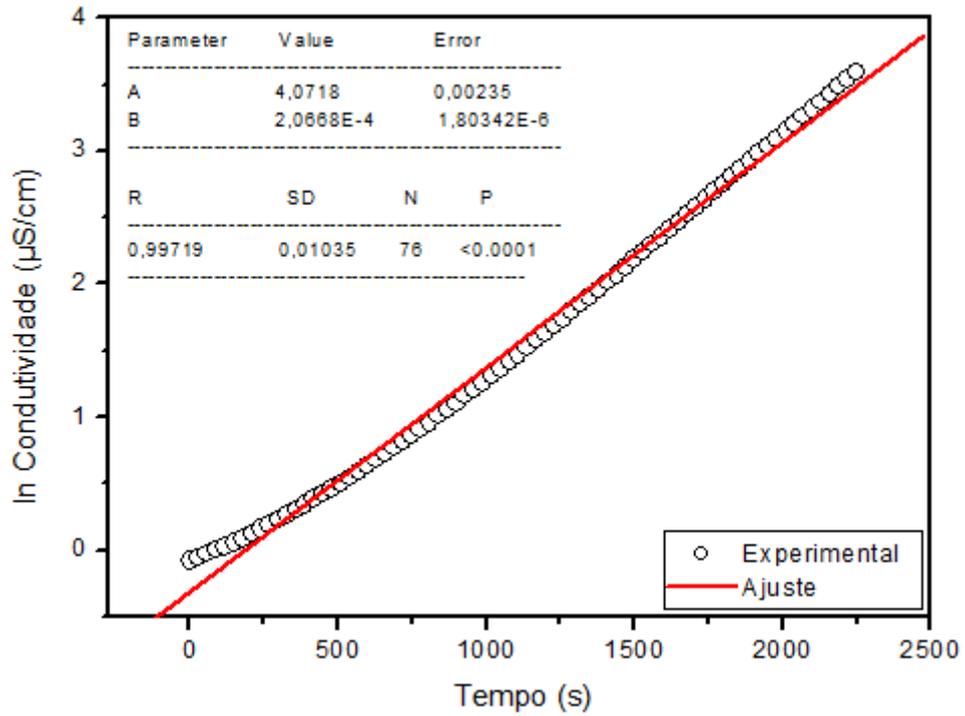


Figura 20. Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel com Tanino + Ác. Cítrico a temperatura de 110 °C.

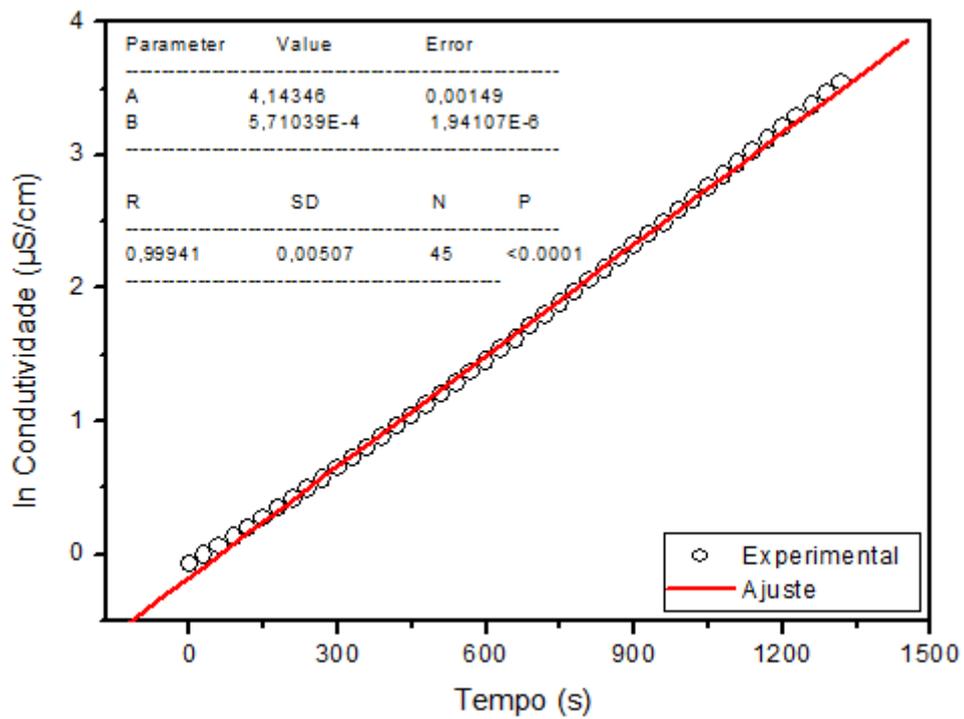


Figura 21. Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel com Tanino + Ác. Cítrico a temperatura de 120 °C.

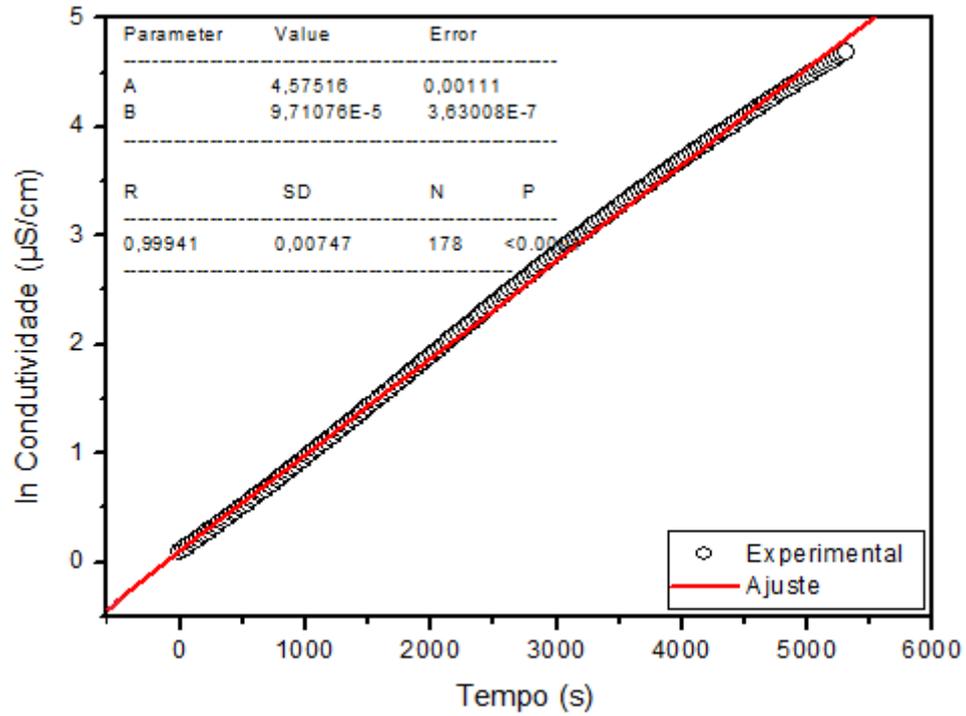


Figura 22. Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel com Tanino + Cafeína a temperatura de 100 °C.

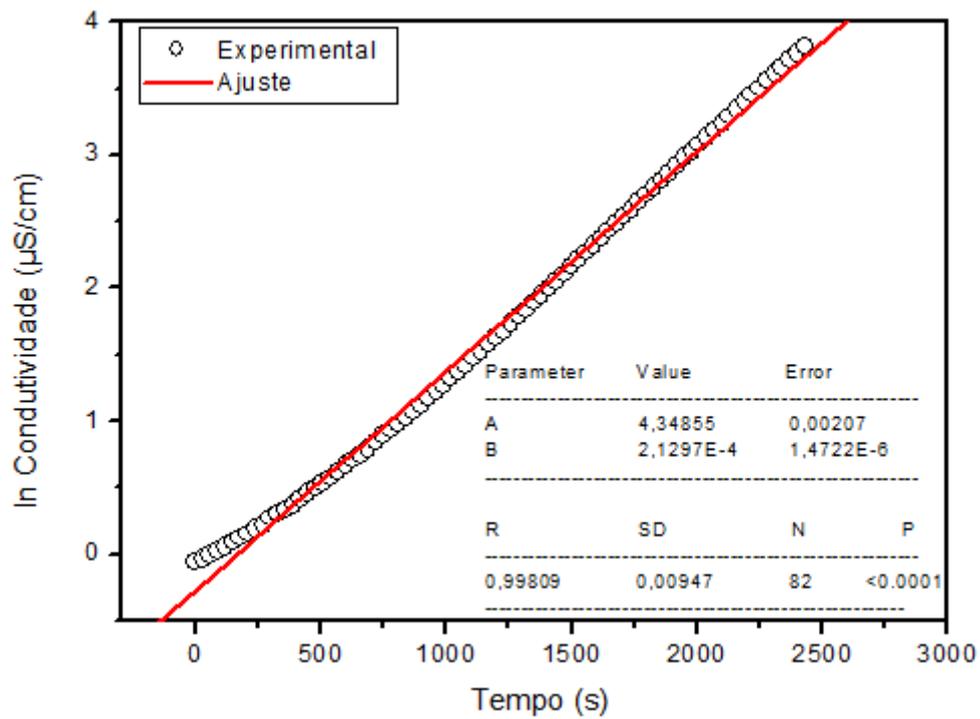


Figura 23. Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel com Tanino + Cafeína a temperatura de 110 °C.

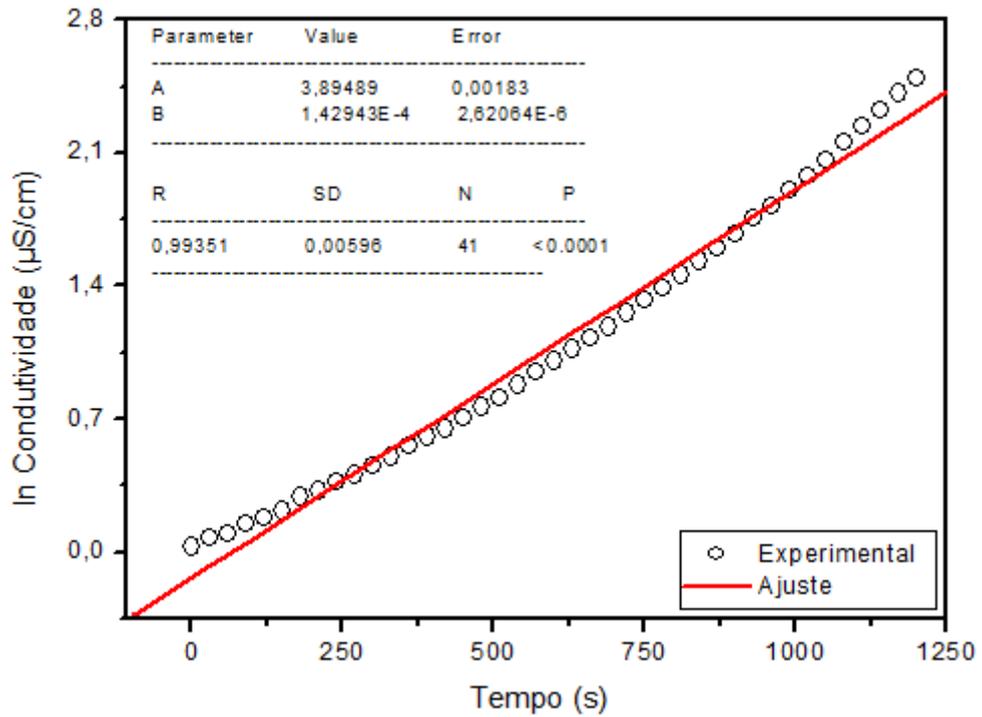


Figura 24. Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel com Tanino + Cafeína a temperatura de 120 °C.

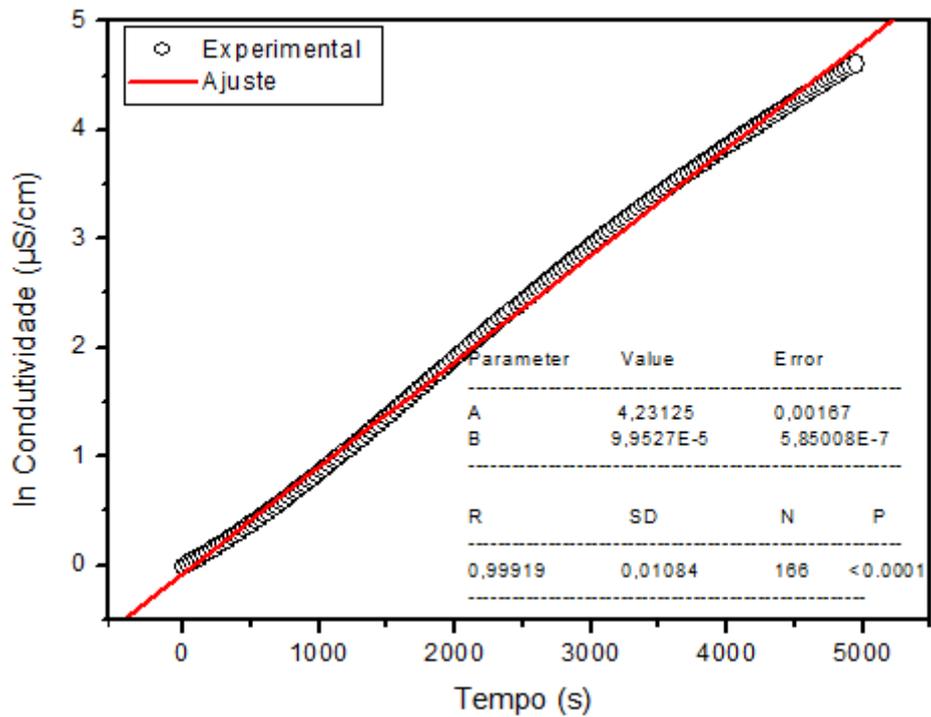


Figura 25. Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel + Ác. Cítrico a temperatura de 100 °C.

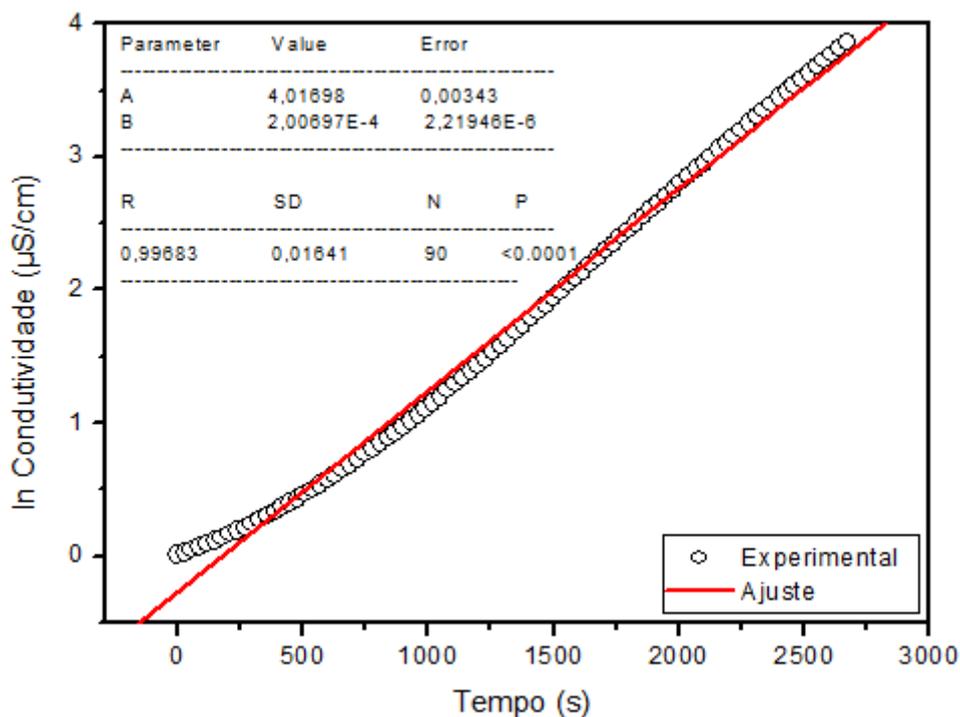


Figura 26. Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel + Ác. Cítrico a temperatura de 110 °C.

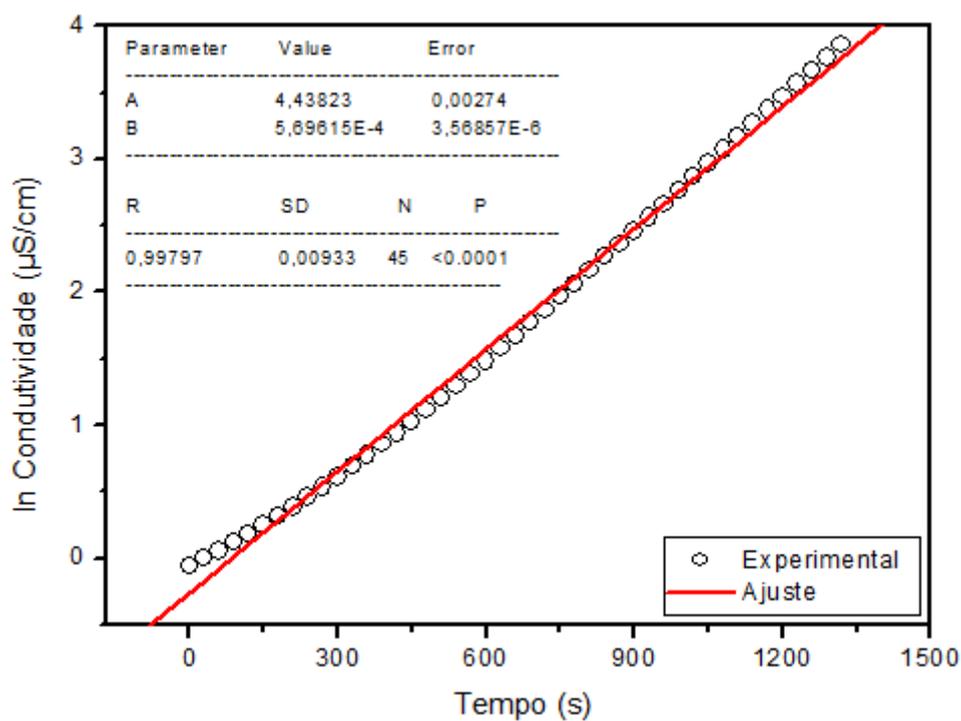


Figura 27. Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel + Ác. Cítrico a temperatura de 120 °C.

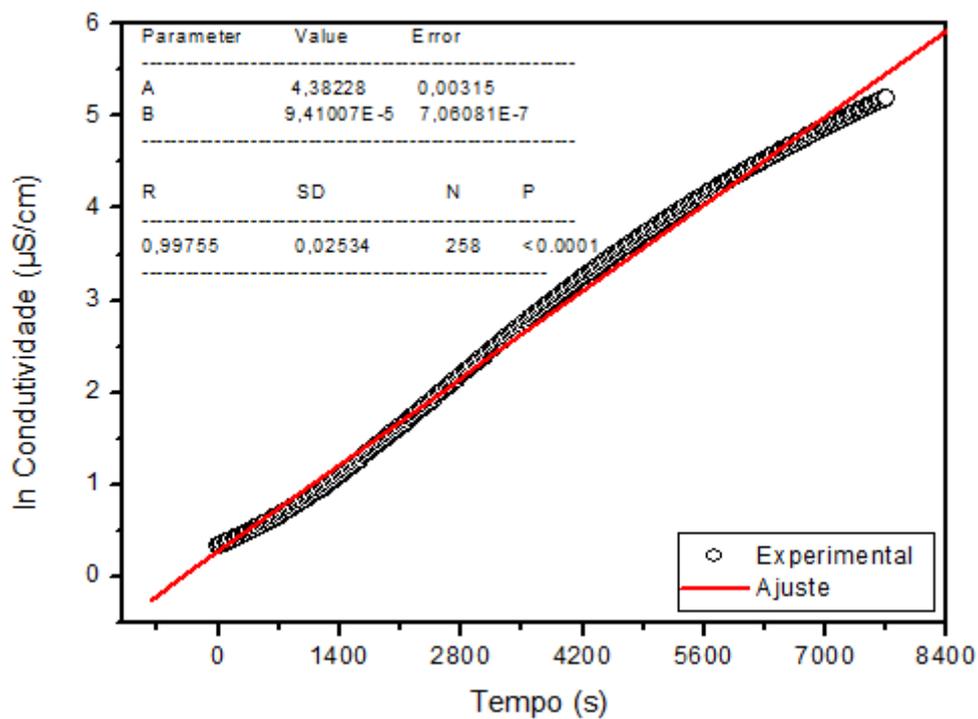


Figura 28. Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel + Tanino a temperatura de 100 °C.

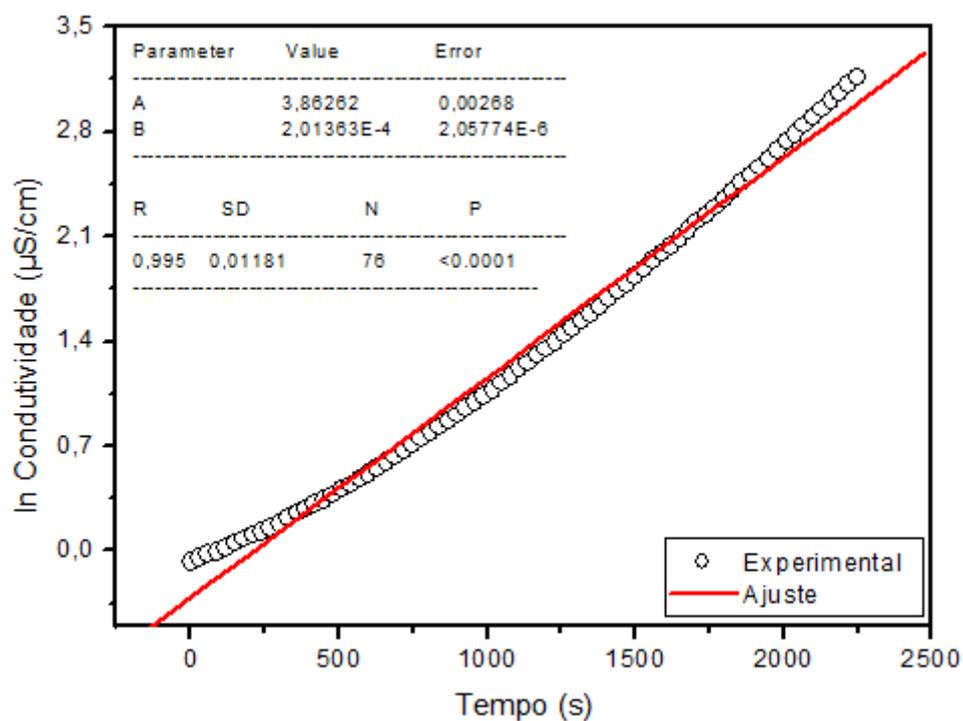


Figura 29. Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel + Tanino a temperatura de 110 °C.

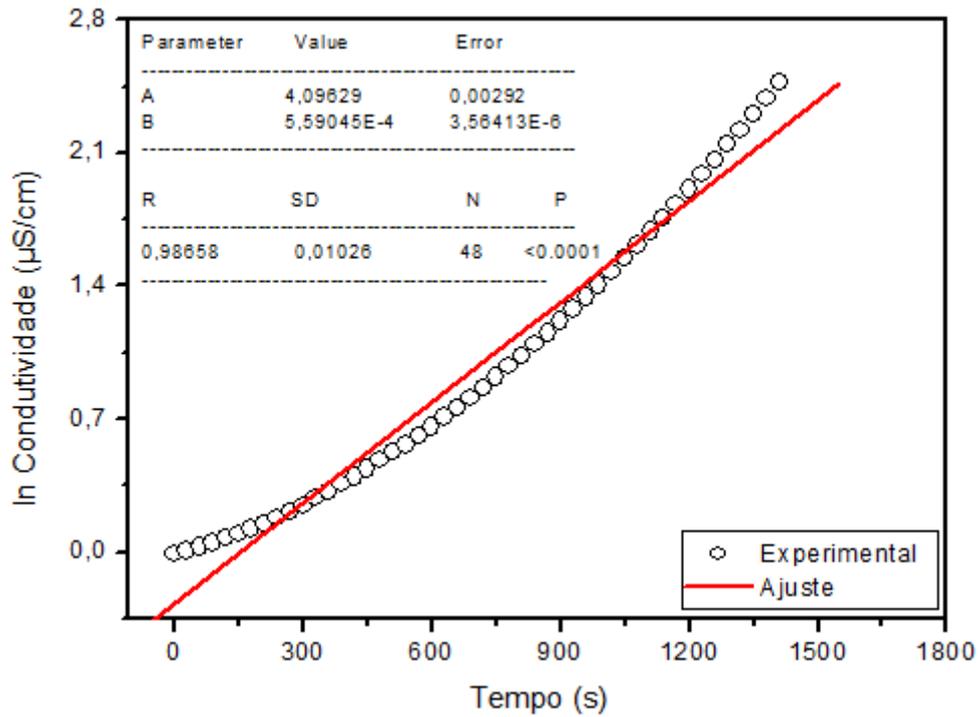


Figura 30. Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel + Tanino a temperatura de 120 °C.

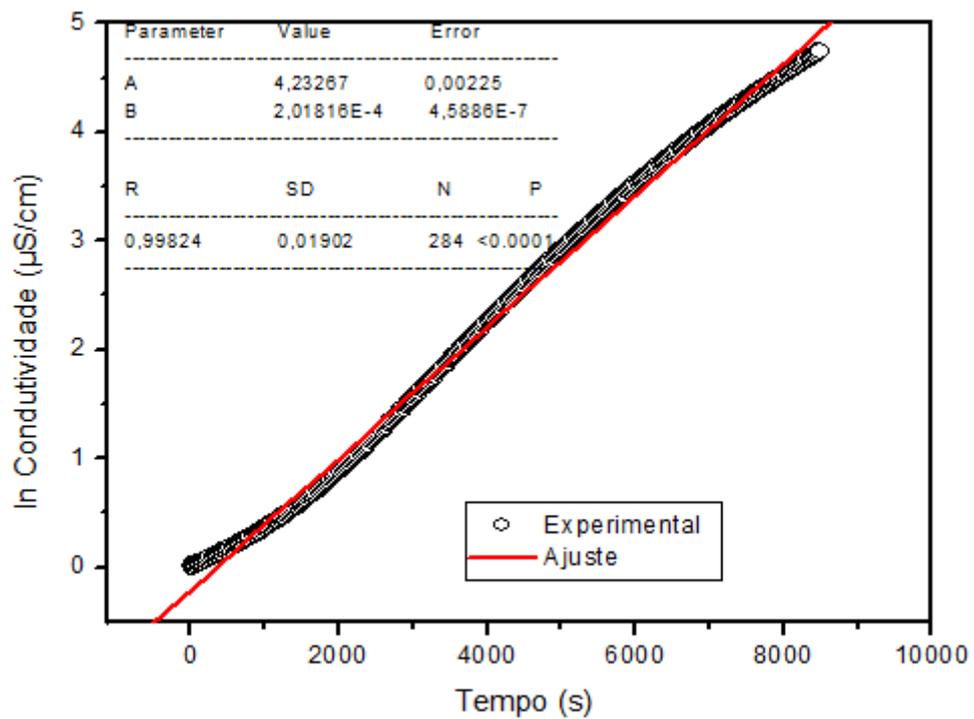


Figura 31. Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel + BHT a temperatura de 110 °C.

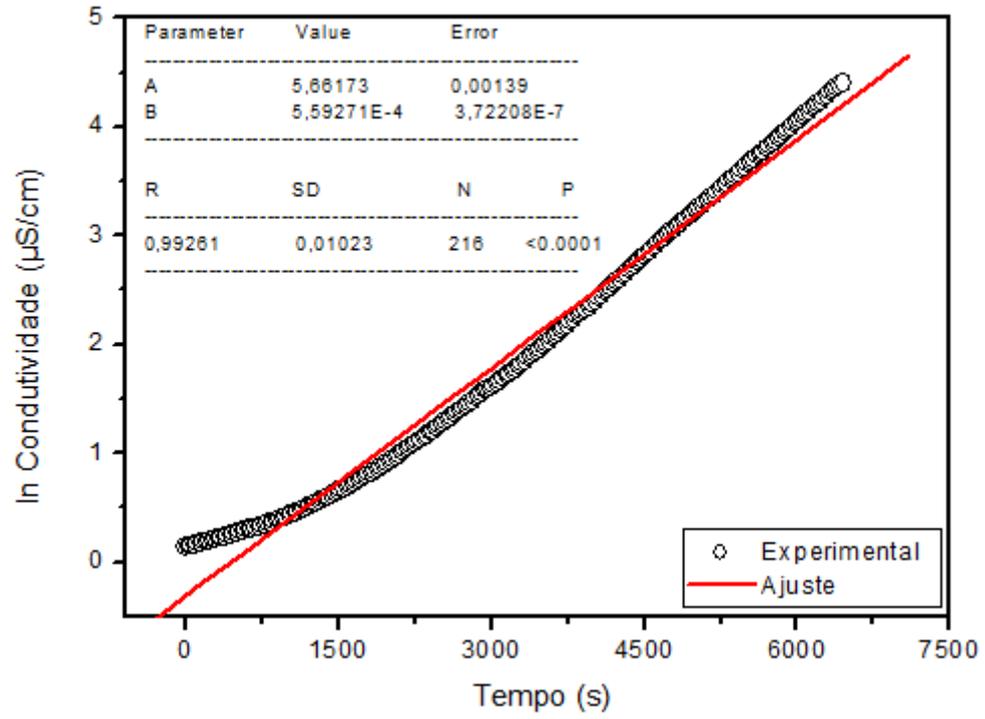


Figura 32. Gráfico de primeira ordem para a amostra de biodiesel + BHT a temperatura de 120 °C.